Kapitel 4

NMR-Spektroskopie

4.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

4.1.1 Kernspins im Magnetfeld

Die physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie sind in der Literatur bereits sehr ausführlich behandelt worden.[52-59] Im Folgenden wird daher nur auf die, für die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie relevanten Aspekte eingegangen. Dazu gehören insbesondere die Wechselwirkungen der Kerne im Magnetfeld untereinander und die dazugehörigen Relaxationsmechanismen.

Atomkerne mit einer ungerade Nukleonen- bzw. Ordnungszahl besitzen einen Kernspin $\vec{I} \neq 0$, mit dem über *Gleichung 4.1-1* ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ verbunden ist.

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \tag{4.1-1}$$

Der Koeffizient γ ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns und $\hbar$ die Planck-Konstante dividiert durch 2π. Befindet sich ein Ensemble dieser Kernspins in einem Magnetfeld der Stärke B_0, treten zahlreiche Wechselwirkungen der Kerne untereinander auf, die in Quantenmechanik jeweils durch einen Hamilton-Operatoren $\hat{H}$ beschrieben werden können. Der resultierende Hamilton-Operator des gesamten Spinensembles setzt sich schließlich aus der Summe der einzelnen Operatoren zusammen.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_Q ... \tag{4.1-2}$$

mit
- $\hat{H}_Z$: Zeeman-Wechselwirkung mit dem angelegten Magnetfeld
- $\hat{H}_{CS}$: Die chemische Verschiebung
- $\hat{H}_{DC}$: Direkte bzw. dipolare Kopplung zwischen den Kernen
- $\hat{H}_{SC}$: Indirekte bzw. skalare Kopplung zwischen den Kernen (*J*-Kopplung)
- $\hat{H}_Q$: Quadrupolare Kopplung bei Spins mit $I > ½$

Darüber hinaus treten Wechselwirkungen mit eingestrahlten Radiofrequenz(*rf*)-Feldern und magnetischen Feldgradienten auf. In der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie sind hauptsächlich die Zeeman-Wechselwirkung, die chemische Verschiebung und die dipolare Kopplung von Bedeutung und werden daher im Folgenden ausführlicher behandelt.

4.1.1.1 Die Zeeman-Wechselwirkung

Die Zeeman-Wechselwirkung ist der dominierende Teil der Gesamtwechselwirkungen und beschreibt die Aufspaltung der entarteten Spinzustände in einem Magnetfeld durch die Wechselwirkungen der magnetischen Momente $\vec{\mu}$ mit dem externen Magnetfeld $\vec{B}_0$. Der dazugehörige Operator lautet:

$$\hat{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 \tag{4.1-3}$$

Entsprechend gilt für ein Magnetfeld parallel zu z-Achse:

$$\hat{H}_Z = -\gamma \hbar I_z B_0 \tag{4.1-4}$$

Für einen Kernspin mit I = ½ erfolgt eine Aufspaltung in zwei Energieniveaus E_α und E_β. Die Energiedifferenz ist direktproportional zur Magnetfeldstärke B_0 und lässt sich aus *Gleichung 4.1-4* berechnen zu

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \tag{4.1-5}$$

Die Verteilung der einzelnen Spins auf die Energieniveaus im thermischen Gleichgewicht lässt sich mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung bestimmen.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \tag{4.1-6}$$

Der Koeffizient k_B ist die Boltzmann-Konstante und N_α bzw. N_β sind die Spin-Populationen im niedrigeren und höheren Energiezustand. Die Energiedifferenz ist relativ klein, so dass eine Frequenz ν im Bereich der Radiowellen (m^{-1}) ausreicht, um einen Spinübergang anzuregen. Die Resonanzbedingung ergibt sich aus *Gleichung 4.1-5* und der Beziehung $\Delta E = h\nu$ zu

$$\nu = \left|\frac{\gamma}{2\pi}\right| B_0 \tag{4.1-7}$$

Die Resonanzfrequenz ν ist also nur von der kernspezifischen Konstante γ und der Stärke des Magnetfeldes B_0 abhängig, und es zeigt sich, dass erst durch die Zeeman-Wechselwirkung eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Kernspezies in der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie ermöglicht wird.

4.1.1.2 Die chemische Verschiebung

Nach der bisherigen Betrachtungsweise ist in der NMR-Spektroskopie für jede Kernsorte nur ein Resonanzsignal zu erwarten. Dabei wird aber der Einfluss der den Kern umgebenen Elektronenhülle vernachlässigt. Durch das externe Magnetfeld wird ein eigenes Feld in die Elektronenhülle induziert, dass dem äußeren entgegen wirkt und so zu einer Abschirmung der Kerne in diamagnetischen Atomen und Molekülen führt. Diese Änderung des lokalen Magnetfeldes der Kerne zum externen B_0-Feld wird durch den Abschirmungstensor $\bar{\bar{\sigma}}$ beschrieben. Der dazugehörige Hamilton-Operator lautet:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma\hbar\ \vec{I} \cdot \bar{\bar{\sigma}} \cdot \vec{B}_0 \tag{4.1-8}$$

Entsprechend verändert sich die Resonanzbedingung der Kerne bzgl. des effektiven Magnetfeldes $B_{eff} = (1-\sigma_{zz})B_0$, mit der Tensorkomponente σ_{zz} bzgl. der *z*-Achse (B_0 II *z*), zu

$$\nu = \left|\frac{\gamma}{2\pi}\right|(1-\sigma_{zz})B_0 = \left|\frac{\gamma}{2\pi}\right| B_{eff} \tag{4.1-9}$$

Leichte Veränderungen in der chemischen Umgebung der Atome beeinflussen die Elektronenhülle und somit B_{eff} und die dazugehörige Resonanzfrequenz. Dadurch können Kerne gleicher Sorte aber mit unterschiedlicher chemischer Umgebung in einem NMR-Spektrum leicht voneinander unterschieden werden. Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ bzgl. eines Standards wird schließlich als *chemische Verschiebung* bezeichnet.

4.1.1.3 Dipolare Kopplung

Benachbarte Kerne können unter Vernachlässigung der Elektronenhüllen durch den Raum direkt miteinander in Wechselwirkung treten, d. h., miteinander *koppeln*. In der

klassischen Beschreibung lässt sich die dipolare Wechselwirkungsenergie E_D zwischen den Momenten zweier Spins, $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$, mit dem Abstandsvektor $\vec{r}_{12}$, formulieren zu

$$E_D = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{\left|\vec{r}_{12}\right|^3} - \frac{3\left(\vec{r}_{12} \cdot \vec{\mu}_1\right) \cdot \left(\vec{r}_{12} \cdot \vec{\mu}_2\right)}{\left|\vec{r}_{12}\right|^5} \tag{4.1-10}$$

Nach *Gleichung 4.1-10* hängt E_D stark von dem Abstand der Kerne zueinander ab, nicht aber von der Stärke des Magnetfeldes. Der Ausdruck des dazugehörigen Hamilton-Operator $\hat{H}_{DC}$ lautet

$$\hat{H}_{DC} = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \frac{\hat{I}_1 \cdot \vec{\vec{D}} \cdot \hat{I}_2}{\left|\vec{r}\right|^3} \tag{4.1-11}$$

Der Kopplungstensor $\vec{\vec{D}}$ beschreibt die Abhängigkeit der Energie von der Orientierung der Spins zueinander. Die dipolaren Kopplungen sind besonders in der Festkörper-NMR-Spektroskopie von Bedeutung, da aufgrund der Anisotropie der Atome im Gitter viele verschiedene Resonanzfrequenzen resultieren, die schließlich zu einer Linienverbreiterung im NMR-Spektrum führen. Aber auch adsorbierte Gastmoleküle können dipolaren Kopplungen mit den Kernen der Adsorbentoberfläche unterliegen und so einer anisotropen Linienverbreiterung unterliegen.

4.1.1.4 Skalare Kopplung

Neben den direkten Kopplungen können Atomkerne, insbesondere in chemischen Verbindungen, auch indirekt über die Bindungselektronen miteinander koppeln. Die jeweiligen Dipolmomente der Kerne können die Bindungselektronenwolke verzerren, so dass das magnetische Moment des benachbarten Kerns beeinflusst wird. Für ein monoatomares Gas hat dies scheinbar keine Bedeutung, wie wir aber später sehen werden, können skalare Kopplungen dennoch zu zusätzlichen Relaxationseffekten in Gasen führen.

4.1.2 Relaxationseffekte

Relaxationseffekte in der NMR-Spektroskopie führen nach Anregung mit einem Radiofrequenz(rf)-Puls zu einer Abnahme der Resonanzintensität mit der Zeit. Werden die zuvor beschriebenen zusätzlichen Wechselwirkungen der Kerne untereinander ausgeschlossen, tragen aus thermodynamischer Sicht nur enthalpische (Spin-Gitter-Relaxation) und entropische (Spin-Spin-Relaxation) Effekte zur Relaxation bei.

4.1.2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation, oder *longitudinale Relaxation*, beschreibt nach Anregung der Kernspins die Rückkehr zur ursprünglichen Boltzmann-Verteilung und der damit verbundenen Wiederherstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 (= $\Sigma\ \mu_z$ aller Spins im Ensemble parallel zu B_0). Die dabei freiwerdende Energie wird an die Umgebung (*Gitter*) abgegeben. Die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung bzgl. der *z*-Achse (z II B_0), M_z, wird durch die Relaxationszeit T_1 bestimmt und kann mathematisch durch die Blochsche Gleichung beschrieben werden:[52]

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{4.1-12}$$

Den wichtigsten Beitrag zur T_1-Relaxation leistet i. A. die dipolare Kopplung zwischen den Kernen. In Gasen tritt sie nur bei Kollisionen der Atome untereinander auf und ist daher in der Regel sehr lang und kann bis zu mehreren Stunden betragen. In heterogenen System können zusätzliche Kollisionen z. B. mit einer Oberfläche zu einer verstärkten Abnahme der Magnetisierung beitragen.

4.1.2.2 Spin-Spin-Relaxation

Die Spin-Spin-Relaxation, auch *transversale Relaxation* genannt, ist hingegen ein Effekt, der nach Auslenkung der Gesamtmagnetisierung aus der *z*-Achse zum Verlust der Phasenkohärenz der Resonanzfrequenzen gleicher Spins führt und in der Blochschen Gleichung durch die Relaxationszeit T_2 bestimmt wird. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung bzgl. der x- bzw. y-Achse lautet:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \tag{4.1-13}$$

Die T_2-Zeit bestimmt im NMR-Experiment die zeitliche Intensitätsabnahme des Resonanzsignals und somit die Breite der Resonanzlinie im Spektrum. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ einer *homogen* Verbreiterten Resonanzlinie lässt sich über die Beziehung $\Delta\nu_{1/2} = 1/(\pi T_2)$ bestimmen. Im Gegensatz dazu ist T_2 nicht aus der Halbwertsbreite zu ermitteln, da zahlreiche andere Relaxationseffekte zu einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinie führen können. Die für die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie relevanten Effekte werden im Folgenden ausführlicher beschrieben.

