

Protonenspinrelaxation von Benzol an Silikageloberflächen

D. MICHEL

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Abteilung Elektronik

(Z. Naturforsch. 23 a, 339–347 [1968]; eingegangen am 28. November 1967)

Using spin-echo-techniques the temperature dependence of the proton magnetic relaxation times T_1 and T_2 of adsorbed benzene has been measured in the interval between $+70^\circ\text{C}$ and -140°C . Normal benzene C_6H_6 and mixtures of benzene and C_6D_6 were adsorbed on two sorts of silicagels which have been described elsewhere ^{4, 9}.

The effective nuclear magnetic relaxation rates of adsorbed benzene are given by four contributions: the intramolecular proton-proton interaction, the interaction between benzene protons and paramagnetic impurities of the adsorbents, the interaction between benzene protons and hydroxyl protons on the silicagel surface, and the intermolecular interaction between benzene protons. These proton relaxation mechanisms depend differently on the H/D-ratio in C_6H_6 – C_6D_6 mixtures (see section 4.1).

The temperature dependence of the contributions $1/T_{1\text{ intra}}$ and $1/T_{2\text{ intra}}$ due to intramolecular proton-proton interaction suggests an anisotropic rotation of benzene molecules on the gel used. Furthermore, the existence of three different regions for the adsorbed benzene molecules has been inferred (see sections 4.2 and 5).

1. Einführung

Als Trägersubstanzen für Katalysatoren spielen poröse Silikagele wegen ihrer hohen spezifischen Oberflächen und ihrer Porenstruktur eine große Rolle. Für das Verständnis der Prozesse, die bei der heterogenen Katalyse auf diesen Oberflächen stattfinden, ist u. a. das Studium der Beweglichkeit der Teilchen und ihrer Wechselwirkung mit den Festkörperoberflächen von grundlegender Bedeutung. Solche Aussagen kann man durch die Anwendung der modernen Methoden der paramagnetischen Resonanzen gewinnen.

Die kernparamagnetischen Relaxationszeiten T_1 und T_2 werden sowohl von den Wechselwirkungsenergien, die den Mittelwerten des am Ort der resonierenden Spins vorhandenen statistischen lokalen Magnetfeldes entsprechen, als auch von den Korrelationszeiten bestimmt, die ein Maß für die Beweglichkeit der Moleküle sind. Die Deutung der Kernspinrelaxation erlaubt daher Aussagen über die kinetischen Parameter, falls es gelingt, die relativen Größen der verschiedenen Wechselwirkungsenergien für die Protonenrelaxation zu bestimmen. Mit dieser Problematik bei der Protonenspinrelaxation des adsorbierten Benzols beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

Während im freien Benzol bei nicht zu hohen Temperaturen die Protonenspinrelaxationsraten durch

den intra- und intermolekularen Anteil der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen den Benzolprotonen verursacht werden, spielen im adsorbierten Benzol noch zwei zusätzliche Relaxationsmechanismen eine Rolle: die magnetische Wechselwirkung zwischen den Protonen der adsorbierten Benzolmoleküle und den paramagnetischen Verunreinigungen der Adsorbentien und die magnetische Wechselwirkung zwischen den Benzolprotonen und den Protonen in den Oberflächenhydroxylgruppen des Silikagels.

Kernmagnetische Untersuchungen von adsorbiertem Benzol sind schon aus der Literatur bekannt. FREUDE und Mitarbeiter ¹ stellen fest, daß die kernmagnetischen Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen (bis 450°C) durch zwei Bewegungsprozesse bestimmt werden, durch die Oberflächendiffusion (Aktivierungsenergie 2...3 kcal/Mol) und die Desorption (Aktivierungsenergie 10...14 kcal/Mol). WINKLER ² deutet die Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten des Benzols an einem kommerziellen Silikagel (Kieselgel aktiv, standard, nach Spengler, Fa. E. Merck AG, Darmstadt) in Analogie zum freien Benzol durch die Annahme einer vornehmlichen intermolekularen Proton-Proton-Wechselwirkung. Eine Trennung der maßgeblichen Relaxationsmechanismen wird nicht durchgeführt. WOESSNER ³ untersucht die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten über einen Temperatur-

¹ D. FREUDE, H. PFEIFER u. H. WINKLER, Z. Phys. Chem. Leipzig 232, 276 [1966].

² H. WINKLER, Habilitationsschrift, Leipzig 1966.

³ D. E. WOESSNER, J. Phys. Chem. 70, 1217 [1966].



bereich von $+70^\circ \dots -150^\circ \text{C}$ bei einer Benzol-beladung von $3/4$ statistischen Monoschichten (vgl. die Diskussion im Kap. 5 der vorliegenden Arbeit).

2. Experimentelles

Es wurden Benzoldämpfe an einem durch Hydrolyse von SiCl_4 hergestellten Silikagel (SiO_2III , vgl. Arbeit ⁴) und einem kommerziellen Silikagel (SiO_2I) der Firma Merck (s. o.) adsorbiert. Bei der Herstellung der Silikagele zeigte es sich, daß verschiedene Chargen von Silikagelen, die unter weitgehend vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, ein voneinander abweichendes Kernspinrelaxationsverhalten adsorbierter Flüssigkeiten aufweisen können. Aus diesem Grunde gelten die folgenden Aussagen zunächst nur für die speziellen Silikagele SiO_2I und SiO_2III .

Vor der eigentlichen Probenherstellung wurden die Adsorbentien zur weitgehenden Beseitigung des physikalisch adsorbierten Wassers und anderer Gase zuerst vorsichtig evakuiert ($p \approx 10^{-2}$ Torr) und dann bei 300°C unter einem Druck von $p \approx 10^{-4}$ Torr über einen Zeitraum von 4 h ausgeheizt. Die Probensubstanz befand sich dabei in einem verschließbaren Glasröhrchen und die entgasten Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemische in speziellen Vorratsgefäßen am Pumpstand. Die Beladung erfolgte durch Überdestillieren der Flüssigkeiten in die Probenröhrchen, die danach vakuumdicht abgeschmolzen wurden. Als Adsorbate fanden Benzol p. a. vom VEB Berlin-Chemie und schweres Benzol C_6D_6 von der Fa. Isocommerz Berlin-Buch mit einem Anreicherungsgrad von 98%-D Verwendung.

