Kapitel 8

Experimenteller Teil

8.1 Präparation der Xenon/Carbon Black – Proben

Die Präparation der Xenon/Carbon Black Proben wurde in folgender Weise durchgeführt: Ein Glasröhrchen mit 10 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde mit Carbon Black auf ca. 2 cm aufgefüllt (100 - 300 mg Carbon Black), von Hand festgedrückt und mit Glaswolle fixiert (*Abbildung 8.1-1*). Die Fixierung ist notwendig, da insbesondere bei den PFG-NMR-Experimenten während des Ein- und Ausschaltens der magnetischen Feldgradienten, hohe mechanische Kräfte auftreten können, die zu einer Erschütterung der Probe führen und sowohl die Rußpartikel als auch die Xenonatome innerhalb des Probenraumes partiell verschieben können. Diese zusätzliche Ortsveränderung der Partikel simuliert eine schnellere Diffusion und führt zu größeren Diffusionskoeffizienten. Der Fehler ist dabei umso größer, je kleiner die Diffusionszeit Δ gewählt wird.

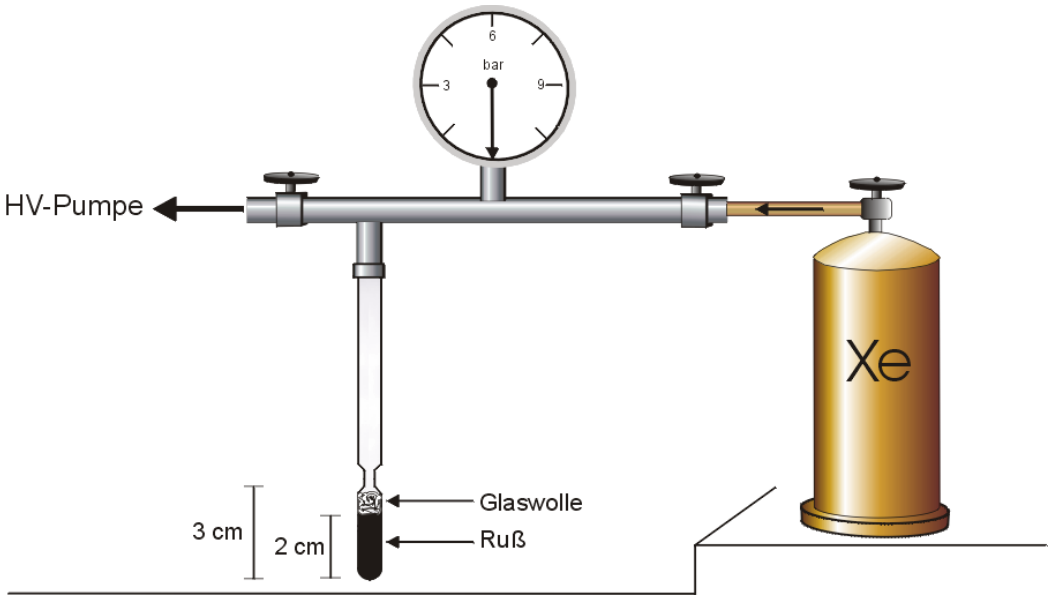

Abbildung 8.1-1 *Vakuum-Apparatur zur Herstellung der Xenongas-Proben*

Nach dem Befüllen der Probe mit Carbon Black wurde das Glasröhrchen in einer Höhe von ca. 3 cm mit einem Gasbrenner verjüngt, so dass sich das spätere Abschmelzen der Probe vereinfachte. Anschließend wurde das so vorbereitete Probenröhrchen an einer Hochvakuumapparatur (HV-Apparatur) angeschlossen, evakuiert und etwa zwei Stunden bei 180 - 200°C und einem Druck von 2 - $4 \cdot 10^{-7}$ bar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gesamtgewicht nahm dabei jeweils um 1 – 3 % ab.

In das evakuierte System wurde schließlich das Xenongas über einen Druckmesser kontrolliert eingeleitet und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Während sich der untere Teil des Glasröhrchens samt Probe noch in flüssigem Stickstoff befand, wurde mit dem Gasbrenner das Probenröhrchen an der bereits verjüngten Stelle abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Abschließendes Wiegen der Probe ermöglicht die genaue Bestimmung der zugefügten Menge Xenon. Der genaue Xenongleichgewichts-druck im Probenraum konnte schließlich über die chemische Verschiebung des ^{129}Xe-NMR-Signals des freien Xenons bestimmt werden (s. *Gleichung 5.1-1*).