4.1.3 Relaxationseffekte in monoatomaren Gasen

4.1.3.1 Dipolare Kopplung

In einem monoatomaren Gas mit Kernspin I = ½ erfolgt eine Relaxation hauptsächlich über dipolare Kopplungen während der Kollision zwischen zwei Kernen.[54] Die Relaxationsraten $1/T_1$ und $1/T_2$ nehmen proportional mit der Kollisionszeit τ_c und dem Eigenwert des Hamilton-Operators der dipolaren Kopplung zu (*Gleichung 4.1-10*). Die Wechselwirkungen sind darüber hinaus nur bei sehr kurzen Abständen r der Kerne wirksam und nehmen schnell mit r^{-6} ab. Die Beiträge der dipolaren Kopplung zur Relaxation in einem monoatomaren Spinsystem mit gleichen Kernen, sind in den *Gleichungen 4.1-14* und *4.1-15* zusammengefasst.[53]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10}\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\tau_c\left(\frac{1}{1+\gamma^2 B_0^2\tau_c^2} + \frac{4}{1+4\gamma^2 B_0^2\tau_c^2}\right) \tag{4.1-15}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20}\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\tau_c\left(3 + \frac{5}{1+\gamma^2 B_0^2\tau_c^2} + \frac{2}{1+4\gamma^2 B_0^2\tau_c^2}\right) \tag{4.1-15}$$

4.1.3.2 Skalare Kopplung

Zusätzliche magnetische Wechselwirkungen können auftreten, wenn während der Kollision zweier Atome eine Polarisierung der Elektronenhüllen stattfindet. Dazu wird angenommen, dass beide Atome während der Kollisionszeit τ_c ein diatomares Molekül

bilden. Die durch die Polarisierung zusätzlich auftretende *direkte* Kopplung zwischen beiden Spins ist vernachlässigbar klein, wohingegen eine *indirekte* Kopplung zu verstärkten Relaxationseffekten führen kann. Da sich beide Spins im $^1S_0$ Zustand befinden, ist diese Kopplung hauptsächlich skalar und der Relaxationsmechanismus entspricht daher dem zwischen zwei ungleichen Kernen. Dieser Relaxationsmechanismus kann bei Gasen mit großer molarer Masse, wie z. B. Xenon, sogar zu stärkeren Relaxationseffekten führen als die dipolare Kopplung.[54]

4.1.3.3 Anisotropie der chemischen Verschiebung

Eine zusätzliche Relaxation tritt auf, wenn der Abschirmungstensor $\bar{\bar{\sigma}}$ in *Gleichung 4.1-8* nicht symmetrisch ist und durch isotrope Bewegungen nicht ausgemittelt werden kann. Dies ist insbesondere bei Kernen im Festkörper zu beobachten. In einem monoatomaren Gas, wie z. B. Xenon, sind im freien Zustand die Komponenten des Abschirmungstensors parallel (σ_{II}) und senkrecht ($\sigma_{\perp}$) zum externen Magnetfeld, aufgrund der sphärischen Elektronenhülle, gleich groß. Im adsorbierten Zustand können die Wechselwirkungen mit den Atomen der Festkörperoberfläche zu einer Polarisierung und „Verformung“ der Elektronenhülle und somit zu ungleichen Abschirmungstensorkomponenten führen. Dieser Anisotropieeffekt hat Auswirkungen auf die chemische Verschiebung der Kerne und wird daher mit *Chemical Shift Anisotropie* (CSA) bezeichnet. Die Beiträge zu den longitudinalen- und transversalen Relaxationsraten sind in den *Gleichungen 4.1-16* und *4.1-17* mathematisch dargestellt.[53,55]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15}\left(\sigma_{II} - \sigma_{\perp}\right)^2 \gamma^2 B_0^2 \tau_c \frac{1}{1+\gamma^2 B_0^2 \tau_c^2} \tag{4.1-16}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{2}{15}\left(\sigma_{II} - \sigma_{\perp}\right)^2 \gamma^2 B_0^2 \tau_c \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\frac{1}{1+\gamma^2 B_0^2 \tau_c^2}\right) \tag{4.1-17}$$

Die magnetische Suszeptibilität einiges Stoffes ist ebenfalls bei der CSA von Bedeutung. Bei diamagnetischen wird der Betrag des Abschirmungstensors erhöht und bei paramagnetischen erniedrigt. Der Einfluss auf die chemische Verschiebung im System Xenon/Carbon Black wird im *Kapitel 4.3-9* ausführlich behandelt.

4.1.3.4 Chemischer Austausch

Die Selbstdiffusion von Atomen kann ebenfalls zu zusätzlichen Relaxationseffekten führen. Insbesondere der Austausch zwischen zwei Positionen unterschiedlicher chemischer Verschiebung und der dabei stattfindende Polarisationstransfer kann die chemische Verschiebung und Linienbreite der NMR-Signale beeinflussen. Eine wichtige Größe ist Austauschzeit τ_e bzw. die Austauschrate $W = 1/\tau_e$. Wenn W viel kleiner als die Differenz der chemischen Verschiebung ist ($W \ll \Delta\delta$), dann sind im NMR-Spektrum zwei getrennte Resonanzlinien zu finden, die den Atomen in den jeweiligen Bereichen zugeordnet werden können, und die sich im Vergleich zum Spektrum ohne Austausch durch höhere Halbwertsbreiten auszeichnen (s. *Abbildung 4.1-1*). Für den Fall einer hohen Austauschrate ($W \gg \delta$) wird nur eine Resonanzlinie mit mittlerer chemischer Verschiebung erhalten, deren Halbwertsbreite mit steigender Austauschrate (z. B. durch steigende Temperatur) abnimmt.[53,55]

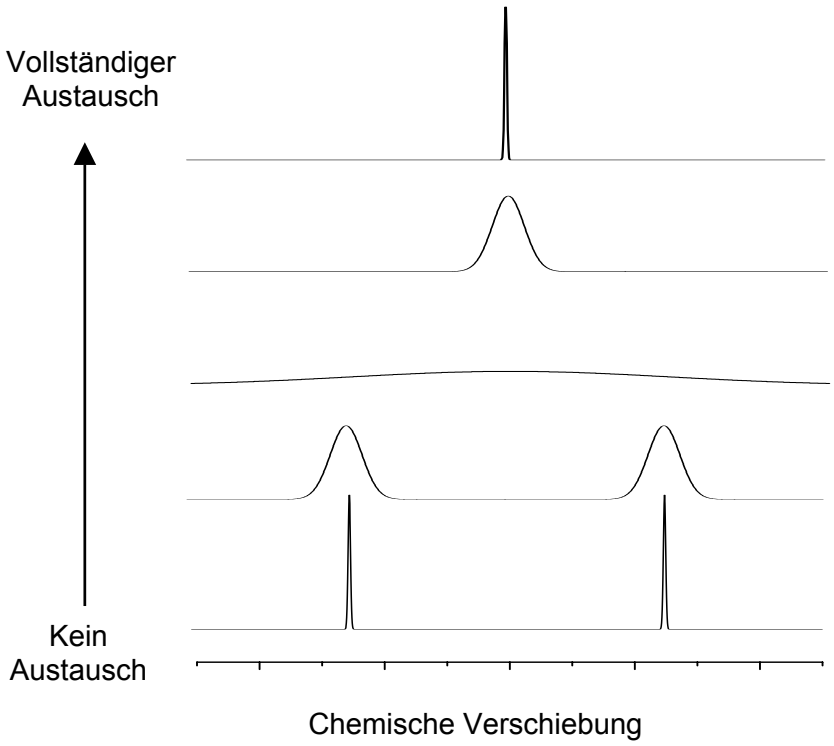

Abb. 4.1-1 *Koaleszenz zweier Resonanzsignale mit zunehmendem chemischen Austausch.*

Die Position des gemittelten Signals wird auch der *Schwerpunkt* des Spektrums genannt und hängt von den Populationen P_i der Kerne und der chemischen Verschiebung in Position i ab. Er berechnet sich für einen Austausch zwischen zwei Positionen A und X zu

$$\Delta = \frac{P_A \delta_A + P_X \delta_X}{P_A + P_X} \tag{4.1-18}$$

Die Linienbreite des Signals ergibt sich schließlich bei schnellem Austausch aus

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + M_2 \tau_e \tag{4.1-19}$$

Hierbei ist M_2 die Summe der Momente zweiter Ordnung der Resonanzlinien ohne Austausch:

$$M_2 = \sum_i P_i \left(\delta_i - \Delta\right)^2 \tag{4.1-20}$$

4.2 PFG-NMR-Spektroskopie

Die PFG-NMR-Spektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung der translatorischen Bewegung von Molekülen in verschiedenen Phasen und Systemen. Im Vergleich zur hochauflösenden NMR-Spektroskopie, die ein möglichst homogenes Magnetfeld erfordert, werden hier gezielt temporäre Feldinhomogenitäten erzeugt, die zu einer *Ortskodierung* der Moleküle führen. Die temporären Feldinhomogenitäten werden durch gepulste lineare Magnetfeldgradienten in x-, y- oder z-Richtung zusätzlich zum homogenen B_0-Feld erzeugt. In anderen NMR-Experimenten wird dieses Verfahren auch zur Wasser-unterdrückung [60], zur Selektion einzelner Spin-Kohärenzen oder bei der Bildgebung (*Magnetic Resonance Imaging*)[61-64] verwendet.

4.2.1 Funktionsweise der PFG-NMR-Spektroskopie

Ein von Stejskal und Tanner [65] modifiziertes *Hahn-Echo (HE)-Experiment* bildet die Grundlage der heute verwendeten Pulsprogramme in der PFG-NMR-Spektroskopie. Sie haben die bekannte *HE*-Sequenz mit zwei Pulsen eines linearen Magnetfeldgradienten erweitert, die den refokussierend wirkenden 180°-Puls umschließen (*s. Abbildung 4.2-1*). Anhand dieser Pulssequenz soll nun die genaue Funktionsweise der PFG-NMR erläutert werden.

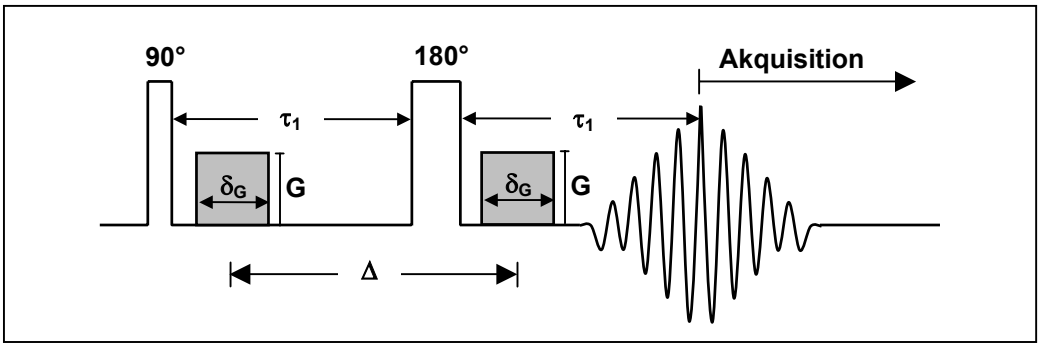

Abb. 4.2-1 *Hahn-Echo-Pulssequenz in der PFG-NMR-Spektroskopie. Die normale HE-Sequenz ist durch zwei Gradientenpulse der Länge δ_G und Stärke G erweitert (grau unterlegt). Δ ist die Diffusionszeit der beobachteten Teilchen.*

In *Abbildung 4.2-2* ist zudem das Spinverhalten eines ortsfesten und eines mobilen Kernspins während des Experiments schematisch dargestellt. Man geht zunächst von einem Spin-Ensemble aus, dass sich im thermischen Gleichgewicht befindet und im Magnetfeld $B_0 \parallel z$ die Gesamtmagnetisierung M_z aufweist. Ein 90°-Puls eines Radiofrequenz *rf*-Feldes senkrecht zu *z* dreht die Gesamtmagnetisierung in die *x,y*-Ebene. In einem vollständig homogenen Magnetfeld beginnen schließlich alle Spins mit der gleichen Larmorfrequenz ω_0 um B_0 zu präzidieren.

