

Messung der Intensität und räumlichen Verteilung intrakristalliner Transportwiderstände der zeolithischen Diffusion mittels ein- und mehrdimensionaler PFG NMR mit ultrastarken Gradientenimpulsen

Marcel Gratz, Petrik Galvosas

Kurzzusammenfassung:

Die Bestimmung von kleinen Diffusionskoeffizienten mittels Methoden der PFG NMR, wie sie für adsorbierte Gastmoleküle in porösen Materialien wie z.B. Zeolithen auftreten, erweist sich, bedingt durch kurze NMR Relaxationszeiten und geringe molekulare Mobilität, oft als schwierig. Mit der Entwicklung eines neuen Probenkopfs stehen nunmehr kurze intensive Gradientenimpulse von über $\pm 70 \text{ T/m}$ zur Verfügung, die es erlauben, mit PFG NMR Experimenten molekulare Verschiebungen bis in das einstellige Nanometer-Regime zu messen. Damit können Transportbarrieren auf dieser Längenskala charakterisiert und deren Einfluss auf molekulare Beweglichkeiten in hierarchischen Strukturen verfolgt werden.

Motivation

NMR als nicht-invasive Methode hat sich als unverzichtbares Werkzeug in der Strukturaufklärung von z.B. Molekülverbindungen etabliert. Mit Einführung gepulster magnetischer Feldgradienten durch Stejskal und Tanner [1] wurde ihr unschätzbare Wert auch für direkte Untersuchungen von Stofftransportmechanismen zugänglich.

Zu diesem Zweck werden im Experiment zu zwei definierten Zeitpunkten, welche um die so genannte Beobachtungszeit auseinanderliegen, magnetische Feldgradienten kurzzeitig angelegt, die das zunächst homogene Magnetfeld über der Probe, je nach Orientierung des Gradienten, vom Ort abhängig machen. Damit werden die Spins abhängig von ihrer Koordinate räumlich in ihrer Phase markiert. Durch Molekülbewegungen ist zum Zeitpunkt des zweiten Gradientenimpulses die Position der Spins verändert. Damit kann die Phasenmarkierung des ersten Gradienten nicht vollständig aufgehoben werden, was sich in einem charakteristischen Abfall des NMR Signals äußert.

Um auch sehr kleine Verschiebungen des markierten Spins zu messen, muss somit die Phasenmarkierung selbst über kleine Ortsänderungen signifikant sein. Diese Forderung ist nur mit entsprechend langen oder starken Gradientenimpulsen zu realisieren. Während die maximale Länge der Gradienten-Codierung meist stark durch Eigenschaften der Probe, wie die Größe der NMR-Relaxationszeiten T_1 und T_2 , limitiert ist, erweist sich eine Erhöhung der maximalen Gradientenstärke als hardware-technisch anspruchsvolle Herausforderung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit umgesetzt wurde.

Konzepte, die das Potential eines Bildgebungsprobenkopfes (z.B. Bruker Micro 2.5 Imaging-Probenkopf mit 1.5 T/m in jede Richtung) mit spektral hochaufgelösten PFG NMR Diffusionsuntersuchungen (sog. magic-angle-spinning [MAS] PFG NMR) kombinieren, wurden im Rahmen dieses Projektes ebenfalls realisiert und sind in [2, 3] detailliert vorgestellt.