Bei den Carbon Black Proben mit mehr als 8 bar Xenondruck wurde handelsübliches Xenon mit einem natürlichen Isotopenanteil von 26,6 % an ^{129}Xenon verwendet. Mit sinkendem Xenondruck bzw. –dichte nahm das Signal/Rausch (S/N)-Verhältnis und somit die Messzeit unverhältnismäßig stark zu, so dass insbesondere bei Drücken unter 3 bar die Verwendung von angereichertem Xenongas mit über 87 % ^{129}Xenon (s. *Tabelle 8.1-1*) zu einer Verkürzung der Messzeit und einem verbesserten S/N-Verhältnis beitrug.

Die Gesamtlänge der Probenröhrchen von nicht mehr als 3 cm gewährleistete, dass sich die Probe während des NMR-Experiments komplett im NMR-Probenraum befand und eine quantitative Auswertung der ^{129}Xe-NMR-Spektren möglich war.

Tab. 8.1-1 *Verwendetes Xenongas*

Gas	Anteil ^{129}Xe	Hersteller
Xenon 4.0	26,4 %	Messer Griesheim GmbH (Deutschland)
Xenon, angereichert	> 87 %	Chemgas, Boulogne (Frankreich)

8.2 Verwendete NMR-Spektrometer

Die ^{129}Xe-NMR Experimente wurden mit einem *Bruker CXP 200* sowie mit einem *Bruker MSL 200* der Firma *Bruker Messtechnik GmbH* durchgeführt. Die Feldstärke betrugt jeweils 4,69 Teslar, was einer Protonenfrequenz von 200 MHz entspricht. Die ^{129}Xenon-NMR-Frequenz bei dieser Feldstärke beträgt 55,34 MHz.

8.3 ^{129}Xe-NMR-Messungen mit magnetischen Feldgradienten

8.3.1 ^{129}Xe-NMR-Messkopf mit Quadrupol-Feldgradientenspule

Bei dem verwendeten Probenkopf handelte es sich um einen modifizierten Protonenmesskopf *Bruker HP 300 ^{1}H-Sol5*, der mit einer im Arbeitskreis entwickelten Quadrupol-Feldgradientenspule und einer neuen Sende-Empfangsspule ausgestattet wurde. Der Aufbau des Spulensystems ist in *Abbildung 8.4-1* schematisch dargestellt.
Ein massiver Teflon-Zylinder mit einem Durchmesser und einer Länge von jeweils 30 mm. Wurde in der Mitte mit einer 12 mm Bohrung sowie vier dazu konzentrisch angeordnete 2 mm Bohrungen versehen. In der mittleren Bohrung befand sich die Radiofrequenz-Spule (RF-Spule), die aus einem 1 mm starken versilberten Kupferdraht bestand. Die Anzahl und der Abstand der Windungen der Spule wurde so gewählt, dass sie in einem Frequenzbereich von 30 bis 58 MHz einsetzbar war und sowohl ^{2}H-NMR- als auch ^{129}Xe-NMR-Messungen durchgeführt werden konnten (*Tabelle 8.3-1*). Der innere Spulenraum hatte einen Durchmesser von 10 mm und diente als Probenraum.

Tab. 8.3-1 *Eigenschaften der in dieser Arbeit relevanten Kerne und Vergleich mit Protonen.*

Kern-Isotop	Spin *I*	Gyromagnetisches Verhältnis γ /10^7radT^{-1}s^{-1}	Resonanzfrequenz bei 4,69 Teslar /MHz
^{1}H	½	26,752	200,14
^{2}H	1	4,107	30,702
^{129}Xe	½	$7{,}4\cdot10^{7}$	55,322

Für die Quadrupol-Spule wurde ein lackierter Kupferdraht mit einer Stärke von 0,55 mm, 27 Mal durch die axialen Bohrungen gewickelt (s. *Abbildung 8.3-1*) und mit Epoxid-Harz versiegelt. Dadurch wurde der Kupferdraht immobilisiert und es war gewährleistet , dass die magnetischen Feldgradient während einer Messung konstant blieben.