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \tag{4.2-1}$$

Wird nun für den Zeitraum δ_G ein Magnetfeldgradient *G* eingeschaltet, so wird das Gesamtmagnetfeld inhomogen und die Kernspins präzidieren mit einer ortsabhängig Larmorfrequenz

$$\omega(\vec{r}) = -\gamma\left(B_0 + \vec{G}\cdot\vec{r}\right) \tag{4.2-2}$$

Wobei $\vec{G}$ der Magnetfeldgradient und $\vec{r}$ der Ortsvektor des Volumenelements *dV* ist (s. *Abbildung 4.2-3*). $\vec{G}$ lässt sich mit den Einheitsvektoren des Laborkoordinatensystems $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ schreiben als

$$\vec{G} = \nabla B_0 = \frac{\partial B_z}{\partial x}\vec{e}_x + \frac{\partial B_z}{\partial y}\vec{e}_y + \frac{\partial B_z}{\partial z}\vec{e}_z \tag{4.2-3}$$

und ist dann linear, wenn $\frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_z}{\partial y}$ *und* $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ unabhängig von x, y und z sind.

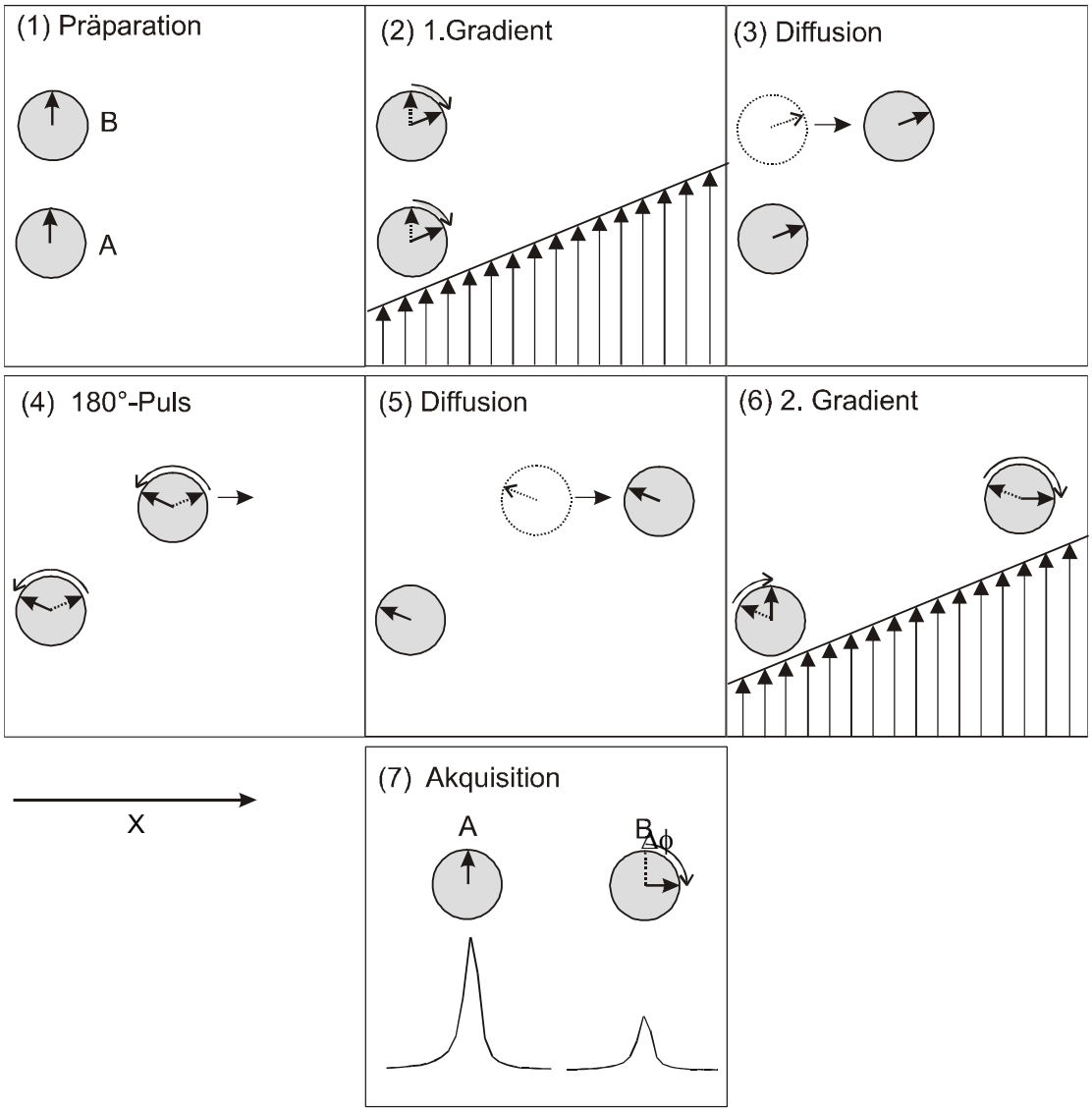

Abb. 4.2-2 *Schematische Darstellung des PFG-NMR-Experiments nach Stejskal und Tanner anhand zweier Kernspins A und B eines Ensembles und einem Magnetfeldgradienten in x-Richtung. Nach dem Präparationsschritt* ***(1)*** *haben A und B die gleiche x-Koordinate und erfahren durch den gleichen Feldgradienten G·x die gleiche Phasenverschiebung* ***(2)*** *(dargestellt durch die Drehung der „Zeiger"). Während der Diffusionszeit Δ ändert Kern B seine Position bzgl. x* ***(3)****. Die Phasenverschiebung bleibt erhalten. Nach dem 180°-Puls hat sich das Vorzeichen der Phasenverschiebung beider Spins umgekehrt* ***(4)****, während Spin B weiter wandert* ***(5)****. Der zweite Feldgradient G·x ist jetzt für Spin A und B unterschiedlich groß* ***(6)****. A hat seine Position nicht verändert und erfährt den gleichen Feldgradienten wie zuvor, so dass die Phasenverschiebung des ersten Pulses durch den zweiten eliminiert wird und der Zeiger zur Ausgangsposition zurückgekehrt. B ist während Δ in x-Richtung gewandert und erfährt nun einen stärkeren Magnetfeldgradienten als zuvor, dass heißt die Phasenverschiebung des zweiten Pulses ist größer als die des ersten und der Zeiger wird über die Ausgangsposition hinaus gedreht. Die am Ende der Pulssequenz resultierende Phasenverschiebung $\Delta\phi$ beeinflusst entsprechend die Signalintensität von A und B* ***(7)****.*

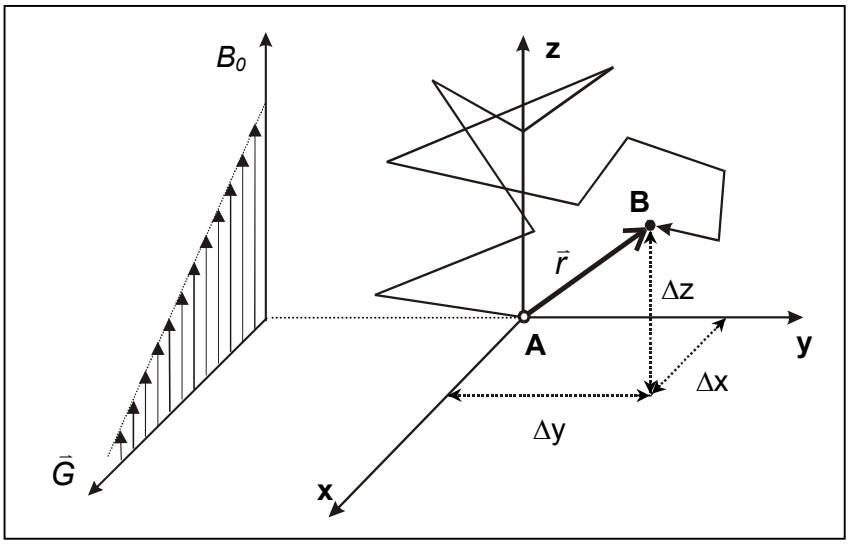

Abb. 4.2-3 *Brownschen Bewegung eines Teilchens mit der Ortsänderung A → B in der Zeit Δ. Die tatsächlich zurückgelegte Strecke (dünne Linie) wird im PFG-NMR-Experiment nicht erfasst, sondern nur der Abstand vom Start- zum Endpunkt, der gegeben ist durch den Vektor* $\vec{r}$ *. Die einzelnen Komponenten von* $\vec{r}$ *bzgl. der drei Koordinatenachsen lassen sich mit Hilfe eines entsprechenden Magnetfeldgradienten bestimmen. Exemplarisch ist ein x-Gradient mit dem ortsabhängigen Beitrag zu* B_0 *schematisch dargestellt.*

Mit modernen NMR-Spektrometern ist es möglich, ausreichend starke Magnetfeldgradienten in x-, y- und z-Richtung zu erzeugen und die Diffusion parallel dieser Achsen (oder Linearkombination daraus) zu beobachten. Bei den meisten Anwendungen ist es jedoch ausreichend, die Diffusion nur bzgl. einer Achse zu verfolgen. Für einen Gradienten parallel zur *x*-Achse vereinfacht sich *Gleichung 4.2-2* so zu

$$\omega(x) = -\gamma(B_0 + G \cdot x) \tag{4.2-4}$$

Wird also ein homogener Feldgradient bekannter Stärke auf ein System angewendet, erfolgt durch die ortsabhängige Larmorfrequenz eine *Ortskodierung* der einzelnen Spins. Anders ausgedrückt: Zu der üblichen Phasenverschiebung der Spins, die durch Feldinhomogenitäten in B_0 und Spin-Spin-Relaxationseffekte hervorgerufen wird, addiert sich ein weiterer Term in Abhängigkeit von $G \cdot x$. Für die gesamte Phasenverschiebung für Spin *i* nach der Zeit τ gilt somit

$$\phi_i(\tau) = -\gamma B_0 \tau - \gamma \cdot G \int_0^{\delta} x_i(t) dt \tag{4.2-5}$$

Um nun eine Ortsverschiebung sichtbar zu machen, wird in der Stejskal-Tanner-Pulssequenz zunächst durch einen 180°-Puls das Vorzeichen des Phasenwinkels, bzw. des ersten Feldgradienten, umgekehrt. Anschließend wird ein zweiter Gradientenpuls mit gleicher Länge δ_G und Intensität $G \cdot x$ angewendet, wobei der Zeitraum zwischen dem ersten und dem zweiten Gradientenpuls der *Diffusionszeit* Δ entspricht. Wenn die Atomkerne während dieser Zeit ihre relative Position bzgl. der x-Achse nicht verändert haben, hebt der zweite Gradientenpuls die Wirkung des ersten auf und die Spins werden refokussiert (s. Spin *A* in *Abbildung 4.2-2*). Wenn die Kerne im Zeitraum Δ aber eine translatorische Bewegung durchlaufen haben, ist der Grad der Dephasierung proportional zur zurückgelegten Strecke bzgl. der x-Koordinate (s. Spin *B*).

$$\phi(\Delta X) = \gamma\, \delta_G\, G\, \Delta X \tag{4.2-6}$$

Der Nachteil der *HE*-Pulssequenz ist, dass zwischen dem 90°-Puls und der Akquisition Spin-Spin-Relaxation stattfindet. Die zu beobachtende Diffusionszeit kann daher nicht größer als T_2 sein, wodurch die Diffusionsmessungen auf kurze Diffusionszeiten im Bereich von wenigen Millisekunden beschränkt sind. Besonders langsame Teilchen, die sich durch eine gehinderte Diffusion auszeichnen und stark mit den Wänden eines Porensystems wechselwirken, können mit dieser Methode nicht erfasst werden.

Abhilfe schafft hier das sogenannte *Stimulated Echo (SE)*-Verfahren, bei dem die Diffusionszeit durch die longitudinale Relaxationszeit bestimmt wird, die z. B. bei Xenon mehrere hundert Sekunden betragen kann. Eine schematische Darstellung der SE-Pulsfolge ist in *Abbildung 4.2-4* dargestellt. Anstelle eines 180°-Pulses werden hierbei zwei 90°-Pulse verwendet. Direkt nach dem ersten Gradientenpuls die Gesamtmagnetisierung M_{xy} zurück in die z-Richtung gedreht. Die durch den Magnetfeldgradienten hervorgerufene Phasenverschiebung bleibt erhalten. Die Magnetisierung M_z ist somit parallel zu B_0 und im Zeitraum τ_2 findet nur eine Spin-Gitter-Relaxation statt. Da meistens $T_1 \gg T_2$ ist und T_2-Relaxation nur im kurzen Zeitintervall τ_1 auftritt, wird die maximale Diffusionszeit Δ hauptsächlich von T_1 bestimmt und kann so bis zu mehrere Sekunden betragen ($\Delta_{max} \leq T_1$).[63,66,67] Die PFG-NMR-Experimente dieser Arbeit werden ausschließlich mit Hilfe der STE-Pulssequenz durchgeführt.