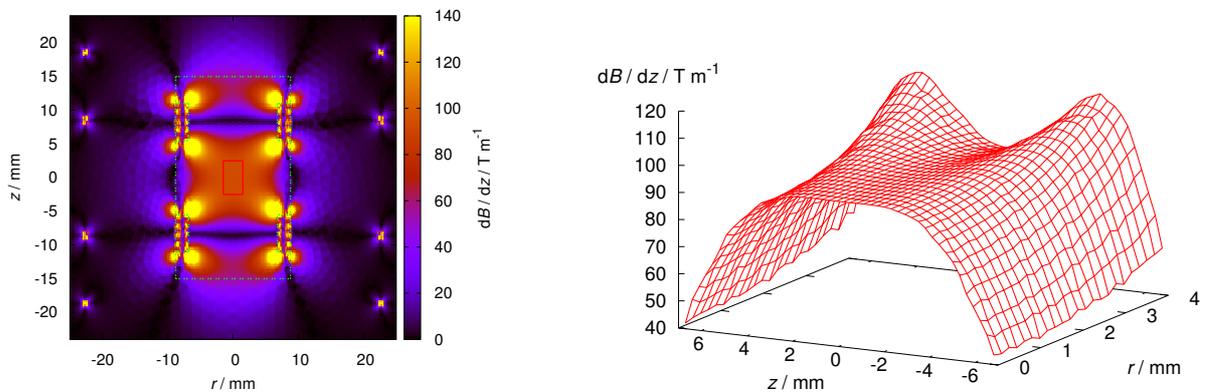
Hardware-Design

Ausgehend von bereits existierenden Designs, die Gradientenimpulse bis zu $\pm 35 \text{ T/m}$ ermöglichen [4], wurde mit Hilfe finiter-Elemente-Simulationen (COMSOL Multiphysics) das Design

der Gradientenspule festgelegt. Zielstellung war die Optimierung von Maximalgradient (nur z -Richtung) und Probenvolumen bei der durch den Magneten vorgegebene Geometrie sowie die von den Gradientenverstärkern erreichbaren Maximalströme und -spannungen. Zudem sollte das gesamte Setup im Fall eines Spulenschadens einfach zu warten sein.

Alle Simulationen wurden auf diskreten Gittern in einer zweidimensionalen, rotationssymmetrischen Geometrie berechnet, die einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Speicherressourcenbedarf darstellt. Die Gitterweite wurde insbesondere am Ort der Probe stark reduziert, um in diesem Bereich die größtmögliche räumliche Auflösung des Magnetfelds - und damit des Gradienten - zu erzielen. Das physikalische Modell (Differentialgleichungen der quasi-statischen Magnetostatik) wird auf allen Netzknoten gelöst und dazwischenliegende Werte entsprechend interpoliert.

Der konstante Gradient in z -Richtung wird im finalen Entwurf durch eine Anti-Helmholtz-Spule (auch Maxwellspule) mit 12.5 mm Innenradius erzeugt. Jede Seite der Spule besteht aus 90 Windungen in 5 Lagen mit 0.375 mm^2 starkem Kupferdraht. Der Spulenkörper selbst besteht aus Vespel[®] SP-1 und liefert so zum NMR Signal keinen signifikanten Beitrag.



(a) Simulierter Verlauf des Gradienten. Probenvolumen (rot) und Hauptspule (grün) sind angedeutet.

(b) Aus a) extrahierte Gradientenintensität in unmittelbarer Umgebung des Probenvolumens.

Abbildung 1: Simulation des Magnetfelds in und um die Spulengeometrie. Dargestellt ist jeweils die erste Ableitung in z -Richtung.

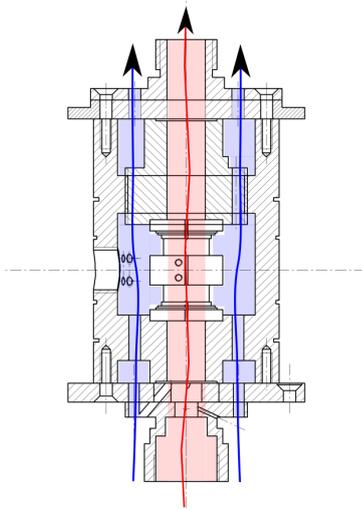
Um die Probenspule wurde zur Wirbelstromreduzierung beim Schalten der gepulsten Gradienten eine Abschirmspule gelegt. Im radialen Abstand von 46 mm zum Probenzentrum befindet sich viermal eine Windung, die vom selben Strom wie die Hauptspule in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden und so ein ausreichend starkes Gegenfeld am Rand der Raumtemperaturbohrung des supraleitenden Magneten erzeugt.

Aus dem theoretischen Feldverlauf beim verfügbaren Maximalstrom des Gradientenverstärkers ($I_{\max} = \pm 100 \text{ A}$) ergibt sich ein Gradient von $G_{\max} = \pm 93 \text{ T/m}$, der über einen zylindrischen Probenbereich von $3 \times 5 \text{ mm}$ hinreichend konstant ist, wie Abb. 1 zeigt.

