

ZERSETZUNGSMECHANISMUS VON $\text{Mg}(\text{OH})_2$ UND $\text{Mg}(\text{OD})_2$

TEIL II

H. NÄGERL und F. FREUND*

IV. Physikalisches Institut der Universität Göttingen, B.R.D.

**Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Köln, B.R.D.*

(Eingegangen am 21. Mai 1970)

The conditions have been studied under which the proton of an ionic OH^- group can leave the electron cloud of the O^{2-} ion to form a H_2O molecule with a neighbouring OH^- group. The condition of tunnelling is the presence of a free acceptor level of similar height in the neighbouring OH^- group. If the two OH^- groups are equivalent crystallographically, this condition is not fulfilled since the acceptor level lies higher than the donor level. Coupling with the opposite-phase OH bending vibrations leads to a broadening of the levels and finally to an overlap, which renders the tunnelling possible. The proton transfer starts at the surface as at any given temperature the amplitude of the effective OH bending vibrations is larger at the surface than inside the crystal.

Die "Entwässerung" eines Hydroxids vom ionischen Gittertyp des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erfolgt in zwei Teilschritten:

Teilschritt *a*) die Bildung von H_2O -Molekülen aus OH^- -Gruppen,

Teilschritt *b*) die Entfernung der H_2O -Moleküle aus dem Gitterverband.

Während Teilschritt *b*) einen Diffusions- und Desorptionsvorgang darstellt, beruht der Teilschritt *a*) mit ziemlicher Sicherheit auf einem Tunnelprozeß, bei dem das Proton einer OH^- -Gruppe auf eine andere OH^- -Gruppe übertragen wird nach dem Schema



Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Struktur entlang $(10\bar{1}0)$. Es ist zu erwarten, daß die Tunnelübertragung zwischen zwei benachbarten OH^- -Gruppen innerhalb der gleichen (0001)-Ebene erfolgt oder zwischen zwei "auf Lücke" gegenüberstehenden OH^- -Gruppen zweier benachbarter (0001)-Lagen entlang der punktierten Linie in Abb. 1.

In die Gleichung für die Tunnelwahrscheinlichkeit geht die Masse des tunnelnden Teilchens ein. Daher ist die Frage zu untersuchen, inwieweit ein Isotopeneffekt zu erwarten ist, wenn man OH^- und OD^- -Gruppen vergleicht, d. h. wenn Deuteronen statt Protonen tunneln.

In Teil I der vorliegenden Arbeit [1] ist der Fall diskutiert worden, daß die Tunnelübertragung auf einem angeregten Niveau n_i der OH^- bzw. OD^- -Valenzschwingung erfolgt. Für diesen Fall ist die Gesamtwahrscheinlichkeit π_{n_i} für eine Tunnelübertragung gegeben durch das Produkt zweier Exponentialfunktionen,

von denen die erste die Besetzungsdichte des angeregten Niveaus n_i beschreibt, während die zweite die Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Potentialschwelle in der Höhe n_i angibt. Die zweite Exponentialfunktion wurde in [1] als temperaturunabhängige Konstante angesehen, die für Deuteronen einen um den Faktor $\sqrt{2}$ kleineren Wert besitzt als für Protonen. Umgekehrt ist die Besetzungsdichte eines thermisch angeregten höheren Zustandes n_i (im Falle eines harmonischen Oszillators) für Deuteronen größer als für Protonen. Der Einfluß des Massenunterschiedes zwischen Deuteronen und Protonen auf π_{n_i} wirkt sich somit gegenläufig aus und der Isotopeneffekt kann durchaus unmeßbar klein werden.

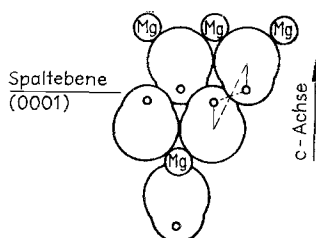


Abb. 1. Schnitt durch die $Mg(OH)_2$ -Struktur entlang $(1\bar{1}20)$

In der vorliegenden Arbeit wird die Frage diskutiert, ob und unter welchen Voraussetzungen die Tunnelübertragung nach Teilschritt *a*) auch auf dem untersten Energieniveau n_0 stattfinden kann, auf dem sich bei den hier interessierenden Temperaturen mehr als 98% aller Protonen befinden. Auf dem untersuchten Energieniveau ist dann die Tunnelwahrscheinlichkeit π_{n_0} allein durch die Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Potentialschwelle gegeben.