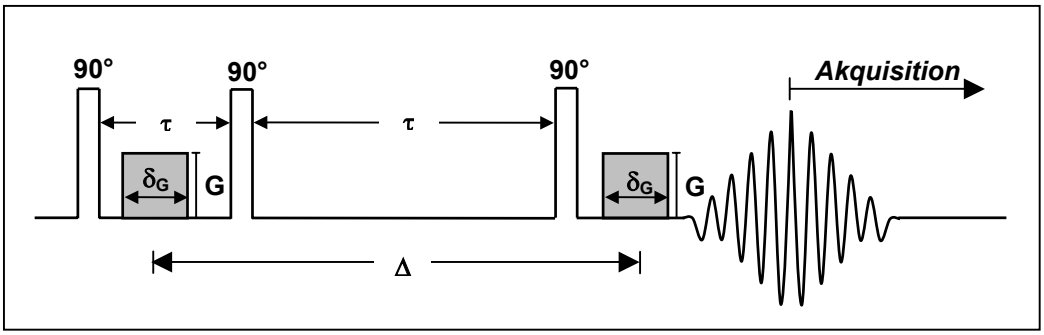

Abb. 4.2-4 *Stimulated-Echo-Pulssequenz in der PFG-NMR-Spektroskopie. Die normale SE-Sequenz ist durch zwei Gradientenpulse der Länge δ_G und Stärke G erweitert (grau unterlegt). Δ ist die Diffusionszeit der beobachteten Teilchen.*

4.2.2 Mathematische Beschreibung der Diffusion in der PFG-NMR-Spektroskopie

In der PFG-NMR-Spektroskopie wird wie bei der *q-Raum*-Bildgebung („q-space Imaging“) die über den gesamten Raum gemittelten Bewegungsinformation aus der Echointensität des Signals bestimmt.[63,64,68,69] Für die Herleitung der entsprechenden Diffusionsgleichung wird zunächst die Wanderung eines Teilchen von *A* nach *B* betrachtet (*Abbildung 4.2-5*).

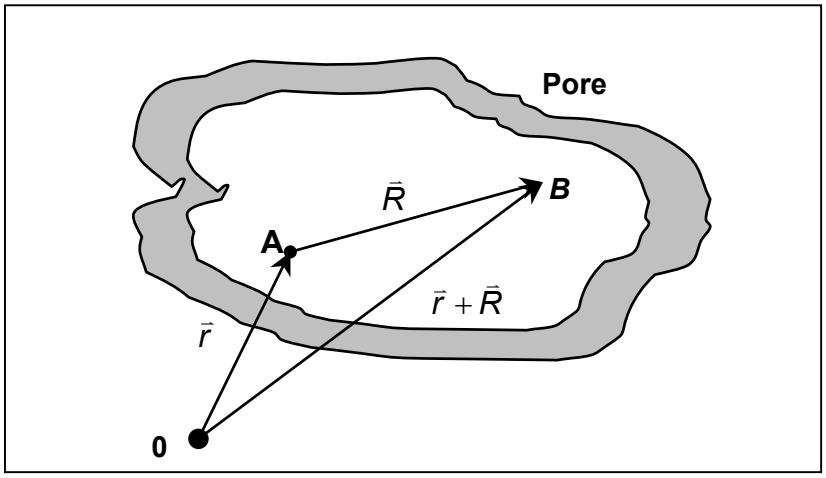

Abb. 4.2-5 *Zweidimensionale Darstellung einer Teilchendiffusion von A nach B.*

Dann ist die mittlere Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Punkt $\vec{B} = \vec{r} + \vec{R}$ nach der Zeit Δ zu finden gleich

$$\overline{P}\left(\vec{R},\Delta\right) = \int \rho(\vec{r})\; P\left(\vec{r}\middle|\vec{r}+\vec{R},\Delta\right) d\vec{r} \tag{4.2-7}$$

$\rho(\vec{r})$ ist die Spindichte in Abhängigkeit vom Raumvektor $\vec{r}$ und $P\left(\vec{r}\middle|\vec{r}+\vec{R},\Delta\right)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass *ein* Teilchen in Δ von $\vec{r}$ nach $\vec{r}+\vec{R}$ wandert. Für die freie, ungehinderte Diffusion ist $P\left(\vec{r}\middle|\vec{r}+\vec{R},\Delta\right)$ unabhängig von $\vec{r}$ und *Gleichung 4.2-7* vereinfacht sich zu

$$\overline{P}\left(\vec{R},\Delta\right) = P\left(\vec{R},\Delta\right)\int \rho(\vec{r})\; d\vec{r} = NP\left(\vec{R},\Delta\right) \tag{4.2-8}$$

Hierbei ist *N* der Gesamtzahl der Spins. Die mit der freien Diffusion verbundene Änderung der Spin-Anzahl in $\vec{r}$ mit der Zeit *t* wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial N(\vec{r},t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N(\vec{r},t)}{\partial \vec{r}^{\,2}} \tag{4.2-9}$$

Im eindimensionalen Fall der Diffusion parallel zum linearen Magnetfeldgradienten, lautet die Lösung der *Gleichung 4.2-9*, mit der Anfangsbedingung $N(R,0) = N_0$ für $R = 0$:

$$N\left(\vec{R},\Delta\right) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi D\Delta}}\exp\left(-\frac{\vec{R}^2}{4D\Delta}\right) \tag{4.2-10}$$

In einem isotropen Medium ist die Wahrscheinlichkeit $P\left(\vec{R},\Delta\right) = P\left(R,\Delta\right)$ und es gilt

$$P\left(R,\Delta\right) = \frac{N\left(R,\Delta\right)}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}}\exp\left(-\frac{R^2}{4D\Delta}\right) \tag{4.2-11}$$

Unter der Annahme, dass $\delta_G \ll \Delta$ (*Short Pulse Gradient Limit*)[63] und die translatorische Bewegung während δ_G zu vernachlässigen ist, gilt für die Echointensität *E* des Signals in $\vec{r}$

$$E\left(\vec{r}\right) = \int P\left(R,\Delta\right)\; \exp\left(i\,\gamma\,\delta_G\vec{G}\cdot\vec{R}\right)\; d\vec{R} \tag{4.2-12}$$

Mit $\vec{q} = \gamma\,\delta_G\vec{G}$ vereinfacht sich *Gleichung 4.2-12* zu

$$E(\vec{q}) = \int P(R,\Delta)\ \exp\left(i\,\vec{q}\cdot\vec{R}\right)\ d\vec{R} \tag{4.2-13}$$

Und mit *Gleichung 4.2-11* eingesetzt in *Gleichung 4.2-13* lässt sich schließlich die Echointensität berechnen.

$$E(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta}} \exp\left(-\frac{R^2}{4D\Delta}\right) \exp\left(i\,q\,R\right)\ dR \tag{4.2-14}$$

$E(q)$ ist eine reelle Zahl und berechnet sich zu

$$E(q) = E(0)\exp\left(-q^2 D\Delta\right) \tag{4.2-15}$$

Hierbei ist $E(0)$ die Signalintensität ohne Magnetfeldgradient. In Abhängigkeit von G ergibt sich für die relative Intensität $E(G)/E(0)$ somit

$$\frac{E(G)}{E(0)} = \exp\left(-\gamma^2 \delta_G^2 G^2 D\Delta\right) \tag{4.2-16}$$

Wenn die Pulslänge δ_G in der Größenordnung von Δ liegt ($\delta_G \leq \Delta$), wird *Gleichung 4.2-16* zu

$$\frac{E(G)}{E(0)} = \exp\left(-\gamma^2 \delta_G^2 G^2 D(\Delta - \delta/3)\right) \tag{4.2-17}$$

Logarithmieren ergibt die gewünschte Auswertungsgleichung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D aus den Signalintensitäten $E(G)$ des NMR-Spektrums:

$$\ln\frac{E(G)}{E(0)} = -\gamma^2 \delta_G^2 G^2 D\Delta \tag{4.2-18}$$

bzw.

$$\ln\frac{E(G)}{E(0)} = -\gamma^2 \delta_G^2 G^2 D(\Delta - \delta_G/3) \tag{4.2-19}$$

Trägt man den linken Teil der *Gleichung 4.2-18* bzw. *4.2-19* gegen G^2 auf, kann schließlich aus der Steigung D ermitteln werden.

4.3 ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie

4.3.1 Einführung

Von Xenon existieren neun Isotope, von denen zwei in der NMR-Spektroskopie von Bedeutung sind: Erstens ^{129}Xenon mit einer Spinquantenzahl I = 1/2, einer natürlichen Häufigkeit von 26,4 % und einer relativ hohen Empfindlichkeit (ca. 31mal größer als ^{13}C, bezogen auf natürliche Häufigkeit). Zweitens ^{131}Xenon, ein Quadrupolkern mit I = 3/2 und einer natürlichen Häufigkeit von 21,2 %, der sich durch eine geringere Empfindlichkeit und einer komplizierten Signalform auszeichnet.[4]

Aufgrund seiner großen und leicht polarisierbaren Elektronenhülle zeigt Xenon ein besonders sensitives Verhalten bzgl. seiner Umgebung und die kernmagnetische Resonanzspektroskopie ist ein ideales Instrument dieses Verhalten zu beobachten. Bereits leichte Veränderungen in der Elektronenhülle haben einen deutlichen Einfluss auf die Resonanzfrequenz des Xenons, so dass diese in einem Bereich von bis zu 7500 ppm variieren kann. Im Vergleich dazu sind die Bandbreiten von ^{1}H (12 ppm) und ^{13}C (200 ppm) relativ gering. Hinzu kommt, dass sich Xenon als Edelgas mit seinen vollbesetzten Elektronenorbitalen relativ inert gegenüber anderen Stoffen verhält.[70-72]

Die leichte Polarisierbarkeit, die hohe Empfindlichkeit und die chemische Inertheit machen insbesondere ^{129}Xenon zu einer idealen „Sonde“ in atomaren Größenordnungen. Die häufigste Anwendung der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie liegt daher auch in Untersuchungen der Porosität und Oberflächenbeschaffenheit von Festkörpern. Aber auch Messungen an reinem Xenongas und Gasgemischen wurden durchgeführt und die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Druck und Konzentration bestimmt.[73,74] Im Folgenden wird nun ein Überblick über die bisherigen Anwendungen der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie gegeben. Der Schwerpunkt liegt dabei in den Untersuchungen amorpher und kristalliner Materialien.