Der Verlauf der magnetischen Feldlinien, die von einer solchen Quadrupol-Spule erzeugt werden, ist in *Abbildung 8.3-2* und *Abbildung 8.3-3* schematisch wiedergegeben.

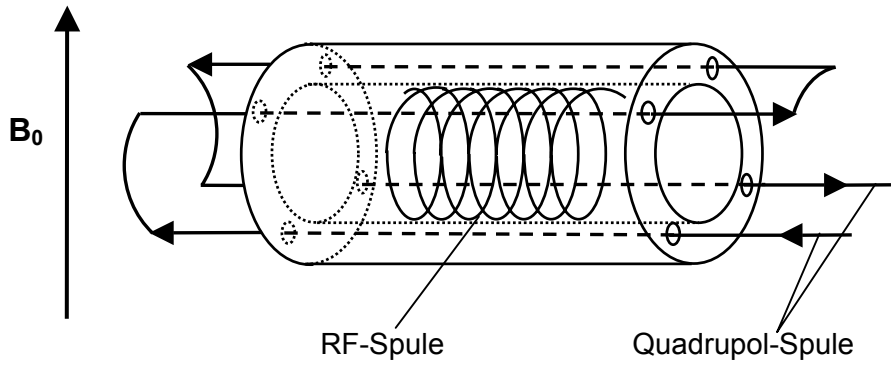

Abb. 8.3-1 *Schematische Darstellung des Teflon-Zylinders mit RF- und Quadrupol-Spule.*

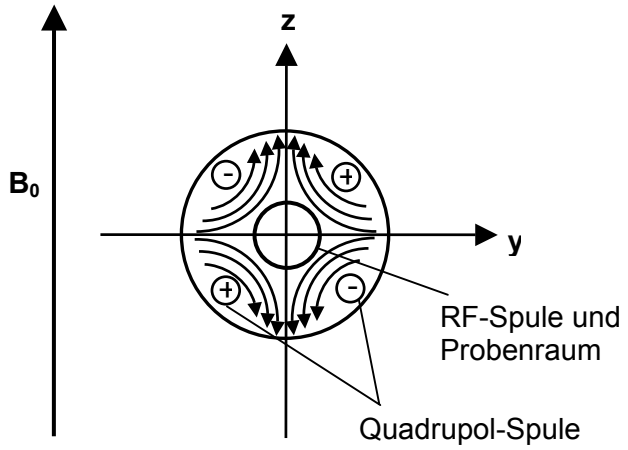

Abb. 8.3-2 *Seitenansicht des Teflon-Zylinders mit RF- und Quadrupol-Spule. Der Verlauf der von der Quadrupol-Spule erzeugten Feldlinien ist schematischen angedeutet.*

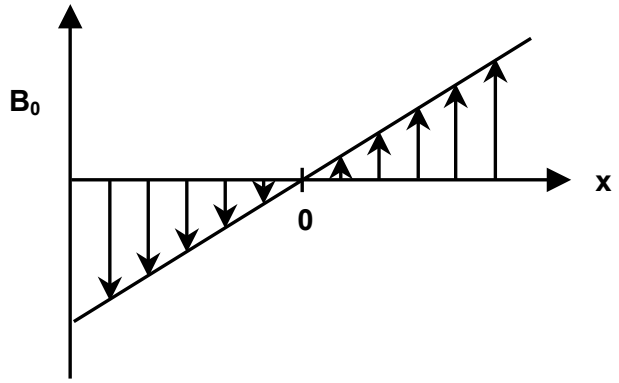

Abb. 8.3-3 *Schematische Darstellung eines durch eine Quadrupol-Spule erzeugten linearen, magnetischen Feldgradienten in x-Richtung. In Plus-x-Richtung wird das B_0-Feld verstärkt, in Minus-x-Richtung um den gleichen Betrag erniedrigt.*

8.3.2 Die Gradienten-Einheit

Zur Steuerung der Gradientenspule wurde eine modifizierte Gradienteneinheit *Bruker Z 18 B* der Firma *Bruker Messtechnik GmbH* verwendet. Die Stromversorgung erfolgte über zwei in Reihe geschaltete 12 V Bleiakkumulatoren mit je 45 Ah.
Die handelsübliche Gradienten-Einheit erlaubte nur eine manuelle Einstellung der Feldgradientenstärke, d. h., Experimente mit unterschiedlichen Feldgradienten mussten nacheinander aufgenommen werden. Der Nachteil war, dass insbesondere bei langen Messungen, die bis zu drei Tagen dauern konnten, Leistungsschwankungen im Sender zu einem größeren statistischen Fehler im Ergebnis führten.

