

II. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

2.1.1. Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie [13-15]

Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls \vec{p} und damit verknüpft ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$, wobei gilt:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p} \quad (\text{II-1})$$

Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine kernspezifische Konstante, die charakteristisch für jedes Isotop ist, und das resultierende magnetische Moment bei gegebenem Drehimpuls \vec{p} quantifiziert.

Nach der Quantentheorie ist der Eigendrehimpuls \vec{p} wie folgt definiert:

$$|\vec{p}| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{II-2})$$

mit: I = Kernspinquantenzahl, \hbar = Planck'sches Wirkungsquantum/ 2π

Aus den Gleichungen (II-1) und (II-2) folgt für das magnetische Moment $\vec{\mu}$

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (\text{II-3})$$

wobei I nur ganz- oder halbzahlige Werte ($I = 0, \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2}, \text{etc.}$) annehmen kann. Die Gleichungen II-2 und II-3 verdeutlichen, daß nur Kerne mit einem Kernspin $I \neq 0$ einen Drehimpuls und damit ein magnetisches Moment aufweisen. Folglich sind Kerne mit einem Kernspin $I = 0$ NMR-spektroskopisch inaktiv.

In einem externen, statischen Magnetfeld B_0 nimmt der Drehimpulsvektor \vec{p} bestimmte diskrete Winkel zum \vec{B}_0 -Vektor an (Richtungsquantelung), wie Abbildung II-1 verdeutlicht. Für diese Orientierungen beträgt die Komponente des Vektors \vec{p} in Feldrichtung (z-Richtung):

$$p_z = m_l \hbar \quad (\text{II-4})$$

Hierin stellt m_l die magnetische Quantenzahl dar, für die gilt:

$$m_l = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I \quad (\text{II-5})$$

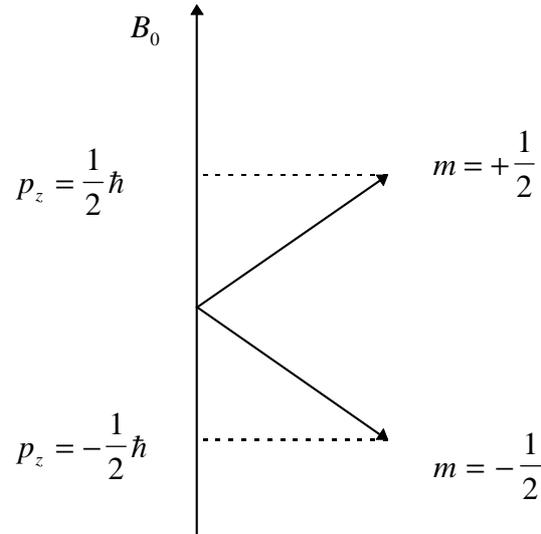


Abbildung II-1: Richtungsquantelung des Drehimpulsvektors p_z im statischen Magnetfeld B_0 für Kerne mit $I = 1/2$.

Die Frequenz, mit der ein Atomkern in einem B_0 -Feld um die z-Achse präzidiert, wird als Larmor-Frequenz ν_L bezeichnet und ist proportional zur magnetischen Flußdichte B_0 .

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (\text{II-6})$$

Die Energieniveaus sind in diesem externen B_0 -Feld nicht mehr entartet und für sie gilt:

$$E = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot p_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot \hbar \cdot m_l \cdot B_0 \quad (\text{II-7})$$

Für Kerne mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$, wie zum Beispiel ^1H , ^{13}C oder ^{129}Xe , existieren daher zwei Energieniveaus, für deren Energiedifferenz, wie Abbildung II-2 visualisiert, folglich gelten muß:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (\text{II-8})$$

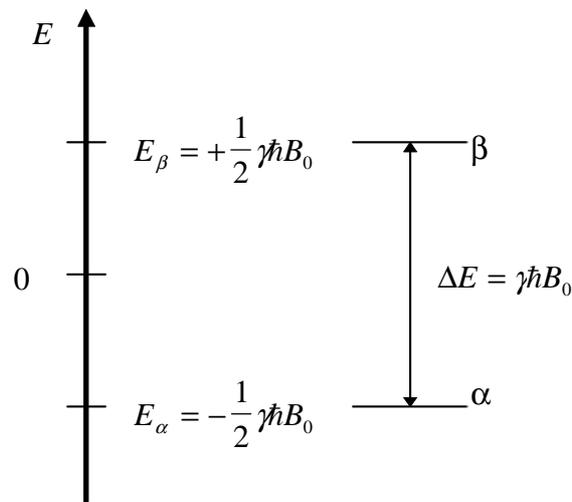


Abbildung II-2: Energieniveauschema für Kerne mit $I = \frac{1}{2}$.

Als Vektor der makroskopischen Magnetisierung M wird die Summe aller Spins einer Kernsorte i in einem System bezeichnet. Es gilt daher:

$$M = \sum \mu_i \quad (\text{II-9})$$

2.1.2. RF-Puls-Anregung und Relaxation [13-15]

Die temperaturabhängige Gleichgewichts-Besetzung der beiden Energieniveaus, die in Abbildung II-2 für das Beispiel eines Kerns mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ dargestellt ist, ist durch die Boltzmann-Verteilung definiert.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{II-10})$$

mit: N_α = Anzahl der Teilchen im energetisch niedrigeren Besetzungszustand

N_β = Anzahl der Teilchen im energetisch höheren Besetzungszustand

Im Gleichgewicht ist das niedrigere Energieniveau geringfügig stärker besetzt als das Niveau höherer Energie. Durch Einstrahlung eines bezüglich Frequenz ν und Leistung geeigneten RF-Pulses läßt sich der Besetzungsunterschied der beiden Energieniveaus beeinflussen. Die Resonanzbedingung lautet:

$$\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B_0 \quad (\text{II-11})$$

Wählt man den RF-Puls so, daß die Besetzungsdifferenz der beiden Energieniveaus unmittelbar nach dem Puls gleich null wird, so spricht man von einem „90°-Puls“ ($\pi/2$ -Puls). Anschaulich betrachtet, wird durch diesen 90°-Puls der Vektor der makroskopischen Magnetisierung M , der im Grundzustand in z-Richtung des rotierenden Koordinatensystems zeigt, in die x-y-Ebene ausgelenkt. Wählt man einen RF-Puls, der die Besetzungsdifferenz unmittelbar nach dem Puls gerade umkehrt, so spricht man von einem „180°-Puls“ (π -Puls), der eine Auslenkung des Magnetisierungsvektors M im rotierenden Koordinatensystem in -z-Richtung verursacht.

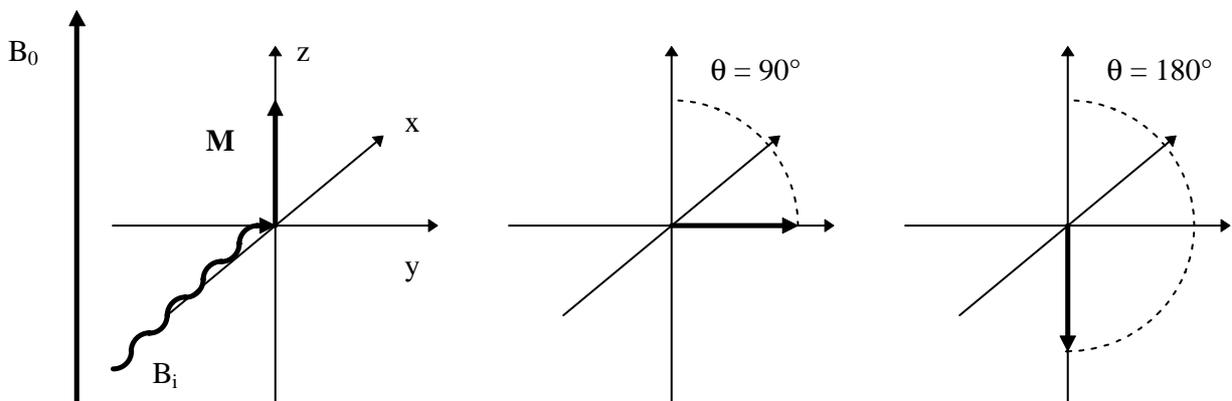


Abbildung II-3: Effekt des RF-Pulses auf den Vektor der makroskopischen Magnetisierung M im rotierenden Koordinatensystem.

Gemäß Gleichung II-12 ist der Winkel der Auslenkung von M umso größer, je höher die Amplitude B_i der für den Kernresonanzübergang verantwortlichen Frequenzkomponente ν_i des Impulses ist und je länger die Impulslänge t_p gewählt wird.

$$\theta = \gamma B_i t_p \quad (\text{II-12})$$

Nach Einstrahlung eines RF-Pulses und damit einhergehender Beeinflussung des Bestzugsunterschiedes der Energieniveaus, hat das System das Bestreben in seinen Grundzustand zurückzukehren. Dieser Prozeß, die *Relaxation*, ist in zwei separate gleichzeitig ablaufende Prozesse, unterteilbar:

Die *Spin-Gitter-Relaxationszeit* T_1 (longitudinale Relaxation) ist die Zeit, die der Magnetisierungsvektor benötigt, um aus der x-y-Ebene zurück in z-Richtung des rotierenden Koordinatensystems zu wandern. Bei diesem Prozeß findet ein Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und der Umgebung (Gitter) statt. Abbildung II-4 zeigt diesen Effekt zur Vereinfachung unter Vernachlässigung der T_2 -Relaxation.

Die *Spin-Spin-Relaxationszeit* T_2 (transversale Relaxation) ist ein Entropieprozeß. Er resultiert aus der Tendenz der einzelnen Vektoren, die den makroskopischen Magnetisierungsvektor bilden, in der x-y-Ebene zu dephasieren. Hier findet ein Energieaustausch zwischen den einzelnen Spins des Spinsystems statt (Abbildung II-5).

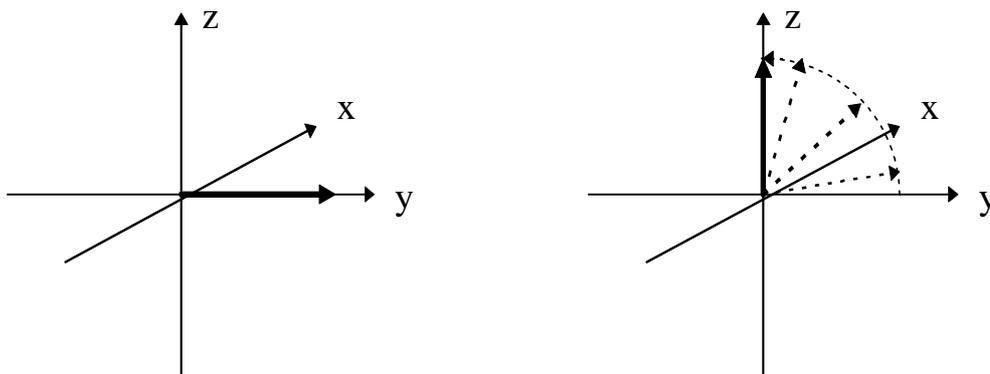


Abbildung II-4: Schematische Darstellung des Effekts von T_1 auf den Vektor der makroskopischen Magnetisierung nach einem $(\pi/2)_x$ -Puls, unter Vernachlässigung der T_2 -Relaxation.

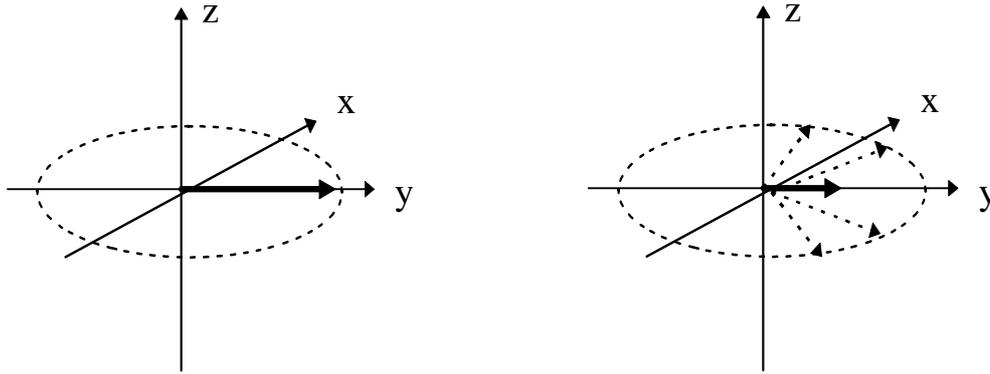


Abbildung II-5: Schematische Darstellung des Effekts von T_2 auf den Vektor der makroskopischen Magnetisierung nach einem $(\pi/2)_x$ -Puls, unter Vernachlässigung der T_1 -Relaxation.

Die Bloch'schen Gleichungen liefern eine einfache mathematische Beschreibung dieser beiden Relaxationsphänomene:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (\text{II-13})$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (\text{II-14})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (\text{II-15})$$

mit: M_0 = Gleichgewichtsmagnetisierung

2.1.3. Das NMR-Spektrum [13-15]

Mißt man die nach einem RF-Puls ungleich 180° auftretende, abklingende Quermagnetisierung, so erhält man einen *Free Induction Decay* (FID). Das Abklingen der Quermagnetisierung ist vornehmlich eine Folge der transversalen Relaxation (T_2), weil dieser Prozeß im allgemeinen schneller abläuft als die longitudinale Relaxation (T_1). Der FID stellt eine Auftragung der Signalintensität gegen die Zeit dar.

Nach einer *Fourier Transformation* (FT) erhält man das eigentliche Spektrum, das eine Auftragung der Signalintensität gegen die Frequenz darstellt. Mit der Fourier-Transformation lassen sich die konjugierten Variablen $f(\omega)$ (Signal in der Frequenzdomäne) und $M(t)$ (Signal in der Zeitdomäne) ineinander überführen. Es gilt:

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} M(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{II-16})$$

Die exakte Resonanzfrequenz eines bestimmten Kerns einer Kernsorte hängt dabei in charakteristischer Weise von seiner elektronischen und damit chemischen Umgebung ab. Die am Kernort vorherrschende effektive Magnetfeldstärke unterscheidet sich von B_0 um das induzierte Feld $\sigma \cdot B_0$, mit der Konsequenz, daß die dimensionslose Abschirmungskonstante σ in die Resonanzbedingung mit einfließt und Gleichung (II-11) in Gleichung (II-17) übergeht.

$$\Delta E = h\nu = \hbar B_0 (1 - \sigma) \quad (\text{II-17})$$

Um die durch ein NMR-Spektrum gelieferte Information über die Resonanzfrequenzen unabhängig von der B_0 -Feldstärke des verwendeten Magneten zu machen, verwendet man anstelle der absoluten Frequenz die *chemische Verschiebung* δ mit der Einheit ppm in einem NMR-Spektrum. Für δ gilt definitionsgemäß:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \cdot 10^6 \quad (\text{II-18})$$

mit $\nu_{\text{Substanz}} =$ Frequenz der observierten Kerne der Kernsorte i

$\nu_{\text{Referenz}} =$ Frequenz der als Referenz verwendeten Kerne der Kernsorte i

2.1.4. Hahn-Spin-Echo und Stimulated-Echo Pulssequenzen

Das Hahn-Spin-Echo-Experiment besteht aus einem 90° -Puls zu Beginn der Pulssequenz, einer darauffolgenden Wartezeit τ und einem anschließenden 180° -Puls. Wie Abbildung II-6 visualisiert, entsteht nach dem 90° -Puls, während der Wartezeit τ , ein FID, der im

allgemeinen nicht detektiert wird und nach dem 180° -Puls ein zweites Signal, das sogenannte Echo, dessen Maximum exakt bei 2τ zu finden ist. Die Daten-Acquisition findet bei diesem Experiment ab der Zeit 2τ statt, so daß das auszuwertende Signal wieder die Form eines FID aufweist.

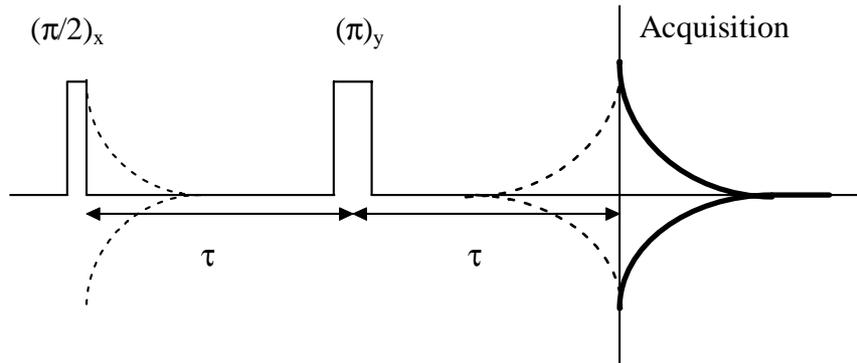


Abbildung II-6: Schematische Darstellung der Pulssequenz des Hahn-Spin-Echo-Experiments.

Der Effekt dieser Pulsfolge auf den Vektor der makroskopischen Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem läßt sich an Hand der Abbildungen II-7a-e anschaulich in der klassischen Betrachtungsweise darlegen. Der 90° -Puls aus x-Richtung lenkt den Magnetisierungsvektor in y-Richtung aus (Abb.II-7a,b). Wegen der Relaxation nach T_2 und B_0 -Feldinhomogenitäten dephasieren die einzelnen Spins während der Wartezeit τ (Abb.II-7c, symbolisiert durch zwei einzelne Spins), wodurch das detektierte Signal der Quermagnetisierung abklingt, wie der Magnetisierungsvektor M verdeutlicht. Der 180° -Puls aus y-Richtung invertiert nun das System der dephasierten Spins, wie Abbildung II-7d illustriert. Danach refocussiert das Spinsystem, so daß exakt nach der Zeit 2τ alle individuellen Spins wieder genau in y-Richtung ausgerichtet sind (Abbildung II-7e). Zu dieser Zeit 2τ detektiert man also das Maximum der Quermagnetisierung des Echo-Signals, während davor ein Ansteigen und danach ein Abklingen dieser Magnetisierung zu verzeichnen ist, wodurch es zu der charakteristischen Form des Spin-Echo-Signals kommt.