In der konkreten Hardware-Umsetzung besteht die Möglichkeit, den Probenraum im Inneren der Spule zwischen -50°C und 50°C zu temperieren, während das Äußere der Hauptspule gekühlt wird (vgl. Abb. 2). Dazu werden zwei unabhängige Luftströme verwendet, die durch ein System von Dewars und entsprechende Dichtungen an den Übergängen voneinander getrennt werden. Der obere Teil der Anordnung lässt sich über ein Schraubgewinde entfernen, so dass sich die Hauptspule ohne großen Aufwand ersetzen lässt.

Kalibrierung und Charakterisierung

Um die theoretisch erzielbaren Gradientenstärken auch experimentell zu verifizieren, musste zunächst eine Kalibrierung vorgenommen werden. Solche Bestimmungen erfolgen zumeist über Dif-



(a) Schema-Zeichnung der Spulenordnung. Die verschiedenen Luftströme zur Spulenkühlung (blau) und Proben temperierung (rot) sind gekennzeichnet.



(b) Foto des Aufbaus. Zu sehen ist die Abschirmspule zur aktiven Kompensation von Wirbelströmen, die um die Hauptspule liegt.

Abbildung 2: Finales Probenkopfdesign. Dargestellt ist lediglich die obere (funktionale) Hälfte des Kopfes, die sich während des Experiments im homogenen Teil des supraleitenden Magneten befindet.

fusionsexperimente an Proben mit bekannten Diffusionskoeffizienten. Ein Rückschluss auf die tatsächlich angewandten Gradientenamplituden ist damit relativ einfach möglich. Beim Übergang zu sehr hohen Gradientenimpulsen erweist sich dieses Verfahren als schwierig, da Proben mit entsprechend sehr kleinen, aber gut bekannten Diffusivitäten von Nöten wären, die zudem wünschenswerterweise monomodal vorliegen sollten. Die Auswahl ist hier sehr beschränkt.

Analog wurde deshalb zu dem in Wright *et al.* [5] vorgeschlagenen Verfahren eine zweistufige Prozedur gewählt, die weitgehend unabhängig von der Molekülmobilität in der Probe ist. Die absolute Gradientenstärke für kleinere Amplituden wird demnach mit dem obigen Verfahren mit Standardproben festgestellt. In einem zweiten Schritt wird ein Echo-Experiment so modifiziert, dass die Phasenmarkierung des ersten Gradienten durch einen zweiten, unmittelbar folgenden Gradientenimpuls sofort wieder aufgehoben wird (Abb. 3). Die Gradientenparameter werden dabei so gewählt, dass die zweite Gradientenstärke innerhalb des durch den ersten Schritt kalibrierten Intervalls liegt. Der codierende Gradientenimpuls hingegen wird mit einer weit darüber hinausgehenden Amplitude generiert.

Zur Entstehung des Spinechos nach der Zeit 2τ muss nun für beide Gradienten Flächengleichheit gegeben sein, d.h. bei gesetzten Amplituden G_1 und G_2 , sowie der Länge δ_1 müssen sich die somit rechnerisch wie auch experimentell bestimmbare Längen $\delta_{2,calc}$ bzw. $\delta_{2,exp}$ gleichen. Unter dieser Bedingung und mit der Kalibrierung von G_2 ist damit auch G_1 kalibriert. Für den Fall, dass die experimentelle und theoretische Länge nicht übereinstimmen, kann folglich die angenommene Gradientenstärke G_1 nicht mit der tatsächlichen Größe übereinstimmen. Begrenzt durch die erreichbare Auflösung (vorgegeben durch die Höhe des zweiten Gradienten G_2 und dem kleinsten Gradientenzeitschritt $\Delta\delta_2$) konnte so eine korrekte Kalibrierung von G_1 bis zu 70T/m sichergestellt werden.