Mit der Spin-Echo-Methode ⁵ wurde der Temperaturverlauf der Protonenrelaxationszeiten von $+60^\circ \text{C}$ bis -140°C bei einer Frequenz von 16 MHz bestimmt. Die Gesamtbeladung mit Benzol bzw. Benzol-schweres Benzol-Gemischen betrug $\Theta = 1,4$ statistische Monoschichten am Silikagel SiO_2III . Die Beladung konnte nicht niedriger gewählt werden, um auch noch bei Proben mit einem geringeren H/D-Verhältnis $\alpha = 0,4$ ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

3. Resultate

Abb. 1 zeigt den Temperaturverlauf der longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten von Benzol, das mit einer Beladung von $\Theta = 1,4$ Monoschichten am SiO_2III adsorbiert wurde. Im gesamten Temperaturintervall von $+60^\circ \dots -140^\circ \text{C}$ erfolgt die longitudinale und transversale Protonenrelaxation rein exponentiell. Die transversale Relaxationszeit läßt sich in einem Wertebereich von drei Größenordnungen durch eine Aktivierungsenergie ($V_{c1} = 3,75 \text{ kcal/Mol}$) beschreiben und zeigt

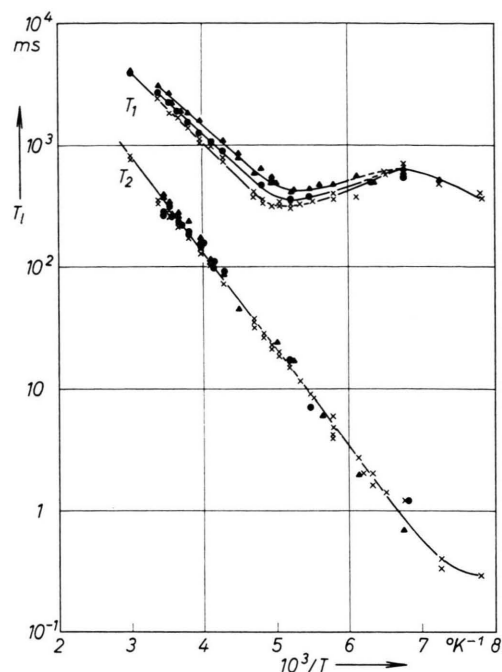


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten von Benzol am Silikagel SiO_2III .

T_1, T_2 $\left\{ \begin{array}{l} \blacktriangle \quad 40\% \text{ C}_6\text{H}_6\text{-Gehalt,} \\ \bullet \quad 70\% \text{ C}_6\text{H}_6\text{-Gehalt,} \\ \times \quad 100\% \text{ C}_6\text{H}_6\text{-Gehalt.} \end{array} \right.$

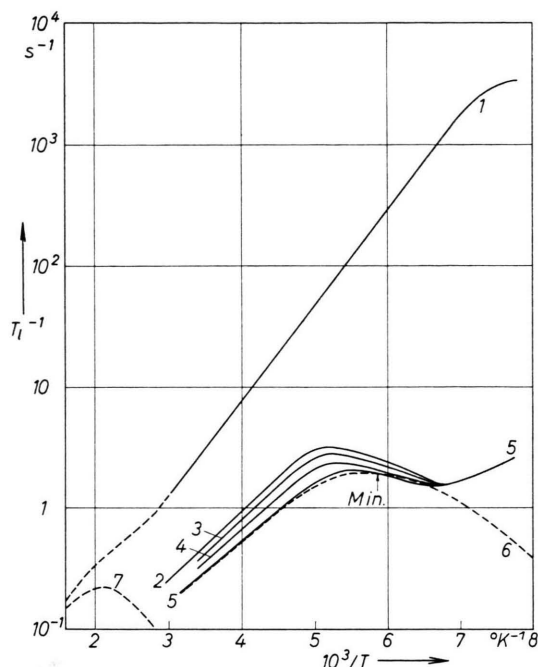
im Rahmen der Meßfehler ($\pm 12\%$) keine Abhängigkeit vom H/D-Verhältnis α . Aus der Abhängigkeit der longitudinalen Relaxationsrate von α [$\alpha = 1$ (\times), $\alpha = 0,7$ (\bullet) und $\alpha = 0,4$ (\blacktriangle)] läßt sich der intramolekulare ($1/T_{1\text{intra}}$) und der intermolekulare Anteil ($1/T_{1\text{inter,H}}$) ermitteln (vgl. Abb. 2 und Kap. 4.1).

Der intramolekulare Anteil besitzt ein Dispersionsgebiet um -100°C und kann bei Temperaturen oberhalb von -60°C durch die Angabe einer Aktivierungsenergie (V_{c2}) beschrieben werden. Unterhalb von -120°C deutet der Temperaturverlauf von $1/T_{1\text{intra}}$ auf ein weiteres Dispersionsgebiet hin. Das T_1/T_2 -Verhältnis beträgt am Dispersionsgebiet bei -100°C etwa 100 und besitzt auch bei höheren Temperaturen, bei denen der Fall des "extreme narrowing" hinsichtlich der aus diesem T_1 -Minimum bestimmten Korrelationszeit τ_{c2} vorliegt, noch Werte, die beträchtlich größer als eins sind.

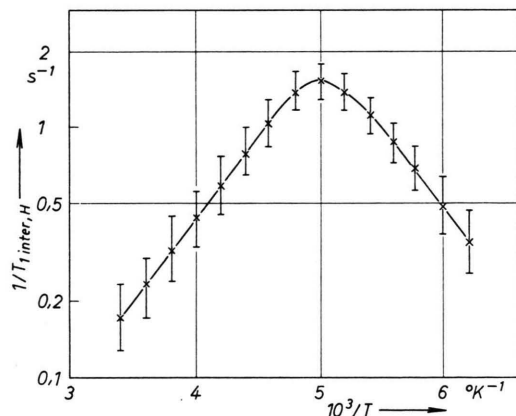
Wie man aus den Abb. 2 und 3 erkennen kann, verursacht der intermolekulare Anteil bei Zimmertemperaturen nur etwa 40% der effektiven longitudinalen

⁴ D. MICHEL, Zur Protonenrelaxation von Wasser an Silikagelen, Z. Naturforsch. **22a**, 1751 [1967].

⁵ H. PFEIFER u. K.-H. WEISS, Tagungsbericht HF-Spektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961.