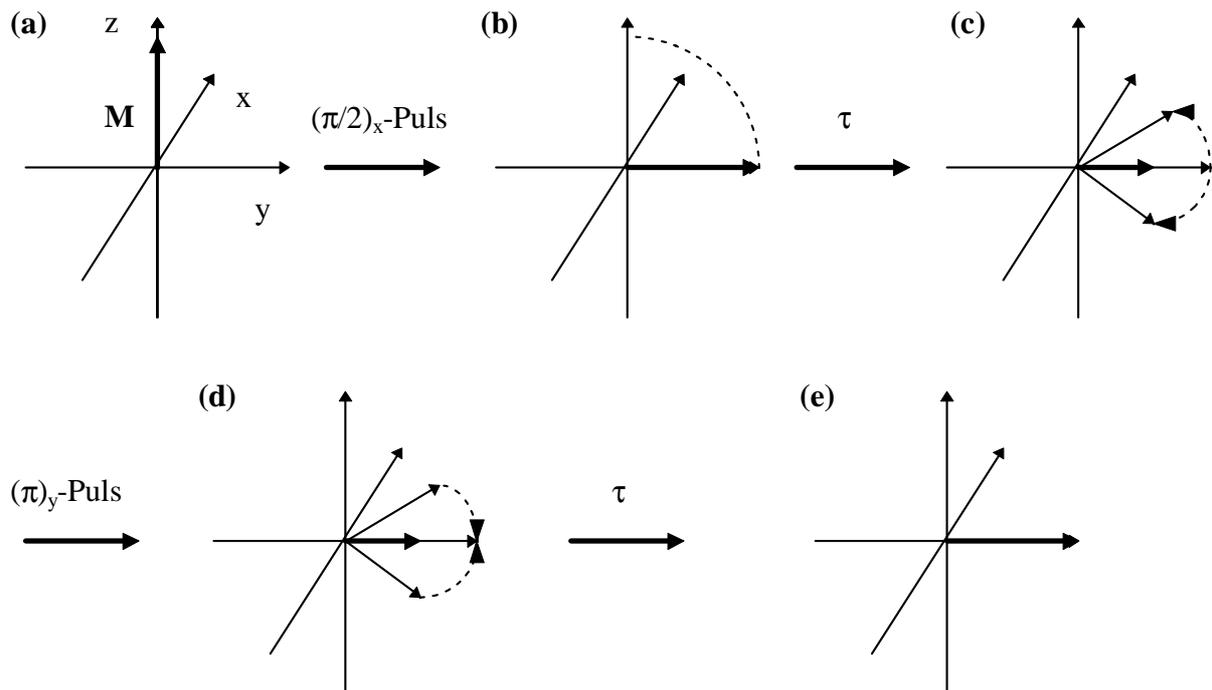


Abbildung II-7a-e: Schematische Darstellung des Effekts eines Hahn-Spin-Echo-Experiments auf das Spinsystem im rotierenden Koordinatensystem.

Die Abnahme der Echosignal-Intensität I im Vergleich zur Signalintensität nach einem einfachen 90° -Puls I_0 ist vornehmlich eine Folge der transversalen Relaxation (T_2). Quantitativ läßt sich die Spin-Echo-Intensität dann wie folgt berechnen:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (\text{II-19})$$

Die bisherigen Betrachtungen und die Abbildung II-7 beziehen sich auf den Sonderfall, daß die Larmor-Frequenz der beobachteten Spinsorte ω_0 identisch ist mit der zentralen Einstrahlfrequenz ω , mit der auch das rotierende Koordinatensystem präzediert. Das hat zur Folge, daß die Quermagnetisierungskomponente im rotierenden Koordinatensystem ständig in y-Richtung fixiert ist (Abb. II-7a-e). Im allgemeinen tritt dieser Fall sehr selten ein, so daß $\omega \neq \omega_0$ ist, mit der Konsequenz, daß der Magnetisierungsvektor mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega - \omega_0$ im rotierenden Koordinatensystem in der x-y-Ebene rotiert und demzufolge auch x-Magnetisierung auftritt.

Tabelle II-1 verdeutlicht anhand der zeitlichen Veränderung des Spindichte-Operators $\hat{\rho}$ als Funktion der Drehimpuls-Operatoren \hat{I}_z, \hat{I}_y und \hat{I}_x den Ablauf eines Hahn-Spin-Echo-Experiments und stellt das quantenmechanische Analogon zur klassischen Beschreibung dar, wobei hier auch der Fall $\omega \neq \omega_0$ berücksichtigt wird.

Der Hamilton Operator \hat{H} der Kernwechselwirkung mit dem Magnetfeld während eines x-Pulses ist:

$$\hat{H} = -\gamma\hbar B_1 \hat{I}_x \quad (\text{II-20})$$

Während der Wartezeit τ des Hahn-Spin-Echo Experimentes ist der Hamilton-Operator dann:

$$\hat{H} = -\gamma\hbar(B_0 - \frac{\omega}{\gamma})\hat{I}_z = -\hbar\Omega\hat{I}_z \quad (\text{II-21})$$

Tabelle II-1: Entwicklung des Spindichte-Operators während eines Hahn-Spin-Echo Experiments.

Vor dem $(\pi/2)_x$ -Puls	$\hat{\rho} = \hat{I}_z$
Nach dem $(\pi/2)_x$ -Puls	$\hat{\rho} = \hat{I}_z \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) - \hat{I}_y \sin\left(-\frac{\pi}{2}\right) = \hat{I}_y$
Vor dem $(\pi)_y$ -Puls	$\hat{\rho} = \hat{I}_y \cos(\Omega\tau) + \hat{I}_x \sin(\Omega\tau)$
Nach dem $(\pi)_y$ -Puls	$\hat{\rho} = \hat{I}_y \cos(\Omega\tau) - \hat{I}_x \sin(\Omega\tau)$
Bei Acquisitionsbeginn	$\hat{\rho} = \hat{I}_y \{ \cos^2(\Omega\tau) + \sin^2(\Omega\tau) \} + \hat{I}_x \{ \sin(\Omega\tau) \cos(\Omega\tau) - \sin(\Omega\tau) \cos(\Omega\tau) \}$ $\hat{\rho} = \hat{I}_y$

Das *Stimulated-Echo-Experiment* unterscheidet sich vom Hahn-Spin-Echo-Experiment lediglich dadurch, daß der 180° -Puls durch zwei 90° -Pulse ersetzt wird, die durch eine zusätzliche Wartezeit τ_2 separiert sind (Abbildung II-8).

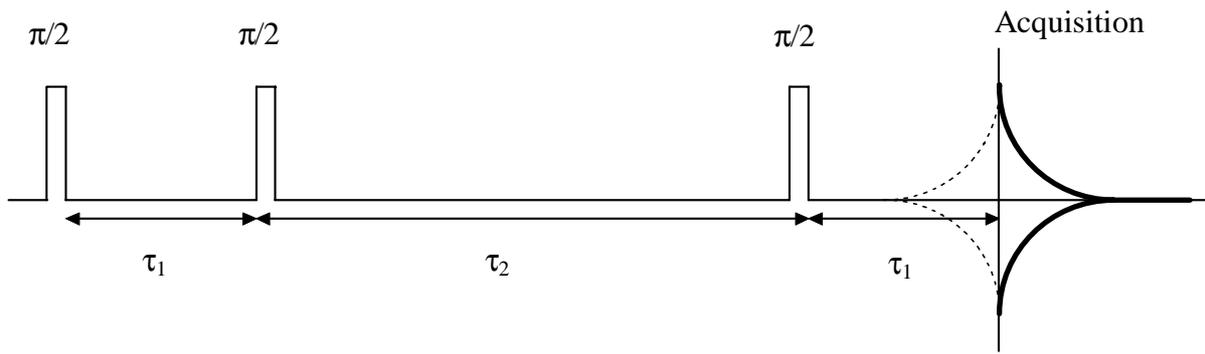


Abbildung II-8: Schematische Darstellung der Pulssequenz des Stimulated-Echo-Experiments.

Anschaulich betrachtet besteht der Hauptunterschied zwischen beiden Pulssequenzen darin, daß während des Zeitintervalls τ_2 bei einem Stimulated-Echo-Experiment (Abbildung II-8) der Vektor der makroskopischen Magnetisierung in $-z$ -Richtung weist, wobei lediglich eine T_1 -Relaxation stattfindet. Demgegenüber befindet sich der Magnetisierungsvektor bei einem Hahn-Spin-Echo-Experiment (Abbildung II-6 und II-7) permanent in der x - y -Ebene, wodurch die Wahl der Länge von τ durch die relativ schnelle, hier permanent stattfindende, T_2 -Relaxation mitunter stark limitiert ist.

2.2 Grundlagen der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie

Um eine bestimmte Kernsorte NMR-spektroskopisch detektieren zu können, muß deren Kernspin $I \neq 0$ sein. Es existieren neun natürlich vorkommende Xenon-Isotope, von denen allerdings lediglich ^{129}Xe ($I=1/2$) und ^{131}Xe ($I=3/2$) dieses Kriterium erfüllen und somit NMR-aktiv sind. Für NMR-Experimente wird nahezu ausschließlich das Isotop ^{129}Xe (natürliche Häufigkeit 26,44% [16]) herangezogen, da dessen Empfindlichkeit relativ zu ^1H mit 0,021 etwa um den Faktor zehn größer ist als die Empfindlichkeit des Quadrupolkerns ^{131}Xe (natürliche Häufigkeit 21,18% [16]) und darüber hinaus keine Quadrupolwechselwirkungen auftreten, die die Interpretation der Spektren erschweren könnten [16]. Xenon ist für NMR-spektroskopische Anwendungen deshalb besonders prädestiniert, weil es auf Grund seiner Stellung im Periodensystem der Elemente mit einer großen, leicht polarisierbaren Elektronenhülle ausgestattet ist. Diese ermöglicht die Detektion geringster Unterschiede der chemischen Umgebung über die daraus resultierende starke Beeinflussung der chemischen Verschiebung der ^{129}Xe -NMR-Signale. Darüber hinaus ist Xenon als Edelgas inert gegenüber zu untersuchenden Materialien, so daß es hervorragend als Sonde in porösen Materialien eingesetzt werden kann.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anwendung der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie zur Materialforschung auf starre mikroporöse Systeme wird Xenon als adsorbiert an den Oberflächen des zu untersuchenden porösen Materials angesehen. Eine *Adsorption* beinhaltet eine Änderung der Konzentration an einer Phasengrenze zu einem anderen Stoff gegenüber der Konzentration im Inneren der Phase. Daraus folgt, daß es sich bei der Adsorption um ein Oberflächenphänomen handelt, dessen Umkehrung *Desorption* genannt wird. Im Gegensatz dazu spielen Beschaffenheit und Eigenschaften der Oberfläche bei *Absorptionen* eine eher untergeordnete Rolle. Als Absorption bezeichnet man beispielsweise das Eindringen von Gasen in Flüssigkeiten oder Festkörper [17,18]. Bei der Anwendung dieser Technik auf Polymere hingegen betrachtet man die Xenonatome im Inneren des Materials eher wie in einem Lösemittel gelöst (siehe Kapitel 2.2.6.) [19].

Die folgenden Kapitel beinhalten einen Überblick über die wichtigsten, bis dato durchgeführten, Anwendungen der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie.

2.2.1 Xenon in der Gasphase

Im Vergleich zu den Gasen Wasserstoff und Fluor, bei denen eine vernachlässigbar kleine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom vorherrschenden Gasdruck in ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren zu konstatieren ist [20], ist die chemische Verschiebung des Xenongas-Signals in ^{129}Xe -NMR-Spektren stark dichte- bzw. druckabhängig. Der Grund für diese Tatsache ist in der, im Vergleich zu Wasserstoff und Fluor, großen, leicht zu deformierenden Elektronenhülle zu sehen. So zeigte Adrian [21], daß während der Kollision zweier Xenonatomkerne über kurze Strecken reichende Elektronenaustauschkraft für die große Dichteabhängigkeit der paramagnetischen Resonanzverschiebung verantwortlich sind. Quantitativ läßt sich der Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung δ und der Dichte ρ des Xenongases nach Brinkmann [22] mit einem Virialansatz n-ter Ordnung beschreiben:

$$\delta(T, \rho) = \delta_0 + \delta_1(T) \cdot \rho + \delta_2(T) \cdot \rho^2 + \delta_3(T) \cdot \rho^3 \dots \dots \dots \quad (\text{II-22})$$

Bei Drücken bis zu 100 Amagat ($\approx 55 \text{ bar}$; $1 \text{ Amagat} \approx 2,5 \times 10^{19} \text{ Atome/cm}^3$) müssen lediglich die Terme 0. und 1. Ordnung berücksichtigt werden, mit der Konsequenz, daß eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Dichte des Gases gegeben ist. Bei Drücken über 100 Amagat spielen zunehmend nicht nur Zweierstöße von Xenongas-Atomen eine Rolle, sondern auch gleichzeitige Zusammenstöße von drei oder mehreren Atomen, wodurch die Glieder höherer Ordnung der Virialgleichung nicht mehr vernachlässigbar sind und keine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Dichte des Gases mehr existiert [23,24].

Darüber hinaus ist die chemische Verschiebung der Resonanzen auch stark temperaturabhängig. Jameson et al. fanden Werte, die von 0,66 ppm/Amagat bei 240 K bis zu 0,47 ppm/Amagat bei 440 K variierten [24].

2.2.2 Xenon in Verbindungen

Lange Zeit glaubte man, daß Xenon als Edelgas keine Verbindungen zu bilden im Stande sei. Im Jahre 1962 gelang es Bartlett [25] aus der Reaktion von Xe mit PtF_6 eine Verbindung zu

synthetisieren, der er die Zusammensetzung XePtF_6 zuschrieb. Wie sich später herausstellte, handelt es sich bei dem Produkt aber vielmehr um eine Mischung verschiedener Xe(II)-Verbindungen wie $[\text{XeF}]^+[\text{PtF}_6]^-$, $[\text{XeF}]^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$ und $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{PtF}_6]^-$ [26]. Initiiert durch diesen Durchbruch auf dem Gebiet der Edelgas- und speziell der Xenonchemie wurden in rascher Folge auch andere Xenonverbindungen synthetisiert. Ende der achtziger Jahre gelang es dann, die erste stabile Xenon-Kohlenstoff-Bindungen in $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ zu synthetisieren und nachzuweisen [27].

Zur Charakterisierung dieser Verbindungen bieten sich mehrere Methoden an, wobei die NMR-Spektroskopie die leistungsfähigste ist. Zu Beginn der Untersuchung dieser Verbindungen beschränkte man sich allerdings auf den Einsatz der ^{19}F -NMR-Spektroskopie und schloß auf Grund der detektierten Fluorsignale und deren Kopplung mit Xenonkernen auf die Strukturen. Die erste direkte Anwendung der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie gelang Seppelt und Rupp an Verbindungen wie XeF_4 , XeF_6 , XeO_3 , etc. [28].

Folgende, aus ^{129}Xe -NMR-Spektren zu entnehmende Informationen dienen zur Charakterisierung von Xenonverbindungen. Tendenziell nimmt die chemische Verschiebung des Xenonsignals mit der Oxidationsstufe des Xenons zu, wobei Xe^{IV} eine Ausnahme bildet ($\text{Xe}^{\text{VIII}} > \text{Xe}^{\text{IV}} > \text{Xe}^{\text{VI}} > \text{Xe}^{\text{II}}$) [29]. Der Ligandentyp hat entscheidenden Einfluß auf die chemische Verschiebung des Xenonsignals. Sauerstoffliganden verursachen beispielsweise aufgrund des geringeren ionischen Bindungsanteils der Xe-O-Bindung im Vergleich zur Xe-F-Bindung der Fluorliganden eine Verringerung der chemischen Verschiebung der ^{129}Xe -NMR-Signale [29]. Darüber hinaus lassen die großen J-Kopplungskonstanten mit anderen Kernen, wie zum Beispiel mit ^{19}F -Kernen in der Größenordnung von 8 kHz, Rückschlüsse auf strukturelle Gegebenheiten des Moleküls zu. So lassen sich unter anderem äquatoriale von axialen Liganden unterscheiden, da sie kleinere J-Kopplungskonstanten aufweisen [29].

2.2.3 Xenon als Sonde in Flüssigkeiten

Die chemischen Verschiebungen von ^{129}Xe -NMR-Signalen, die von Xenon gelöst in einem Lösemittel stammen, lassen sich nach Stengle et al. [30] mittels folgender Gleichung beschreiben:

$$\delta = \delta_A + \delta_E + \delta_{PD} + \delta_{Dis} + \delta_{Rep} \quad (\text{II-23})$$

Der Term δ_A stellt hierbei die magnetische Anisotropie des Lösemittels, δ_E den induzierten und δ_{PD} den permanenten Dipol des Lösemittels dar. Der dispersive und der repulsive Anteil der van-der-Waals-Wechselwirkung wird durch δ_{Dis} und δ_{Rep} ausgedrückt. Da Xenon als monoatomiges Edelgas keinen permanenten Dipol besitzt, und unter der Voraussetzung, daß die magnetische Anisotropie und der permanente Dipol des Lösemittels vernachlässigbar klein sind, wird die chemische Verschiebung von Xenon in Lösemitteln nahezu ausschließlich von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Xenon und Lösemittel bestimmt.

2.2.4 Xenon als Sonde in mikroporösen anorganischen Feststoffen

Die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie wurde zum Zwecke der Materialforschung auf eine Vielzahl von porösen anorganischen Materialien wie *Zeolithe*, *Clathrate* oder *Graphit* angewandt.

Die Anwendung der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie auf die Substanzklasse der *Zeolithe* wurde in einer großen Anzahl von Arbeiten manifestiert, wobei Fraissard et al. auf diesem Gebiet in den achtziger Jahren Pionierarbeit leisteten. Ihnen gelang es, Aussagen über strukturelle Merkmale, wie die Porengrößen [31-33] und den Einfluß und die Lage von Kationen in den Kanälen und Hohlräumen dieser Molekularsiebe [34,35], mittels ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie zu machen. Als eindrucksvolles Anwendungsbeispiel sei an dieser Stelle die Untersuchung des Zeoliths NaA erwähnt.