Die hier vorgenommenen Veränderungen erlaubten eine elektronische Steuerung der Feldgradienten. Bis zu 16 verschiedene Widerstände konnten über Relais geschaltet werden und so den Spulenstrom steuern, der schließlich die Feldgradientenstärke bestimmte. Das Signal zur Weiterschaltung auf den nächst höheren Feldgradienten wurde dabei über den Decoupling-Kanal der CXP bzw. MSL-Konsole des Spektrometers zur Gradienten-Einheit übertragen. Somit war eine direkte Steuerung der Feldgradienten über das NMR-Pulsprogramm möglich.

Der eigentliche Vorteil war aber, dass NMR-Spektren mit verschiedenen Feldgradienten parallel in einer sogenannten *Block-Akquisition* aufgenommen werden konnten. Dazu wurde bei einer Spektrenaufnahme nach einem Phasenzyklus von beispielsweise 16 Scans das erhaltene FID (*Free Induction Decay*) gespeichert und ein weiteres mit der

nächst höheren Feldgradientenstärke aufgenommen. Nachdem alle Gradientenstärken „abgearbeitet“ waren, wurde wieder auf den ersten Feldgradienten geschaltet und das aufgenommene FID auf das bereits im ersten Durchgang („Block“) erhaltene FID hinzuaddiert. So konnten mehrer Blöcke durchlaufen und Leistungsschwankungen des Senders und andere Störungen ausgemittelt werden. Die Gesamtzahl der Scans für ein Spektrum ergab sich schließlich aus dem Produkt der Anzahl der Scans pro Phasenzyklus und der Anzahl der Blöcke.

8.3.3 Kalibration der Feldgradientenspule

Die genauen Feldstärken der selbstgebauten Quadrupol-Spule in Abhängigkeit vom Spulenstrom wurden folgendermaßen bestimmt. Zunächst wurden die zwölf Widerstände mit Hilfe eines Oszilloskops so eingestellt, dass der gesamte Leistungsbereich der Spule abgedeckt wurde, d. h. der erste Gradient wurde auf einen relativ kleinen und der letzte Gradient auf den maximalen Wert eingestellt.

Die genaue Kalibration erfolgte über Diffusionsmessungen einer Lösung mit bekanntem Diffusionskoeffizienten, nach dem im *Kapitel 4.2* beschriebenen Stimulated-Echo-Verfahren. Dazu wurde D_2O (*Merck*, Reinheit >99,9%) mit einem Diffusionskoeffizienten von $D(D_2O,25°C)=1{,}87\cdot10^{-9}\ m^2/g$ verwendet.[124] Für jeden Gradienten wurden acht Messungen mit unterschiedlichen Gradientenpulslängen δ_G (0,1 – 1,0 s) und Diffusionszeiten Δ (50 – 800 ms) durchgeführt und das Ergebnis gemittelt. Die Abweichungen betrugen jeweils 3 – 5 %. Als Referenz dient ein Spektrum, das mit der gleichen Pulssequenz, aber ohne magnetischem Feldgradienten (G = 0) aufgenommen wurde. Die Bestimmung der jeweiligen Gradientenfeldstärke G erfolgte über *Gleichung 8.3-1.*

$$G = \sqrt{\frac{\ln(I(G)/I(0))}{-\gamma^2\delta_G^2 D\Delta}} \qquad (8.3\text{-}1)$$

Das Ergebnis der gemittelten Feldgradientenstärken ist in *Tabelle 8.3-2* zusammengefasst. Zur Überprüfung der Gradientenleistung bei der Resonanzfrequenz des Xenons wurde eine Standardprobe mit einem Innendruck von 12 bar vermessen, deren Xenon-Diffusionskoeffizient bereits bekannt war ($D(Xe,12\ bar)=7{,}24\cdot10^{-7}\ m^2/g$).[117]

Tab. 8.3-2 *Magnetische Feldgradientstärken im PFG-NMR-Experiment.*

Gradient Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Feldstärke /T·m^{-1}	1,25	1,35	1,66	1,99	2,36	2,50	2,80	3,21	3,47	3,92	4,14	4,61