Für NMR Experimente, die gepulste magnetische Feldgradienten verwenden, muss weiterhin auch die Existenz und Größe von Wirbelströmen bekannt sein, da diese in der Lage sind, das NMR Signal signifikant zu stören. Ein der Anregung eines FIDs um die Zeit τ vorgestellter Gradientenimpuls (Höhe G und Breite δ) liefert ein simples Experiment, um den Einflussbereich solcher Wirbelströme quantitativ zu erfassen (Abb. 4(a)). Da jene Ströme eine (teilweise) Zerstörung der

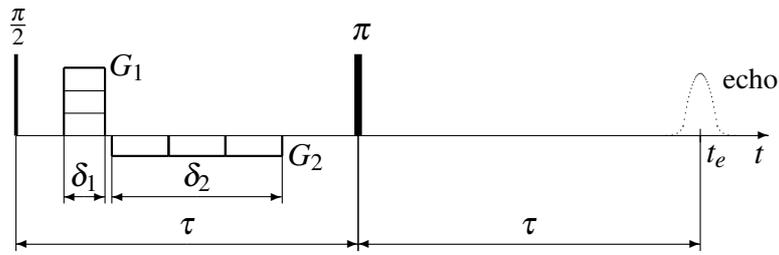
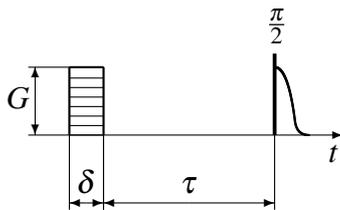
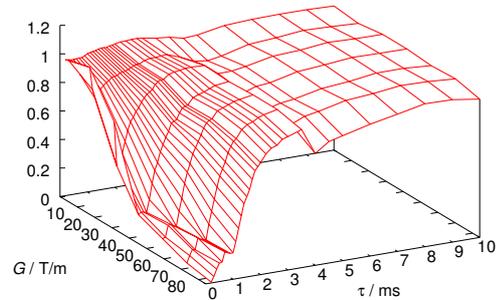


Abbildung 3: Sequenz zur Kalibrierung der Gradientenhöhe G_1 . Zwei unterschiedliche Gradienten werden in einem Hahnecho-Experiment so arrangiert, dass der zweite (umgekehrte) Gradient die gleiche Fläche wie der erste Gradientenimpuls hat. Nur dann refokussiert das Echo zum Zeitpunkt $t_e = 2\tau$ vollständig.

Kohärenz des Spinsystems nach der Anregung haben, kann ihr Effekt leicht durch den Abfall der Amplitude des NMR-Signals in einem dreidimensionalen Experiment durch Variation von τ , G und δ untersucht werden. Die Darstellung für die feste Gradientenbreite $\delta = 2.8$ ms in Abb. 4(b) verdeutlicht dies. Es ist ersichtlich, dass Gradientenimpulse mit hoher Intensität erst auf Skalen in der Größenordnung von mehreren Millisekunden nach dem Abschalten vollständig abgeklungen sind.



(a) Impulssequenz zur Bestimmung von Wirbelströmen. Einem einfachen Anregungspuls wurde ein einzelner Gradientenimpuls vorgestellt.



(b) NMR Signal in Abhängigkeit vom Abstand zur Anregung und Höhe des Gradienten für die feste Gradientenbreite $\delta = 2.8$ ms.

Abbildung 4: Einfluss von Wirbelströmen, die nach Anwendung eines Gradientenimpulses entstehen.

Diffusionsexperimente

Um das Potential des neuen Designs zu testen, wurden erste Diffusionsuntersuchungen an bekannten Probe mit sehr kleinen Diffusivitäten vorgenommen. Das als Templat für die Synthese von Zeolithtyp SBA-15 bekannte Triblock-Copolymer Pluronic P123 ((PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀) eignete sich für diese Zwecke gut. Diffusionskoeffizienten finden sich im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-15} m²s⁻¹, abhängig vom zugesetzten Anteil an Wasser [6]. Diese große Spanne begründet sich durch die verschiedenen Strukturen, die sich abhängig von der Wasserkonzentration ausbilden. Der für die nachfolgenden Untersuchungen interessante Bereich ist die hexagonale Phase, die zwischen einer Wasserkonzentration von 44 bis 65 Massenprozent vorliegt. Die molekulare Bewegung ist in diesem Fall erwartungsgemäß anisotrop mit einem rotationssymmetrischen Diffusionstensor. Der kleinere Hauptwert des Tensors (D_{\perp}) liegt im Bereich von einigen 10^{-15} m²s⁻¹.