Wie Abbildung II-9a illustriert, dienen die mit Kanälen verbundenen α -Käfige des Zeoliths als Aufenthaltsort für die Xenonatome. Da die Kanäle zwischen den Poren relativ klein sind, ist die Wanderung der Xenonatome stark gehindert, wodurch es zu einer inhomogenen Verteilung der Xenonatome auf die Käfige der betrachteten Elementarzelle kommt. Aus der unterschiedlichen Belegungsdichte der einzelnen Käfige resultieren unterschiedliche chemische Verschiebungswerte im entsprechenden ^{129}Xe -NMR-Spektrum. Wie Abbildung II-9b zu entnehmen ist, ist die Auflösung der einzelnen Signale so gut, daß eine Zuordnung der Signale zur Porenbelegung mit Xenonatomen möglich ist [36-38]. Mit Hilfe der 2D-Austauschspektroskopie (Abbildung II-9c) läßt sich ebenfalls zeigen, daß ein Austausch der Xenonatome zwischen den Hohlräumen stattfindet, wenn auch sehr langsam [39,40].

Eine quantitative Beschreibung des Diffusionsverhaltens kleiner Moleküle in Zeolithen ist mittels der sogenannten *Pulsed Field Gradient* (PFG)-NMR-Spektroskopie möglich. Kärger

et al. nutzten diese Technik zur Bestimmung der Xenon-Diffusionskoeffizienten in den Zeolithen NaX, NaCaA und ZSM-5 [41].

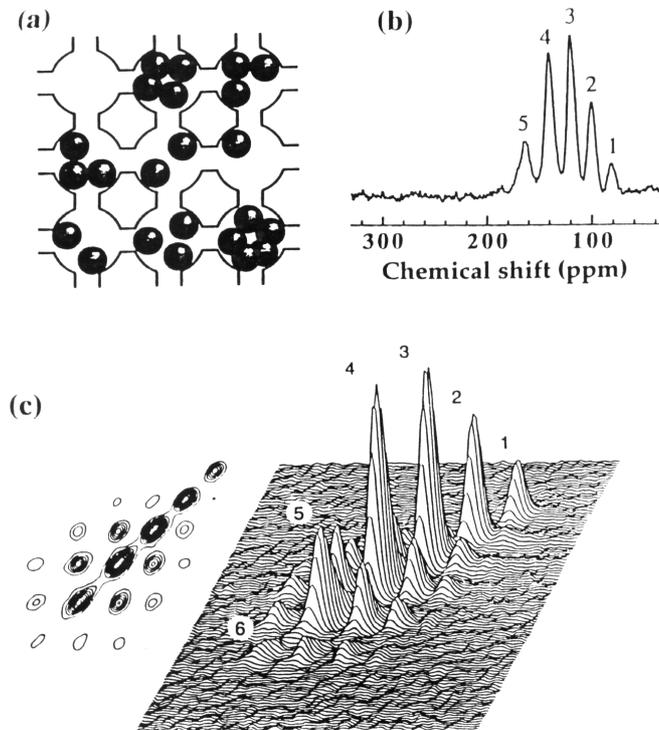


Abbildung II-9a-c: (a) Schematische Darstellung der Verteilung von Xenonatomen in den α -Poren des Zeoliths NaA; (b) ^{129}Xe -NMR-Spektrum von Xenon im NaA-Zeolithen. Die Nummern an den Peaks geben die Anzahl der Xenonatome pro Hohlraum wieder; (c) 2-D-Austauschspektrum von ^{129}Xe in NaA, Austauschzeit 1s; Abbildung aus Literaturquelle [20].

Eine weitere Klasse mikroporöser Feststoffe, deren Strukturen mittels der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie untersucht wurden, sind die *Clathrate* (Käfigverbindungen). Clathrate entstehen unter anderem beim Ausfrieren von Wasser in Gegenwart von Edelgasen. Statt des normalen hexagonalen Eises, bestehend aus einer großen Anzahl kleiner Hohlräume, entstehen große Hohlräume, in denen Edelgasatome entsprechend ihrer Van-der-Waals-Radien Platz finden und festgehalten werden können [26].

Ripmeester et al. beschäftigten sich eingehend mit der ^{129}Xe -NMR-spektroskopischen Untersuchung von Strukturen, die Clathrate ausbilden können [42-44]. Mit Hilfe von

Kreuzpolarisationsexperimenten von ^1H nach ^{129}Xe gelang es dabei einerseits die Aufnahmezeiten der Spektren zu verkürzen. Andererseits läßt sich von der Signalintensität bei diesen CP-Experimenten auf die Käfiggröße schließen, da der Magnetisierungstransfer abhängig vom Abstand der Wassermoleküle zu den Xenonatomen ist, mit der Konsequenz einer entsprechenden Signalintensität dieser Xenonate im ^{129}Xe -NMR-Spektrum. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß mit abnehmendem Porenradius der Clathrate eine Tieffeldverschiebung der ^{129}Xe -NMR-Resonanzen zu beobachten ist, die mit einer Zunahme der Wechselwirkungen zwischen den Porenwänden und den Xenonaten zu begründen ist.

Shibanuma et al. [45] und Neue [46] wandten die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie auf *Graphit* an. Neue untersuchte dabei speziell die Beweglichkeit des auf der Graphitoberfläche adsorbierten Xenons durch Kombination von Ergebnissen aus Spin-Gitter-Relaxationsmessungen und der chemischen Verschiebung der ^{129}Xe -NMR-Resonanzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Messungen führten zu der Vermutung, daß zwei verschiedene Fraktionen adsorbierten Xenons auf der Graphitoberfläche existieren müssen, wobei die kleinere Fraktion, die etwa 10% der Gesamtmenge adsorbierten Xenons darstellt, eine deutlich höhere Mobilität aufweist als die größere Fraktion.

2.2.5 Xenon als Sonde in organischen Polymeren

Ein großes Anwendungsgebiet der ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie stellt die Untersuchung von Materialeigenschaften organischer Polymere dar. Hierbei macht man sich die „Löslichkeit“ des Xenons in vielen Polymeren zur Erforschung von strukturellen Eigenschaften und dynamischen Prozessen zunutze. In einer Reihe von Arbeiten [47-49] wurde dabei konstatiert, daß sich Xenon ausschließlich in den amorphen Regionen dieser Polymere aufhält und damit primär Aussagen über die Eigenschaften dieser Phasen erlaubt.

Darüber hinaus befassen sich diverse Arbeiten mit temperaturabhängigen ^{129}Xe -NMR-Messungen, die Strukturänderungen diverser Polymere im Bereich der Glasübergangstemperatur reflektieren [19,47,50]. Dabei macht man sich zunutze, daß die Mobilität des Xenons unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g deutlich abnimmt, wodurch die Halbwertsbreite der Xenonsignale ansteigt und die ^{129}Xe -NMR-Signale tendenziell eine zunehmende Tieffeldverschiebung aufweisen. Kentgens et al. [51] nutzten 2D-

Austauschexperimente zur Untersuchung der Beweglichkeit von Xenon in unterschiedlichen Polymeren. So zeigen die Austauschspektren beispielsweise, daß Xenon in LLDPE (linear low density poly(ethylene)) viel beweglicher ist als in PC (Polycarbonat).

Auch auf Polymer Blends wurde die ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie angewandt [7,9,10,49]. Im Gegensatz zu einem Copolymer, das durch Mischung verschiedener Monomere und anschließender Polymerisation entsteht, wird ein Polymer Blend durch Mischung unterschiedlicher Polymere, beispielsweise in einem Extruder, hergestellt. Es entstehen dabei im allgemeinen Mehrphasensysteme. Getrennte Adsorptionssignale sind in ^{129}Xe -NMR-Spektren von Polymer Blends zu beobachten, falls die Adsorptionssignale der einzelnen Komponenten eine unterschiedliche chemische Verschiebung in ^{129}Xe -NMR-Spektren aufweisen. Zudem muß gewährleistet sein, daß die verschiedenen Phasen des Blends groß genug sind, so daß eine Signalausmittelung durch Diffusion der Xenonatome zwischen den Phasen während des Zeitintervalls des entsprechenden NMR-Experiments nicht stattfinden kann [49]. Die Wurzel der zurückgelegten mittleren quadratischen Wegstrecke der Xenonatome in einem definierten Zeitintervall $\sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$ ist hierbei wie folgt definiert [7,52]:

$$\sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{6Dt} \quad (\text{II-24})$$

Hierin stellt D den Xenon-Diffusionskoeffizienten dar.

2.2.6 Modelle zur Berechnung der chemischen Verschiebung von Adsorptionssignalen

In den letzten Jahren befaßten sich eine Reihe von Arbeiten mit dem Versuch die chemischen Verschiebungen von Adsorptionssignalen in ^{129}Xe -NMR-Spektren mittels unterschiedlicher Modelle zu erklären und zu berechnen. Als experimentelle Grundlage dienten vorrangig Ergebnisse aus Messungen in Zeolithen, da die Strukturen dieser mikroporösen Substanzklasse sehr regelmäßig und zudem sehr gut erforscht sind. In mehreren Arbeiten wurde dabei konstatiert, daß mit zunehmender Größe der Hohlräume in den Zeolithen die chemische Verschiebung der korrespondierenden ^{129}Xe -NMR-Signalen abnimmt [41,53]. Diverse, in den Hohlräumen der Zeolithe befindliche Substanzen beeinflussen dabei zusätzlich die chemische Verschiebung der Adsorptionssignale, wodurch einfache Modellansätze häufig nur unzureichende Übereinstimmung mit den ermittelten

experimentellen Daten aufweisen. So verändert beispielsweise sowohl die Anwesenheit unterschiedlicher Kationen, als auch das Vorhandensein von paramagnetischen Substanzen den Wert der chemischen Verschiebung der ^{129}Xe -NMR-Resonanzen. Darüber hinaus existieren in der Literatur mehrere Arbeiten, deren Intension die modellhafte Beschreibung der chemische Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignalen in organischen Polymeren ist. Die folgenden Abschnitte beinhalten eine kurze Vorstellung der wichtigsten Arbeiten zu dieser Thematik.

■ **Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und freiem Volumen nach Demarquay und Fraissard [31]:**

Durch Berechnungen und Computersimulationen bestimmten Demarquay und Fraissard die mittlere freie Wegstrecke $\langle r \rangle$, die Xenon in bestimmten Zeolithen in Abhängigkeit von der vorherrschenden Porengeometrie zurücklegen kann. Unter Verwendung von in der Literatur veröffentlichten Daten der chemischen Verschiebung δ_e von Xenon in diesen Zeolithen ließ sich durch eine Auftragung von δ_e gegen $\langle r \rangle$ feststellen, daß δ_e für $\langle r \rangle = 1\text{-}4 \text{ \AA}$ linear verläuft. Diese lineare Abhängigkeit führte zur Formulierung der folgenden Beziehung:

$$\delta_e = \frac{n_a \delta_a + n_f \delta_f}{n_a + n_f} \quad (\text{II-25})$$

Hierbei wird δ_e als eine Art gemittelt Signal zwischen der chemischen Verschiebung permanent adsorbierten Xenons δ_a und freiem Xenons δ_f , entstehend durch einen, verglichen mit der NMR-Zeitskala, schnellen Austausch, angesehen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Xenonatom adsorbiert oder frei anzutreffen, wird dabei durch n_a bzw. n_f symbolisiert. Zusammenfassend läßt sich daraus schließen, daß eine hohe Frequenz von Stößen der Xenonatom mit Wänden, verursacht durch kleine Werte für $\langle r \rangle$, eine Annäherung von δ_e an δ_a bedeutet und im umgekehrten Fall δ_e tendenziell eine ähnliche chemische Verschiebung aufweist wie δ_f .

■ **Die chemische Verschiebung als Funktion der Oberflächenkrümmung nach Derouane et al. [53,54]:**

Diese Arbeiten entwickeln und beschreiben ein van-der-Waals-Modell für die physikalische Wechselwirkung eines adsorbierten Atoms (oder Moleküls) mit einer gekrümmten Porenoberfläche in mikroporösen Substanzen wie Zeolithen. In diesem Modell wird der Zeolith als ein isotropes Dielektrik-Kontinuum angesehen, und die van-der-Waals-Energie E_{vdW} für die Physisorption eines isotropen Atoms (oder Moleküls) ist definiert als das Produkt aus dessen Polarisierbarkeit und der Oberflächenkrümmung der Pore.

$$E_{vdW} = -\left(\frac{C}{4d^3}\right)\left(1 - \frac{d}{2r}\right)^{-3} \quad (\text{II-26})$$

Hierbei stellt C eine Konstante dar, die von der Atompolarisierbarkeit abhängt, d ist der Abstand vom Atom(mittelpunkt) zur Porenwand und r der Porenradius.

Mit dem hier entwickelten Modell ergibt sich die Möglichkeit, die chemische Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignalen in mikroporösen Medien als Funktion der van-der-Waals-Energie zu beschreiben.

■ **Das „rapid exchange model“ nach Cheung et al. [55]:**

Dieses Modell geht, ähnlich wie das Modell von Demarquay und Fraissard [31], von der Annahme aus, daß zwischen dem an den Wänden eines porösen Mediums adsorbierten Xenon und dem sich in den Hohlräumen befindlichen freien Xenon innerhalb der Zeitskala eines NMR-Experiments ein schneller Austausch vollzieht. Die chemische Verschiebung der Xenonotope im permanent adsorbierten Zustand ist δ_a , während $\xi_f \rho_f$ die chemische Verschiebung Xenonotope im freien Volumen der Poren darstellt und die Dimension ppm aufweist. Die chemische Verschiebung des im ^{129}Xe -NMR-Spektrum experimentell meßbaren Adsorptionssignals δ_e ist dann in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Xenondichte ρ :

$$\delta_e(T, \rho) = \left(\frac{N_a}{N}\right)\theta\delta_a + \left[\frac{(N - N_a\theta)}{N}\right]\xi_f\rho_f \quad (\text{II-27})$$

Hierbei stellt θ den Belegungsgrad aller in den Poren vorhandenen Adsorptionsplätzen N_a dar und N die Gesamtanzahl an Xenonotomen in jeder Pore.

■ **Das Modell der zwei Energiezustände nach Ripmeester und Ratcliffe [56]:**

Ripmeester und Ratcliffe gehen bei der Entwicklung ihres Modells ebenfalls davon aus, daß die chemische Verschiebung δ_e der Adsorptionsresonanzen in ^{129}Xe -NMR-Spektren in kleinen Hohlräumen eher „solid-like“ ist, während δ_e mit steigender Hohlraumgröße tendenziell „gas-like“ wird. Lediglich kleine Hohlräume in der Größenordnung des Durchmessers von Xenonatomen ermöglichen daher eine direkte Korrelation der chemischen Verschiebung mit dem freien Volumen. In größeren Hohlräumen stellt δ_e eine komplizierte Funktion der Adsorptionsenergie, des freien Porenvolumens und der Temperatur dar.

Bei diesem Modell der zwei Energiezustände geht man von der Vorstellung aus, daß ein kugelförmiger Hohlraum mit dem Radius R existiert, in dem sich Xenonatome in unmittelbarer Nähe zur Wand in einem energetisch niedrigeren Zustand befinden als Xenonatome, die sich im Inneren des Hohlräume aufhalten. Dieser ebenfalls kugelförmige, innere Teil des Hohlräume hat den Radius r . Abbildung II-10 verdeutlicht dieses Modell.

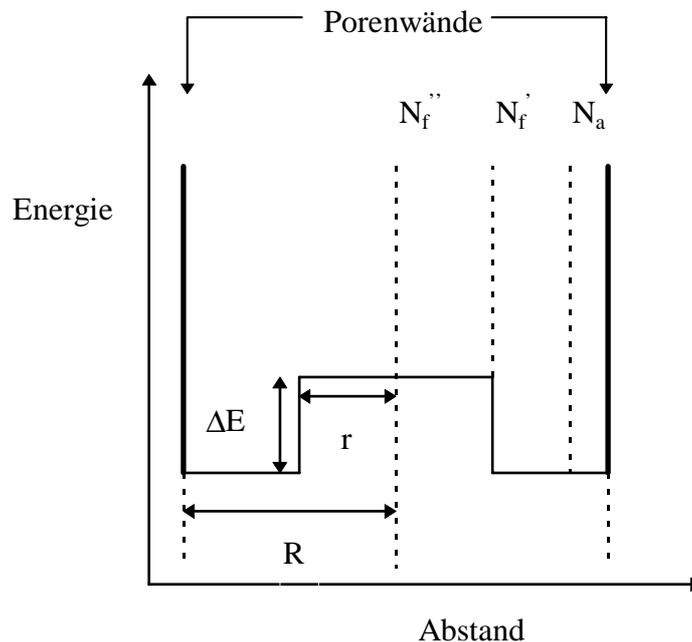


Abbildung II-10: Schematische Darstellung eines Hohlräume mit den darin befindlichen möglichen Energieniveaus für Xenonatome nach Ripmeester und Ratcliffe.

Die Anteile der Xenonatome im energetisch höheren Zustand N_f bzw. energetisch niedrigeren Zustand N_a sind verknüpft über die Beziehung:

$$N_f = \frac{R^3}{R^3 - r^3} N_a e^{(-\Delta E/RT)} \quad (\text{II-28})$$

N_f ist dabei in zwei Fraktionen unterteilt (Siehe Abbildung II-10). Für die Fraktion im Zentrum des Hohlräume gilt: $N_f'' = N_f (r^3 / R^3)$, während $N_f' = N_f ((R^3 - r^3) / R^3)$ ist. Der Anteil aller Xenonatome in der Potentialmulde entspricht dabei:

$N_f' + N_a = 1 - N_f'' = 1 - N_f (r^3 / R^3)$. Dadurch läßt sich für die chemische Verschiebung des Adsorptionspeaks δ_e folgende Beziehung formulieren:

$$\delta_e = \left(1 - N_f \frac{r^3}{R^3} \right) \delta_a + N_f \frac{r^3}{R^3} \delta_f \quad (\text{II-29})$$

Mit $\delta_f = 0$ und unter Verwendung von Gleichung II-27 ergibt sich:

$$\delta_e = \left(1 - \frac{r^3 e^{(-\Delta E/RT)}}{R^3 - r^3 + R^3 e^{(-\Delta E/RT)}} \right) \delta_a \quad (\text{II-30})$$

■ **Die chemische Verschiebung von ^{129}Xe -NMR Resonanzen in Polymeren oberhalb T_g nach Miller et al. [19]:**

Dieses Modell von Miller et al. betrachtet ein amorphes Polymer oberhalb seiner Glasstemperatur nicht als einen mikroporösen Festkörper mit definierten starren Hohlräumen, wie beispielsweise Zeolithe, sondern als ein System in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand und damit als Lösemittel für Xenon. Nach diesem Modell verhält sich Xenon in Polymeren ähnlich wie Xenon gelöst in Flüssigkeiten (vgl. Kapitel 2.2.3), wobei auch hier primär die dispersiven und repulsiven Anteile der van-der-Waals-Wechselwirkungen die chemische Verschiebung der ^{129}Xe -NMR-Resonanzen beeinflussen.