4.3.2 ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Xenon und Xenongasgemischen

Bereits in den frühen 60er Jahren wurden die ersten ^{129}Xe-NMR-Messungen an Xenon in gasförmiger Phase durchgeführt. Gegenstand der Untersuchungen waren zunächst die Dichte- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der

longitudinalen Relaxationszeit T_1.[73,75-77]

Dichteabhängigkeit der chemischen Verschiebung

1970 stellten Jameson et al. ihre Ergebnisse der druckabhängigen ^{129}Xe-NMR Messungen an reinem Xenongas und Gasgemischen mit Drücken von bis zu 200 bar vor.[74] Sie fanden einen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung δ und der Xenon-Dichte ρ_{Xe}, der mit einem Virialsatz n-ter Ordnung beschrieben werden kann. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Xenonresonanz lautet die Gleichung [78]

$$\delta(T,\rho) = \delta_0 + \sigma_1(T)\rho_{Xe} + \sigma_2(T)\rho_{Xe}^2 + \sigma_3(T)\rho_{Xe}^3 + ... + \sigma_n(T)\rho_{Xe}^n \qquad (4.3\text{-}1)$$

Für T = 298 K ist σ_1 = 0,548 ± 0,0004 ppm/Amagat

σ_2 = (0,169 ± 0,02)·10^{-2} ppm/Amagat

σ_3 = -(0,163 ± 0,01)·10^{-5} ppm/Amagat

δ_0 ist die chemische Verschiebung bei einer Dichte bzw. einem Druck von null. Ein *Amagat* ist die Xenondichte unter Standardbedingungen (298 K, 1,013 bar) und entspricht etwa 2,5·10^{19} Atome/cm^3.[70] Die während der Kollision zwischen den Xenonatomen nur über kurze Strecken wirkende *Elektronenaustauschkräfte* sind für die hohe Dichteabhängigkeit der chemischen Verschiebung verantwortlich.[79]

Bei Drücken bis 50 bar sind im Übrigen nur Stöße zwischen zwei Xenonatomen von Bedeutung, d. h., die Terme 2-ter und höherer Ordnung in *Gleichung 4.2-1* können vernachlässigt werden. Somit ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und der Dichte bzw. dem Druck.

Für Gasgemische aus Xenon und anderen Gasen, wie Argon und Krypton, sowie CO_2, HCl, CH_4 und perfluoriertem Methan $CH_{3-n}F_n$, wurde ein zu *Gleichung 4.1-1* ähnlicher mathematischer Zusammenhang gefunden. Dabei wird neben den Xe-Xe-Stößen auch Xe-A-Stöße (A = Atom/Molekül eines anderen Gases) berücksichtigt. Jameson et al. stellten darüber hinaus fest, dass die chemische Verschiebung im Gegensatz zum reinen Xenon, auch bei Drücken über 50 bar in erster Näherung linear verläuft.[78]

$$\delta = \delta_0 + \sigma_1(Xe - Xe)\rho_{Xe} + \sigma_1(Xe - A)\rho_A \qquad (4.3\text{-}2)$$

Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung

Die temperaturabhängigen Messungen an reinem Xenongas zeigen eine relativ starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von *T*. Jameson et al. konnten anhand experimenteller Ergebnisse zeigen, dass σ_1 dabei zwischen 0,68 ppm/amagat (240 K) und 0,47 ppm/amagat (440 K) variieren kann.[78]

Spin-Gitter-Relaxation in der Gasphase

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten von ^{129}Xenon als reines Gas in homogener Umgebung sind relativ lang, da eine Relaxation nur über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und skalaren Kopplungen während den Kollisionen zwischen den Xenonatomen erfolgen kann (s. *Kapitel 4.1*). Für Xenon in der Gasphase wurden T_1-Zeiten von z. B. 2600 ± 600 s bei 48 atm und 298 K gefunden.[73] In der Praxis wird daher häufig Xenongas mit Sauerstoff gemischt, dass zu einer Reduzierung der Xenon T_1-Zeit und somit zu einer erheblichen Verkürzung der Messzeit führt. Zahlreiche druckabhängige Messungen wurden in den frühen 60er Jahren durchgeführt. Hunt und Carr konnten zeigen, dass sich T_1 antiproportional zur Xenongasdichte ρ_{Xe} (in amagat) verhält:[73]

$$T_1 = 2 \cdot 10^5 \frac{1}{\rho_{Xe}} \tag{4.3-3}$$

4.3.3 Xenon in flüssiger und fester Phase

Die ersten ^{129}Xe-NMR Untersuchungen an reinem Xenon in flüssiger und fester Phase wurden von Yen et al. [80] und Brinkmann et al. [75] durchgeführt. Gegenstand der Untersuchungen waren druck- und temperaturabhängige Messungen der Spin-Spin-Relaxationszeit, der chemischen Verschiebung und des Selbstdiffusionskoeffizienten von Xenon. Für Xenon in flüssiger Phase wurden relativ lange T_2-Zeiten und geringe Linienbreiten gefunden. Unterhalb des Schmelzpunktes (163 K) nimmt die Halbwertsbreite bis 118 K linear zu und erreicht einen Wert von ungefähr 300 Hz, der im Einklang mit dem von van Vleck vorhergesagten Wert für einen Festkörper mit Dipol-Dipol-Kopplungen übereinstimmt.[70] Zudem konnte eine Spin-Gitter-Relaxationszeit von 57 ± 2 s (bei 172 K) bestimmt werden.[81] Die Dichteabhängigkeit der chemischen Verschiebung in fester Phase ist linear und beträgt 6.0 ppm/amagat.[75]

4.3.4 Xenon in Verbindungen

Die ersten ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen wurden von Seppelt und Rupp an Xenonfluoriden und -oxiden sowie an Xenon-Selen- und Xenon-Tellur-Komplexen durchgeführt.[83] $XeOF_4$ dient dabei als Referenzsubstanz, deren ^{129}Xe-Resonanzlinie auf 0 ppm festgelegt wird und zu der die Resonanzlinie des gasförmigen Xenons bei 0 bar um 5331 ppm zu hohem Feld verschoben ist.

Bei Xenon in Verbindungen zeigt sich eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Oxidationsstufe des Xenons, wobei sich zwei Trends beobachten lassen: Erstens nimmt die chemische Verschiebung, mit Ausnahme von Xe^{IV} (XeF_4, XeF_3^+), mit zunehmender Oxidationsstufe zu ($Xe^{VIII} > Xe^{IV} > Xe^{VI} > Xe^{II}$, s. *Abbildung 4.3-1*), und zweitens tragen Sauerstoffliganden im Vergleich zum Fluor zu einer Erhöhung der chemischen Verschiebung bei, was vermutlich auf den ionischen Charakter der Xe^+-O^- Bindung zurückzuführen ist.[72]

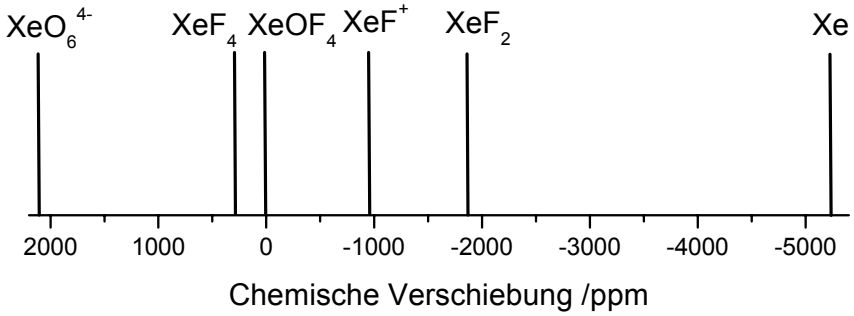

Abb. 4.3-1 *Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Xe-Oxidationsstufe.*[72]

In jüngerer Zeit half die ^{129}Xe-NMR Spektroskopie auch bei der Charakterisierung der ersten Xenon-Kohlenstoffverbindung C_6F_5Xe [84] sowie eines Xenon enthaltenden Polymers $–(Xe–O–TeF_4–O)_4–$ [85], und ist mittlerweile ist zu einer Standardanalysemethode bei der Charakterisierung von Xenon-Verbindungen geworden.

4.3.5 Xenon gelöst in Flüssigkeiten

Stengle et al. führten ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an in Lösemitteln gelöstem Xenon durch und fanden dabei eine Summe von Faktoren, die die chemische Verschiebung des Xenons beeinflussen:[86]

$$\delta = \delta_A + \delta_{ID} + \delta_{PD} + \delta_{Dis} + \delta_{Rep} \tag{4.3-4}$$

Die chemische Verschiebung wird dabei von der Anisotropie (δ_A) und dem induzierten (δ_{ID}) bzw. permanenten Dipol (δ_{PD}) des Lösemittels bestimmt. δ_{Dis} und δ_{Rep} beschreiben den dispersiven und repulsiven Anteil der Van-der-Waals-Wechselwirkung. Sie haben den größten Einfluss auf die chemische Verschiebung, da Xenon keinen permanenten Dipol besitzt und die magnetische Anisotropie und permanenten Dipole des Lösemittels vernachlässigbar klein sind.

4.3.6 Xenon als Hohlraumsonde in Feststoffen

Die leicht polarisierbare Elektronenhülle und seine Größe machen das Xenonatom, in Verbindung mit der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie, zu einer idealen „Sonde“ bei der Charakterisierung von Oberflächen und Porositäten in Feststoffen. So wurden bereits zahlreiche Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenchemie und Porengrößenverteilungen von Festoffen mit definierter Struktur, wie z. B. Zeolithe, und kristallinen und amorphen Substanzen, wie z. B. Polymere und Ruße, durchgeführt. Im folgenden wird nun ein kleiner Überblick über die bisherigen Anwendungen der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie in Feststoffen gegeben und einige wichtige Theorien zur Bestimmung der Porengrößen erläutert.

4.3.6.1 Xenon in Zeolithen

Zu Beginn der 80er Jahre führten Fraissard und Ito als erste ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Zeolithen durch.[87-89] Sie fanden heraus, dass die chemische Verschiebung des ^{129}Xe innerhalb der Zeolithstruktur von verschiedenen Parametern abhängt:

$$\delta = \delta_0 + \delta_P + \delta_E + \delta_M + \delta_{Xe-Xe}\rho_{Xe} \tag{4.3-5}$$

Hierbei ist δ_0 die chemische Verschiebung des Xenon-Referenzsignals (z. B. 0 ppm bei 0 bar). δ_E beschreibt den Einfluss elektrischer Felder auf δ, die innerhalb der Zeolithstruktur z. B. von Kationen hervorgerufen werden können und δ_M hängt von den magnetischen Eigenschaften des Festkörpers ab. Der letzte Term in *Gleichung 4.3-5* berücksichtigt die Xenon-Xenon Wechselwirkungen, die sich proportional zur Xenondichte ρ_{Xe} innerhalb der Porenstruktur verhalten und ist somit ein Ausdruck für die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung.[78] δ_P ist der Beitrag, der durch die Größe der Poren und Kanäle bestimmt und umso größer wird, je eingeschränkter der Bewegungsraum des Xenons ist (s. a. *Kapitel 4.3.7.1*).

Bei ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an *Zeolith Na-A* konnte gezeigt werden, dass die chemische Verschiebung stark vom Xenon-Füllgrad der α-Käfige abhängt.[91] Die Xenonatome wurden dazu unter hohem Druck und Temperatur in die Hohlräume des Zeolithen eingebracht und bei Raumtemperatur vermessen. Das Ergebnis ist in *Abbildung 4.3-2* dargestellt.