I. Bedingungen für Protontunneln

Damit ein Teilchen der Masse m , das sich auf dem Energieniveau n_0 befindet, in eine benachbarte Potentialmulde tunneln könne, müssen unbedingt zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Bedingung: Es muß in dieser benachbarten Potentialmulde ein Akzeptorniveau n_0^* vorhanden sein, das auf gleicher Höhe liegt wie das Donatorniveau n_0 , auf dem sich das Teilchen zur Zeit befindet.

2. Bedingung: Dieses Akzeptorniveau muß in der Lage sein, ein tunnelndes Teilchen aufzunehmen, d. h. es muß unbesetzt oder – bei aufgespaltenen Niveaus – teilbesetzt sein.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit π_{n_0} des Teilchens im Donatorniveau n_0 in das

Akzeptorniveau n_0^* ist, wenn beide obigen Bedingungen erfüllt sind, gegeben durch:

$$\pi_{n_0} \sim \exp - \left(\frac{2}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m \Delta E_0(x)} dx \right). \quad (2)$$

Darin gibt $\Delta E_0(x)$ die Höhe und die Form des Potentialberges über dem Tunnelniveau n_0 an, $x_2 - x_1$ seine Breite. m ist die Masse des tunnelnden Teilchens, als 1 für Protonen, und 2 für Deuteronen, in atomaren Einheiten, h das Plancksche Wirkungsquantum.

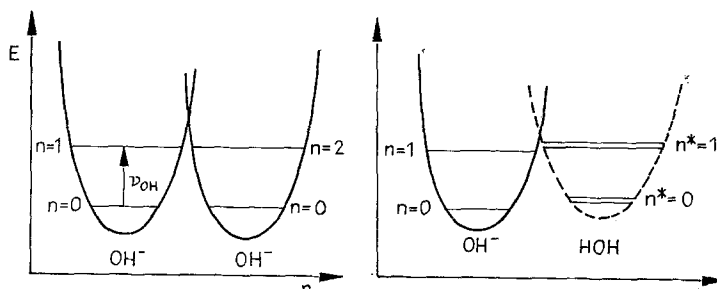


Abb. 2. Schematische Darstellung zweier Protonen-Potentialmulden entsprechend Gl. (1)

Durch Anwendung des Mittelwerttheorems der Integralrechnung gelangt man zu einem äquivalenten Rechteckpotential über dem Tunnelniveau n_0

$$\pi_{n_0} \sim \exp - \left(\frac{2(x_2 - x_1)}{h} \sqrt{2m \Delta E'_0} \right). \quad (3)$$

wobei $\Delta E'_0$ die äquivalente Höhe des Rechteckpotentials bedeutet.

Betrachten wir nun die postulierte Protonenübertragung, die nach Gl. (1) zwischen zwei kristallographisch und somit auch energetisch äquivalenten OH^- -Gruppen stattfinden soll. Für die Protonen in den beiden OH^- -Gruppen lassen sich zwei identische Potentialmulden angeben, wie sie in Abb. 2 links dargestellt sind. Die Protonen besetzen Energieniveaus, die auf gleicher Höhe liegen. Diese Energieniveaus sind sehr schmal, denn in dem vorwiegend ionischen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist die Wechselwirkung zwischen den OH^- -Gruppen gering, wie man auch aus der großen Schärfe der OH-Valenzschwingungsbande des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ersieht. Die Korrespondenz der Niveaus auf beiden Seiten der Potentialmulde erfüllt die obengenannte 1. Bedingung. Die 2. Bedingung ist jedoch nicht erfüllt, da beide korrespondierenden Niveaus besetzt sind und auch ohne Verschiebung der Niveaulage kein weiteres Proton aufnehmen können.