Die Vorstellung, auf der dieses Modell basiert, stammt von diBenedetto [57,58] und Pace et al. [59-61]. Hierin werden die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Xenon und der Polymermatrix unter Verwendung von Lennard-Jones 6-12 Potentialen und des sogenannten Zellenmodells, das die Anordnung von Xenon in einer Polymerkette widerspiegelt, beschrieben (Siehe Abbildung II-11).

Die obere Grafik von Abbildung II-11 verdeutlicht, daß im Zellenmodell von diBenedetto vier Polymerketten ein Xenonatom umgeben. Die darunter abgebildeten Grafik zeigt einen Querschnitt durch das Zentrum des Xenonatoms und zwei umgebende Polymerketten. Hierbei ist r_d der van-der-Waals-Durchmesser der Polymerkette und r_0 der Gleichgewichtsabstand zwischen den Polymerketten. Mit λ wird der Abstand zwischen N äquivalenten Zellen der Polymerkette bezeichnet. Jede dieser Zellen besteht dabei aus einem Hauptkettenatom (backbone atom) und allen daran gebundenen Atomen (nonbackbone atoms). Das diBenedettosche Zellenmodell geht von der Wechselwirkung einer Zelle der Polymerkette auf einer Seite mit 21 Zellen auf der gegenüberliegenden Polymerkette aus.

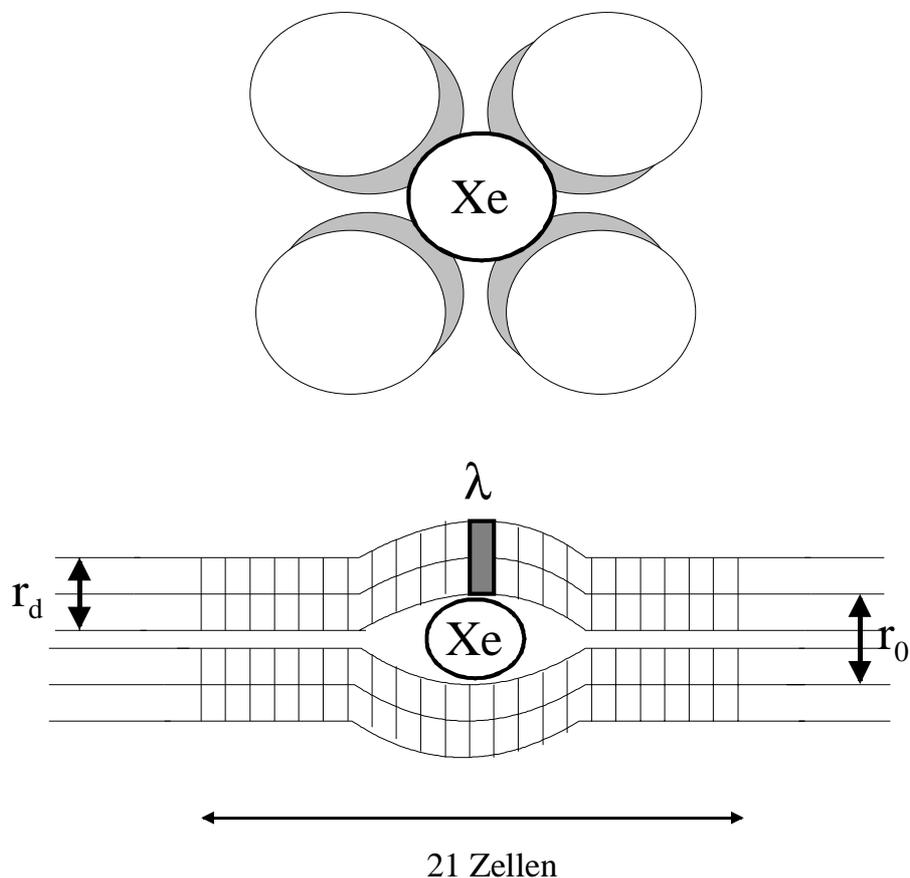


Abbildung II-11: Schematische Darstellung eines Xenonatoms in einer Polymermatrix eines amorphen Polymers oberhalb T_g (Zellenmodell nach diBenedetto).

Die Lennard-Jones 6-12 Potentiale für eine Polymerkettenkonfiguration ohne eingelagertes Xenon Φ und mit eingelagertem Xenon Φ_{Xe} ergeben sich zu:

$$\Phi = \frac{\varepsilon^* r^*}{\lambda} \left[0,77 \left(\frac{r^*}{r_0} \right)^{11} - 2,32 \left(\frac{r^*}{r_0} \right)^5 \right] \quad (\text{II-31})$$

$$\Phi_{Xe} = \frac{\varepsilon^* r^*}{\lambda} \left[0,77 \left(\frac{r^*}{z} \right)^{11} - 2,32 \left(\frac{r^*}{z} \right)^5 \right] \quad (\text{II-32})$$

Hierbei ist ε^* der Lennard-Jones-Energieparameter, r^* ist gleich r_d bei der Temperatur T_g und z ist der Abstand der Polymerketten nach der Xenoneinlagerung.

Die Differenz der beiden Potentiale multipliziert mit der Anzahl der vorhandenen Xenonatome liefert den Parameter $\Delta\Phi_T$, der, multipliziert mit einem Skalierungsfaktor K , eine mathematische Beschreibung der chemischen Verschiebung von Adsorptionssignalen in ^{129}Xe -NMR-Spektren (δ_e) ermöglicht:

$$\delta_e = K\Delta\Phi_T \quad (\text{II-33})$$

■ **Das „Dual-Mode“ Modell nach Fredrickson und Helfand [62]:**

Die theoretischen Aspekte dieses Modells basieren auf der These, daß für Moleküle, eingelagert in Polymeren unterhalb T_g , zwei unterschiedliche Aufenthaltsorte existieren. Die eingelagerten Moleküle können entweder im Polymer gelöst vorliegen (first mode) oder sich in Mikroporen und Hohlräumen innerhalb des Polymers aufhalten (second mode). Bisherige Arbeiten von Petropoulos [63] sowie Paul und Koros [64], die auf der Basis ähnlicher theoretischer Ansätze Modellvorstellungen formuliert haben, ließen dabei den möglichen Austausch zwischen den beiden Aufenthaltsorten von Xenon außer acht. Die sogenannte Austauschrate ist die entscheidende Erweiterung, die Fredrickson und Helfand einführten.

Schon 1963 veröffentlichten Michaels et al. [65,66] die Erkenntnis, daß verschiedene Edelgase, gelöst in Polymeren unterhalb T_g , Adsorptionisothermen mit nichtlinearem Verlauf aufweisen, die empirisch als Summe aus dem Henry'schen Gesetz und der Langmuir'schen Adsorptionisothermen entstehen:

$$C_{ges.} = C_H + C_L = k_H p + C_L' b p / (1 + b p) \quad (\text{II-34})$$

Hierbei ist $C_{ges.}$ die Gesamtkonzentration an Edelgas im Polymer, C_H die Konzentration an Edelgas im „first mode“, C_L die Edelgaskonzentration im „second mode“, k_H die Henry'sche Konstante, b eine Konstante, die die Hohlraumgeometrie quantifiziert, und C'_L die Edelgaskonzentration in vollständig gefüllten Poren mit einem Partialdruck p des Edelgases in der Gasphase. Das Dual-Mode Modell sagt voraus, daß sich die chemische Verschiebung von ^{129}Xe -NMR-Adsorptionssignalen als Funktion des Drucks bei geringem Druck als eine Langmuir-Isotherme und bei höheren Drücken dem Verlauf nach dem Henry'schen Gesetz annähert.

2.3. Grundlagen der Diffusion

2.3.1. Transport-Diffusion und Selbst-Diffusion

Prinzipiell unterscheidet man zwischen zwei Diffusionsphänomenen: *Transport-Diffusion* und *Selbst-Diffusion* (Brownsche Molekularbewegung). Transport-Diffusion resultiert phänomenologisch aus einem Konzentrationsgradienten der Teilchen in einem System über eine definierte Ortskoordinate, wie Abbildung II-12a verdeutlicht, während Selbst-Diffusion aus der permanenten Änderung der mikrodynamischen Wechselwirkungen von gleichmäßig in einem System verteilten Partikeln resultiert (Abbildung II-12b,c).

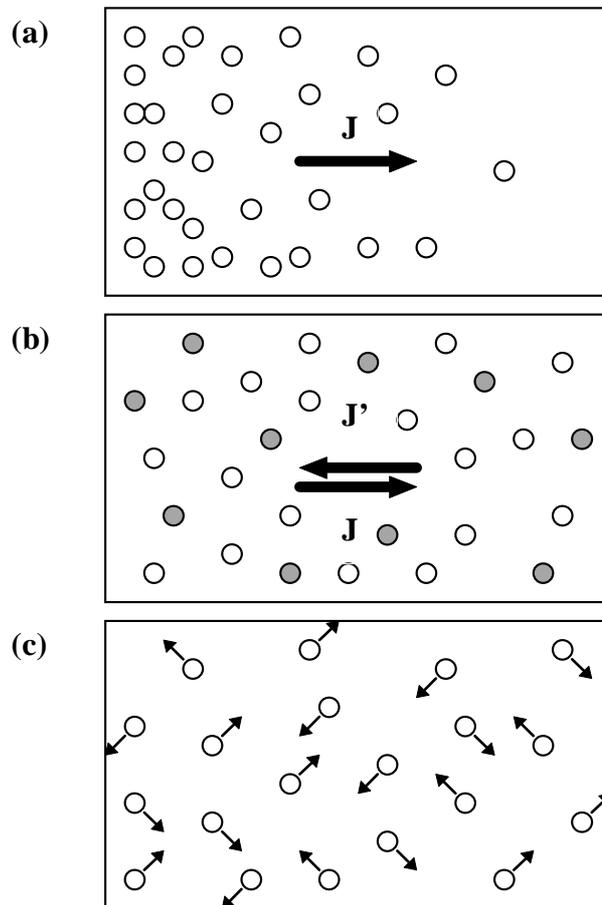


Abbildung II-12a-c: (a) Schematische Darstellung der Transport-Diffusion; (b,c) Schematische Darstellung zweier unterschiedlicher Möglichkeiten Selbst-Diffusion zu quantifizieren. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt im Text.

Quantitativ beobachtbar ist der Prozeß der Selbst-Diffusion entweder durch Messung der örtlichen Veränderung einer kleinen Menge markierter Teilchen im Gesamtverband aller Teilchen (Abbildung II-12b) oder durch die Beobachtung der örtlichen Veränderung aller individuellen Teilchen in einem definierten Zeitintervall (Abbildung II-12c) und der anschließenden Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrats dieser Teilchen [5]. Beim Prozeß der Selbst-Diffusion ist kein makroskopischer Konzentrationsgradient existent.

Das 1. Fick'sche Gesetz liefert die fundamentale Definition der Diffusion:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{II-35})$$

Hierin stellt J_i die Diffusionsstromdichte der Komponente i dar, D_i den Diffusionskoeffizienten und der letzte Term dieser Gleichung symbolisiert den Konzentrationsgradienten der Komponente i bezüglich der Richtung x . Zwar ist der Konzentrationsgradient verantwortlich für die in einem System stattfindende Diffusion, die treibende Kraft F_i aus thermodynamischer Sicht stellt aber der Gradient des chemischen Potentials μ_i bezüglich einer Ortskoordinate x dar. Für F gilt dann [67]:

$$F_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \{ \mu_{0i} + RT \ln a_i \} = -RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (\text{II-36})$$

Wobei a_i die Aktivität darstellt und im Falle eines idealen Gases durch den Partialdruck p_i ersetzt werden kann. Die Diffusionsstromdichte J_i ist allgemein definiert als die Wanderungsgeschwindigkeit v_i einer definierten Teilchenspezies i multipliziert mit der Konzentration c_i [5]:

$$J_i = v_i c_i = - \frac{RT}{f} \frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{II-37})$$

Unter Verwendung von Gleichung II-35 ergibt sich daraus für D_i [5]:

$$D_i = \frac{RT}{f} \frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln c_i} \quad (\text{II-38})$$

Die Variable f stellt den Reibungskoeffizienten dar. Der Term $(\partial \ln p_i / \partial \ln c_i)$ repräsentiert die Veränderung des Partialdrucks p_i der Komponente i mit Änderung der Konzentration c_i auf einer logarithmischen Achse. Dieser Term nähert sich, gemäß dem Henryschen Gesetz, für kleine Werte von c_i dem Wert 1 an.

Der Unterschied zwischen dem Transport-Diffusionskoeffizienten und dem Selbst-Diffusionskoeffizienten besteht nun darin, daß in einem System ohne makroskopischen Konzentrationsgradienten (Abbildung II-12b) p_i und c_i immer streng linear verlaufen, wodurch der Term $(\partial \ln p_i / \partial \ln c_i)$ immer 1 ist. Für den Fall der Selbst-Diffusion vereinfacht sich Gleichung II-38 damit zu:

$$D_i = \frac{RT}{f} \quad (\text{II-39})$$

Obwohl also die beiden Prozesse Transport-Diffusion und Selbst-Diffusion aus einem ähnlichen mikrodynamischen Mechanismus resultieren, sind der Transport-Diffusionskoeffizient und der Selbst-Diffusionskoeffizient lediglich für kleine Konzentrationen c_i identisch, während für große Werte von c_i aufgrund der nicht mehr gegebenen Linearität von Aktivität (bzw. Partialdruck) und Konzentration der Transport-Diffusionskoeffizient stark vom Selbst-Diffusionskoeffizient abweicht [5].

Da sich diese Arbeit im weiteren Verlauf ausschließlich mit Selbst-Diffusion befaßt, wird im folgenden zur Vereinfachung die Variable D für den Selbst-Diffusionskoeffizienten und die Bezeichnung Diffusion anstatt Selbst-Diffusion verwendet.

2.3.2. Diffusionsmechanismen und -modelle für freie (Selbst-)Diffusion

Diffusionsprozesse sind im allgemeinen stark druck- und temperaturabhängig. Einfache Modelle zur Beschreibung von (Selbst-)Diffusionsvorgängen beschränken sich daher auf isobare, isotherme Systeme, bei denen die örtliche Veränderung der betrachteten Teilchen nicht der gravierenden Beeinflussung durch Druck- und Temperaturgradienten unterliegt.

■ Das „Mean-Free-Path-Modell“

Dieses Modell zur Definition des Diffusionskoeffizienten beruht auf der Betrachtung eines idealen Gases und der Berechnung der mittleren freien Wegstrecke λ , die ein Atom (bzw. Molekül) dieses idealen Gases bis zur Kollision mit einem anderen Gasteilchen zurücklegen kann. Das Modell bedient sich zusätzlich einer einfachen Näherung für die mittlere Teilchengeschwindigkeit v , mit der die identischen markierten und unmarkierten Teilchen in diesem System diffundieren (vgl. Abbildung II-12b). Darüber hinaus beschränkt sich die Möglichkeit der örtlichen Veränderung zunächst einmal lediglich auf die Diffusion in eine Richtung (z-Richtung), wobei diese in parallele Ebenen eingeteilt ist, deren Abstände zueinander gerade λ entsprechen (Abbildung II-13). Für ein markiertes Teilchen, das die Ebene z erreicht, besteht die Möglichkeit, entweder von der Ebene $z - \lambda$, auf der die lokale Konzentration $c - (\partial c / \partial z) \lambda$ vorherrscht, oder aus der entgegengesetzten Richtung $z + \lambda$ mit der lokalen Konzentration $c + (\partial c / \partial z) \lambda$, dorthin gelangt zu sein.

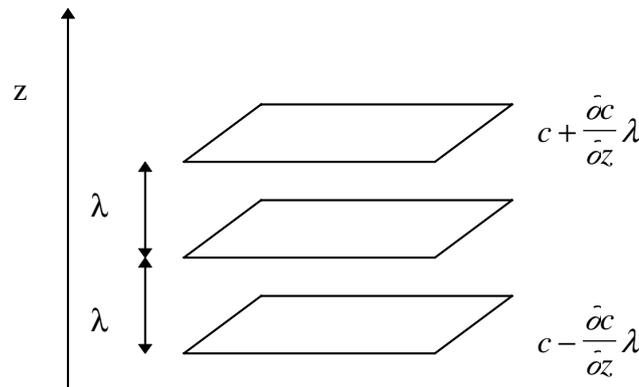


Abbildung II-13: Schematische Darstellung des „Mean-Free-Path-Modells“

Als Näherung gehen man nun davon aus, daß die Teilchen alle sechs möglichen Raumrichtungen für ihre Diffusionsbewegung mit identischer Wahrscheinlichkeit frequentieren. Dann ist die Diffusionsstromdichte J der markierten Teilchen in +z-Richtung gegeben durch [5]:

$$J = \frac{1}{6} v_m \left\{ \left(c - \frac{\partial c}{\partial z} \lambda \right) - \left(c + \frac{\partial c}{\partial z} \lambda \right) \right\} = -\frac{v_m \lambda}{3} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{II-40})$$

Hierin ist v_m die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen. Ein Vergleich mit dem 1. Fick'schen Gesetz (Gleichung II-34) verdeutlicht, daß für D folglich gilt:

$$D = \frac{v_m \lambda}{3} \quad (\text{II-41})$$

Aus der kinetischen Gastheorie sind Definitionen für v_m und λ zu entnehmen [68]:

$$v_m = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (\text{II-42})$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2} c} \quad (\text{II-43})$$

Damit wird Gleichung II-40 zu [5]:

$$D = \frac{2}{3\pi} \frac{1}{\sigma^2 c} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{2}{3\pi\sigma^2} \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{II-44})$$

Hierbei ist σ der Teilchendurchmesser und m die Teilchenmasse.

■ Das „Random-Walk-Modell“

Viele Aspekte des Phänomens Diffusion können mit Hilfe des Random-Walk-Modells sowohl qualitativ als auch quantitativ verstanden und interpretiert werden. Dieses Modell basiert auf der Vorstellung, daß die Teilchen in einem System einer zufälligen Bewegung unterliegen, die unterteilbar in Schritte gleicher Größe ist, mit konstanter Frequenz und gleicher Wahrscheinlichkeit der örtlichen Veränderung in alle möglichen Raumrichtungen. Durch diverse Erweiterungen läßt sich dieses Modell auch auf komplexere Systeme anwenden.