 Abb. 2. Zur Auswertung des Temperaturverlaufes der Relaxationszeiten T_1 und T_2 nach Abb. 1:

- 1 intramolekulare transversale Relaxationsrate,
- 2 effektive longitudinale Protonenrelaxationsrate für 100% C_6H_6 -Gehalt,
- 3 dto., für 70% C_6H_6 -Gehalt,
- 4 dto., für 40% C_6H_6 -Gehalt,
- 5 intramolekulare longitudinale Relaxationsrate,
- 6 berechnete intramolekulare longitudinale Relaxationsrate (Bereich 2): Modell der isotropen Rotation mit einer Korrelationszeit,
- 7 berechnete intramolekulare longitudinale Relaxationsrate für den Bereich 1 (s. Text): Modell der isotropen Bewegung mit einer Korrelationszeit.

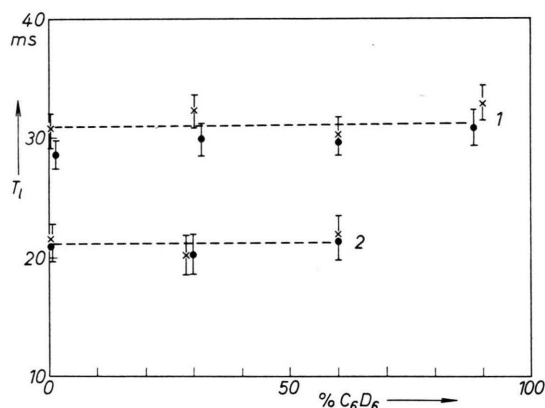

 Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Anteils $1/T_{1,inter,H}$ an den Protonenrelaxationsraten des adsorbierten Benzols ($\Theta = 1,4$).

⁶ M. EISNER u. R. W. MITCHELL, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 508 [1961].

⁷ J. G. POWLES u. R. FIGGINS, Mol. Phys. **10**, 155 [1966].

nalen Relaxationsrate des adsorbierten Benzols. Demgegenüber stellt die intermolekulare magnetische Dipol – Dipol-Wechselwirkung im freien Benzol den dominierenden Relaxationsmechanismus dar. Sie verursacht etwa 80% der Protonenspinrelaxationsrate (vgl. z. B. ⁶⁻⁸). Ein Minimum des intermolekularen Anteils tritt bei $-70^\circ C$ auf.

Eine solche Trennung des inter- und intramolekularen Dipol – Dipol-Anteils ist jedoch nicht bei allen Adsorbentien möglich, wie die Abb. 4 erkennen läßt, in der die Abhängigkeit der Protonenspinrelaxationszeiten vom H/D-Verhältnis in $C_6H_6 - C_6D_6$ -Gemischen für das kommerzielle Silikagel SiO_2 I dargestellt ist. Im Vergleich zu den Relaxationszeiten für SiO_2 III bei Zimmertemperatur (vgl. Abb. 1) sind die longitudinalen Relaxationszeiten bei nahezu vergleichbaren Adsorbatmengen (vgl. Abb. 4, Kurve 2) um zwei Größenordnungen kürzer. Die transversale Relaxationszeit besitzt einen um den Faktor


 Abb. 4. H/D-Abhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten von $C_6H_6 - C_6D_6$ -Gemischen am SiO_2 I (Merck):

- 1 Gesamtbeladung 0,55 g Benzol/g SiO_2 I,
 - 2 Gesamtbeladung 0,30 g Benzol/g SiO_2 I ($\Theta \approx 2$),
- \times T_1
 \bullet T_2
- $\nu = 16$ MHz, $t = 21^\circ C$.

1/20 verringerten Wert. Außerdem ist keine H/D-Abhängigkeit vorhanden. Diese Merkmale deuten darauf hin, daß im adsorbierten Zustand ein viel stärkerer Relaxationsmechanismus als die dipolare Proton – Proton-Wechselwirkung vorhanden ist. Parallele Kernspinresonanzuntersuchungen für Wasser an den hier benutzten Adsorbentien ^{4,9} zeigen, daß das unterschiedliche Verhalten der Protonenspinrelaxationszeiten von Benzol an den Adsorbentien

⁸ M. D. ZEIDLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 659 [1965].

⁹ D. MICHEL, Z. Naturforsch. **21 a**, 366 [1966].

SiO₂ I (Abb. 4) und SiO₂ III (Abb. 1) durch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Adsorbatprotonen und den paramagnetischen Verunreinigungen im SiO₂ I verursacht wird.

4. Diskussion

4.1. Relaxationsmechanismen im adsorbierten Benzol

Bei einem schnellen Molekülaustausch zwischen allen Bereichen mit unterschiedlicher Beweglichkeit setzen sich die effektiven Protonenspinrelaxationsraten $1/T_l(\text{H6})$ des adsorbierten Benzols ($l=1$ bezeichnet die longitudinale und $l=2$ die transversale Komponente) aus vier Beiträgen additiv zusammen:

$$\frac{1}{T_l(\text{H6})} = \frac{1}{T_{l\text{intra}}} + \frac{1}{T_{l\text{PI}}} + \frac{1}{T_{l\text{OH}}} + \frac{1}{T_{l\text{inter, H}}}. \quad (1)$$

Die verwendeten Symbole besitzen dabei folgende Bedeutung:

$1/T_{l\text{intra}}$	Anteil der intramolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung,
$1/T_{l\text{PI}}$	Anteil der magnetischen Wechselwirkung zwischen Benzolprotonen und den paramagnetischen Verunreinigungen in den Adsorbentien (Proton-Ion-Anteil),
$1/T_{l\text{OH}}$	Anteil der magnetischen Wechselwirkung zwischen Benzolprotonen und den Protonen in den Oberflächenhydroxylgruppen und
$1/T_{l\text{inter, H}}$	Anteil der intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

In C₆H₆–C₆D₆-Gemischen mit gleicher Gesamtbeladung hängen die einzelnen Anteile in unterschiedlicher Weise vom H/D-Verhältnis α ab. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß die auftretenden Korrelationszeiten selbst unabhängig vom Verhältnis α sind. Wie die Messungen der Deuteronenspinrelaxation in freien Benzolisotopen-Gemischen gezeigt haben¹⁰, ist die Annahme in diesem Falle gerechtfertigt. Im adsorbierten Benzol muß sie aber noch überprüft werden.

Unter dieser Voraussetzung verändert sich der *intramolekulare* Anteil nicht mit der Isotopenzusammensetzung.