Um in eine OH^- -Gruppe ein zweites Proton einführen zu können, muß ein Energieniveau herangezogen werden, das höher liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die beiden Protonen in einem H_2O -Molekül gegenseitig abstoßen. In Abb. 2 ist rechts die Potentialmulde, die den zwei Protonen in einem H_2O -

Molekül im Gitter entsprechen dürfte, neben die des Protons in einer OH^- -Gruppe eingetragen. Im H_2O -Molekül ist das Energieniveau in zwei Unterniveaus aufgespalten, entsprechend der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Valenzschwingung. Das Absorptionsmaximum beim H_2O -Molekül liegt bei 3300 cm^{-1} gegenüber 3700 cm^{-1} bei den OH^- -Gruppen im $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Obwohl über die absolute Lage der Energieniveaus auf der Energieachse keine endgültigen Angaben gemacht werden können, ist es doch vernünftig anzunehmen, daß die beiden Unterenergieniveaus im H_2O -Molekül höher liegen als das Niveau in der OH^- -Gruppe, und zwar um etwa 400 cm^{-1} .

Vergleicht man also in diesem Potentialmuldensystem die Niveaus, die die obengenannte 2. Bedingung erfüllen, so ergibt sich, daß es in der benachbarten OH^- -Gruppe zwar ein teilbesetztes Akzeptorniveau n_0^* gibt, daß dieses Niveau aber nicht mit dem Donatorniveau n_0 korrespondiert.

II. Modell für Schwingungskopplung

Nun ist aber zu beachten, daß sich das Potentialgebirge des Gitters dauernd im Rhythmus der Gitterschwingungen verändert. Dies hat einen Einfluß auf die Lage der Energieniveaus. Es interessieren hier insbesondere die gegenphasigen

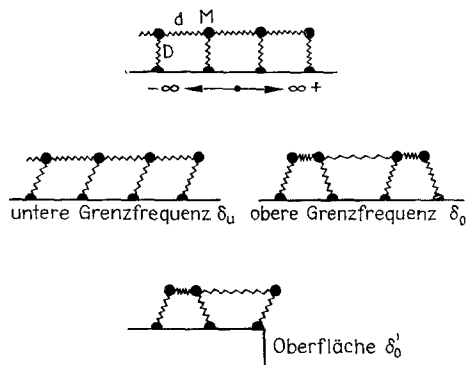


Abb. 3. Modell einer linearen Kette schwingender Massenpunkte zur Berechnung der mittleren Amplitudenquadrate der OH-Knickschwingungen

OH-Knickschwingungen, δ_{OH} , denn sie verändern den H-H-Abstand benachbarter OH^- -Gruppen, während z. B. die gleichphasigen OH-Knickschwingungen diesen Abstand unverändert lassen. Das Ausmaß der Potentialschwankungen hängt von der Amplitude dieser gegenphasigen Knickschwingungen ab.

Bei genügend großen Amplituden der gegenphasigen OH-Knickschwingungen ist damit zu rechnen, daß es zu einer Überlappung des Donator- und Akzep-

torniveaus kommt. Wenn dieser Zustand erreicht ist, ist auch die obengenannte 2. Bedingung erfüllt.

Wenn man die Anordnung der OH^- -Dipole z. B. in der $[10\bar{1}0]$ -Richtung, der Richtung der a -Achse betrachtet, so lassen sich die OH^- -Gruppen als eine lineare Kette von Dipolen darstellen, wie es in Abb. 3 oben angedeutet wird. Diese Anordnung läßt sich durch ein System von Massepunkten beschreiben, die untereinander durch Federn verbunden sind. Dabei stellt M die Masse des Dipols, d die aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung resultierende Federkonstante und D die Federkonstante der freien OH-Knickschwingung dar. a sei der Abstand zweier Massepunkte. Ein solches System von Massepunkten hat ein charakteristisches Schwingungsspektrum, dessen obere Frequenzgrenze δ_0 durch die gegenphasige Knickschwingung der nächsten Nachbarn und dessen untere Frequenzgrenze δ_u durch die gleichphasige Knickschwingung gegeben ist (Abb. 3 Mitte).

Dabei berechnen sich beide Grenzfrequenzen zu:

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{D + 4d}{M}} \quad \text{mit der Wellenzahl } k \neq 0 = \frac{\pi}{2a} \quad (4)$$

$$\delta_u = \sqrt{\frac{D}{M}} \quad \text{mit der Wellenzahl } k = 0 \quad (5)$$