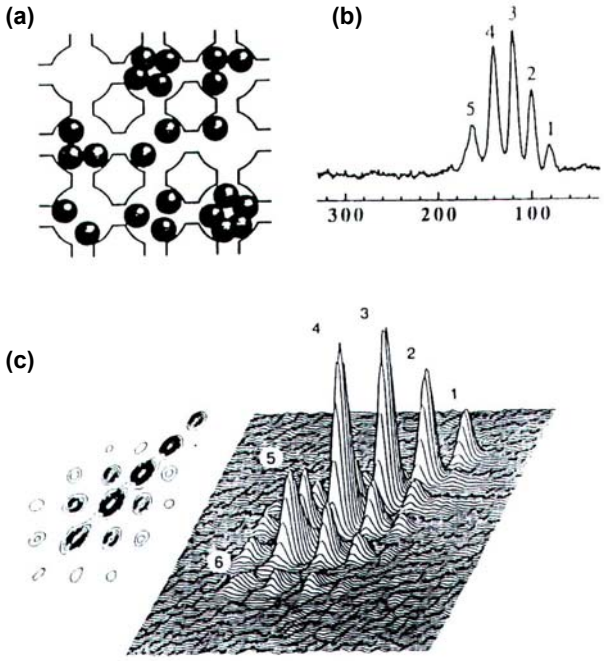

Abb. 4.3-2 ***(a)*** *Xenon-Verteilung in α-Käfigen des Na-A Zeoliths.* ***(b)*** *^{129}Xe-NMR-Spektrum von Zeolith Na-A mit Anzahl der Xenonatome pro Hohlraum (vgl. (a)).* ***(c)*** *^{129}Xe-NMR-2D-Austauschspektrum von Xenon in Zeolith Na-A. Die Nichtdiagonalpeaks sind auf den Austausch zwischen α-Käfigen mit unterschiedlicher Xenon-Belegung zurückzuführen.[91]*

Jedem einzelnen Signal im ^{129}Xe-NMR-Spektrum kann ein Xe-Füllgrad der Pore zugeordnet werden. Je mehr Xenon-Atome sich in einer Pore befinden, desto größer ist die chemische Verschiebung. Die Porenzugänge im Zeolithen sind außerdem so klein, dass der Austausch zwischen den Poren stark behindert wird und es zu einer inhomogenen Verteilung der Xenonatome kommt. Die geringen Intensitäten der Nichtdiagonalsignale im 2D-Austausch-Spktrum weisen auf den nur schwachen Austausch hin.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit adsorbierter Xenonatome in der Porenstruktur eines Zeolithen kann zwischen einigen hundert Millisekunden und mehreren Sekunden betragen und ist somit im Vergleich zur reinen Xenongasphase um einen Faktor drei bis sechs kleiner. Die T_1-Zeit adsorbierter Xenonkerne in NaY-Zeolith wird hauptsächlich durch zwei Komponenten bestimmt:[92]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1V}} + \frac{z}{T_{1W}(S/V)} \tag{4.3-6}$$

T_{1W} ist die charakteristische Relaxationszeit der Xenonatome mit einem Abstand z von der Porenwand und T_{1V} die der Xenonatome in den NaY-Poren. Der Term S/V ist das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der Pore, für dass in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit von der Xenondichte angenommen werden kann.

4.3.6.2 Xenon in Clathraten

Als *Clathrate* oder *Edelgashydrate* werden Einschlussverbindungen von Edelgasen in Wasser bezeichnet. Sie entstehen durch Ausfrieren des Wassers in Gegenwart eines Edelgases. Dabei bildet sich nicht wie im normalen Eis eine hexagonale Struktur mit vielen kleinen Hohlräumen, sondern eine kubische Struktur mit wenigen großen Hohlräumen, in denen die Edelgasatome, je nach van-der-Waals-Radius, festgehalten werden.[4]

Ripmeester et al. untersuchten die Porensymmetrie der Clathraten mit Hilfe der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie.[20,93,94] Änderungen in der Porengröße und –form können mit einer Änderung der chemischen Verschiebung und Signalform der Xenonresonanz in Verbindung gebracht werden. So hat eine Abnahme im Porenradius der Clathrate eine Zunahme der Wechselwirkungen des Xenons mit der Porenwand zur Folge, wodurch eine Tieffeldverschiebung der ^{129}Xe-NMR-Signale hervorgerufen wird.

Des Weiteren wurden von Ripmeester et al. Kreuzpolarisationsexperimente von ^{1}H auf ^{129}Xe zur Porengrößenbestimmung durchgeführt.[95,96] Der Magnetisierungstransfer, und somit die Signalintensität, ist dabei von der Entfernung des Xenonatoms von den Wassermolekülen abhängig und verhält sich antiproportional zum Porenradius. Gleichzeitig kann durch den Magnetisierungstransfer die Aufnahmezeit eines ^{129}Xe-NMR-Spektrums verringert werden.

4.3.6.3 Xenon in Polymeren

Ein weiteres Anwendungsgebiet der ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie stellt die Charakterisierung organischer und anorganischer Polymere dar. Xenon ist in vielen Polymeren relativ gut löslich, d. h., es kann leicht in das Material eindringen und somit strukturelle und dynamische Informationen liefern.[86,97] Die Mobilität der Polymerketten hat dabei direkten Einfluss auf die Form und Verschiebung der ^{129}Xe-NMR-Signale. Oberhalb der Glastemperatur T_G sind die Halbwertsbreiten der ^{129}Xe-Resonanzlinien relativ klein, was auf eine hohe Beweglichkeit der Xenonatome, und somit der Polymerketten, schließen lässt. Bei Temperaturen unterhalb T_G nimmt die Mobilität der Polymerketten stark ab und schränkt somit auch die Beweglichkeit der Xenonatome ein. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Halbwertsbreite und einer deutlichen Tieffeldverschiebung der ^{129}Xe-Resonanzlinie.

Es können aber auch oberhalb T_G Mobilitätsunterschiede innerhalb eines Polymers bzw. zwischen verschiedenen Polymeren untersucht werden.[98] Mansfeld und Sperling-Ischinsky haben ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an aus Ethylen und Propylen hergestellten Homopolymeren, Block-Copolymeren und Polymer Blends durchgeführt.[99,100] Sie fanden im ^{129}Xe-NMR-Spektrum vom Polyethylen/Polypropylen-(PE/PP)-Copolymer nur ein Adsorptionssignal, dessen chemische Verschiebung linear mit dem Polyethylenanteil abnimmt. Die Domänen der einzelnen Polymeranteile sind also zu klein, um ein eigenes ^{129}Xe-NMR Signal liefern zu können. D. h., innerhalb der NMR-Zeitskala kann das Xenonatom schnell zwischen beiden Bereichen austauschen und so ein gemitteltes Signal liefern. Hingegen sind im ^{129}Xe-NMR-Spektrum vom (PP)-(PE/PP)-Copolymer und (PP)-(PE/PP)-Polymer-Blend zwei getrennte Signale zu erkennen, deren chemische Verschiebungen denen der reinen Komponenten entsprechen und somit eindeutig den einzelnen Domänen zugeordnet werden können. Die Domänenabstände bzw. –größe können über PFG-NMR-Untersuchungen bestimmt werden.[100]

4.3.6.4 Xenon in Graphit und amorphen Kohlenstoffen

^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Graphit wurden von Shibanuma et al. und Neue durchgeführt. Shibanuma et al. bestimmten die chemischen Verschiebungen des Xenons in flüssiger und fester Phase auf Graphit und fanden Resonanzlinien im tiefen Feld zwischen 250 und 350 ppm, die auf starke Xenon-Graphit-Wechselwirkungen zurückzuführen sind.[101]

Neue hingegen führte ^{129}Xe-NMR-Messungen an Graphon durch, einem Kohlenstoff mit hohem Graphitanteil.[102] Er untersuchte den auf der Graphitoberfläche adsorbierten Xenonfilm hinsichtlich Dynamik und Struktur und bestimmte dazu die Spin-Gitter-Relaxationszeiten und chemischen Verschiebungen des Xenons bei Temperaturen von 90 bis 180 K. Seine Ergebnisse zeigen eine hohe Beweglichkeit der Xenonatome innerhalb des adsorbierten Films. Dabei kann zwischen zwei dynamisch stark unterschiedlichen Fraktionen unterschieden werden, von denen die kleinere mit einem Anteil von unter zehn Prozent hoch mobil ist und der obersten Xenonschicht zugeordnet wird. Die zweite, weniger mobile Fraktion, entspricht den mit der Graphitoberfläche wechselwirkenden Xe-Atomen.

Druckabhängige ^{129}Xe-NMR-Messungen an amorphen Kohlenstoffen wurden von Suh et al. durchgeführt.[103] Sie fanden bei kleinen Drücken und geringen Oberflächenbelegungen eine lineare Abhängigkeit der ^{129}Xe-NMR-Verschiebung von der Oberflächenkonzentration des Xenons. Die Steigung ist dabei unabhängig von der Porengröße und Oberflächenbeschaffenheit der Kohlenstoffe. Der Achsenabschnitt bei $p_{Xe} = 0$ liefert eine chemische Verschiebung δ_0, die von der Oberflächenbeschaffenheit der Carbon Blacks abhängt. So führt eine erhöhte Anzahl an Carboxylgruppen auf der Oberfläche zu einem größeren Wert für δ_0. Eine direkte Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Porengröße bzw. der spezifischen Oberfläche wurde nicht gefunden.

4.3.7 Modelle zur Berechnung der chemischen Verschiebung

Die zuvor vorgestellten Ergebnisse der ^{129}Xe-NMR Untersuchungen an mikroporösen Feststoffen haben gezeigt, dass die chemische Verschiebung des Xenon-Adsorptionssignals von vielen Faktoren, wie Porengröße und Oberflächenbeschaffenheit der Substanzen abhängt. Eine eindeutige Korrelation der chemischen Verschiebung ist aber nur bei definierten Systemen, wie z. B. den Zeolithen möglich. Erste Modelle zur

Berechnung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur beziehen sich daher hauptsächlich auf solche Systeme. Hier werden nun die wichtigsten vorgestellt.

4.3.7.1 Chemische Verschiebung als Funktion des Porenvolumens

Ausgehend von qualitativen Ergebnissen, die einen linearen Zusammenhang der chemischen Verschiebung mit dem Porenradius in Zeolithen bei unendliche kleiner Xenonkonzentration aufzeigten, versuchten Demarquay und Fraissard durch Computersimulationen der Xenondiffusion in modellhaften Zeolithstrukturen einen quantitativen Zusammenhang zwischen der zurückgelegten mittleren freien Weglänge und der chemischen Verschiebung herzuleiten.[87,88,90] Für einen sphärischen (d_S) und einem zylindrischen Holraumdurchmesser (d_Z) kann die mittlere frei Weglänge $\bar{l}$ wie folgt bestimmt werden:

$$\bar{l} = \frac{1}{2}\left(d_S - d_{Xe}\right) \tag{4.3-7}$$

$$\bar{l} = d_Z - d_{Xe} \tag{4.3-8}$$

Hierbei ist d_{Xe} = 0,44 nm der Van-der-Waals-Durchmesser des Xenonatoms. Mit Hilfe der Computersimulationen konnten sie zeigen, dass bei allen untersuchten Strukturen, die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ für eine endliche Anzahl an Kollisionen mit der Porenwand (<100) konstant bleibt. Bei kleinen freien Weglängen (0,1-0,25 nm) nimmt die chemische Verschiebung der ^{129}Xe-Resonanzlinie linear mit $\bar{l}$ ab. Hingegen zeigt sich eine reziproke Abhängigkeit bei Weglängen über 0,25 nm.

Anhand dieser experimentellen Ergebnisse entwickelten sie eine empirische Gleichung, die die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ von der mittleren freien Weglänge beschreibt. Unter der Voraussetzung, dass δ ein gemittelter Wert aus der chemischen Verschiebung im adsorbierten (δ_a) und freien Zustand (δ_f) ist, gilt

$$\delta = \frac{N_a \delta_a + N_f \delta_f}{N_a + N_f} \tag{4.3-9}$$

Dabei sind N_a und N_f die Anzahl der Xenonatome im adsorbierten und freien Zustand. Daraus formulierten Demarquay und Fraissard schließlich folgende Gleichung für die chemische Verschiebung in einer Pore:

$$\delta = \delta_a \frac{c}{c + \bar{l}} \tag{4.3-10}$$

Hierbei ist *c* ist eine Konstante. Bei einer unendlich kleiner Pore ($\bar{l} \rightarrow 0$) ist $\delta = \delta_a$ und bei einer ebenen Oberfläche ($\bar{l} = \infty$) ist $\delta = 0$.