Eine Wasser-Pluronic Mischung mit 50%igen Wasseranteil (deutert) wurde in einem NMR-Diffusometer bei ¹H-Protonenresonanz von 400 MHz untersucht. Ein modifiziertes stimulierte Echo-Experiment [4] wurde für verschiedene Beobachtungszeiten durchgeführt und ausgewertet. Die Gradientenstärke wurde dabei in jedem Einzelexperiment von null über den kalibrierten Bereich hinaus auf 80 T/m erhöht. Abb. 5 zeigt die Spinecho-Dämpfungen für drei exemplarische

Messungen. Bemerkenswert ist, dass selbst bei einer Verkürzung der Beobachtungszeit auf 30 ms immer noch eine signifikante Dämpfung erreicht werden konnte.

Alle Messreihen sind konsistent zueinander, weisen aber ab einer Gradientenstärke von je $\sim 65 \text{ T/m}$ einen unphysikalischen Knick zu scheinbar schnelleren Diffusionskoeffizienten hin auf. Dieses Verhalten ist unter den gegebenen Bedingungen auf die bereits diskutierten Wirbelströme zurückzuführen, deren Einfluss mit wachsender Gradientenamplitude stark zunimmt und die Signalamplitude vermindert. Der zuvor bestimmte sichere Abstand vom Gradientenimpuls zum Aufzeichnungsfenster von mehreren Millisekunden ist in diesem Fall aufgrund der Probeneigenschaften nicht vollständig einhaltbar.

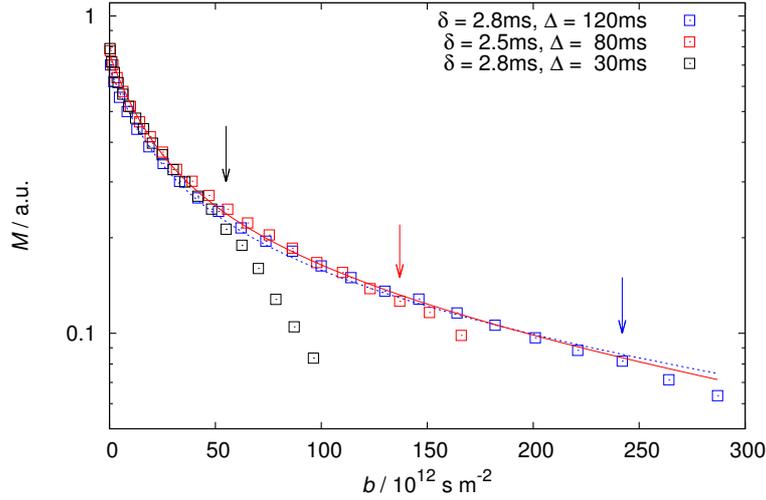


Abbildung 5: Spinecho-Dämpfungen für verschiedene Beobachtungszeiten. Die Pfeile zeigen auf den korrespondierenden Datenpunkt der Reihe, der mit einer Gradientenstärke von 65 T/m gemessen wurde.

Bei der Auswertung wurde dieser offensichtlich von Wirbelströmen dominierte Bereich nicht berücksichtigt und auf die verbleibenden Datenpunkte das Anisotropieintegral für die normierte Signalamplitude

$$\Psi(b) = \exp(-D_{\perp} b) \int_0^1 dx \exp\{-(D_{\parallel} - D_{\perp})b\} \quad (1)$$

angepasst, wobei D_{\perp} und D_{\parallel} die Hauptwerte des Diffusionstensors in Richtung der Symmetrieachse und senkrecht dazu bezeichnen. Der Faktor b umfasst alle wichtigen Größen, die das NMR Experiment charakterisieren (z.B. Gradientenstärke, -abstand, usw.).