Das Infrarotabsorptionsspektrum des $Mg(OH)_2$ weist einen breiten Buckel auf, der an seiner unteren Flanke durch ein Maximum bei 368 cm^{-1} und an seiner oberen Flanke durch ein Maximum bei 575 cm^{-1} begrenzt wird. In der Literatur [2] wird das Maximum bei 368 cm^{-1} der gleichphasigen OH-Knickschwingung zugeordnet, zumal es, wie der ganze Buckel, durch Deuterierung nicht merklich beeinflußt werden kann. Das obere Maximum (575 cm^{-1}) soll nun der oberen Frequenzgrenze δ_0 des linearen Modells zugeschrieben werden. Da dafür die Wellenzahl $k \neq 0$ ist, kann dieser Schwingungszustand optisch nur dann angeregt werden, wenn akustische Schwingungen mit der gleichen Wellenzahl bereits angeregt sind. Das Neutronenstreuungsspektrum des $Mg(OH)_2$ [3] zeigt, daß die obere Frequenzgrenze der akustischen Schwingungen bei 162 cm^{-1} liegt. Dies bedeutet, daß alle akustischen Schwingungen im $Mg(OH)_2$ -Gitter schon bei Zimmertemperatur thermisch angeregt sind, so daß also die optische Anregung der gegenphasigen OH-Knickschwingungen möglich ist. Das starke Ausflachen der oberen Frequenzgrenze kann dem Auftreten von Kombinationsschwingungen zugerechnet werden.

Als nächstes erhebt sich die Frage, wo im Gitter und bei welcher Temperatur die Amplituden der gegenphasigen OH-Knickschwingungen genügend groß werden, um die erwartete Überlappung des Donatorniveaus mit dem Akzeptorniveau herbeizuführen.

III. Bedeutung der Oberfläche

Freund [4] hat festgestellt, daß sich die Basis der OH-Valenzschwingungsbande bei losem $Mg(OH)_2$ oberhalb etwa 240° zu tieferen Frequenzen hin verbreitert.

Dies wurde als Hinweis auf eine beginnende Mobilität der Protonen im Sinne einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen OH^- -Gruppen gewertet, was gleichbedeutend ist mit der Aussage, daß die Protonen tunneln können. Bettete man jedoch das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in KBr ein, so trat dieser Effekt nicht auf, und das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ konnte bis auf 450° erhitzt werden, ohne daß eine nennenswerte Entwässerung einsetzte. Dies zeigt, was auch aus anderen Messungen bekannt ist, daß sich die die Entwässerung einleitenden Protonenübergänge in der Oberfläche abspielen. Diese Überlegungen sollen nun modellmäßig weiter ausgeführt werden, indem die Amplituden der OH-Knickschwingungen an einer freien Oberfläche mit denen im Kristallinnern verglichen werden.

Für die modellmäßigen Betrachtungen sei folgende Idealisierung der Struktur der Oberfläche angenommen: Die Struktur des Inneren des Kristalls soll sich unverändert bis zur Oberfläche fortsetzen und dort abbrechen. Im Modell der linearen Kette schwingender Dipole bedeutet dies einen Abbruch der Kette. An der Frequenz der gleichphasigen OH-Knickschwingung ändert sich durch den Kettenabbruch nichts, jedoch wird die Frequenz der gegenphasigen Knickschwingung der Oberflächen-OH-Gruppe erniedrigt, denn bei dieser Schwingung wird, wie Abb. 3 unten zeigt, nur noch eine der waagrechtan beanspruchten Federn beansprucht. Die Frequenz ist gegeben durch

$$\delta'_0 = \sqrt{\frac{D + 2d}{M}} \quad (6)$$

Da das mittlere Quadrat der Schwingungsamplitude nach James [5] gegeben ist durch

$$\overline{u^2} = \frac{h}{8\pi^2 M \cdot \delta} \cdot \coth\left(\frac{h\delta}{2kT}\right), \quad (7)$$

bedeutet eine niedrigere Frequenz bei gleicher Temperatur eine größere Schwingungsamplitude. Setzt man nun die Werte von 368 cm^{-1} für die untere Grenzfrequenz und 575 cm^{-1} für die obere Grenzfrequenz des Gitters ein, so berechnet sich nach diesem einfachen Modell für die gegenphasige OH-Knickschwingung der Oberflächen-OH-Gruppen eine Frequenz von 480 cm^{-1} .