Die *Anteile* $1/T_{l\text{PI}}$ und $1/T_{l\text{OH}}$ sind proportional zu den Verhältnissen

$$m_S \cdot N_S / N \quad \text{bzw.} \quad m_{\text{OH}} \cdot N_{\text{OH}} / N, \quad (2)$$

wobei m_S bzw. m_{OH} die mittleren Anzahlen der Adsorbatprotonen in der unmittelbaren Umgebung

eines paramagnetischen Ions bzw. einer OH-Gruppe, N_S die mittlere Anzahl der paramagnetischen Ionen, N_{OH} die mittlere Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen, die im Kontakt mit Benzolmolekülen sind, und N die Gesamtzahl der Adsorbatprotonen bezeichnen. Bei einer gleichen Isotopenzusammensetzung überall in der adsorbierten Phase hängen diese Verhältnisse [Gl. (2)] und damit die Anteile $1/T_{l\text{PI}}$ und $1/T_{l\text{OH}}$ nicht von α ab.

Der *intermolekulare* Anteil ist proportional zur Zahl der Protonen in der unmittelbaren Nachbarschaft eines betrachteten Protonenspins und nimmt daher mit dem H/D-Verhältnis ab.

Für die effektive Protonenspinrelaxationsrate $1/T_l(\text{H6}, \alpha)$ in C₆H₆–C₆D₆-Gemischen ergibt sich unter den genannten Voraussetzungen also

$$\frac{1}{T_l(\text{H6}, \alpha)} = \frac{1}{T_{l\text{intra}}} + \frac{1}{T_{l\text{PI}}} + \frac{1}{T_{l\text{OH}}} + \frac{\alpha}{T_{l\text{inter, H}}} + \frac{1-\alpha}{T_{l\text{inter, D}}} \quad (3)$$

oder, unter Verwendung von

$$\frac{T_{l\text{inter, H}}}{T_{l\text{inter, D}}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}}^2}{\gamma_{\text{D}}^2} \cdot \frac{I_{\text{D}}(I_{\text{D}}+1)}{I_{\text{H}}(I_{\text{H}}+1)} \approx \frac{1}{24} \quad (4)$$

$$\frac{1}{T_l(\text{H6}, \alpha)} = \frac{1}{T_{l\text{intra}}} + \frac{1}{T_{l\text{PI}}} + \frac{1}{T_{l\text{OH}}} + \frac{23\alpha+1}{24} \cdot \frac{1}{T_{l\text{inter, H}}}. \quad (5)$$

Die Indizes H und D beziehen sich auf Protonen und Deuteronen. Während also die Abhängigkeit der effektiven Relaxationsraten vom Isotopenmischungsverhältnis α in der freien Flüssigkeit ausreicht, um bei nicht zu hohen Temperaturen die inter- und intramolekularen Anteile der dipolaren Proton–Proton-Wechselwirkung bestimmen zu können, sind zur Abschätzung der entsprechenden Anteile im adsorbierten Zustand noch weitere Informationen erforderlich.

Im folgenden wird die Relaxationsrate $1/T_{l\text{OH}}$ in der Gl. (1) vernachlässigt. Dieser Schritt wird nahegelegt, da sich die effektiven Protonenrelaxationsraten nicht verändern, wenn man die Zahl der Hydroxylgruppen durch eine Vakuumvorbehandlung des Silikagels SiO₂ III bei Temperaturen zwischen 100°...400 °C auf die Hälfte (ca. 1,5 OH/100 Å²) verringert. Eine genauere Bestimmung des Anteils $1/T_{l\text{OH}}$ ist aber erst möglich, wenn man die OH-Gruppen durch OD-Gruppen ersetzt. Solche Untersuchungen sind in Vorbereitung.

Um die Größe des Proton-Ion-Anteils abzuschätzen, betrachten wir die Resultate von Untersuchungen der Protonenspinrelaxation des Wassers, das

¹⁰ G. BONERA u. A. RIGAMONTI, J. Chem. Phys. **42**, 175 [1965].

Adsorbat	Untersuchung der Relaxationszeiten	SiO ₂ I	SiO ₂ III
Wasser	— in H ₂ O—D ₂ O-Gemischen bei gleicher Gesamtbladung	Keine H/D-Abhängigkeit vorhanden ^{4,9}	H/D-Abhängigkeit vorhanden ⁴
	—, Absolutwerte (20°C) ⁴	$T_1 = 4$ ms $T_2 = 1,8$ ms $\theta = 3/4$	$T_1 = 230$ ms $T_{1a}' = 3,5$ ms $\theta = 3/4$
Benzol	— in C ₆ H ₆ —C ₆ D ₆ -Gemischen bei gleicher Gesamtbladung	Keine H/D-Abhängigkeit vorhanden (Abb. 4 der vorliegenden Arbeit)	H/D-Abhängigkeit vorhanden, vgl. Abb. 1
	—, Absolutwerte (20°C)	$T_1 = 17$ ms $T_2 = 16 \dots 17$ ms $\theta = 1,4$	$T_1 = 2,3$ s $T_2 = 400$ ms $\theta = 1,4$
Schlußfolgerung für die Protonenrelaxation im Benzol		Ausschließliche Proton-Ion-Wechselwirkung	Dominierender Proton-Proton-Anteil

Tab. 1. Gegenüberstellung der Kernspinrelaxation von Wasser und Benzol an Silikagelen.

an den gleichen Adsorbentien adsorbiert wurde ⁴. In Tab. 1 sind einige Ergebnisse gegenübergestellt. Da die Protonenrelaxationszeiten des am Silikagel SiO₂ III adsorbierten Wassers durch dipolare Proton—Proton-Wechselwirkung hervorgerufen werden, wird die Schlußfolgerung nahegelegt, daß auch beim adsorbierten Benzol die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen den Protonen dominiert. Der Anteil $1/T_{lPI}$ ist daher für Benzol an SiO₂ III vernachlässigbar. Andererseits beweist der Vergleich der Protonenspinrelaxation in den Systemen SiO₂ I—Wasser ^{4,9} bzw. SiO₂ I—Benzol, daß die starke Verkürzung von T_1 und T_2 und die Unabhängigkeit dieser Größen von H/D-Verhältnis (vgl. Abb. 4) an dem Adsorbenten SiO₂ I dem Anteil $1/T_{lPI}$ zugeschrieben werden muß.