Die einfachste Version dieses Modells basiert auf einem System in dem die Diffusionsschritte l der betrachteten Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder in $+z$ -Richtung oder in $-z$ -Richtung stattfinden. Die Zeit zwischen den Schritten τ und damit die Schrittfrequenz τ^{-1} werden ebenso als konstant angesehen wie die Schrittweite. Die mittlere quadratische

Wegstrecke bezüglich der z -Richtung, die die Teilchen nach n Schritten zurückgelegt haben beträgt dann:

$$\langle z^2(n) \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^n l_i \right)^2 \right\rangle \quad (\text{II-45})$$

Da die Schrittgröße l als konstant definiert wurde und da gelten muß $n = t / \tau$, folgt daraus:

$$\langle z^2(n) \rangle = nl^2 \quad (\text{II-46a})$$

$$\langle z^2(t) \rangle = \frac{t}{\tau} l^2 \quad (\text{II-46b})$$

Nach dem 2. Fick'schen Gesetz gilt:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \quad (\text{II-47})$$

Hierin stellt N die Teilchendichte dar. Unter den Randbedingungen, daß erstens die Konzentration überall endlich ist und daß immer gerade N_0 Teilchen vorhanden sind, lautet die Lösung für diese Differentialgleichung [5,67]:

$$N = \left\{ \frac{N_0}{A\sqrt{\pi Dt}} \right\} e^{-z^2/4Dt} \quad (\text{II-48})$$

Die Anzahl der Teilchen in einem Scheibchen eines Körpers mit der Fläche A und Dicke dz bei z ist gleich $NAdz$ und die Wahrscheinlichkeit, daß sich eines von N_0 Teilchen dort befindet, ist folglich $NAdz/N_0$. Wenn sich ein bestimmtes Teilchen dort befindet, so hat es vom Ursprung die Strecke z zurückgelegt. Die mittlere Strecke, die alle Teilchen zurückgelegt haben, ist daher gleich der Summe über alle z jeweils gewichtet mit der betreffenden Wahrscheinlichkeit:

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^{\infty} z \frac{NAdz}{N_0} \quad (\text{II-49})$$

Unter Verwendung von Gleichung II-47 folgt daraus:

$$\sqrt{\langle z^2 \rangle} = \left(\frac{1}{\pi Dt} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} z e^{-z^2/4Dt} dz = 2\sqrt{Dt / \pi} \quad (\text{II-50})$$

Die mittlere quadratische Wegstrecke $\langle z^2(t) \rangle$, die ein Teilchen im Zeitintervall t in z -Richtung zurückgelegt hat, ist:

$$\langle z^2(t) \rangle = 2Dt \quad (\text{II-51})$$

Die Kombination mit Gleichung II-46 liefert eine einfache Definition des Diffusionskoeffizienten nach dem Random-Walk-Modell.

$$D = \frac{l^2}{2\tau} \quad (\text{II-52})$$

In einer Näherung kann man die Diffusion in der Gasphase nach dem Random-Walk-Modell auch unter Verwendung folgender Beziehungen aus der kinetischen Gastheorie definieren [5]:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6} \frac{\lambda^2}{\tau} \\ \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 c} \\ \frac{1}{\tau} &= 4\sigma^2 c \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{II-53a-c})$$

Der Diffusionskoeffizient D ergibt sich dann zu:

$$D = \frac{1}{3\pi} \frac{1}{\sigma^2} \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{II-54})$$

Diese Definition hat mathematisch die selbe Form wie die Gleichung zur Definition des Diffusionskoeffizienten aus dem Mean-Free-Path-Modell (Gleichung II-44), unterscheidet

sich von ihr aber etwa um den Faktor 3. Der physikalische Hintergrund ist in der Tatsache zu sehen, daß das Random-Walk-Modell nicht berücksichtigt, daß die effektive Schrittgröße länger sein kann als die mittlere freie Wegstrecke, die zur Verfügung steht, da eine Kollision mit einem anderen Teilchen nicht zwangsläufig die Diffusion beendet. Demzufolge ist der Diffusionskoeffizient nach diesem simplen Random-Walk-Modell etwa um den Faktor 3 kleiner als nach dem Mean-Free-Path-Modell.

2.3.3. Diffusionsmechanismen und -modelle für gehinderte Diffusion

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Diffusionsvorgänge, bei denen als einziges Hindernis Kollisionen mit anderen Teilchen (Molekülen oder Atomen) auftreten konnten. Betrachtet man nun die Diffusion von Teilchen in porösen Festkörpern, so stellen die Wände dieser Systeme zusätzliche Hindernisse dar, die einen entscheidenden Einfluß auf das Diffusionsverhalten ausüben können.

■ In Poren größer als das mittlere Verschiebungsquadrat

Setzt man voraus, daß die Wände in porösen Systemen, wie beispielsweise Zeolithen, undurchdringliche Hindernisse darstellen, so ist die Porengröße der Systeme ein entscheidender Parameter für das Diffusionsverhalten darin befindlicher Teilchen. Wenn der Porendurchmesser groß ist im Vergleich zur mittleren freien Wegstrecke, die ein Teilchen zurücklegt, so überwiegt der Anteil der Teilchen-Teilchen-Kollisionen den Anteil der Teilchen-Wand-Kollisionen. Daraus folgt, daß der Diffusionskoeffizient in solchen Systemen als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten freier (ungehinderter) Diffusion anzusehen ist.

■ In Poren kleiner als das mittlere Verschiebungsquadrat

In porösen Systemen, bestehend aus kleinen Poren, in denen die zurückgelegte mittlere freie Wegstrecke der beobachteten Teilchen größer als der durchschnittliche Porendurchmesser ist, dominiert der Einfluß der Teilchen-Wand-Kollisionen. Ein Teilchen, daß gegen die Wand stößt, tauscht Energie mit den Atomen der Oberfläche des Hindernisses aus und wird reflektiert. Die Richtung und Geschwindigkeit der Reflexion sind im allgemeinen völlig

zufällig. Das Diffusionsverhalten in solchen Systemen ist ausschließlich abhängig von der Porengröße und der mittleren Teilchengeschwindigkeit. Diffusion unter solchen Bedingungen ist in der Literatur unter der Bezeichnung *Knudsen Diffusion* bekannt. Ein Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten unter Knudsen-Bedingungen kann aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden unter der Voraussetzung, daß man Stöße der beobachteten Teilchen untereinander vernachlässigen kann und eine gerade zylindrische Pore betrachtet. Die Stoßrate der Teilchen der Komponente i pro Flächeneinheit ist demzufolge [5,67]:

$$Z_i = \frac{1}{4} c_i v_m \quad (\text{II-55})$$

Wenn die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in z-Richtung v_{mz} ist, dann ergibt sich für die Kraft F_i auf ein zylindrisches Wandelement der Pore zu [5]:

$$F_i = \left(\frac{1}{4} c_i v_m \right) (m_i v_{mz}) (2\pi r dz) \quad (\text{II-56})$$

Da für diese Kraft auch gelten muß $F = -r^2 \pi dp$, folgt daraus:

$$v_{mz} = \frac{-2r}{m_i c_i v_m} \frac{dp}{dz} \quad (\text{II-57})$$

Der Fluß ist gegeben durch:

$$J_i = c_i v_{mz} = -D_{iK} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (\text{II-58})$$

Mit D_{iK} als Knudsen Diffusionskoeffizient der Komponente i . Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $p_i = c_i kT$ ist und unter Verwendung der Definition von v_m aus der kinetischen Gastheorie (Gleichung II-42), folgt für D_{iK} :

$$D_{iK} = \frac{2rkT}{m_i v_m} = r \sqrt{\left(\frac{\pi kT}{2m_i} \right)} \quad (\text{II-59})$$

Diese Definition für D_{iK} verdeutlicht, daß die Diffusion unter Knudsen-Bedingungen unabhängig vom herrschenden Druck und nur mäßig temperaturabhängig ist ($D_{iK} \propto T^{1/2}$). Der Einfluß der Teilchenmasse auf den Diffusionskoeffizienten ist für Knudsen-Diffusion und freie Diffusion identisch ($D = D_{iK} \propto (1/m_i)^{1/2}$).

■ In Poren im Übergangsbereich

Wenn die zurückgelegte mittlere freie Wegstrecke der observierten Teilchen in der selben Größenordnung liegt wie der Porendurchmesser des porösen Mediums, in dem sie diffundieren, dann ist sowohl die Berücksichtigung der Teilchen-Wand-Kollisionen als auch der Teilchen-Teilchen-Kollisionen zur exakten Beschreibung des Diffusionsverhaltens notwendig.

Als grobe Näherung kann man dann das Diffusionsverhalten unter diesen Bedingungen wie folgt quantifizieren [5]:

$$\frac{1}{D_{gesamt}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D} \quad (\text{II-60})$$

Der Tatsache, daß D_K druckunabhängig (vgl. Gleichung II-59) und $D \propto 1/p$ ist (vgl. Gleichung II-44 und II-54), läßt sich entnehmen, daß es sich bei dieser Definition lediglich um eine Näherung handeln kann, da es problematisch ist, die Anteile von D_K und D in diesem Übergangsbereich genau zu quantifizieren und damit D_{gesamt} genau zu ermitteln.

■ Oberflächendiffusion

Die drei bisher diskutierten Transportmechanismen in porösen Medien beziehen sich alle auf die Diffusion innerhalb des freien Volumens der Poren unterschiedlicher Größe. Wenn Adsorption der beobachteten Teilchen an den Porenwänden eine Rolle spielt, so existiert ein zusätzlicher Diffusionsmechanismus, die sogenannte *Oberflächendiffusion*. Physikalisch adsorbierte (physisorbierte) Teilchen sind mobil, ihre Beweglichkeit ist aber im Vergleich zur Beweglichkeit der Teilchen im freien Volumen der Poren stark eingeschränkt. Die Diffusionsstromdichten der Teilchen im freien Volumen der Pore und im adsorbierten Zustand sind in erster Näherung als unabhängig voneinander zu betrachten und daher additiv. Zu berücksichtigen sind allerdings die mitunter zu verzeichnenden Unterschiede in der Dichte

zwischen in der Adsorptionsphase und der freien Phase (Gasphase) befindlichen Teilchen. Für eine einzelne Pore gilt demzufolge:

$$D_{gesamt} = D_P + K' D_S \quad (\text{II-61})$$

Hierin stellt D_P den Diffusionskoeffizienten dar, der aus ungehinderter Diffusion und Knudsen-Diffusion additiv resultiert, und D_S den Koeffizienten der Oberflächendiffusion. K' ist eine dimensionslose Konstante, die das Verhältnis von adsorbierten zu freien Teilchen pro Volumeneinheit der Pore quantifiziert. In der Praxis stellen Poren allerdings nur ein Teil eines Festkörpers dar, so daß es üblich ist, eine Gewichtung zwischen D_P und D_S auf das ganze Volumen des Festkörpers zu beziehen, wodurch K' in der folgenden Gleichung zu K wird. Unter Verwendung der Porösität ε , die man in die Gleichung II-61 mit einfließen läßt, wird aus Gleichung II-61 dann [5]:

$$D_{gesamt} = D_P + K \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) D_S \quad (\text{II-62})$$

Im allgemeinen ist die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion kleiner als die Adsorptionsenthalpie, so daß das Produkt KD_S mit sinkenden Temperaturen ansteigt. Daher spielt Oberflächendiffusion im allgemeinen bei Temperaturen, die deutlich höher sind als der normale Siedepunkt der Adsorbate, eine untergeordnete Rolle [5].

■ Theorie von Mitra et al.

Großen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten D kleiner Teilchen (Moleküle oder Atome) in einem porösen System hat auch die den Teilchen zur Verfügung stehende Diffusionszeit Δ . In Systemen, in denen keine Hindernisse auf dem Diffusionsweg existieren, ist D unabhängig vom gewählten Wert für Δ und daher konstant. In Systemen in denen Hindernisse die Diffusion beeinflussen, ist die örtliche Veränderung der beobachteten Teilchen stets abhängig von der gewählten Diffusionszeit, wodurch auch D in solchen Systemen eine Funktion von Δ ist.

Abbildung II-14 verdeutlicht, wie es phänomenologisch zur Zeitabhängigkeit von D kommt. Die Abbildung zeigt schematisch den Querschnitt durch eine zylindrische Pore bei von links

nach rechts steigender Diffusionszeit. Bei ganz kurzen Diffusionszeiten können nur die Teilchen durch Kollision mit der Porenwand beeinflusst werden, die ihren Diffusionsweg in dem grau unterlegten Bereich der Pore in unmittelbarer Nähe zur Porenwand starten. Alle Teilchen im weiß unterlegten zentralen Teil der Pore können ohne Beeinflussung durch die Porenwand frei diffundieren. Je länger nun die Diffusionszeit in einem solchen System gewählt wird, desto kleiner wird der zentrale Bereich der Teilchen, die sich innerhalb der Zeit Δ frei bewegen können, und der Wert für D nimmt demzufolge stetig ab.

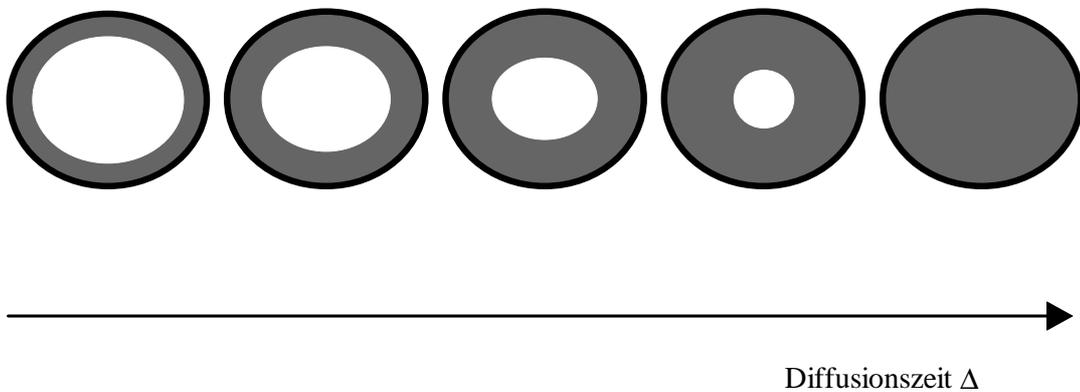


Abbildung II-14: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch eine zylindrische Pore. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert qualitativ die Xenonatome, die bei der betreffenden Diffusionszeit Δ durch Kollision mit der Porenwand auf ihrem Diffusionsweg gehindert werden können.

Wählt man Δ hinreichend lang, so werden ab einem bestimmten Wert alle Teilchen im Mittel gleich häufig auf ihrem Diffusionsweg mit der Porenwand kollidiert sein. Ab dieser Diffusionszeit bleibt D auch bei gehinderter Diffusion konstant. In Abbildung II-15 ist D sowohl für freie als auch für gehinderte Diffusion qualitativ aufgetragen gegen Δ .

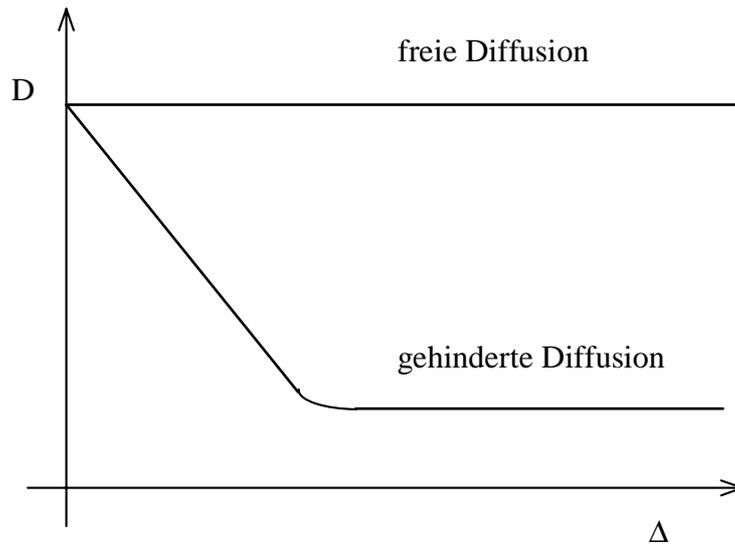


Abbildung II-15: Qualitative Auftragung des Diffusionskoeffizienten D gegen die Diffusionszeit Δ für freie und für gehinderte Diffusion.

Mitra et al. [69,70] fanden, daß D für kurze Diffusionszeiten nicht von geometrischen Details des porösen Systems, sondern ausschließlich vom Verhältnis der Oberfläche S zum Volumen V dieses Systems abhängt. Sie zeigten, daß $D(\Delta)$ für kurze Δ mittels folgender Gleichung beschreibbar ist [70]:

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 \Delta} - \frac{S}{12V} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle D_0 \Delta + \frac{1}{6} \frac{\rho S}{V} D_0 \Delta + O\left[(D_0 \Delta)^{3/2}\right] \quad (\text{II-63})$$

Hierin ist D_0 der Diffusionskoeffizient der beobachteten Teilchenspezies ohne Hinderung, R_1 und R_2 sind Parameter, die die Oberflächenkrümmung der Poren berücksichtigen, und ρ ist die Oberflächenrelaxation. Diese Gleichung ermöglicht es, S/V eines porösen Feststoffes aus Diffusionsmessungen mit kurzen Werten für Δ zu ermitteln.

Wählt man Δ lang genug, so daß alle beobachteten Teilchen im gewählten Diffusionszeitintervall im Mittel die gleiche Anzahl von Kollisionen mit der Wand erfahren haben und D konstant bleibt, so lassen sich aus den Diffusionsmessungen unter diesen Bedingungen Aussagen über die makroskopische Struktur der Poren und ihrer Verbindungen machen. Folgende Beziehung wurde von Mitra et al. [70] für diese Bedingungen formuliert:

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta_1}{\Delta} - \frac{\beta_2}{\Delta^{3/2}} \quad (\text{II-64})$$

Hierin sind β_1 und β_2 Konstanten, die von der Mikrostruktur des Systems abhängen.