Die Ergebnisse der Anpassung der Daten an Gl. (1) sind mit $D_{\perp} = (1.7 \pm 0.5) \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{\parallel} = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ konsistent mit den Werten in der Literatur [6]. Die beobachteten mittleren Verschiebungen bewegen sich im Bereich von 19.5 nm ($\Delta = 120 \text{ ms}$) bis 9.7 nm ($\Delta = 30 \text{ ms}$) und unterschreiten somit alle bisher mit Hilfe der PFG NMR gemessenen und publizierten Werte signifikant.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe finiter-Elemente-Methoden wurde eine Spulenanordnung simuliert, die theoretisch in der Lage ist, kurze konstante magnetische Feldgradienten von bis zu 93 T/m zu erzeugen. Praktisch ließ sich diese Anordnung bis 70 T/m kalibrieren. In ersten PFG NMR Experimenten an wässrigen Lösungen von Triblock-Copolymer-Schmelzen konnte das Potential des neuen Probenkopfs bereits anhand der Messbarkeit kleinster Verschiebungen bis in den Nanometerbereich bestätigt werden.

Perspektivisch kann diese Grenze durch experimentelle Optimierungen noch weiter herabgesetzt werden und so die Lücke zum Messbereich der Quasielastischen Neutronenstreuung (QENS) als zweitem mikroskopischen Verfahren der Diffusionsmessung überlappend geschlossen werden, was einen wichtigen Beitrag zum Verständnis interdisziplinärer Diffusionsuntersuchungen liefern vermag. Weiterhin ist die Anwendung dieser ultra-hohen gepulsten Gradienten nicht nur auf ein-dimensionale Experimente beschränkt, sondern kann, insbesondere auch im Hinblick auf bereits diskutierte Sequenzmodifikationen [7], ohne Probleme in mehrdimensionalen NMR Experimenten Anwendung finden.

Damit sind die im Antrag formulierten Ziele (Portierung von mehrdimensionalen Verfahren (siehe Zwischenbericht), MAS PFG NMR und drastisch vergrößerte Gradientenintensitäten) erreicht und im Falle der mehrdimensionalen Verfahren bereits auf zeolithische System angewendet (siehe Zwischenbericht und [7]).

Weiterhin wurde MAS PFG NMR erfolgreich zur Untersuchung von Gemischdiffusion in porösen Materialien eingesetzt [2, 3]. Mit den in diesem Bericht beschriebenen Ergebnissen steht nunmehr, neben QENS, ein Werkzeug zur Verfügung, welches die Untersuchung von inneren Transportbarrieren in zeolithischen und anderen porösen Materialien auf Längenskalen von einigen Nanometern zulässt.

Danksagung

An dieser Stelle sei recht herzlich Stefan Schlayer und Mario Großmann für die technische Unterstützung bei der Probenkopf-Entwicklung gedankt. Weiterhin soll auch dem IRTG „Diffusion in Porous Materials“ (GRK 1056/2) und der Max-Buchner-Stiftung für die finanzielle Unterstützung gedankt werden.

Literatur

- [1] E. O. Stejskal and J. E. Tanner. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.*, 42:288, 1965.
- [2] M. Gratz, S. Hertel, M. Wehring, S. Schlayer, F. Stallmach, and P. Galvosas. MAS PFG NMR studies of mixtures in porous materials. *AIP Conf. Proc.*, (in press), 2010.
- [3] M. Gratz, S. Hertel, M. Wehring, F. Stallmach, and P. Galvosas. MAS PFG NMR studies of mixtures in MOF-5. *New Journal of Physics*, (submitted, minor revisions), 2011.
- [4] Frank Stallmach and Petrik Galvosas. Spin echo NMR diffusion studies. In *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, volume 61, pages 51–131. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, 2007.
- [5] A. C. Wright, H. Bataille, H. H. Ong, S. L. Wehrli, H. K. Song, and F. W. Wehrli. Construction and calibration of a 50 T/m z-gradient coil for quantitative diffusion microimaging. *J. Magn. Reson.*, 186(1):17–25, May 2007.
- [6] Konstantin Ulrich, Petrik Galvosas, Jörg Kärger, and Farida Grinberg. Effects of self-assembly on diffusion mechanisms of triblock copolymers in aqueous solution. *Phys. Rev. Lett.*, 102(3):037801, 2009.
- [7] Marcel Gratz, Markus Wehring, Petrik Galvosas, and Frank Stallmach. Multidimensional NMR diffusion studies in microporous materials. *Microporous Mesoporous Mat.*, 125:30–34, 2009.