Da die Anteile $1/T_{lOH}$ und $1/T_{lPI}$ vernachlässigbar sind, vereinfacht sich die Gl. (1) zu

$$\frac{1}{T_l(H6)} = \frac{1}{T_{l\text{intra}}} + \frac{1}{T_{l\text{inter}}} \quad (6)$$

und aus der Abhängigkeit der effektiven Relaxationsrate vom H/D-Verhältnis ergibt sich bei einer Extrapolation der Gl. (5) auf $\alpha = 0$

$$\frac{1}{T_l(H6, 0)} = \frac{1}{T_{l\text{intra}}} + \frac{1}{24} \cdot \frac{1}{T_{l\text{inter}, H}} \quad (7)$$

Die Gln. (6) und (7) erlauben die Bestimmung der intra- und intermolekularen Relaxationsraten (vgl. Abb. 2 und 3).

Die Temperaturabhängigkeit des intermolekularen Anteils läßt sich nicht mit der Theorie von KOKIN und ISTMESTJEV ¹¹ und BECKERT ¹² erklären, da eine Verbreiterung des Dispersionsgebietes im Vergleich zum Temperaturverlauf der entsprechenden Spektraldichtefunktionen mit einer einzigen Korrelationszeit, die die gleiche Aktivierungsenergie wie $1/T_{l\text{inter}, H}$ besitzt, nicht vorhanden ist. Eine solche Verbreiterung des Dispersionsgebietes tritt bei der translatorischen Bewegung nur dann auf, wenn die mittlere Sprunglänge sehr klein gegen den minimal möglichen Annäherungsabstand zweier Kernspins ist. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die adsorbierten Benzolmoleküle größere Sprünge ausführen, wobei die Sprunglängen groß gegen die mittleren Kernspinabstände sind. Weitere Untersuchungen des intermolekularen Anteils, vor allem mit dem Benzol-isotop C₆H₃D₃—1,3,5, sind in Vorbereitung.

4.2. Temperaturabhängigkeit der intramolekularen Protonenspinrelaxationsraten

Bei Molekülen mit mehreren gleichen Spins ($I_k = 1/2$) erfolgt der Abfall der Kernspinrelaxationsfunktion im allgemeinen nicht rein exponentiell, sondern stellt eine Überlagerung von Exponentialfunktionen dar. Wie die Berechnungen der Relaxationsfunktionen von Drei- und Vier-Spin-Systemen ^{13, 14} gezeigt haben, ergeben sich für alle Kernanordnungen

¹¹ A. A. KOKIN u. A. A. ISTMESTJEV, Zh. Fiz. Khim. **39**, 577 [1965].

¹² D. BECKERT, Theorie der kernmagnetischen Relaxation adsorbierter Moleküle, Ann. Phys. Leipzig, im Druck.

¹³ P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **109**, 1153 [1958].

¹⁴ H. SCHNEIDER, Ann. Phys. Leipzig **16**, 135 [1965].

gen in erster Näherung jedoch Relaxationszeiten, die sich aus dem gewichteten Mittelwert der Beiträge der einzelnen Zwei-Spin-Systeme in den Mehr-Spin-Molekülen zusammensetzen. Dabei wird angenommen, daß sich die Zwei-Spin-Systeme unkorreliert bewegen. Erst für längere Beobachtungszeiten t ($T_i \lesssim t \lesssim 2T_i$) werden Abweichungen vom Verlauf der auf diese Weise definierten Exponentialfunktionen erwartet, die auf die gegenseitige Korrelation der Wechselwirkungen unter den einzelnen Spinpaaren des Moleküls zurückzuführen sind. Nach FENZKE^{15, 16} erweist sich aber diese Abweichung bei symmetrischer Anordnung der Wechselwirkungspartner, beispielsweise also für die Protonen im Benzolmolekül, als besonders gering. Für die Deutung des Temperaturverlaufes des intramolekularen Anteils verwenden wir daher folgende Ausdrücke für die Relaxationsraten:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M_2 \{ j(\omega_I) + 4 j(2\omega_I) \}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} M_2 \{ 3 j(0) + 5 j(\omega_I) + 2 j(2\omega_I) \}.$$

M_2 bezeichnet das intramolekulare zweite Moment nach VAN VLECK¹⁷ für eine polykristalline Substanz, $j(\omega_I)$ eine reduzierte Spektraldichtefunktion und $\omega_I = -\gamma_I \cdot H_0$ die Larmor-Frequenz.

Eine Bewegung der Moleküle mit einer einzigen Korrelationszeit τ_c , d. h. $1/T_{l \text{ intra}} = 1/T_l$ nach Gl. (8) mit

$$j(\omega_I) = \frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \quad (9)$$

kann die Meßergebnisse nicht erklären, da in der Abb. 2 eine Andeutung mehrerer Dispersionsgebiete vorhanden ist.

Eine Verteilung von Korrelationszeiten^{18, 19} kann zwar prinzipiell eine Vergrößerung des T_1/T_2 -Verhältnisses am Dispersionsgebiet erklären, sie führt aber zu einer Verbreiterung des Dispersionsgebietes. In der Nähe des Minimums (vgl. Abb. 2) läßt sich jedoch der Temperaturverlauf von $1/T_{1 \text{ intra}}$ mit den Spektraldichtefunktionen nach Gl. (9) beschreiben, wenn man dazu die Aktivierungsenergie des geradlinigen Verlaufes von $1/T_{1 \text{ intra}}$ ($V_{c2} \approx 2,3$ kcal/Mol) bei höheren Temperaturen benutzt. Eine Verteilung von Korrelationszeiten kann daher nicht vorliegen.

Es gibt nur zwei Möglichkeiten, um den Temperaturverlauf von $1/T_{l \text{ intra}}$ ($l = 1, 2$) zu erklären: eine anisotrope Rotation der Benzolmoleküle und eine Relaxation in zwei Bereichen mit unterschiedlicher Beweglichkeit. Im folgenden zeigt es sich, daß beide Fälle vorhanden sind.