Neben der Porösität ε , die den Anteil des freien Porenvolumens pro gesamtem Materialvolumen des porösen Festkörpers quantifiziert, spielen für das Diffusionsverhalten beispielsweise auch Porenform, Porenorientierung sowie Richtungsänderungen und Verzweigungen von Porensystemen im Material eine entscheidende Rolle. Alle diese schwer quantifizierbaren Parameter sind zusammengefaßt zu einem empirischen Faktor, der sogenannten Tortuosität α . Zur mathematischen Definition läßt sich die Beziehung in Gleichung II-65 heranziehen. Danach gilt für den Diffusionskoeffizienten im Bereich hinreichend langer Diffusionszeiten in einem porösen Medium allgemein:

$$D = \frac{\varepsilon D_p}{\alpha} \quad (\text{II-65})$$

wobei D_p der Diffusionskoeffizient der beobachteten Teilchenspezies in einer geraden, zylinderförmigen Pore ist, deren Durchmesser identisch ist mit dem Durchmesser der beobachteten Pore. Typische, experimentell ermittelte Werte für den tortuosity-Faktor liegen im Bereich $2 < \alpha < 5$, und generell läßt sich formulieren, daß mit fallender Porösität eines Feststoffs der Wert für α ansteigt [5].

In der Literatur existiert neben dieser Definition von α auch noch eine weitere, die diesen Parameter als den Quotienten aus der Porenlänge, über die gesamte Ausdehnung gemessen durch die Porenachse l_A , und der Länge einer Linie vom einem bis zum anderen Ende der Pore l_L definiert.

$$\alpha = \frac{l_A}{l_L} \quad (\text{II-66})$$

Zusammenfassend läßt sich formulieren, daß die Theorie von Mitra et al. die Interpretation von $D(\Delta)$ ermöglicht. Während das Diffusionsverhalten einer beobachteten Teilchensorte für relativ kurze Diffusionszeiten Aussagen über S/V ermöglicht, läßt das Langzeitverhalten von

$D(\Delta)$ Rückschlüsse auf die makroskopische Porenstruktur des Systems über die Ermittlung von α zu.

2.3.4 Methoden zur Messung von Diffusionsvorgängen

Bei der Diskussion experimenteller Methoden zur Messung von Diffusionsphänomenen ist eine Unterteilung in Methoden zur Messung von Transport-Diffusion und Selbst-Diffusion sinnvoll. Da sich diese Arbeit ausschließlich mit Selbst-Diffusion befaßt, wird das Meßprinzip zur Bestimmung von Transport-Diffusionskoeffizienten im folgenden Abschnitt nur kurz erläutert, um dann ausführlicher die Methoden zur Messung von Selbst-Diffusion zu diskutieren.

Gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz (Gleichung II-35) ergibt sich die Möglichkeit, den Transport-Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, indem man simultan die Diffusionsstromdichte J_i und den Konzentrationsgradienten bezüglich einer Ortskoordinate eines Systems (dc_i/dx) bestimmt. Solche Messungen können entweder unter stationären Bedingungen, unter denen dc_i/dx als konstant während des Experimentes angesehen wird, durchgeführt werden, oder unter Bedingungen, bei denen eine permanente Variation von J_i und dc_i/dx stattfindet. Meßmethoden, die unter diesen Bedingungen durchgeführt werden, sind in der Literatur unter der Bezeichnung „direkte Methoden“ zur Bestimmung des Transport-Diffusionskoeffizienten bekannt, da hier unmittelbar die experimentell gemessenen Daten verwendet werden. Unter Verwendung des oben geschilderten konzeptionellen Ansatzes wurden eine Anzahl unterschiedlicher Meßmethoden zur Bestimmung von Transport-Diffusionskoeffizienten entwickelt. Eine Beschreibung und Erläuterung der Funktionsweise dieser Meßmethoden ist der Literatur [5] zu entnehmen.

Selbst-Diffusion ist definiert als ein Prozeß, bei dem Teilchen (Moleküle oder Atome) einer spontanen Bewegung unterliegen, ohne daß ein makroskopischer Konzentrationsgradient existent ist. Wie in Kapitel 2.3.1. geschildert, gibt es zwei unterschiedliche Ansätze um Selbst-Diffusion zu quantifizieren: einerseits kann man auf der Basis des 1. Fick'schen Gesetzes (Gleichung II-35) durch Markierung einer kleinen Menge ansonsten identischer Teilchen deren örtliche Veränderung im Gesamtverband aller Teilchen bestimmen (Abbildung II-12b). Andererseits besteht die Möglichkeit, unter Verwendung der Einsteinschen Gleichung (II-51) durch Detektion der mittleren örtlichen Veränderung aller Teilchen im betrachteten

System (Abbildung II-12c) den Selbst-Diffusionskoeffizienten zu messen. Analog zu diesen beiden unterschiedlichen experimentellen Ansätzen sind die Methoden zur Messung von Selbst-Diffusionskoeffizienten ebenfalls in zwei Kategorien einteilbar. Bei der sogenannten *Tracer-Exchange-Methode* stellt die Fick'sche Betrachtungsweise die Grundlage der experimentellen Vorgehensweise dar, während beim *Neutron Scattering*, *Light Scattering* und bei *NMR-Feld-Gradienten-Methoden* die Einstein'sche Betrachtung die Basis der Meßmethode darstellt.

■ Die „Tracer-Exchange-Methode“ [5]

Die „Tracer-Exchange-Methode“ macht sich im allgemeinen die Existenz von radioaktiven Isotopen wie ^3H , ^{14}C , ^{32}P oder ^{133}Xe zunutze, die als markierte Teilchen (α -, β - oder γ -Strahler) gleicher Atomsorte zur Messung von Diffusionskoeffizienten in ein System eingebracht werden. Bei der Verwendung dieser („markierten“) Isotope besteht das Problem, daß deren Eigenschaften nicht völlig identisch sind mit den Eigenschaften der restlichen („unmarkierten“) Isotope. Falls die Differenzen in den Atommassen zwischen den verschiedenen Isotopen jedoch nicht zu groß sind, ist dieser Unterschied im allgemeinen als gute Näherung vernachlässigbar. Eine weitere Forderung an die Eigenschaften der verwendeten Isotope besteht darin, eine ausreichend lange Halbwertszeit bezüglich des radioaktiven Zerfalls aufzuweisen. Alle oben aufgeführten Isotope weisen eine relativ lange Halbwertszeit im Vergleich zu Zeitintervallen üblicher Diffusionsmessungen auf und sind daher problemlos verwendbar [5].

Das Meßprinzip der Tracer-Exchange-Methode besteht darin, zu einer Zeit $t = 0$ der zu beobachtenden Probe extern radioaktive Isotope der gleichen Atomsorte, die die markierten Spezies darstellen, an einer Grenzfläche zuzuführen und nach einer bestimmten Zeit den Probenraum in Sektionen gleicher Größe einzuteilen. Durch Auszählung der Teilchen, die durch Brownsche Molekularbewegung in die Sektionen vorgedrungen sind, erhält man ein Konzentrationsprofil der markierten Isotope über den Probenraum, wodurch die Bestimmung von D möglich wird. Abbildung II-16 verdeutlicht schematisch die Vorgehensweise bei einem solchen Experiment [71]. In dieser Abbildung sind die nicht markierten Isotope der beobachteten Atomsorte, die sich zur Zeit $t = 0$ schon im Probenraum befinden, nicht dargestellt.

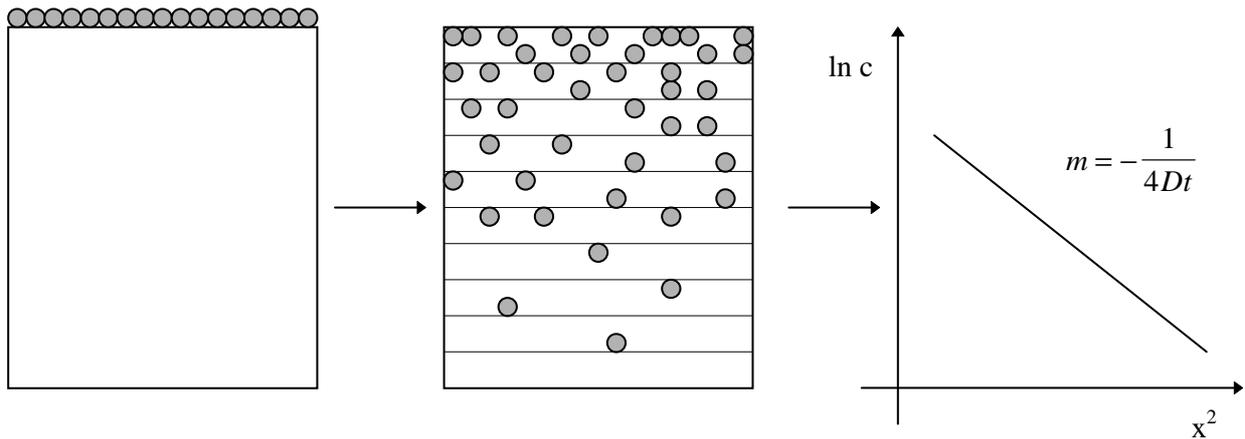


Abbildung II-16: Schematische Illustration der Vorgehensweise bei einem Tracer-Exchange-Experiment. Die nicht markierten Teilchen im Probenraum sind nicht dargestellt. Nähere Erläuterungen sind im Text enthalten.

Die Auswertung des experimentell ermittelten Konzentrationsprofils bezüglich der räumlichen Veränderung der beobachteten Isotope in x -Richtung geschieht über folgende Gleichung [71]:

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{II-67})$$

Hierin stellt M die Anzahl der Teilchen pro Sektion dar. Eine Auftragung von $\ln c$ gegen x^2 liefert, wie Abbildung II-16 schematisch verdeutlicht, eine Gerade mit der Steigung $m = -1 / (4Dt)$. Um sicherzustellen, daß ausschließlich Selbst-Diffusion gemessen wird, muß als Randbedingung die absolute Teilchenzahl während des gesamten Experiments konstant sein [5].

■ **Die „Thermal-Neutron-Scattering-Methode“** [5,67,72]

Jede Wechselwirkung zwischen Materie und einer Welle, deren Frequenz in einer vergleichbaren Größenordnung wie der Abstand der Materieteilchen zueinander liegt, führt zu Diffraktions- oder Gitter-Phänomenen. Wenn die Gitterzentren ortsfest sind, dann ist dieser Effekt determiniert durch die räumliche Anordnung dieser Zentren. Experimentell wird dieser Effekt beispielsweise für Röntgendiffraktionsmessungen an Kristallstrukturen angewandt [5].

Wenn die Gitterzentren mobil sind, dann ist ein Energieaustausch zwischen der Welle und den Gitterzentren möglich, was zu einer sogenannten Doppler-Verbreiterung der ausgehenden Welle führt. Der Doppler-Effekt bewirkt, daß ein Beobachter Strahlung verschiedener Wellenlänge wahrnimmt, je nachdem ob sich die Strahlungsquelle auf ihn zu bewegt oder sich von ihm entfernt. Emittiert eine Quelle Strahlung der Wellenlänge λ und entfernt sich von dem Beobachter mit der Geschwindigkeit v , so stellt der Beobachter Strahlung mit der Wellenlänge $(1 + v/c) \lambda$ fest, wobei c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung ist. Nähert sich die Quelle dem Beobachter, so nimmt er Strahlung der Wellenlänge $(1 - v/c) \lambda$ wahr [67]. Quantitativ läßt sich formulieren, daß die Größe dieser Verbreiterung um so stärker zunimmt, je größer die örtliche Veränderung der Gitterzentren pro Zeiteinheit ist. Diffusionsmessungen mittels *Light-Scattering-* und *Thermal-Neutron-Scattering-Methoden* basieren auf diesem Effekt.

Ein Fluß von Neutronen mit der Masse m und der Geschwindigkeit v kann nach der Quantentheorie gleichzeitig beschrieben werden als eine Welle mit dem Wellenvektor

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} = \frac{m\vec{v}}{\hbar} \quad (\text{II-68})$$

und eine Frequenz

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{mv^2}{2\hbar}, \quad (\text{II-69})$$

wobei \vec{p} der Impuls des Neutrons ist. Unter Verwendung der de Broglie-Beziehung für die Wellenlänge $\lambda = h/mv$ ergibt sich für Wellenlänge und Winkelgeschwindigkeit:

$$\lambda^2 \omega = \frac{\pi \hbar}{m} \quad (\text{II-70})$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, daß die Wellenlänge und die Winkelgeschwindigkeit nicht unabhängig voneinander gewählt werden können. Für thermische Neutronen mit $E \approx kT$ ist die Wellenlänge in der Größenordnung von einigen Å und damit in der richtigen Größenordnung, um Diffusion auf molekularer Ebene zu beobachten [5].

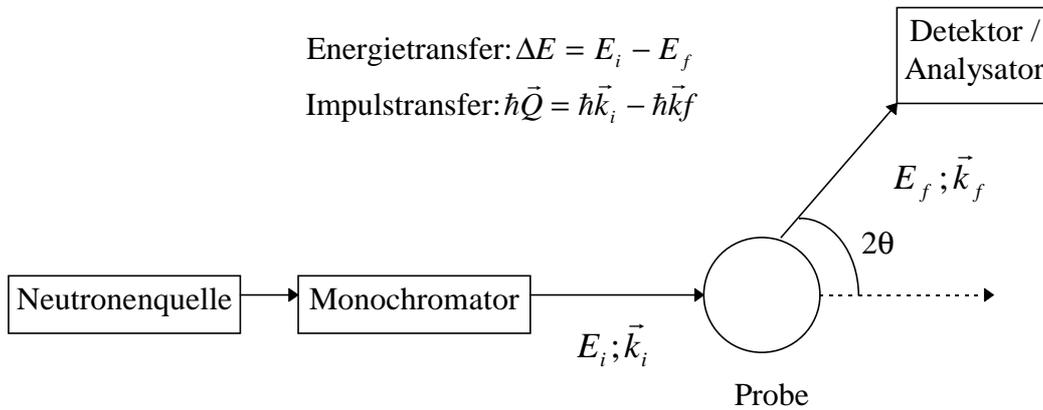


Abbildung II-17: Schematische Darstellung einer Neutron-Scattering Meßapparatur.

Bei einem Neutron-Scattering-Experiment beobachtet man sowohl die Änderung der Frequenz, als auch die Änderung des Wellenvektors eines eingebrachten Neutronenstrahls als eine Funktion des Einstrahlwinkels. Abbildung II-17 zeigt schematisch den Aufbau einer Apparatur für Neutron-Scattering-Experimente [72].

Als Neutronenquelle dient im allgemeinen ein Reaktor, in dem Neutronen als Resultat einer Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie freigesetzt werden [72,73]. Der Monochromator selektiert Neutronen mit der definierten Energie E_i und dem Wellenvektor \vec{k}_i aus dem Neutronenstrahl der Neutronenquelle. Diese Neutronen treffen auf das Probenmaterial und unter dem Winkel 2θ auf den Detektor/Analysator. Dort auftreffende Neutronen weisen dann die Energie E_f und den Wellenvektor \vec{k}_f auf. Der Impuls-Transfer $\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f)$ und der Energietransfer $\Delta E = E_i - E_f$ korrespondieren mit den zurückgelegten Distanzen $r \approx 2\pi / \vec{Q}$ und Zeiten $t = h / \Delta E$ [71,73]. Die Auswertung dieser experimentellen Daten erfolgt durch eine zweidimensionale Raum-Zeit-Fourier-Transformation der Selbst-Korrelationsfunktion $S(Q, \omega)$. In klassischer Betrachtungsweise stellt diese Selbst-Korrelationsfunktion die Wahrscheinlichkeit dar, ein Atom i am Ort r zur Zeit t anzutreffen, wenn es zur Zeit $t = 0$ bei $r = 0$ gestartet ist. Als Resultat erhält man das Quadrat der mittleren örtlichen Veränderung in Abhängigkeit von $t \langle (r_i(t=0) - (r_i(t)))^2 \rangle$ [71].

■ **Die „Light-Scattering-Methode“ [5]**

Die im letzten Abschnitt erwähnten Methoden zur Messung von Diffusionsphänomenen mittels Neutron-Scattering-Techniken sind prinzipiell auch durchführbar unter Verwendung anderer Formen von Strahlung, wie zum Beispiel Licht. Das Hauptproblem der Light-Scattering-Technik besteht darin, daß sie auf Systeme limitiert ist, die durchlässig sind für Licht. Aus diesem Grund ist die Anwendung beispielsweise auf poröse Festkörper, in denen die Diffusion von Teilchen gemessen werden soll, problematisch [5].

In der klassischen Theorie der Light-Scattering-Technik erzeugt ein elektromagnetisches Feld einer Strahlung eine Kraft auf die Ladungen innerhalb des zu betrachtenden Probenvolumens. Als Resultat dieser Kraft, die mit der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes oszilliert, oszillieren auch die vorhandenen Ladungen und erzeugen ein elektrisches Feld. Für dieses elektrische Feld E , das abhängig von der Position r und der Zeit t ist, gilt [5]:

$$E(\vec{r}, t) = \frac{ik_f^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 r} \exp[i(\vec{k}_f \vec{r} - \omega_i t)] \int \delta\epsilon_K(\vec{r}, t) \exp[i(k_i - k_f)\vec{r}] d\vec{r} \quad (\text{II-71})$$

Hierin bedeutet $\delta\epsilon_K(\vec{r}, t)$ die Abweichung der dielektrischen Konstante ϵ_K an der Position \vec{r} zur Zeit t von der durchschnittlichen dielektrischen Konstante ϵ_{K0} . Wenn die detektierten Änderungen in der dielektrischen Konstante ausschließlich durch Brown'sche Molekularbewegung verursacht wurden, dann läßt sich der Diffusionskoeffizient mittels folgender Gleichung bestimmen [5]:

$$\langle E(\vec{r}, t = 0) E(\vec{r}, t) \rangle \propto \exp[-\omega_i t] \exp[-(\vec{k}_i - \vec{k}_f) D t] \quad (\text{II-72})$$

D erhält man dann durch eine semi-logarithmische Auftragung der Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes $\langle E(\vec{r}, t = 0) E(\vec{r}, t) \rangle$ gegen die Zeit t aus der Steigung $m = (\vec{k}_i - \vec{k}_f) D$.