8.4 ^{129}Xe-NMR-Pulsprogramme

8.4.1 Ein-Puls-Experiment

Die Aufnahme der ^{129}Xe-NMR-Spektren, die zur quantitativen Auswertung der Signale verwendet wurden, erfolgte über ein einfaches *Ein-Puls-Experiment* (Anregungspuls – Wartezeit – Akquisition – Relaxationszeit). Die Relaxationszeiten im ^{129}Xe-NMR-Experiment war relativ lang und konnte bis zu 10 Minuten betragen ($5 \cdot T_1$). Daher wurde aus zeitlichen Gründen, entgegen dem üblichen 90°-Puls, ein 30°-Puls verwendet, der bei ausreichender Signalintensität die Relaxationszeit auf 30 s reduzierte. Vorexperimente haben gezeigt, dass bei einem 30°-Anregungspuls die Signalintensitäten nach einer Relaxationszeit von 30 s konstant blieben.
Die Anzahl der akkumulierten Spektren hing von der ^{129}Xenon-Konzentration in der Probe ab und konnte zwischen 32 und 2000 Scans betragen. Die genauen Pulslängen und Zeiten sind der *Tabelle 8.4-1* zu entnehmen.

Tab. 8.4-1 *^{129}Xe-NMR-Parametereinstellungen im Ein-Puls- Experiment*

Parameter	Wert
90°-Puls	11 – 15 µs
30°-Puls	4 – 5 µs
Akquisitionszeit	60 - 100 ms
Relaxationszeit	30 s
TD	4096
NS	32 - 2000

8.4.2 Inversion-Recovery-Experiment zur T_1-Bestimmung

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde mit Hilfe des *Inversion-Recovery*-(*IR*)-Experiments bestimmt.[52] Die Pulsfolge ist schematisch in *Abbildung 8.4-1* wiedergegeben. Nach einem 180°-Puls und einer variablen Wartezeit τ (100 µs – 600 s) folgt ein 90°-Puls (12 - 15 µs) und anschließend die Akquisition. Die Relaxationszeit betrug $5 \cdot T_1$ (maximal 10 min für das freie Xenon). Die Auswertung erfolgt über die integrierte Form der Blochschen Gleichung:[52]

$$M(\tau) = M_0 \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1} \right) \right] \tag{8.4-1}$$

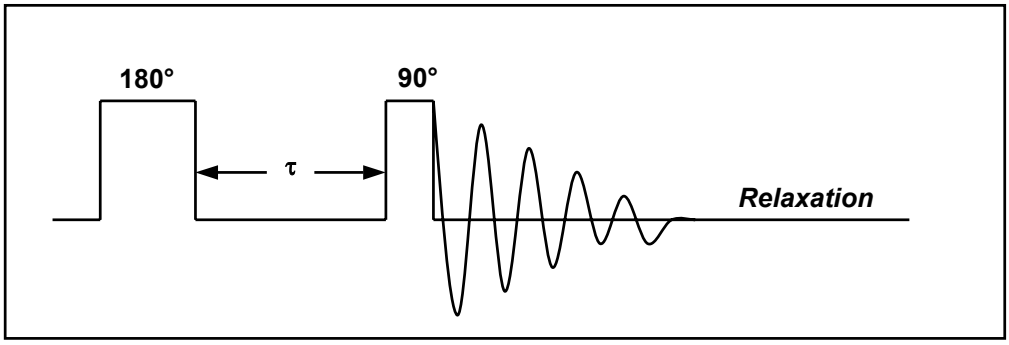

Abb. 8.4-1 *Pulsfolge im Inversion-Recovery-Experiment.*

8.4.3 CPMG-Experiment zur T_2-Bestimmung

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 des intraporösen Xenons wurde mit Hilfe der Pulssequenz nach Carr, Purcell, Meiboom und Gill (CPMG) ermittelt (*Abbildung 8.4-2*).[115] Die Zeit τ zwischen den 180°-Pulsen wurde konstant gehalten und betrug 50 bzw. 100 µs. Die Anzahl der Loops *l* wurde variiert, wobei das Produkt aus *l* und τ der variierten Relaxationszeit Zeit *t* entsprach. Um inhomogene Pulslängen auszumitteln wurde nach jeder geraden Anzahl an Loops (2-20) die Signalintensität des Echos gemessen. T_2 wurde schließlich aus der integrierten Form der Blochschen Gleichung ermittelt.[49]