In einem Zwei-Bereichs-System mit einem schnellen Molekülaustausch ergibt sich für die mittlere Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_{l \text{ intra}}} = \frac{1-p_2}{T_{l1}} + \frac{p_2}{T_{l2}}. \quad (10)$$

Die Relaxationsraten $1/T_{li}$ in Gl. (10) besitzen die Form von Gl. (8), wenn man an Stelle von M_2 die Momente $M_2^{(i)}$ einsetzt. Da sich der T_1 -Verlauf am Dispersionsgebiet durch die Spektraldichtefunktionen mit einer Korrelationszeit darstellen ließ, verwenden wir für $j(\omega_I)$ Ausdrücke nach Gl. (9) mit den Korrelationszeiten τ_{ci} . Bei Zimmertemperatur gilt für den Bereich 1 mit der langen Korrelationszeit $\omega_I^2 \tau_{c1}^2 \gg 1$, während am Minimum bei -100°C die Korrelationszeit im Bereich 2 $\tau_{c2} = 6,2 \cdot 10^{-9}$ s ($\nu = 16$ MHz) beträgt. Die Aktivierungsenergie $V_{c2} \approx 2,3$ kcal/Mol konnte aus dem geradlinigen Verlauf oberhalb von -60°C bestimmt werden. In diesem Temperaturgebiet gilt $\omega_I^2 \tau_{c2}^2 \ll 1$ und für die Relaxationsraten erhält man die Ausdrücke

$$\frac{1}{T_{1 \text{ intra}}} = \frac{10}{3} p_2 M_2^{(2)} \tau_{c2}, \quad (11)$$

$$\frac{1}{T_{2 \text{ intra}}} = \frac{1}{T_{1 \text{ intra}}} + (1-p_2) M_2^{(1)} \tau_{c1} \quad (12)$$

mit

$$M_2^{(2)} p_2 \approx 2,1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2} \triangleq 0,3 \text{ G}^2. \quad (13)$$

Aus der Gl. (12) folgt

$$(1-p_2) M_2^{(1)} \tau_{c1} = \frac{1}{T_{2 \text{ intra}}} - \frac{1}{T_{1 \text{ intra}}}. \quad (14)$$

	Bereich 1	Bereich 2a
Aktivierungsenergie V_{ci} [kcal/Mol]	3,75	2,3
Korrelationszeit τ_{ci} bei 0°C [s]	$\approx 1,4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-10}$
Dispersionsgebiet bei	$\approx 225^\circ\text{C}^+$	-100°C

Tab. 2. Angaben über die intramolekulare Protonenspinrelaxation im adsorbierten Benzol. Beladung: $\Theta = 1,4$. ⁺ Die Lage dieses Dispersionsgebietes wurde an Hand des Temperaturverlaufes von T_1 und T_2 abgeschätzt.

¹⁵ D. FENZKE, Ann. Phys. Leipzig **16**, 281 [1965].

¹⁶ D. FENZKE u. H. SCHNEIDER, Ann. Phys. Leipzig **19**, 321 [1967].

¹⁷ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

¹⁸ A. ODAJIMA, Progr. Theoret. Phys. Kyoto **10**, 142 [1959].

¹⁹ H. A. RESING, J. Chem. Phys. **43**, 669 [1965].

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann man aus den experimentellen Größen nach Abb. 2 Parameter für V_{c1} , $M_2'^{(1)}(1-p_2)$ und τ_{c1} abschätzen (Tab. 2). Um das zweite Moment im Bereich 2 zu bestimmen, muß man einen geeigneten Wert für $M_2'^{(1)}$ wählen.

Wie man aus dem Verhältnis

$$\frac{p_2 M_2'^{(2)}}{(1-p_2) M_2'^{(1)}} \approx 7,6 \quad (15)$$

und Gl. (13) erkennen kann, ändern sich jedoch die Werte für $M_2'^{(2)}$ ($M_2'^{(2)} = 0,30 \dots 0,35 \text{ G}^2$) nur geringfügig, wenn man für $M_2'^{(1)}$ die Größen $3,25 \text{ G}^2$ (intramolekulares zweites Moment des C_6H_6 -Moleküls; $\text{H}-\text{H} = 2,47 \text{ \AA}^{20}$), $0,8 \text{ G}^2$ (intramolekulares zweites Moment für ein Benzolmolekül, das um seine hexagonale Symmetrieachse eine bevorzugte Bewegung ausführt) oder $M_2'^{(1)} = M_2'^{(2)}$ verwendet. Die auf diese Weise durchgeführte Abschätzung des zweiten Momentes $M_2'^{(2)}$ erscheint daher als sinnvoll. Aussagen über die Größe von $M_2'^{(1)}$ sind damit aber nicht möglich. Im Vergleich zum intramolekularen zweiten Moment eines Benzolmoleküls ist das scheinbare zweite Moment im Bereich 2 zu klein. Bisher wurde aber noch nicht berücksichtigt, daß die Beladung größer ist als die Menge, die einer statistischen Monoschicht entspricht. Da eine Vergrößerung der Proton-Proton-Abstände um etwa $0,4 \text{ \AA}$ nicht plausibel ist, müssen wir annehmen, daß der Bereich 2 sich aus zwei Teilbereichen 2a und 2b zusammensetzt, wobei die Moleküle im Teilbereich 2b nur eine geringe Bewegungsbehinderung erfahren. Damit folgt die Beziehung

$$M_2'^{(2)} = n M_2'^{(2)} \quad (16)$$

zwischen dem scheinbaren ($M_2'^{(2)}$) und dem wahren ($M_2'^{(2)}$) intramolekularen zweiten Moment der Moleküle im Bereich 2. Mit n wird das Verhältnis zwischen der Anzahl der Moleküle im Teilbereich 2a und der Gesamtzahl der Adsorbatmoleküle im Bereich 2 bezeichnet. Eine Gleichverteilung der Benzolmoleküle des Bereiches 2 auf der Oberfläche, d. h. $n = 0,8 \approx 1/\Theta$, Θ = Beladung in Äquivalenten einer statistischen Monoschicht, kann den zu kleinen Wert $M_2'^{(2)}$ nicht erklären. Die Korrektur nach Gl. (16) führt auf die Werte $M_2'^{(2)} = 0,38 \dots 0,45 \text{ G}^2$. Wählt man einen Wert $n = 0,38$, so erhält man aus Gl. (16): $M_2'^{(2)} = 0,8 \text{ G}^2$. Dieser Zahlenwert entspricht

dem zweiten Moment für ein Benzolmolekül, das eine bevorzugte Rotation um seine Symmetrieachse ausführt.

Ein solcher Verdünnungsfaktor n weist darauf hin, daß nur etwa 35% der Benzolmoleküle bei der verwendeten Adsorbatmenge zum Teilbereich 2a gehören.