In Abb. 4 sind die nach der Formel von James [5] berechneten mittleren Amplitudenquadrate für diese drei Frequenzen δ_u , δ_0 , und δ'_0 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wenn wir nun davon ausgehen, daß bei einer Temperatur von 250° die Amplitude gegenphasiger Knickschwingungen der Oberflächen-OH-Gruppen gerade ausreicht, um ein Protonentunneln zu ermöglichen – was Anlaß zu der beobachteten Verbreiterung der OH-Valenzschwingungsbande gibt –, so sei dies als "kritische Amplitude" bezeichnet. In Abb. 4 entspricht dieser Temperatur ein $\overline{u^2}$ -Wert von 3.8 relativen Einheiten für die freischwingenden Oberflächen-OH-Gruppen.

Das mittlere Amplitudenquadrat der im Innern befindlichen OH-Gruppen beträgt für die gegenphasigen Knickschwingungen bei 250° aber nur 2.7 relative

Einheiten. (Der große Wert für die gleichphasigen Knickschwingungen ist für die Betrachtung der Tunnelmöglichkeiten bedeutungslos, da diese Schwingung die Energieniveaus der Protonen nicht verschiebt.) Aus Abb. 4 kann man ablesen, daß eine um etwa 250° höhere Temperatur erforderlich ist, um auch die im Kristallinnern befindlichen OH^- -Gruppen in bezug auf die gegenphasigen Schwingungen bis zur "kritischen Amplitude" anzuregen.

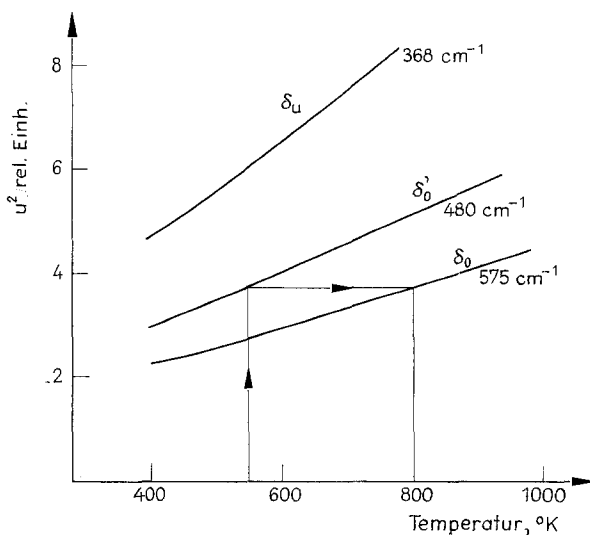


Abb. 4. Berechnete mittlere Amplitudenquadrate $\overline{u^2}$ für die gleichphasige (δ_u) und gegenphasige (δ_0) OH-Knickschwingung im Gitter bzw. an einer Oberfläche (δ'_0)

Mithilfe dieser Vorstellungen kann man die experimentelle Beobachtung erklären, daß $\text{Mg}(\text{OH})_2$, welches in KBr eingebettet ist, um mindestens 200° über die normale Entwässerungstemperatur erhitzt werden kann, ohne daß sich spektroskopische Anzeichen dafür ergeben, daß eine Protonentunnelung – und somit Bildung von H_2O -Molekülen – stattfindet. Das KBr umfließt die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristalle und blockiert deren Oberfläche, so daß die Oberflächen-OH-Gruppen nur mit einer geringeren Amplitude schwingen können.

Schlußfolgerungen

In bezug auf den zu diskutierenden Isotopeneffekt bei der Entwässerung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OD})_2$ ergibt sich aus diesen Überlegungen, daß sich die unterschiedliche Masse von Deuteronen und Protonen kaum auswirken kann. Obwohl der eigentliche Reaktionsschritt auf der Tunnelung der Protonen bzw. Deuteronen beruht, bei der der Masseunterschied nach Gl. (2) einen beträchtlichen Isotopen-

effekt erwarten läßt, wird die Voraussetzung zur Tunnelung durch die Amplituden der OH^- - bzw. OD^- -Knickschwingungen gegeben. Der Unterschied der reduzierten Massen von OH^- und OD^- ist aber gering. OH^- -Gruppen und OD^- -Gruppen erreichen daher bei praktisch gleicher Temperatur die "kritische Amplitude" in bezug auf die gegenphasige Knickschwingung, so daß die Tunnelung von Protonen und Deuteronen bei praktisch gleicher Temperatur einsetzt.