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2} \right) \tag{8.4-2}$$

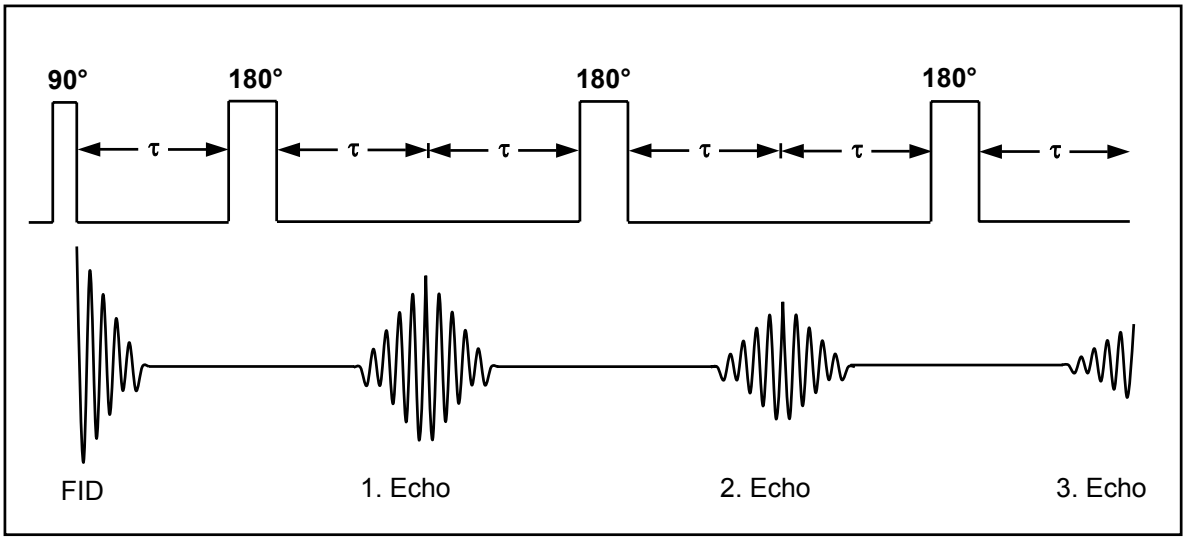

Abb. 8.4-2 *Pulsfolge im CPMG-Experiment und Echointensität des NMR-Signals.*

8.4.4 PFG-NMR-Experiment

Die Bestimmung des Xenon-Diffusionskoeffizienten erfolgte mit Hilfe der PFG-NMR-Spektroskopie. Dazu wurde die *Stimulated-Echo*-Pulssequenz verwendet, die bereits im *Kapitel 4.2* ausführlich erläutert wurde. Die verwendeten Pulslängen und Delay-Zeiten sind in *Tabelle 8.4-2* aufgelistet. Nach dem ersten 90°-Puls erfolgte mit 0,4 ms Verzögerung der erste Gradientenpuls der Länge δ_G. Der zweite 90°-Puls wurde 5 – 8 ms (Zeit τ) nach dem ersten geschaltet. Nach einer Diffusionszeit Δ erfolgte der dritte 90°-Puls und wieder mit einer Verzögerung von 0,4 ms der zweite Gradientenpuls mit gleicher Länge, Orientierung und Intensität, wie die des ersten. Die Akquisition begann schließlich nach der Wartezeit τ. Die Relaxationszeit betrug für das Xenon in den Poren 3 – 15 s und für das freie Xenon 100 s.

Tab. 8.4-2 *Verwendete Parametereinstellung bei der Stimulated-Echo-Pulssequenz*

Parameter	Wert	Beschreibung
90°-Puls	11 – 15 µs	90°-Puls für ^{129}Xe
δ_G	0,1 – 1,2 ms	Gradientenpulslänge
τ	5 – 8 ms	Wartezeit zwischen zwei 90°-Pulsen
Δ	6 – 200 ms	Diffusionszeit
Akquisitionszeit	60 – 100 ms	Zeit-Domäne des FID
Relaxationszeit	10 – 100 s	Relaxationszeit