■ **Diffusionsmessungen mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung von B-Feldgradienten**

Eine sehr elegante und anerkannte Methode zur Messung von Selbst-Diffusionskoeffizienten stellt die NMR-Spektroskopie unter Verwendung von B-Feldgradienten dar. Bei dieser

Technik werden die Larmor-Frequenzen der beobachteten Kernspins durch einen angelegten B-Feldgradienten während eines sogenannten NMR-Echo-Experiments ortsabhängig gemacht. Tritt innerhalb dieses Experiments eine örtliche Veränderung der Kernspins auf, so verursacht dieser Diffusionsvorgang eine Signalabnahme des NMR-Echo-Signals durch Veränderung der ortsabhängigen Larmor-Frequenzen. Diese Signalabnahme wird bei identischen experimentellen Bedingungen umso größer sein, je größer die örtliche Veränderung der Spins ist. Neben dieser ursprünglichen Technik, der sogenannten *Constant Field Gradient NMR-Spektroskopie*, existiert eine modernere Form, die sogenannte *Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR-Spektroskopie*. Hierbei wird der Feldgradient in gepulster Form erzeugt und lediglich während zweier kurzer Zeitintervalle während des Echo-NMR-Experiments mit größerer Intensität angelegt. Die Funktionsweise dieser Technik, die theoretischen Grundlagen und die Auswertung der experimentellen Daten zur Bestimmung von D werden detailliert in Kapitel 2.4. erläutert.

2.4. Grundlagen der Pulsed Field Gradient (PFG) NMR-Spektroskopie

2.4.1. Funktionsweise der Pulsed Field Gradient (PFG) NMR-Spektroskopie

Das Pulsprogramm eines PFG-NMR-Experiments besteht aus einer Spin-Echo-Pulsfolge, wie beispielsweise *Hahn-Spin-Echo* oder *Stimulated-Echo* (siehe Kapitel 2.1.4), bei der zusätzlich zum permanent vorhandenen homogenen B_0 -Feld während zweier kurzer Zeitintervalle δ jeweils ein inhomogenes ortsabhängiges Magnetfeld (Gz) erzeugt wird, das für einen Feldgradienten G in z -Richtung sorgt. Die beiden Feldgradienten-Pulse liegen im Falle eines Hahn-Spin-Echo-NMR-Experimentes zwischen $\pi/2$ -Puls und π -Puls bzw. zwischen π -Puls und Signal-Detektion nach 2τ (siehe Abbildung II-18). Unter dem Einfluß dieser beiden Feldgradienten-Pulse ist die Präzession des transversalen Magnetisierungsvektors $M \perp (z)$ abhängig von der z -Koordinate der einzelnen Spins. Damit gilt für die Spins nicht mehr, daß deren Larmor-Frequenz

$$\omega = -\gamma \cdot B_0 \quad (\text{II-73})$$

ist, sondern in Abhängigkeit von der räumlichen Position bezüglich der z -Achse ist die Larmor-Frequenz während der Feldgradienten-Pulse

$$\omega(z) = -\gamma \cdot (B_0 + Gz). \quad (\text{II-74})$$

Der erste Feldgradienten-Puls nach dem $\pi/2$ -RF-Puls hat zur Folge, daß die einzelnen Spins, die den makroskopischen Magnetisierungsvektor bilden, in Abhängigkeit von ihrer Position zur z -Richtung mit dem Phasenwinkel ϕ dephasieren, und damit auf Grund der Abnahme der Vektorsumme eine Art Relaxationsprozeß verbunden ist. Dieser Relaxationsprozeß ist ungleich größer als der durch übliche B_0 -Feldinhomogenitäten verursachte Relaxationsprozeß, der im allgemeinen zusammen mit der Spin-Spin-Relaxation als Relaxationszeit T_2^* bezeichnet wird. Für ϕ gilt dann [5]:

$$\phi(t) = \int_0^t \omega dt = - \int_0^t \gamma [B_0 + Gz(t')] dt' \quad (\text{II-75})$$

Vorausgesetzt die individuellen Spins würden im Zeitintervall Δ zwischen dem ersten und dem zweiten Feldgradienten-Puls ihre räumliche Position nicht verändern, so würde der zweite Feldgradienten-Puls die Wirkung des ersten exakt kompensieren und die Phasenverschiebung jedes einzelnen Spins, verursacht durch den ersten Feldgradientenpuls, umkehren, falls Länge und Größe beider Feldgradienten-Pulse identisch sind. Diese Kompensation wird durch den π -Puls, der zwischen den beiden Feldgradientenpulsen liegt und eine Invertierung des Spinsystems verursacht, ermöglicht (siehe Abbildung II-18). Alle Spins sind zur Zeit 2τ dann exakt refocussiert, wie der untere Teil der Abbildung II-18 verdeutlicht, und die Intensität des Echo-Signals wäre identisch mit der Intensität des Echos eines konventionellen Hahn-Spin-Echo-Experiments ohne Feldgradienten-Pulse.

In Systemen, in denen Diffusionsprozesse eine Rolle spielen, verändern die Spins in der Zeit Δ zwischen den beiden Feldgradienten-Pulsen ihre räumliche Position aber, so daß der Effekt des ersten Feldgradienten-Pulses auf das Spinsystem durch den zweiten Feldgradienten-Puls nicht mehr vollständig invertiert wird. Die effektive B-Feldstärke $B_{eff}(z) = B_0 + Gz$ ist demzufolge für diesen Fall während des zweiten Feldgradienten-Pulses nicht mehr identisch mit B_{eff} während des ersten Feldgradienten-Pulses. Folglich differieren dann auch die Larmor-Frequenzen der individuellen Spins, die ihren Ort verändert haben, während der beiden Feldgradienten-Pulse. Aus dieser Differenz in den Larmor-Frequenzen der diffundierenden Kernspins resultiert eine unvollständige Refocussierung des Spinsystems zur Zeit 2τ , wodurch es zu einer Verminderung der Echosignal-Intensität kommt. Die Verminderung wird umso größer sein, je größer die örtliche Veränderung der einzelnen Spins bezüglich der z-Achse während der Zeit Δ ist, falls alle Parameter-Einstellungen bezüglich des NMR-Experiments und Größe und Länge der Feldgradienten-Pulse identisch gewählt werden. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Ablaufs und der Auswertung der erhaltenen Meßdaten folgt in den nächsten Kapiteln.

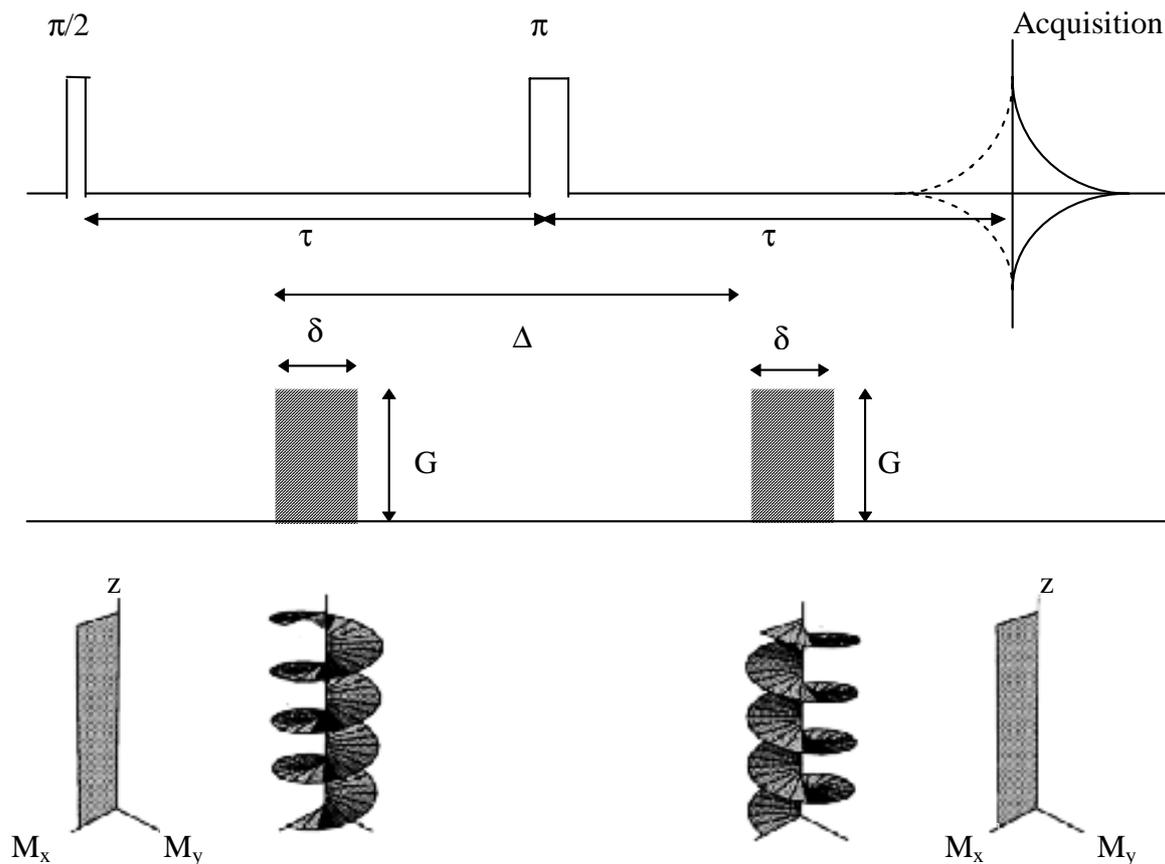


Abbildung II-18: Schematische Darstellung des Pulsed Field Gradient (PFG)-NMR-Experiments unter Verwendung einer Hahn-Spin-Echo-Pulssequenz und qualitative Darstellung des Einflusses der Feldgradientenpulse auf die Larmor Frequenz der Spins in Abhängigkeit von deren z -Koordinate, falls keine örtliche Veränderung der Spins stattfindet.

Die PFG NMR-Technik läßt sich auch in Verbindung mit einer Stimulated-Echo-Pulssequenz durchführen. Wie Abbildung II-19 zu entnehmen ist, besteht der einzige Unterschied zu einem Hahn-Spin-Echo PFG-NMR-Experiment darin, daß der π -Puls durch zwei $\pi/2$ -Pulse ersetzt wird, die durch die Zeit τ_2 separiert werden.

Diese sogenannte PFGSE-Pulssequenz wird im allgemeinen bevorzugt verwendet, weil hier die maximal einstellbare Diffusionszeit Δ länger gewählt werden kann als bei einem Hahn-Spin-Echo-Experiment, da während der Zeit τ_2 (siehe Abbildung II-19) nur T_1 -Relaxation stattfindet. Im Gegensatz dazu begrenzt bei einem Hahn-Spin-Echo-Experiment (Abbildung II-18) die relativ kurze T_2 -Relaxationszeit die maximale Ausdehnung von Δ . Speziell in

Systemen mit kurzen T_2 -Zeiten, für die $T_2 \ll T_1$ gilt, ist die Verwendung der PFGSE-Technik demzufolge vorteilhaft. Darüber hinaus existieren in der Literatur [74-76] noch weitere Modifikationen der hier beschriebenen Pulssequenzen, die aber in dieser Arbeit keine Verwendung finden.

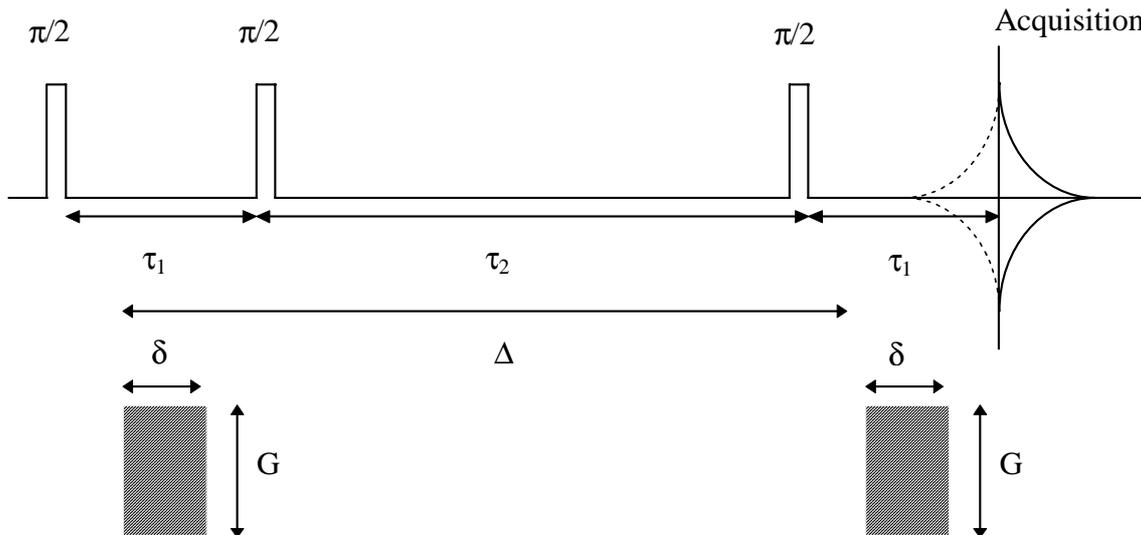


Abbildung II-19: Schematische Darstellung der Pulsed Field Gradient Stimulated Echo (PFGSE)-NMR-Pulssequenz.

Im allgemeinen ist bei PFG-NMR-Experimenten zu beachten, daß das Vorzeichen des zweiten Feldgradienten-Pulses bei Spin-Echo-Experimenten identisch sein muß mit dem Vorzeichen des ersten Feldgradienten-Pulses, da durch den π -Puls das gesamte Spinsystem invertiert wird. Wenn kein π -Puls zwischen den beiden Feldgradienten-Pulsen läge, so müßte der zweite Feldgradienten-Puls ein negatives Vorzeichen aufweisen, um die Wirkung des ersten kompensieren zu können. Darüber hinaus ist es von elementarer Bedeutung, daß die Intensität der beiden Feldgradienten-Pulse exakt gleich groß ist. Würde beispielsweise die Intensität des zweiten Feldgradienten-Pulses geringer als die des ersten sein, so würde eine zusätzliche Abnahme der Echo-Intensität resultieren, die bei PFG-NMR-Messungen fälschlicherweise der Diffusion zugeschrieben würde.

2.4.2 k-Raum Bildgebung (k-space Imaging)

Wenn sich N Kernspins einer Probe in einem homogenen B_0 -Feld parallel z mit einem zusätzlich angelegten Feldgradienten \vec{G} befinden, dann gilt für das Magnetfeld $B_z(\vec{r})$ an einer beliebigen Position \vec{r} analog Gleichung II-74:

$$B_z(\vec{r}) = B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (\text{II-76})$$

Die Larmor-Frequenz der Kernspins im dazugehörigen Volumenelement $dV = dxdydz$ ist dann:

$$\omega(\vec{r}) = \gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II-77})$$

Für das NMR-Signal $dS(t)$ nach einem $\pi/2$ -Puls gilt dann [76]:

$$dS(\vec{G}, t) \propto \rho(\vec{r})dV \exp[i\omega(\vec{r})t] \propto \rho(\vec{r})dV \exp[i\gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})t] \quad (\text{II-78})$$

Hierin ist $\rho(\vec{r})$ die Spindichte im Punkt \vec{r} und $\rho(\vec{r})dV$ die Anzahl der Spins im Volumenelement dV . Wählt man zur Vereinfachung die Beobachtungsfrequenz (observing frequency) gleich γB_0 und detektiert das Signal, dann ist die Frequenz des detektierten Signals auf Grund der Subtraktion von Beobachtungsfrequenz und Larmor-Frequenz, die der Empfänger eines NMR-Spektrometers durchführt („heterodyne mixing [76]), gerade $\gamma\vec{G} \cdot \vec{r}$. Damit gilt dann für die NMR-Signalamplitude:

$$S(t) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp[i\gamma\vec{G} \cdot \vec{r}t] d\vec{r} \quad (\text{II-79})$$

Führt man nun den reziproken Raum-Vektor $\vec{k} = \gamma\vec{G}t$ ein, so geht $S(t)$ über in $S(\vec{k})$:

$$S(\vec{k}) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (\text{II-80a})$$

$$\rho(\vec{r}) = \iiint S(\vec{k}) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{k} \quad (\text{II-80b})$$

Die Gleichungen II-80a und b stellen die fundamentalen Gleichungen der NMR-Bildgebung dar. Prinzipiell mißt man das NMR-Signal $S(\vec{k})$ in der Zeitdomäne und berechnet mittels einer Fourier Transformation $\rho(\vec{r})$ in der Frequenzdomäne. Somit stellt $\rho(\vec{r})$ eine Art dreidimensionales Spektrum von $S(\vec{k})$ dar, wobei der reale Raum mit der Frequenz korrespondiert und der k-Raum mit der Zeit [76].

An folgendem eindimensionalen Beispiel läßt sich die experimentelle Vorgehensweise erläutern (Abbildungen II-20 und II-21). Für dieses Beispiel ist die Lösung des Ansatzes analog Gleichung II-80a:

$$S(\vec{k}) = A \exp[i\omega_0 t] + A \exp[i(\omega_0 + \gamma G_x L)t] \quad (\text{II-81})$$

Wird nun ω_0 als Beobachtungsfrequenz gewählt und $k_x = \gamma G_x L$ definiert, dann folgt daraus:

$$S(k_x) = A + A \exp[ik_x L] \quad (\text{II-82})$$

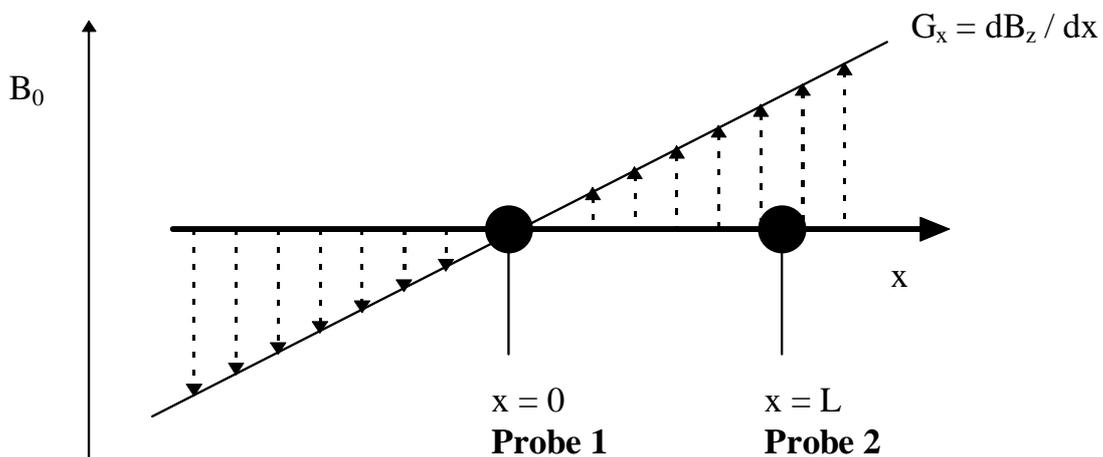


Abbildung II-20: Schematische Darstellung zweier Proben in einem homogenen B-Feld mit einem zusätzlich angelegten Feldgradient G in x -Richtung.