Welcher Reaktionsschritt für die Entwässerungskinetik geschwindigkeitsbestimmend ist, kann zur Zeit noch nicht eindeutig bestimmt werden. Ein Isotopeneffekt wäre nur dann zu erwarten, wenn die Tunnelung selbst den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Da aber experimentell kein Isotopeneinfluß auf die Entwässerungskinetik gefunden werden konnte [6], kommen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte eher die hier diskutierte Frage der "kritischen Amplitude" der OH^- - bzw. OD^- -Knickschwingung in Betracht oder die Diffusion der gebildeten H_2O - bzw. D_2O -Moleküle, bei der ebenfalls der Isotopeneffekt gering sein wird. Gegebenenfalls ist auch der in Teil I diskutierte Reaktionsweg — Tunnelung über angeregte Niveaus — für die Reaktionskinetik von Bedeutung, insbesondere bei höheren Temperaturen.

Literatur

1. F. FREUND und H. NÄGERL in: Thermal Analysis, Vol 2, R. F. SCHWENKER und P. D. GARN (Eds), New York 1969, p. 1207
2. R. A. BUCHANAN, H. H. CASPERS und J. MURPHY, Appl. Opt., 2 (1963) 1147.
3. I. PELAH, K. KREBS und Y. IMRY, J. Chem. Phys., 43 (1965) 1864.
4. F. FREUND in: Proc. Internatl. Clay Conf. Tokyo 1969, Vol 1, L. HELLER (Ed.), Jerusalem 1969, p. 121
5. R. W. JAMES, Phys. Z., 33 (1932) 737.
6. P. E. D. MORGAN und N. C. SCHAEFFER, Techn. Rep. AFML—TR—66—356 Air Force Materials Lab., Wright-Patterson Air Force Base, sowie persönl. Mitt. 1968, zitiert in 1.

RÉSUMÉ — On recherche les conditions dans lesquelles le proton d'un groupe ionique OH^- peut quitter le nuage électronique de l'ion O^{2-} pour former une molécule d'eau avec un groupe OH^- voisin. La condition de l'effet tunnel est que le groupe OH^- voisin possède un même niveau libre accepteur. Cette condition n'est pas réalisée dans le cas de deux groupes OH^- voisins cristallographiquement équivalents puisque le niveau accepteur est plus haut que le niveau donneur. Le couplage des vibrations de déformation en opposition de phase des OH^- provoque un élargissement des niveaux et finalement — à partir d'une amplitude critique — un recouvrement qui permet l'effet tunnel. La transposition protonique commence en surface puisque pour une surface libre les amplitudes des vibrations de déformation actives des OH^- sont plus grandes qu'à l'intérieur du cristal.

ZUSAMMENFASSUNG — Man untersucht, unter welchen Bedingungen das Proton einer ionischen OH^- -Gruppe die Elektronenwolke des O^{2-} -Ions verlassen kann, um mit einer benachbarten OH^- -Gruppe ein H_2O -Molekül zu bilden. Voraussetzung zum Tunneln ist in der benachbarten OH^- -Gruppe ein freies Akzeptorniveau auf gleicher Höhe. Wenn die beiden betrachteten OH^- -Gruppen kristallographisch äquivalent sind, ist die letztgenannte Bedingung nicht erfüllt, da das Akzeptorniveau höher liegt als das Donatorniveau. Durch Kop-

lung mit den gegenphasigen OH-Knickschwingungen wird eine Verbreiterung der Niveaus und schließlich — ab einer "kritischen" Amplitude — eine Überlappung herbeigeführt, die das Tunneln ermöglicht. Die Protonenumlagerung beginnt an der Oberfläche, weil an einer freien Oberfläche die Amplituden der wirksamen OH-Knickschwingungen bei gleicher Temperatur größer sind als im Innern des Kristalls.

Резюме — Исследованы условия, при которых протон, входящий в OH-ион, может оставить электронную оболочку O^{2-} -иона с целью образования одной молекулы воды $[H_2O]$ с соседней OH-группой. Условием перехода является наличие свободного уровня акцептора с одинаковой высотой в соседней OH-группе. Это условие не выполняется, если обе OH-группы кристаллически эквивалентны, так как в таком случае уровень акцептора лежит выше, чем уровень донора. Присоединение деформационных колебаний OH-группы, входящей в противоположную фазу, вызывает расширение уровня и при критической амплитуде имеет место перекрытие, что дает возможность для перехода. Переход протона начинается на поверхности, так как при тех же температурах амплитуда эффективных деформационных колебаний OH является большей там, чем внутри кристалла.