Die bisherige Deutung legt ferner die Schlußfolgerung nahe, daß die adsorbierten Benzolmoleküle neben einer isotropen Bewegung (mit einem Dispersionsgebiet um -100°C) eine bevorzugte Rotation um die Symmetrieachse senkrecht zur Ringebene ausführen (zur Theorie vgl. ²¹). Mit einem solchen Bewegungsmechanismus läßt sich auch der Temperaturverlauf von $1/T_{1\text{ intra}}$ bei den tiefsten Temperaturen in Einklang bringen. Wie man aus der Abb. 2 erkennt, tritt bei diesen Temperaturen eine weitere Vergrößerung der Relaxationsrate auf, die ein zusätzliches Dispersionsgebiet anzeigt. Dieses Gebiet könnte der bevorzugten Rotation zugeschrieben werden. Im festen Benzol stellen ANDREW und EADES ²² eine bevorzugte Bewegung um die hexagonale Symmetrieachse schon bei Temperaturen um 90°K bis 120°K fest.

5. Schlußfolgerungen

Zwischen den vorliegenden Ergebnissen und der Arbeit von WOESSNER ³ bestehen eine Reihe von Unterschieden:

1. Eine Zerlegung der effektiven Protonenrelaxationsraten in die von den verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen herrührenden Anteile wurde in ³ nicht vorgenommen. Insbesondere ermöglicht eine Deutung des in ³ vernachlässigten Anteils $1/T_{1\text{ inter, H}}$ weitere Aussagen über das Verhalten der adsorbierten Moleküle (vgl. Kap. 4.1 der vorliegenden Arbeit).

2. Grundlegende Unterschiede bestehen zwischen der transversalen Relaxation des Benzols am SiO_2 III ($\Theta = 1,4$) und am Silikagel der Arbeit ³ ($\Theta = 0,75$). Auch bei niedrigeren Beladungen ($\Theta = 0,5$) am Silikagel SiO_2 III sind die starken Gegensätze zur Arbeit ³ vorhanden. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse der beiden Arbeiten, trotz der Unterschiede in den benutzten Beladungen, gegenübergestellt werden:

²⁰ M. W. WOLKENSTEIN, Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle, B. G. Teubner, Leipzig 1960, S. 147.

²¹ D. E. WOESSNER, J. Chem. Phys. **36**, 1 [1962].

²² E. R. ANDREW u. R. G. EADEN, Proc. Roy. Soc. London **218**, 537 [1953].

Während sich die transversale Relaxationsrate in der vorliegenden Arbeit über den gesamten Temperaturbereich $+60^\circ \dots -140^\circ \text{C}$ durch eine Aktivierungsenergie V_{c1} beschreiben läßt, treten in der Arbeit ³ drei Phasen in der transversalen Relaxationsfunktion auf. Die lange Komponente T'_{2a} besitzt dabei Absolutwerte, die bei Zimmertemp. etwa um den Faktor 1/50 kürzer sind als die transversale Relaxationszeit in der vorliegenden Arbeit ($T'_{2a} \approx 5 \text{ ms}$; $T_2(\Theta = 1,4) \approx 400 \text{ ms}$, $T_2(\Theta = 0,5) \approx 200 \text{ ms}$). Neben der einfachen Exponentialkurve mit der Zeitkonstanten T'_{2a} treten bei tiefen Temperaturen Gauß-Kurven (Phasen b und c) in der Relaxationsfunktion auf. In diesen Zuständen rotieren die Moleküle schnell um die hexagonale Symmetrieachse. Die einzelnen Komponenten unterscheiden sich in der Form der Bewegung der Rotationsachse: im Bereich a ist die Bewegung „pseudo-isotrop“ (s. u.), während im Bereich c bei tiefen Temperaturen die „Wobbelbewegung“ der Rotationsachse vernachlässigbar ist. Diese Deutung beruht in entscheidender Weise auf der Voraussetzung, daß eine spezielle Korrelationsfunktion der anisotropen Bewegung [vgl. ³, Eq.(18)] die Form

$$f_0(\tau) = a_r + (1 - a_r) \cdot \exp[-|\tau|/\tau_r]$$

besitzt, wobei

$$a_r = \frac{\langle 3 \cos^2 \Theta'' - 1 \rangle^2}{\langle (3 \cos^2 \Theta'' - 1)^2 \rangle}$$

Werte zwischen $0 \lesssim a_r \lesssim 1$ annehmen kann. Die von WOESSNER durchgeführte Behandlung ist aber nur gerechtfertigt ²³, falls $a_r = 0$ (sogen. „pseudo-isotrope“ Bewegung) gilt, da nur dann der Mittelwert der Wechselwirkungsenergie verschwindet.

Im Unterschied zu WOESSNER ermöglichen die experimentellen Daten in dieser Arbeit eine systematische Diskussion der Relaxationsraten. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sollen nun zu einem Modell für die Benzoladsorption am Silikagel SiO_2 III zusammengefaßt werden (vgl. Abb. 5).

Den Bereich 1 der stark bewegungsbehinderten Benzolmoleküle [$\tau_{c1}(0^\circ \text{C}) \approx 10^{-7} \text{ s}$, vgl. Tab. 2] stellen die Teilchen dar, die im Anfangsstadium der Beladung ($\Theta < 0,1 \dots 0,2$) an besonders aktiven Zentren (AZ) der Silikageloberfläche angelagert werden. Die Moleküle im Bereich 1 bestimmen maßgeblich den Temperaturverlauf der transversalen Relaxationsrate $1/T_{2 \text{ intra}}$.

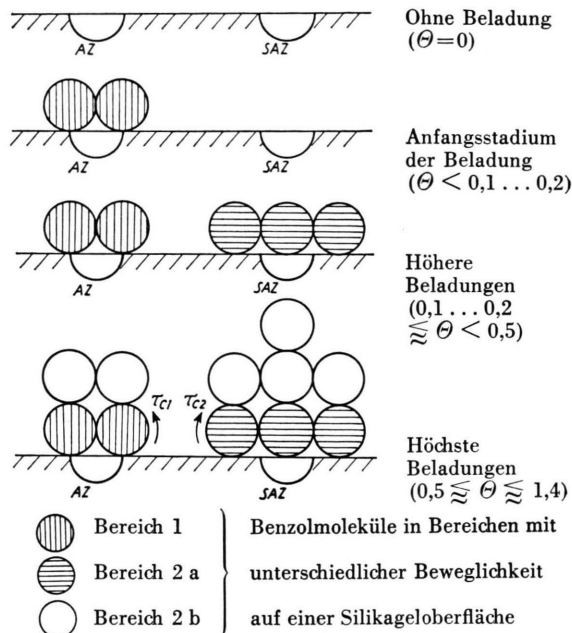


Abb. 5. Modell für die Benzoladsorption am Silikagel SiO_2 III.