4.3.7.2 Chemische Verschiebung als Funktion der Oberflächenkrümmung

Derouane et al. entwickelten ein Physisorptionsmodell, das auf eine Van-der-Waals-Anziehung zwischen einem isotropen Atom bzw. Molekül und einer gekrümmten Oberfläche eines Zeoliths beruht.[104,105] Die chemische Verschiebung wird direkt mit der Adsorptionsenergie korreliert, die wiederum vom Grad der Oberflächenbelegung abhängig ist. Die Van-der-Waals-Energie der Adsorption E (z/R_p) kann beschrieben werden als [104]

$$E(z/R_P) = -\frac{C}{4z^3}\left(1 - \frac{z}{2R_P}\right)^{-3} \tag{4.3-11}$$

Dabei ist C eine molekulare Konstante, z der Abstand des Moleküls zur Porenwand und R_p der Porenradius. Der Faktor $C/4z^3$ ist die Van-der-Waals-Energie für die Adsorption auf einer ebenen Oberfläche ($R_P = \infty$ und $z/R_p = 0$). Das Verhältnis

$$E_{eff} = \frac{E(z/R_p)}{E(0)} = \left(1 - \frac{z}{2R_P}\right)^{-3} \tag{4.3-12}$$

quantifiziert schließlich den gesuchten Oberflächenbelegungseffekt und hängt über der Konstanten k linear mit der chemischen Verschiebung δ zusammen:

$$\delta = kE_{eff} \tag{4.2-13}$$

Dieses Modell beruht quantitativ auf die strukturelle Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Molekülen, die sich in den Kanälen und Hohlräumen von Molekularsieben befinden. Es erlaubt die Vorhersage bestimmter Strukturmerkmale, wie Porenradius und –volumen aus der chemischen Verschiebung.

4.3.7.3 Das “Rapid Exchange“- Modell

Cheung et al. gehen in ihrem Modell von einem schnellen Austausch („Rapid Exchange“) der adsorbierten und freien Xenonatome innerhalb der NMR-Zeitskala aus, der einen gemittelten Wert der chemischen Verschiebung δ liefert.[106] Die chemische Verschiebung des in der Gasphase befindlichen Xenons δ_g ist abhängig von der Temperatur und der Xenondichte ρ_{Xe} innerhalb einer Pore und kann beschrieben werden durch $\delta_g = \zeta_g(T)\rho_{Xe}$ und wird dabei hauptsächlich durch die Häufigkeit der Xe-Xe-Kollisionen bestimmt. Mit der chemischen Verschiebung der permanent an der Porenwand adsorbierten Xenonatome δ_a kann δ beschrieben werden durch

$$\delta(T,\rho) = \frac{N_a\theta}{N}\delta_a + \frac{N - N_a\theta}{N}\varsigma_g\rho_{Xe} \tag{4.3-14}$$

wobei N_a die Anzahl der Adsorptionsplätze und N die Gesamtzahl der Xenonatome in einem Superkäfig sind. θ ist der Anteil der belegten Adsorptionsplätze, für den der Belegungsgrad der Langmuir-Isothermen eingesetzt werden kann.

$$\theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p} \tag{4.3-15}$$

Magusin et al. [107] gehen von ähnlichen Voraussetzungen aus und stellten einen direkten Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung δ und dem Porenradius her. Ausgehend von *Gleichung 4.2-14* und *4.2-15,* und unter der Annahme, dass das ideale Gasgesetz gilt (Wechselwirkungen der Xenonatome untereinander werden vernachlässigt), sowie δ_g = 0 ppm, wurde folgende Gleichung bestimmt:

$$\delta = \frac{\delta_a}{1 + \lambda\Phi} \tag{4.3-16}$$

mit

$$\lambda = \frac{p}{\theta n k_B T} \tag{4.3-17}$$

Hierbei ist p der Xenongasdruck, n die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Φ ist das Verhältnis von Volumen zur Oberfläche der Pore mit $\Phi = V/S$ und verhält sich proportional zum Porenradius R_P, der sich für einfache geometrische Formen leicht bestimmen lässt. Für sphärische Poren ist $R_P = 3\Phi$, für einen unendlichen Zylinder $R_p = 2\Phi$ und für zwei eben Schichten $R_p = \Phi$. Streng genommen sind die *Gleichungen 4.3-15 und 4.3-16* nur für kleine Füllgrade der

Poren gültig ($p \rightarrow 0$ bzw. $\theta \rightarrow 0$). Für unendlich große Poren ($R_p = \infty$) nimmt δ den Wert des freien Xenons an. Geht der Porenradius gegen null, bzw. nimmt er den Van-der-Waals-Radius des Xenons an (r_{Xe} = 0,22 nm), dann ist $\delta \approx \delta_a$. Der Radius R_p kann Schließlich durch Umstellen der *Gleichung 4.3-17* ermittelt werden zu

$$R_P = \left(\frac{\delta_a}{\delta} - 1 \right) \frac{i}{\lambda} \tag{4.3-18}$$

Die Konstante i ist gleich 1, 2 oder 3, wenn die Pore als Schichtzwischenraum, als zylindrische oder als sphärischen Pore betrachtet wird. Wenn bei ausreichend hohen Drücken von einer vollständigen Belegung der Adsorptionsplätze (θ = 1) ausgegangen wird, lässt sich λ bei gegebenem Druck und Temperatur aus *Gleichung 4.3-17* bestimmen.

4.3.7.4 Das Modell der zwei Energiezustände nach Ripmeester und Ratcliffe

Ripmeester und Ratcliffe haben ausführliche ^{129}Xe-NMR-Untersuchungen an Zeolithen und Clathraten durchgeführt.[94,95] Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass in sphärische Poren, deren Radius R > 0,45 nm beträgt, das Xenonatom das Porenvolumen nicht mehr einheitlich ausfüllt, aber im zeitlichen Mittel länger an der Porenwand verweilt als im Porenzentrum. Eine alleinige Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Porengröße wird daher ausgeschlossen. Vielmehr wird der Vorschlag von Johnson und Griffith aufgegriffen, die eine Abhängigkeit der chemische Verschiebung vom Volumen/ Oberfläche-Verhältnis (V_P/S) der Poren angenommen haben.[124] In kleinen Poren (R < 0,45 nm) verhält sich das adsorbierte Xenon wie ein Feststoff („solid-like“) und in größeren eher gasförmig („gas-like“), indem es sich zeitweise im adsorbierten und freien Zustand befindet. Zudem werden die Wechselwirkungen der Xenonatome mit der Oberfläche in sehr großen Poren (R ~ 10 nm) mit denen einer ebenen Oberfläche gleichgesetzt. Dieses Modell unterscheidet sich somit von Fraissards, bei dem eine einheitliche Verteilung des Xenons in den Poren angenommen wird, und Derouanes, bei dem der Wert der chemische Verschiebung ausschließlich von der Oberflächenbelegung abhängt. Für kleine Poren kann also angenommen werden, dass δ nur durch das von den Xe-Atomen zugänglichen Porenvolumen bestimmt wird, wohingegen bei größeren Poren zunehmend die Adsorptionsenergie, Porenvolumen, Temperatur und Konzentration eine Rolle spielen.

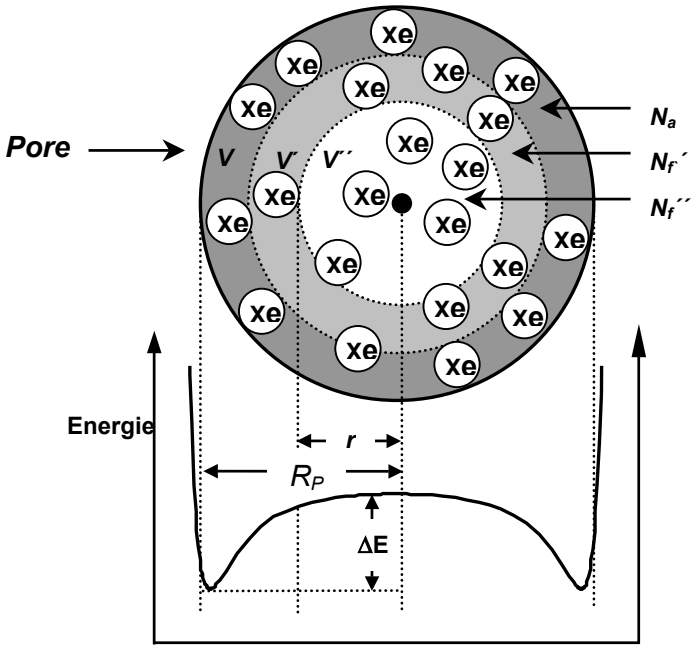

Abb. 4.3-3 *Schematische Darstellung adsorbierter Xenonatome in einer sphärischen Pore mit Radius R_P und räumlicher Unterteilung nach Ripmeester und Ratcliffe.[20} ΔE ist der Energieunterschied zwischen adsorbiertem und freien Xenon innerhalb der Pore.[20]*

In ihrem Modell gehen Ripmeester und Ratcliffe zunächst von einer sphärischen Pore mit Radius R_P aus, in der das Xenon in Abhängigkeit vom Abstand zur Porenwand in zwei unterschiedlichen Energiezuständen (adsorbiert und frei) vorliegen kann.[20] In *Abbildung 4.3-3* ist eine sphärische Pore mit einem Energieunterschied ΔE zwischen Porenwand und freiem Volumen und den möglichen Aufenthaltsorten der Xenonatome schematisch dargestellt. Im Gleichgewichtszustand befinden sich alle Xe-Atome mit dem Abstand < $(R_P - r)$ von der Porenwand im Energieminimum. Davon sind N_a Xe-Atome direkt an der Porenwand adsorbiert und haben die chemischen Verschiebung δ_a. Im Volumen V' befinden sich N_g' Xe-Atomen ebenfalls in einem niedrigen Energiezustand und können mit den adsorbierten Teilchen austauschen. Im inneren Porenvolumen V'' befinden sich N_f'' Xe-Atome mit dem Abstand größer $(R_P - \mathrm{r})$ zur Porenwand im Energiemaximum.

Die chemische Verschiebung δ_f entspricht der des freien Xenons in Abhängigkeit vom Druck p. Die Besetzung der Energiezustände kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung beschrieben werden,

$$N_f = \frac{R^3}{R^3 - r^3} N_a \exp\left(-\Delta E / R_G T\right) \qquad (4.3\text{-}19)$$

wobei N_f und N_a jeweils die Anteile der Xenonatome im freien und adsorbierten Zustand sind. N_f ist die Summe der beiden Fraktionen N_f' und N_f'' mit $N_f' = N_f \cdot (R_P^3 - r^3)/R_P^3$ und $N_f'' = N_f \cdot r^3/R_P^3$. Der Anteil aller Xenonatome in der Potentialmulde ist schließlich die Summe aus N_f' und N_a:

$$N_f' + N_a = 1 - N_f'' = 1 - N_f \frac{r^3}{R_P^3} \tag{4.3-20}$$

Für die mittlere chemische Verschiebung δ innerhalb der Pore ergibt sich somit

$$\delta = \left(1 - N_f \frac{r^3}{R_P^3}\right)\delta_a + N_f \frac{r^3}{R_P^3}\delta_f \tag{4.3-21}$$

Setzt man nun unter Berücksichtigung von $N_a = 1 - N_f$ *Gleichung 4.2-19* in *Gleichung 4.3-21* ein, erhält man für $\delta_f = 0$ und dem Radienverhältnis R_P/r [20]

$$\delta = \left[1 - \frac{1}{(R_P/r)^3 + \left((R_P/r)^3 - 1\right)\exp\left(\Delta E / R_G T\right)}\right]\delta_a \tag{4.3-22}$$

Bei einer Grenzwertbetrachtung bzgl. T und R_P/r lässt sich die chemische Verschiebung des Xenons im adsorbierten Zustand δ_a sowie das Radienverhältnis z bestimmen:

Für $T \to 0$ bzw. $R_P/r \to \infty$: $\delta \to \delta_a$ (4.3-23)

Für $T \to \infty$: $$\delta \to \left[1 - \frac{1}{2\ (R_p/r)^3 - 1}\right]\delta_a \tag{4.3-24}$$

Für $R_P/r \to 0$: $$\delta \to \left[1 + \exp\left(-\Delta E / R_G T\right)\right]\delta_a \tag{4.3-25}$$

Es ist anzumerken, dass bei diesem Modell zahlreichen Vereinfachungen benutzt wurden, die zu der Funktion in *Gleichung 4.3-22* führten. Zudem verwenden Ripmeester und Ratcliff die Boltzmann-Verteilung zwischen N_f' und N_a, obwohl nach Ihrer Theorie sich beide Fraktionen im Energieminimum befinden.