Einsetzen der Gleichung II-82 in Gleichung II-80b liefert dann die mathematische Beschreibung der beiden Signale, die im Spektrum gemäß Abbildung II-21b zu sehen sind:

$$\rho(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \{A + A \exp[ik_x L]\} \exp[-ik_x x] dk_x$$

$$\rho(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A \exp[-ik_x x] dk_x + \int_{-\infty}^{\infty} A \exp[ik_x (L - x)] dk_x \quad (\text{II-83a-c})$$

$$\rho(x) = A\delta(x) + A\delta(x - L)$$

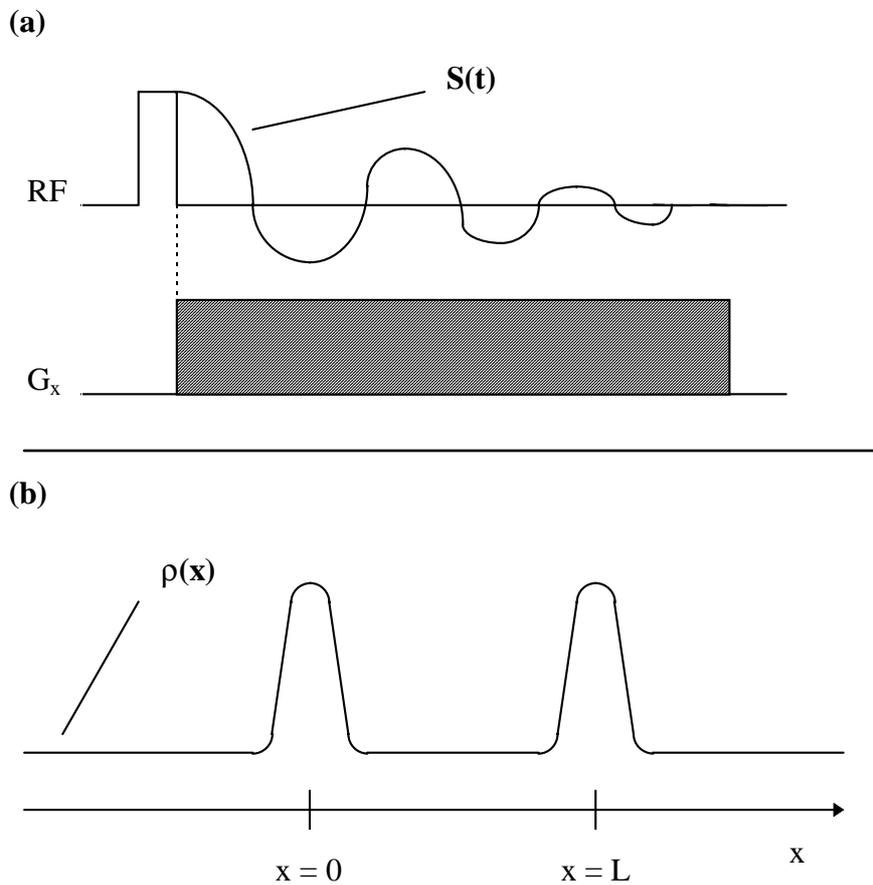


Abbildung II-21: (a) Schematische Darstellung des Ablaufes eines eindimensionalen NMR-Bildgebungs-Experimentes (b) Schematische Darstellung der durch Fourier Transformation von $S(k_x)$ erhaltenen Spindichtefunktion in Abhängigkeit von der x -Koordinate $\rho(x)$.

Experimentell existiert neben der oben geschilderten Möglichkeit der Variation von t bei konstantem G_x , auch die Möglichkeit, den Feldgradienten innerhalb einer Meßreihe zu variieren und jeweils mit einer definierten und konstanten Zeit $t k_x$ abzufahren. Diese Vorgehensweise ist aber ineffizient, weil innerhalb einer Meßreihe für jeden Wert von G_x die NMR-Anregung erneut wiederholt werden muß. Im Gegensatz dazu nimmt t bei der zuerst geschilderten Meßtechnik mit konstantem Feldgradienten bei der Acquisition von $S(t)$ automatisch zu [76].

2.4.3. q-Raum Bildgebung (q-space Imaging)

Abbildung II-18 zeigt schematisch den Ablauf eines q-space Bildgebungs-Experiments, welches identisch ist mit einem Hahn-Spin-Echo PFG-NMR-Experiment. Wie der untere Teil dieser Abbildung verdeutlicht (siehe auch Kapitel 2.4.1.), tritt in Abhängigkeit von der räumlichen Position der Spins bezüglich der z-Achse (Richtung des Feldgradienten) eine Phasenverschiebung der transversalen Magnetisierung um den Winkel ϕ ein, die durch die Feldgradienten-Pulse verursacht wird. Für $\phi(t)$ gilt zu den entsprechenden Zeitpunkten t des Experiments:

Tabelle II-2: Phasenverschiebungen ϕ im rotierenden Koordinatensystem während eines Hahn-Spin-Echo-Experimentes in Anwesenheit von gepulsten Feldgradienten.

unmittelbar nach dem $\pi/2$ -Puls	$\phi(t) = 0$
zwischen $\pi/2$ -Puls und 1. Feldgradienten-Puls	$\phi(t) = (\omega - \omega_0)t$
nach dem 1. Feldgradienten-Puls	$\phi(t) = (\omega - \omega_0)t + \gamma\delta(\vec{G} \cdot \vec{r})$
nach dem π -Puls	$\phi(t) = -(\omega - \omega_0)t - \gamma\delta(\vec{G} \cdot \vec{r})$
nach dem 2. Feldgradienten-Puls	$\phi(t) = -(\omega - \omega_0)t - \gamma\delta(\vec{G} \cdot \vec{r}) + \gamma\delta(\vec{G} \cdot \vec{r}')$
nach 2τ (Start der Acquisition)	$\phi(t) = -\gamma\delta(\vec{G} \cdot \vec{r}) + \gamma\delta(\vec{G} \cdot \vec{r}') = \gamma\delta\vec{G} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})$

In diesen Gleichungen stellt ω die Beobachtungsfrequenz (observing frequency) dar, ω_0 die Larmor-Frequenz der observierten Spins und \vec{r}' ist die Position zu der die Spins, ausgehend

von \vec{r} , in der Zeit t gewandert sind. Der erste Feldgradient-Puls sorgt für eine Phasenverschiebung der transversalen Magnetisierungskomponente der Spins in der Position \vec{r} um $\gamma\delta\vec{G}\cdot\vec{r}$. Der π -Puls invertiert das Spinsystem, so daß gilt: $\phi(t) = -(\omega - \omega_0)t - \gamma\delta(\vec{G}\cdot\vec{r})$. Der zweite Feldgradient-Puls sorgt nun wieder für dieselbe Phasenverschiebung, so daß zur Zeit 2τ $\phi(t) = \gamma\delta\vec{G}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})$ ist. Für den Fall, daß $\vec{r}' = \vec{r}$ ist, was faktisch bedeutet, daß keine örtliche Veränderung der Spins stattgefunden hat, erhält man die selbe Signalintensität wie bei einem konventionellen Hahn-Echo-Experiment ohne Feldgradienten-Pulse, da in diesem Fall $\phi(t) = 0$ ist. Wenn Diffusion stattgefunden hat und somit $\vec{r}' \neq \vec{r}$ ist, dann ist die Phasenverschiebung ein Produkt der beiden Vektoren $(\vec{r}'-\vec{r})$ und $(\gamma\delta\vec{G})$. Die Zahl der Spins im Volumenelement $dV \equiv d\vec{r}$ ist gleich $\rho(\vec{r})d\vec{r}$, und die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Kernspin in der Zeit Δ von \vec{r} nach \vec{r}' bewegt, ist $P(\vec{r}|\vec{r}',\Delta)$. Für die Größe des Echo-Signals nach der Zeit 2τ gilt dann [76]:

$$E(\vec{G}) = \int \rho(\vec{r}) \int P(\vec{r}|\vec{r}',\Delta) \exp[i\gamma\delta\vec{G}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})] d\vec{r}' d\vec{r} \quad (\text{II-84})$$

Bei der Durchführung eines solchen Experimentes ist weder die absolute Signalthöhe bzw. Intensität von Interesse, noch die Signalabschwächung durch T_2 -Relaxation. Experimentell bestimmt wird der Einfluß der Feldgradienten-Pulse auf die Signalintensität als Funktion der örtlichen Veränderung der Spins im Zeitintervall Δ . In der Praxis eliminiert man alle andere Effekte, wie beispielsweise die T_2 -Relaxationseffekte, durch Division von $E(\vec{G})$ durch $E(\vec{G} = 0)$ und erreicht somit eine Normierung.

Analog zum reziproken Raumvektor \vec{k} beim k-space Imaging existiert beim q-space Imaging der reziproke Raumvektor $\vec{q} = \gamma\delta\vec{G}$, womit Gleichung II-84 übergeht in:

$$E(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \int P(\vec{r}|\vec{r}',\Delta) \exp[i\vec{q}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})] d\vec{r}' d\vec{r} \quad (\text{II-85})$$

Nimmt man die Substitution $\vec{R} = \vec{r}'-\vec{r}$ vor und führt die über das ganze Probenvolumen gemittelte Wahrscheinlichkeit der örtlichen Veränderung der Spins $\bar{P}(\vec{R},\Delta)$ ein, dann vereinfacht sich Gleichung II-85 zu:

$$E(\vec{q}) = \int \bar{P}(\vec{R}, \Delta) \exp[i\vec{q}\vec{R}] d\vec{R} \quad (\text{II-86a})$$

$$\bar{P}(\vec{R}, \Delta) = \int E(\vec{q}) \exp[-i\vec{q}\vec{R}] d\vec{q} \quad (\text{II-86b})$$

Diese Gleichungen repräsentieren, analog zu den Gleichungen II-80a und b für den Fall des k-space Imaging, eine Fourier Beziehung zwischen $E(\vec{q})$ und $\bar{P}(\vec{R}, \Delta)$. In der Praxis wird $E(\vec{q})$ gemessen und daraus per Fourier Transformation $\bar{P}(\vec{R}, \Delta)$ berechnet. Als Ergebnis erhält man im Gegensatz zum k-space Imaging beim q-space Imaging keine orts aufgelöste Information, aus der man jedes Volumenelement der Probe abbilden kann, sondern eine über die ganze Probe gemittelte Bewegungsinformation aller Spins, unabhängig vom absoluten Startpunkt der beobachteten Spins. Während also beim k-space Imaging die NMR-Nachweisgrenze die Ortsauflösung der Abbildung begrenzt, beeinflusst beim q-space Imaging die Größe von \vec{q} die Quantifizierbarkeit der örtlichen Veränderung. Mit den Bewegungsinformationen aus q-space Imaging Experimenten lassen sich Diffusionsprozesse und Strömungen messen.

2.4.4. Diffusionsmessungen im q-Raum mittels PFG-NMR-Spektroskopie

Die Messung von Diffusionsprozessen mittels PFG-NMR-Spektroskopie kann man prinzipiell auch als Diffusionsmessung mittels q-space Imaging bezeichnen. In Kapitel 2.4.1. wurden die beiden im allgemeinen für PFG-NMR-Experimente verwendeten Pulssequenzen gezeigt und deren prinzipielle Auswirkung auf das zu beobachtende System qualitativ erläutert. Basierend auf den Ausführungen aus den Kapiteln 2.4.2. und 2.4.3. folgt nun die Herleitung der Gleichung, die es ermöglicht, aus den experimentell ermittelten Signalintensitäten als Funktion von \vec{q} den Diffusionskoeffizienten bei einer definierten Diffusionszeit Δ zu bestimmen.

Für Diffusionsprozesse, die nicht durch Hindernisse, wie beispielsweise Porenwände, behindert werden, ist $P(\vec{r}|\vec{r} + \vec{R}, \Delta)$ unabhängig von der Startposition der Spins \vec{r} . Dann gilt folglich [76]:

$$\bar{P}(\vec{R}, \Delta) = P(\vec{R}, \Delta) \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = NP(\vec{R}, \Delta) \quad (\text{II-87})$$

Das zweite Ficksche Gesetz liefert die Beziehung zwischen der Zahl der Spins in \vec{r} zum Zeitpunkt t ($N(\vec{r}, t)$) und D :

$$\frac{\partial N(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}^2} \quad (\text{II-88})$$

Aufgrund der Tatsache, daß für Diffusionsmessungen nur die örtliche Veränderung in Richtung des Feldgradienten interessant ist, benötigen wir die eindimensionale Lösung dieser Differentialgleichung. Unter der Anfangsbedingung, daß $N(R, 0) = N_0$ ist gilt für $R = 0$ [76]:

$$N(\vec{R}, \Delta) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi D\Delta}} \exp\left[-\frac{\vec{R}^2}{4D\Delta}\right] \quad (\text{II-89})$$

In einem isotropen Medium gilt dann $P(\vec{R}, \Delta) = P(R, \Delta)$, woraus folgt:

$$P(R, \Delta) = \frac{N(R, \Delta)}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}} \exp\left[-\frac{R^2}{4D\Delta}\right] \quad (\text{II-90})$$

Daraus folgt für das Echosignal in Abhängigkeit von $\vec{q} = q$ für den Fall, daß \vec{G} , wie allgemein üblich, genau in z-Richtung verläuft:

$$E(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}} \exp\left[-\frac{z^2}{4D\Delta}\right] \exp[iqz] dz \quad (\text{II-91})$$

Die Fourier Transformation der Gauss-Funktion $(2\pi\sigma^2)^{1/2} \exp(-z^2 / 2\sigma^2)$ ist gleich $\exp(-4\pi^2 q^2 \sigma^2 / 2)$. In diesem Beispiel ist σ^2 die mittlere quadratische Distanz $\overline{z^2}$, die die Spins zurückgelegt haben. Daraus ergibt sich dann folglich [76]:

$$E(q) = \exp\left[-0,5\gamma^2 \delta^2 G^2 \overline{z^2}\right] \quad (\text{II-92a,b})$$

$$E(q) = \exp\left[-\gamma^2 \delta^2 G^2 D\Delta\right]$$

Da die absolute Intensität eines NMR-Signals von vielen gerätespezifischen und pulssequenzspezifischen Faktoren abhängt, führt man zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse eine Normierung ein. Man dividiert $E(q)$ durch $E(q=0)$. In der Praxis nimmt man ein Echo-Signal mit einer NMR-Pulssequenz auf, die identisch ist mit der des betreffenden PFG-NMR-Experiments, bei dem aber kein Feldgradient-Puls erzeugt wird. Die erhaltenen Signalintensitäten der Spektren mit Feldgradient werden dann darauf referenziert. Damit ergibt sich als Auswertungsgleichung für eine Diffusionsmessung mittels PFG-NMR-Spektroskopie unter der Randbedingung freier isotroper Diffusion:

$$\ln \frac{E(q)}{E(q=0)} = -\gamma^2 \delta^2 G^2 D \Delta \quad (\text{II-93})$$

Die Auswertungsgleichung II-93 gilt für den Fall, daß die Länge der Feldgradientenpulse δ viel kleiner ist als die gewählte Diffusionszeit Δ . Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist diese Voraussetzung gegeben. Der Wert für δ lag bei allen hier durchgeführten PFG-NMR-Experimenten zwischen 0,1 ms und 2,5 ms und der Wert für Δ zwischen 20 ms und 1,5 s. In Fällen in denen diese Näherung nicht akzeptabel ist, muß Gleichung II-93 durch eine Korrektur modifiziert werden. Für freie isotrope Diffusion unter der Bedingung, daß δ in der Größenordnung von Δ ist, ist folgende Auswertungsgleichung zu verwenden:

$$\ln \frac{E(q)}{E(q=0)} = -\gamma^2 \delta^2 G^2 D (\Delta - 1/3\delta) \quad (\text{II-94})$$

Die Gleichungen II-93 und II-94 stellen Geradengleichungen dar. Theoretisch ergibt sich die Möglichkeit entweder Δ , δ oder G innerhalb einer Meßreihe zu variieren, um dann mittels einer Auftragung von $\ln(E(q)/E(q=0))$ gegen $-\gamma\delta^2 G^2 \Delta$ den gesuchten Diffusionskoeffizienten D aus der Steigung der resultierenden Geraden zu ermitteln. In der Praxis arbeitet man nahezu ausschließlich mit Variation von G bei konstantem Δ und δ innerhalb einer Meßreihe.

In Systemen, in denen die gehinderte Diffusion anisotrop ist wie z.B. in manchen flüssigkristallinen Systemen [77,78], in denen also die Porenstruktur des Materials bestimmte

Vorzugsrichtungen aufweist, muß die Auswertungsgleichung zur Bestimmung von D mittels PFG-NMR-Spektroskopie ebenfalls modifiziert werden. Beschränken wir zunächst die Betrachtungen auf zylindrische Symmetrien für die gilt: $D_x = D_y = D_{\perp}$, dann gilt unter Verwendung von Gleichung II-51 [76,79]:

$$\overline{z^2} = 2D_z \Delta \cos^2 \theta + 2D_{\perp} \Delta \sin^2 \theta \quad (\text{II-95})$$

Hierin stellt θ den Winkel der Vorzugsrichtung des zylindrischen Porensystems zur z-Achse (Richtung des Feldgradienten) dar. Für das Echosignal E gilt dann [76]:

$$E = \exp[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta D_{\perp}] \int_0^1 \exp[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta (D_z - D_{\perp}) x^2] dx \quad (\text{II-96})$$

Für zweidimensionale Fälle, für die gilt, daß $D_{\perp} \gg D_z$ ist, ergibt sich damit [76]:

$$E_{2D} = \exp[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta D_{\perp}] \int_0^1 \exp[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta D_{\perp} x^2] dx \quad (\text{II-97})$$

Für eindimensionale Systeme, wie beispielsweise dünne Kapillare, für die gilt $D_{\perp} \ll D_z$, wird Gleichung II-96 analog zu [76]:

$$E_{1D} = \int_0^1 \exp[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \Delta D_z x^2] dx \quad (\text{II-98})$$