Bei mittleren Beladungen ($0,1 \dots 0,2 \lesssim \Theta < 0,5$) findet die Adsorption an schwächeren aktiven Zentren (SAZ) statt. Diese Benzolmoleküle, die als Bereich 2 a bezeichnet wurden, sind nicht so stark bewegungsbehindert wie die Moleküle im Bereich 1 und verursachen das Dispersionsgebiet bei -100°C [$\tau_{c2}(0^\circ \text{C}) = 5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$]. Zum Bereich 2 a gehören etwa 35% der Benzolmoleküle bei einer Beladung von $\Theta = 1,4$. Bei noch höheren Beladungen ($0,5 \lesssim \Theta \lesssim 1,4$) werden vor der Ausbildung einer zusammenhängenden Molekülschicht auf der Oberfläche zunächst in weiteren Molekülschichten über den Bereichen 1 und 2 a Teilchen angelagert, deren Beweglichkeit durch die Festkörperoberfläche wenig beeinträchtigt wird. Diese Moleküle, die als Bereich 2 b bezeichnet wurden, und die Moleküle des Bereiches 2 a bilden insgesamt den Bereich 2. Durch den schnellen Austausch dieser Teilchen untereinander wird das zweite Moment $M_2^{(2)} \approx 0,8 \text{ G}^2$ scheinbar auf den Wert $M_2'^{(2)} \approx 0,3 \text{ G}^2$ verringert. Die Protonenspinrelaxation dieser Moleküle bestimmt, wie die Diskussion im Kap. 4.2 erkennen ließ, maßgeblich den Verlauf der longitudinalen Relaxationsrate. Die Erklärung des zweiten Momentes und der Verlauf von $1/T_{1 \text{ intra}}$ bei den tiefsten Temperaturen (vgl. Abb. 2) zeigte, daß die adsorbierten Benzolmoleküle neben einer isotropen Bewegung noch eine bevorzugte Rotation um ihre Symmetrieachse senkrecht zur Ringebene ausführen.

²³ N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. **104**, 1542 [1956].

Über die Natur der Adsorptionszentren können nur *Vermutungen* angestellt werden:

1. Die besonders aktiven Zentren (AZ) stellen paarige OH-Gruppen und Gebiete mit höherer OH-Gruppen-Dichte und die schwächeren Adsorptionszentren (SAZ) isolierte OH-Gruppen dar.

Gegen diese Zuordnung der AZ spricht die Tatsache, daß die Anzahl der gebundenen OH-Gruppen bedeutend größer ist als die Anzahl der AZ. Der Anteil der isolierten OH-Gruppen für das Silikagel SiO₂ III beträgt 30%²⁴ und stimmt etwa mit den Angaben von KWLWIDSE²⁵ überein.

2. Die AZ bezeichnen Adsorptionszentren zweiter Art, die nicht mit Oberflächenhydroxylgruppen verknüpft sind, während die SAZ von den OH-Gruppen gebildet werden. Dieser Erklärung der besonders aktiven Zentren widersprechen die Untersuchungen von SCHÜNZEL²⁶, die an einer anderen aus dem gleichen SiCl₄ hergestellten Charge Silikagel eine starke Abhängigkeit der transversalen Relaxationszeit des Benzols von der Hydroxylgruppenzahl festgestellt hat.

3. Die an den mit „AZ“ gekennzeichneten Stellen der Silikageloberfläche adsorbierten Benzolmoleküle stellen Teilchen dar, die in sehr kleinen Poren sitzen und dadurch stark bewegungsbehindert sind. Wie die Stickstoffadsorptionsisothermen gezeigt haben, sind solche kleine Poren im SiO₂ III vorhanden. Diese Deutung widerspricht nicht den Untersuchungen in²⁶ und der Arbeit²⁷, in der Benzol an mikroporigem Silikagel untersucht wird.

Die SAZ stellen Oberflächenhydroxylgruppen dar. Eine starke Wechselwirkung der Benzolmoleküle mit

Oberflächen-OH-Gruppen beobachteten GALKIN und Mitarbeiter²⁸ und STAUDTE²⁹, die die Veränderung der Protonenresonanzlinie der Oberflächenhydroxylgruppen bei der Beladung des Silikagels mit sehr reinem C₆D₆ untersuchte.

Interessant ist der Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit den Resultaten der Arbeit⁴. Die Verringerung der transversalen Protonenspinrelaxationszeit T'_{2a} des adsorbierten Wassers mit zunehmender Temperatur wird durch den Austausch der Protonen des Adsorbates und der Oberflächenhydroxylgruppen verursacht. Da im adsorbierten Benzol ein intermolekularer Protonenaustausch nicht vorhanden ist, tritt der entsprechende Zweig in Abb. 1 nicht auf. Diese Tatsache kann gleichzeitig auch als eine Bestätigung für die erwähnte Schlußfolgerung über die Ursachen des Temperaturverlaufes der Relaxationszeit T'_{2a} in⁴ angesehen werden. Das zu große T_1/T_2 -Verhältnis in der Nähe der Dispersionsgebiete bei tieferen Temperaturen läßt sich in beiden Fällen durch eine Kernspinrelaxation in mehreren Bereichen mit unterschiedlicher Beweglichkeit erklären.

Die bevorzugte Rotation der Benzolmoleküle um ihre hexagonale Symmetrieachse führt zu einer starken Verringerung des intramolekularen zweiten Momentes. Eine entsprechende starke Verringerung des zweiten Momentes von Wasser, die auf eine anisotrope Rotation der Wassermoleküle hinweisen könnte, ist nicht vorhanden.

Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER bin ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für viele wertvolle Ratschläge sehr dankbar. Herrn Dipl.-Phys. D. BECKERT danke ich für Diskussionen.

²⁴ R. BELWE, Diplomarbeit, Leipzig, in Vorbereitung.

²⁵ W. I. KWLWIDSE, Dokl. Akad. Nauk SSSR **157**, 158 [1964].

²⁶ D. SCHÜNZEL, Diplomarbeit, Leipzig, in Vorbereitung.

²⁷ L. H. BOULTON, B. R. CLARK, M. F. COLEMAN u. J. M. THORP, Trans. Faraday Soc. **62**, 2928 [1966].

²⁸ G. A. GALKIN, A. V. KISELEV u. V. I. LYGIN, Trans. Faraday Soc. **60**, 431 [1964].

²⁹ B. STAUDTE, Diplomarbeit, Leipzig, in Vorbereitung.