4.3.7.5 Das „Dual-Mode“-Modell

1954 fand Meares heraus, dass das Adsorptions- und Diffusionsverhalten von adsorbierten Molekülen in Polymeren unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G von der inhomogenen Polymerstruktur bestimmt wird.[108] In seinem „Dual-Mode“-Modell unterscheidet er zwischen zwei unterschiedlichen Adsorptionsarten: Die eingelagerten Molekülen können zum einen „gelöst“ im Polymer vorliegen („First-Mode“), oder sie sind in Mikroporen bzw. Hohlräumen der Polymere adsorbiert („Second-Mode“).
Michaels et al. untersuchten in diesem Zusammenhang das Adsorptionsverhalten von Edelgasen in Polymeren unterhalb T_G. Sie fanden Adsorptionsisotherme mit nichtlinearem Verlauf, die sie empirisch mit einer Summe aus dem Henryschen Gesetz und der Langmuirschen Adsorptionsisotherme angleichen konnten.[109]

$$C = C_H + C_L = k_H p + c_L \frac{K_L p}{1 + K_L p} \tag{4.3-26}$$

C ist die Gesamtkonzentration des im Polymer adsorbierten Edelgases, C_H und C_L die Konzentrationen der Moleküle, die gelöst (First-Mode) bzw. adsorbiert in den Mikroporen (Second-Mode) vorliegen, k_H ist die Henrysche Konstante, c_L die Molekülkonzentration bei vollständig gefüllten Poren, K_L die substanzspezifische Gleichgewichtskonstante der Langmuir-Gleichung und p ist der Partialdruck des Edelgases in der Gasphase.[110,111] Bezogen auf die ^{129}Xe-NMR-Spektroskopie beschreibt das Dual-Mode-Modell hier also die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung ($\delta \propto C$). Bei kleinen Drücken folgt sie dem Henryschen Gesetz, bei höheren Drücken hingegen der Langmuir-Isothermen.

Suzuki et al. bestimmten für Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyloxid) die Xenon-Adsorptionsisothermen und ermittelten die Konzentrationen C_H und C_L der Dual-Mode-Gleichung (*Gleichung 4.3-26*).[112] Diese trugen sie gegen die jeweilige ^{129}Xe-NMR-Verschiebung auf und fanden einen linearen Zusammenhang zwischen δ und C_L. Die Interpolation der Geraden auf $C_L = 0$ liefert ihrer Meinung nach eine für die Mikroporengröße spezifische chemische Verschiebung. Eine Linearität zwischen δ und der Konzentration C_H des Henryschen Beitrags konnte nicht gefunden werden.

4.3.8 Magnetische Einflüsse der Graphitstruktur auf chemische Verschiebung und Halbwertsbreite

In den bisher betrachteten Modellen bestimmten hauptsächlich die Porengrößen und Oberflächeneigenschaften die chemische Verschiebung und Linienbreite der ^{129}Xe-NMR-Signale. Die auftretenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Xenonatomen und den Oberflächenmolekülen des Adsorbents zeigen dabei den größten Einfluss.
Bei Carbon Black und Graphit treten aber in einem Magnetfeld aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit zusätzliche Effekte auf, die die chemische Verschiebung und Linienbreite der ^{129}Xe-NMR-Signale nachhaltig beeinflussen können. So kann es innerhalb der Proben zu lokalen Magnetfeldänderungen durch Suszeptibilitätsunterschiede zwischen den Rußpartikeln und der Umgebung, sowie zu induzierten Kreisströme in den konjugierten π-Systemen der Graphitebenen kommen.

4.3.8.1 Suszeptibilitätsunterschiede

Betrachten wir zunächst ein homogenes Magnetfeld mit einer magnetischen Flussdichte *B*, die sich bildlich als eine flächendurchschreitende Anzahl von Feldlinien beschreiben lässt. Befindet sich nun ein Körper in diesem Magnetfeld, so kann es innerhalb des Körpers entweder zu einer Verdichtung oder zu einer Aufweitung der Feldlinien kommen. Diese beiden gegenläufigen Effekte werden als *Paramagnetismus* bzw. *Diamagnetismus* bezeichnet. Die Flussdichten innerhalb (B_{Innen}) und außerhalb ($B_{Außen}$) des Körpers verhalten sich über die Beziehung

$$B_{Innen} = \mu_r B_{Außen} \tag{4.3-27}$$

linear zueinander. Die Proportionalitätskonstante μ_r ist die sog. *relative magnetische Permeabilität*.[4] Für paramagnetische Stoffe ist sie größer bzw. für diamagnetische Stoffe kleiner als eins. Einen Zusammenhang der Permeabilität mit der Suszeptibilität χ liefert *Gleichung 4.3-28:*

$$\mu_r = 1 + \chi \tag{4.3-28}$$

Eine häufig verwendete Schreibweise gibt schließlich die Proportionalität zwischen der Magnetisierung *M* eines Körpers und der äußeren Magnetfeldstärke $H_{Außen}$ wieder:

$$M = \chi H_{Außen} \tag{4.3-29}$$

Definitionsgemäß gilt für paramagnetische Stoffe $\chi > 0$ und für diamagnetische $\chi < 0$. Organische Stoffe sind i. A. diamagnetisch und Carbon Blacks somit auch. Andererseits besitzen Ruße an der Oberfläche ungepaarte Elektronenspins, die zu paramagnetischen Bereichen führen. Die Leitfähigkeit und die ungeordnete Aggregatstruktur der Carbon Blacks sind schließlich die Gründe für eine stark heterogene magnetische Suszeptibilität mit anisotropem Charakter.[113]

Um dies zu verstehen, kann ein homogener, sphärischer Rußpartikel mit der relativen Permeabilität μ_{r1} und einem umgebenden Medium mit μ_{r2} betrachtet werden ($\mu_{r1} > \mu_{r2}$). In *Abbildung 4.3-4* ist der Durchtritt einer Magnetfeldlinie durch ein sphärisches Rußpartikel schematisch dargestellt. Das externe Magnetfeld wird nach Eintritt in das Rußteilchen nach $\vec{B}_1$ und beim Austritt nach $\vec{B}_2$ abgelenkt.

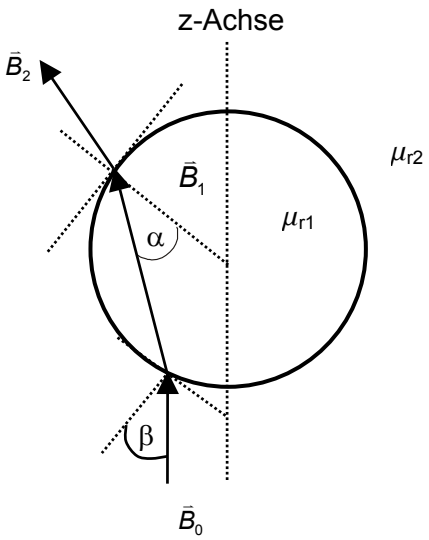

Abb. 4.3-4 *Richtungsverlauf einer Magnetfeldlinie bei der Durchquerung eines sphärischen Rußpartikels.*

Die vektorielle Änderung des Magnetfeldes von $\vec{B}_0$ nach $\vec{B}_2$ nach der Durchquerung des Rußpartikels lässt sich über einfache geometrische Berechnungen bestimmen zu [114]

$$\vec{B}_2 = \vec{B}_0 \left[\left(\frac{\mu_{r1}}{\mu_{r2}} \sin\beta \right)^2 + \cos^2\beta \right]^{1/2} \left[\left(\frac{\mu_{r2}}{\mu_{r1}} \sin\alpha \right)^2 + \cos^2\alpha \right]^{1/2} \qquad (4.3\text{-}30)$$

Aus dieser theoretischen Überlegung geht hervor, dass das Magnetfeld an jeder Stelle der Partikeloberfläche, entsprechend den Ein- und Austrittswinkeln, einen anderen Wert aufweist. Die Änderungen sind dabei umso stärker, je größer die Differenz der beiden relativen Permeabilitäten ist. Die ungeordnete Aggregatstruktur der Carbon Blacks, auf

die bereits hingewiesen wurde, ist schließlich für eine stark anisotrope Verteilung der Magnetfeldlinien innerhalb der Probe verantwortlich, was wiederum eine Verbreiterung der Resonanzlinie zur Folge hat. Aus experimenteller Sicht können diese Suszeptibilitätseffekte durch Rotation der Probe im Magischen Winkel teilweise eliminiert werden.[57]

4.3.8.2 Ringstromeffekt in konjugierten π-Systemen

Die Graphitebenen in Carbon Black zeichnen sich durch ein konjugiertes π-System aus, in dem die delokalisierten π-Elektronen zur Leitfähigkeit des Materials beitragen. Befinden sich diese Ebenen in einem Magnetfeld, so wird ein Ringstrom induziert, der wiederum lokale Magnetfelder im aromatischen System erzeugt. In *Abbildung 4.3-5* ist der Verlauf der Magnetfeldlinien in einem Benzolring schematisch dargestellt.

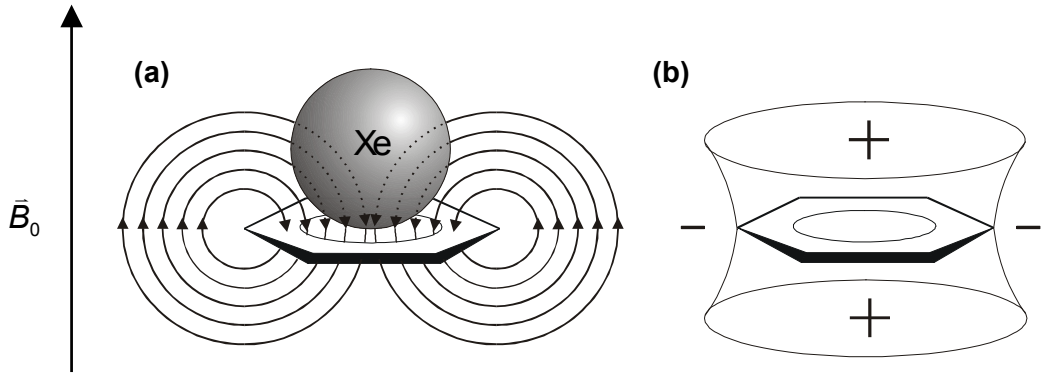

Abb. 4.3-5 *Schematische Darstellung des Ringstromeffektes im Benzol.* ***(a)*** *Magnetfeldlinien des induzierten Ringstromes.* ***(b)*** *Bereiche mit höherer (+) und geringerer (-) Abschirmung.*[52]

In der Mitte des Ringes ist das induzierte Feld dem äußeren entgegen gerichtet, am Rand gleichgerichtet. Dies hat zur Folge, dass die Kohlenstoffatome zur Mitte hin eine höhere und am Rand eine kleinere Abschirmung erfahren. Das induzierte Magnetfeld ist dabei am größten, wenn die Flächennormale der Molekülebene parallel zum externen Magnetfeld verläuft und gleich Null, wenn sie senkrecht dazu steht.[52]

Für die adsorbierten Xenonatome hat dies zur Folge, dass sie je nach Adsorptionsplatz, in der Mitte oder am Rand eines konjugierten Ringes, ein anderes lokales Magnetfeld erfahren. Dies hätte unmittelbare Auswirkungen auf die chemische Verschiebung der

einzelnen Spins und im ^{129}Xe-NMR-Spektrum führt dies zu einer zusätzlichen inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinien.