

**Kjemisk institutt  
Det matematisk-  
naturvitenskapelige  
fakultet**

**Benzenmobilitet i  
MOF UiO-67  
karakterisert med  
proton lavfelt  
NMR-målinger  
-Eksperimenter og  
simuleringer**

Mastergradsoppgave  
i kjemi

Bård Andre  
Bendiksen

**Juni 2014**





# Sammendrag

Dette arbeidet utgjør en preliminær undersøkelse av muligheten for å studere sorbentmobilitet i krystallitter av det metall-organiske rammeverket UiO-67, ved å måle selvdifusjon med et lavfelt NMR-instrument (0,5 T). UiO-67 materialet har blitt syntetisert, preparert og karakterisert for selvdifusjonsmålinger. Tolkningen av selvdifusjonsmålingene har blitt kombinert med simuleringer av både sorpsjon og dynamikk. Studiet viser at det er mulig å bestemme tidsavhengigheten til utvekslingen av benzen mellom porene i krystallittene, og gassfasen mellom krystallittene. Det blir også vist at det er mulig å bestemme selvdifusjonen til benzen inne i krystallittene som funksjon av temperatur. Diffusjonskoeffisientene som bestemmes er lavere enn for bulk benzen, og viser en tidsavhengighet som skyldes begrensningene porene legger på mobiliteten til benzenmolekylene inne i krystallittene. Tidsavhengigheten til diffusjonskoeffisienten blir brukt til å bestemme den gjennomsnittlige krystallittradien. Krystallittradien bestemt fra tidsavhengigheten i diffusjonskoeffisienten er i god overenstemmelse med den gjennomsnittlige krystallittradien som bestemmes med mikroskopi.





# Forord

Inspirasjonen til arbeidet med denne oppgaven kom i forbindelse med MR2012-konferansen (Oslo 2012), i kjølvannet av et foredrag om karakterisering av porøse materialer med diffusjonsvektet NMR holdt av John Georg Seland. På det daværende tidspunktet arbeidet jeg med en prosjektoppgave hvor jeg studerte degradering av polymerer med fast-fase lavfelt- $^1\text{H}$ -NMR under veiledning av Professor Eddy W. Hansen og hans daværende PhD student Jobby Paul. Prosjektet nærmet seg slutten, og jeg var nysgjerrig på andre bruksområder for NMR. Dette ledet til at jeg tok kontakt med Professor Karl Petter Lillerud ved kjemisk institutt sin katalysegruppe, hvor jeg ble utfordret til å undersøke muligheten for å gjennomføre diffusjonsstudier på de metallorganiske rammeværkene, UiO-MOF, som ble oppdaget av gruppen i 2008.

Under gjennomføringen av mastergradsprogrammet i kjemi ved UiO har jeg bidratt i arbeidet med å skrive ett oppgavekompendium med programmeringsoppgaver for kurset som i dag heter *GEO-KJM1040 - Grunnkurs i programmering for problemstillinger i geofag og i kjemi*, hvor jeg også deltok som gruppelærer under høstsemesteret i 2012. Programrådet for mastergradsprogrammet i kjemi besluttet på bakgrunn av denne innsatsen å forlenge innleveringsfristen for denne mastergradsoppgaven fra 15. mai 2014 til 12. juni 2014.

Arbeidet med UiO-67 materialet har vært svært tverrfaglig og interessant. Både det eksperimentelle og teoretiske arbeidet med oppgaven har vært utfordrende, og har ofte krevd både kreativ og kritisk tenkning. Den gode veiledningen jeg har fått av medstudenter og ansatte, både på og utenfor instituttet, har gitt meg muligheten til å gjennomføre alle trinn i studiet av materialet, fra syntese til karakterisering. Jeg vil først og fremst takke Professor Eddy W. Hansen for uvurderlig veiledning, og for utallige lærerike og utfordrende diskusjoner. Jeg vil takke min koveileder Professor Harald Walderhaug for hans interesse for prosjektet, og faglige hjelpelighet. Jeg vil

også benytte anledningen til å takke mine medstudenter i gruppen for eksperimentell fysikalsk kjemi Espen Hagen Blokkdal, Han Zhu og Arne Joakim Bunkan for mange gode faglige og ikke-faglige samtaler. I instituttets gruppe for organisk syntese vil jeg takke Kenneth Aase Kristoffersen, Marte Sofie Martinsen Holmsen, Eline Tråseth, Åsmund Singstad og Knut Hylland for utlån av laboratorieplass, design av glassutstyr, og undervisning i vakuumenteknikk. I instituttets katalysegruppe vil jeg takke Sigurd Øien, og Professor Karl Petter Lillerud for synteseoppskrifter, råd og den generelle interessen de har hatt i prosjektet mitt. Jeg vil spesielt takke Greig Charles Shearer som tolmelig har fulgt meg i alle trinn av det eksperimentelle arbeidet med materialene. Fra SINTEF vil jeg takke Sissel Jørgensen for måling av fast-fase NMR spektere. Takk til Professor Jaan Roots for generøst utlån av laboratoriestyr. Takk til alle studentene i gruppen for miljøanalyse for godt selskap under årene som mastergradsstudent. Takk til alle ansatte ved instituttets glassblåseri, og elektronikklaboratorium.

Støtten jeg har fått fra familie og venner gjennom skolegangen har vært svært god, og helt nødvendig for at jeg skulle kunne nå så langt. Blant disse fortjener min stefar Arve Kenneth Vestvik en helt spesiell takk, for å være et godt forbilde og en god veileder.

*Bård Andre Bendiksen, Oslo 12. Juni 2014*

# Innhold

<b>Sammendrag</b>	<b>i</b>
<b>Forord</b>	<b>iii</b>
<b>Forkortelser og symboler</b>	<b>vii</b>
Liste over forkortelser . . . . .	vii
Liste over symboler . . . . .	viii
Greske symboler . . . . .	x
<b>1 Innledning</b>	<b>1</b>
1.1 Metallorganiske rammeverk . . . . .	1
1.2 Diffusjons-NMR . . . . .	2
1.3 Problemstilling . . . . .	3
<b>2 Teori</b>	<b>5</b>
2.1 Diffusjon . . . . .	5
2.1.1 Propagatorrepresentasjonen . . . . .	5
2.1.2 Heterogene systemer . . . . .	7
2.1.3 Temperaturavhengighet . . . . .	9
2.2 Kjernemagnetisk resonans . . . . .	11
2.2.1 Bloch-Torrey ligningene . . . . .	12
<b>3 Metoder og materialer</b>	<b>17</b>
3.1 NMR . . . . .	17
3.1.1 Relaksasjonstider . . . . .	17
3.1.2 Relaksasjonstider i utvekslende systemer . . . . .	21
3.1.3 Diffusjons-NMR . . . . .	23
3.1.4 Diffusjon i utvekslende systemer . . . . .	25
3.1.5 13-intervallpulssekvensen . . . . .	27
3.2 Analyse av NMR-data . . . . .	29
3.3 MOF UiO-67 . . . . .	32

<b>4</b>	<b>Eksperimentelt</b>	<b>35</b>
4.1	Prøveopparbeiding og karakterisering . . . . .	35
4.1.1	Syntese av UiO-67 . . . . .	35
4.1.2	Prøveopparbeiding og karakterisering . . . . .	36
4.2	NMR (lavfelt) . . . . .	38
4.2.1	NMR-relaksasjonstidsparametere . . . . .	38
4.2.2	PFG-NMR diffusjonsparametere . . . . .	38
4.2.3	Kalibrering av feltgradienter . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Resultater og Diskusjon</b>	<b>41</b>
5.1	Simuleringer . . . . .	41
5.1.1	Benzen i UiO-67 . . . . .	41
5.1.2	Simulering av virrevandrere i boks . . . . .	46
5.2	Eksperimentelle resultater . . . . .	49
5.2.1	Resultat av prøveopparbeidingen . . . . .	49
5.2.2	Relaksasjonstider . . . . .	54
5.2.3	Diffusjonsmålinger . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Konklusjoner og anbefalinger</b>	<b>69</b>
6.1	Konklusjoner . . . . .	69
6.2	Anbefalinger . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Tillegg</b>	<b>73</b>
7.1	Tillegg A: Eksperimentelle detaljer . . . . .	73
7.1.1	Måling av temperaturgradienter . . . . .	73
7.2	Tillegg B: Algoritmer . . . . .	75
7.3	Tillegg C: Kildekoder . . . . .	76

# Forkortelser og symboler

## Liste over forkortelser

BPDC	4 4'-bifenyldikarboksytsyre
DMA	dimetylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
DMF	dimetylformamid $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$
FCC	kubisk flatesentrert (eng.: face-centered cubic)
LMA	Levenberg–Marquardt algoritmen
MD	molekyldynamikk
D <sub>2</sub> O	deuterert $H_2O$
MOF	metallorganisk rammeverk (eng.: metal-organic framework)
NaOD	deuterert natriumhydroksid
NaOH	natriumhydroksid
NMR	kjernemagnetisk resonans (eng.: nuclear magnetic resonance)
PFG	pulse field gradient
PXRD	pulverrøntgendiffraksjon (eng.: powder x-ray diffraction)
RF	radiofrekvens
RMK	rotmiddelkvadrat (eng.: root mean square)
SGP	kort gradientpuls-approksimasjonen (eng.: short gradient approximation).
THF	tetrahydrofuran $(\text{CH}_2)_4\text{O}$

## Liste over symboler

$a_1$	parameter i spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$a_2$	parameter i spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$\mathbf{B}$	magnetfelt
$D_0$	genuin selvdifusjonskoeffisient
$\Delta H$	adsorpsjonsentalpi.
$D_\infty$	pre-eksponensiell faktor i Arrhenius-modell
$D_f$	den interkrystallinske diffusjonskoeffisienten
$D_b$	den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten
$\hbar$	den reduserte Planckkonstanten $h/(2\pi)$
$D$	selvdifusjonskoeffisient
$D(\Delta)$	tidsavhengig selvdifusjonskoeffisient
$E(\tilde{q}, \Delta)$	ekkoinnhyllingskurven $E = S(\tilde{q}, \Delta)/S(0, \Delta)$ i et PFG-NMR basert eksperiment
$E_A$	Arrhenius aktiveringsenergi
$\hat{\mathcal{F}}$	Fouriertransformasjonsoperatoren
$\hat{\mathcal{F}}^{-1}$	invers Fouriertransformoperatoren
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamiltonoperatoren
$\hat{\mathbf{I}}$	spinnangulærmomentoperatoren
$k$	Boltzmannkonstanten
$\mathbf{M}$	nettomagnetiseringen til et ensemble av kjernemagnetiske momenter
$g$	påsett magnetisk feltgradient
$\tilde{q}$	defasingsstyrken til en feltgradientpuls ved måling av forflytting
$M_z$	z-komponenten til nettomagnetiseringen til et ensemble av kjernemagnetiske momenter
$M$	relaksivitet eller permeabilitet
$\nabla^2$	Laplaceoperatoren
$\nabla$	Gradientoperatoren
$\mathcal{O}$	trunkeringsfeil
$\mathcal{P}_{\text{des}}$	desorpsjonssannsynlighet
$h$	Planckkonstanten
$\mathcal{P}_{\text{R}}$	refleksjonssannsynlighet

$P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \Delta)$	diffusjonspropagator, sannsynligheten for å forflytte seg fra $\mathbf{r}_0$ til $\mathbf{r}$ i løpet av tiden $\Delta$
$R$	den ideelle gasskonstanten
$R_{\text{rmk}}$	rotmiddelkvadratforflytting (RMK-forflytting)
$\mathbf{R}(\Delta)$	forflytting fra startposisjon $\mathbf{r}_0$ i løpet av tiden $\Delta$
$\mathbf{r}$	posisjonsvektor
$S_b$	den intrakrystallinske spinn-ekkokurven
$T_{1f}$	den interkrystallinske longitudinale relaksasjonstiden
$T_{1b}$	den intrakrystallinske longitudinale relaksasjonstiden
$S_f$	den interkrystallinske spinn-ekkokurven
$S$	spinn-ekkokurven
$T_{2f}$	den interkrystallinske transverselle relaksasjonstiden
$T_{2b}$	den intrakrystallinske transverselle relaksasjonstiden
$T_e$	den effektive relaksasjonstiden ved bruk av 13-intervallspulssekvensen.
$T$	absolutt temperatur

## Greske symboler

$\Delta$	tidsrom for observasjon av diffusjon i et NMR-diffusjonseksperiment.
$\phi$	fasevinkel
$\gamma$	gyromagnetisk forhold
$\gamma_1$	parameter i PFG spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$\gamma_2$	parameter i PFG spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$\delta$	pulsvarigheten til gradientpulsene i et NMR-diffusjonseksperiment.
$\lambda$	bølgelengde
$\lambda_1$	parameter i PFG spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$\lambda_2$	parameter i PFG spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$\omega_L$	Larmorfrekvens
$\boldsymbol{\mu}$	magnetisk dipolmoment
$\mu_1$	parameter i spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$\mu_2$	parameter i spinn-ekkokurve for utvekslende systemer.
$ \psi\rangle$	ket av $\psi$ , en kvantemekanisk tilstandsvektor
$\hat{\mu}$	gjennomsnitt (estimert forventningsverdi)
$\mu$	forventningsverdi
$\hat{\sigma}$	estimert standard avvik
$\sigma$	standard avvik
$\tau$	ventetiden mellom to påfølgende $\frac{\pi}{2}$ ,- og/eller $\pi$ -puls(er).
$\tau_f$	den gjennomsnittlige interkrystallinske oppholdstiden
$\tau_b$	den gjennomsnittlige intrakrystallinske oppholdstiden

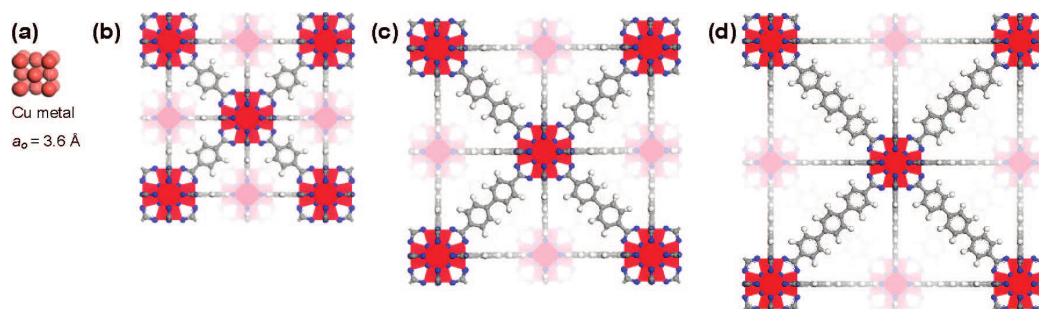


# Kapittel 1

## Innledning

### 1.1 Metallorganiske rammeverk

Metallorganiske rammeverk (MOF), også kalt koordinasjonspolymerer, er en relativt ny klasse hybridmaterialer som etter oppdagelsen av MOF-5 av Yaghi et al. (2000) har etablert seg som et populært forskningsfelt. Mange av materialene er sammensatt av et repeterende nettverk av metaller/ioner holdt sammen av en eller flere typer organiske ligander. Dette danner ofte svært krystallinske og porøse materialer, hvor ligandene har potensialet til å skreddersys etter formål. MOF-materialene har derfor vekket stor interesse innen forskning på bla. gasslagring, optiske sensorer, heterogen katalyse og medisin. Interessen for MOF ved Universitetet i Oslo (UiO) ledet i 2008 til oppdagelsen av de tre første medlemmene av UiO-MOF familien hhv. UiO-66,- 67 og 68 presentert i figur 1.1 (Cavka et al., 2008).

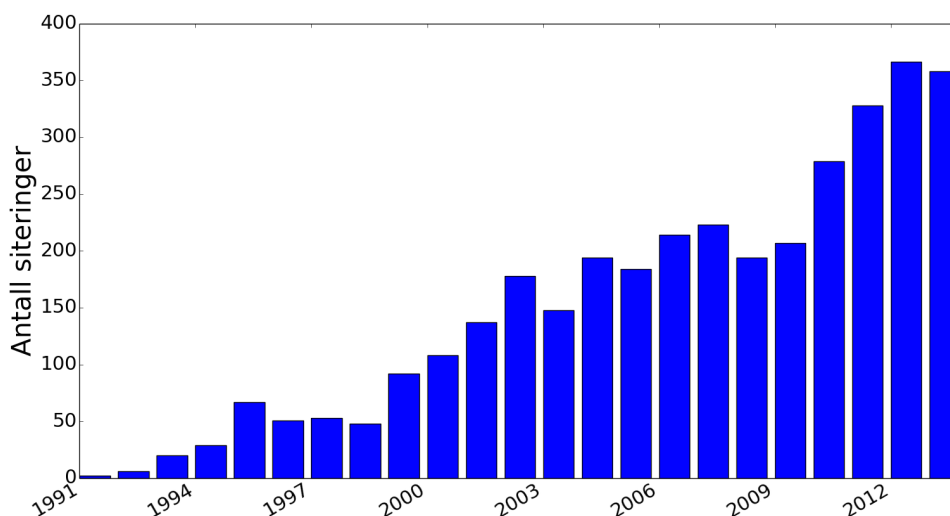


Figur 1.1: Enhetscellen til kobber (a), UiO-66 (b), UiO-67 (c), UiO-68 (d). Figuren er hentet fra (Cavka et al., 2008).

Den stadig voksende UiO-MOF familien består av 12-koordinerte  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ -clustere, og skiller seg fra hverandre gjennom de organiske linkerene. UiO-MOF materialene har vist seg å være lovende kandidater i flere av de nevnte bruksområdene<sup>1</sup>. Forståelsen av hvordan sorbentmolekyler oppfører seg inne i disse porøse systemene er vesentlig del av deres karakteristikk. I skrivende stund er det kun et fåtalls publiserte artikler som involverer eksperimentelle studier av sorbentmobilitet i MOF-materialer. Det ble ikke funnet noen publiserte studier av sorbentmobilitet i UiO-MOF materialene.

## 1.2 Diffusjons-NMR

Bruken av kjernemagnetisk resonans (NMR) for å studere sorbentmobilitet i mikroporøse materialer har fått økt oppmerksomhet de siste tiårene. Figur 1.2 representerer antallet siteringer per år til artikler funnet med søket «NMR + diffusion + microporous» i databasen *Web og Science*.



Figur 1.2: Antallet siteringer per år til artikler funnet med søket «NMR + diffusion + microporous» i databasen *Web og Science*.

*Pulsfeltgradient*-metoder (PFG-NMR) gjør det mulig å måle molekyllære forflyttinger helt ned til  $0,1 \mu m$ , og har derfor blitt hyppig brukt til å studere

<sup>1</sup>(Chavan et al., 2012), (Aguilera-Sigalat og Bradshaw, 2014), (Devautour-Vinot et al., 2014)

selvdifusjonsprosesser inne i mikroporøse materialer som zeolitter, og levende celler<sup>2</sup>. Sammenlignet med andre eksperimentelle metoder for å bestemme diffusjonskoeffisienter er NMR en ikke-destruktiv teknikk som ikke krever bruk av kjemiske eller radiokjemiske tracere. En av ulempene med bruk av NMR er at de mest brukte instrumentene er svært kostbare. Prisen på «up to date» NMR-spektrometer som opererer med et permanent magnetfelt på 500 MHz med diffusjonsprobe varierer fra 6 til 10 millioner kroner. Et langt billigere alternativ er å benytte et lavfelt NMR-instrument. Denne typen instrument varierer i pris mellom 550 000 NOK og 750 000 NOK, men begrenser muligheten for å gjennomføre diffusjonsmålinger på sorbentblandinger.

### 1.3 Problemstilling

Selvdifusjonsstudier i MOF fremdeles er i et tidlig stadium, hvor det er stort behov for å etablere metoder som passer materialenes særegne natur. Målet med denne mastergradsoppgaven har vært å undersøke muligheten for å studere sorbentmobilitet i UiO-MOF ved å benytte et lavfelt NMR-instrument (23 MHz). Denne masteroppgaven ble viet til å studere benzenmobilitet i UiO-67. UiO-67 strukturen ble valgt fordi den har høy kjemisk og termisk stabilitet i tørr atmosfære, og er svært porøs med et rapportert BET-overflateareal på  $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , og med porevinduer estimert til 8 Å (Cavka et al., 2008). Benzen har en relativt høy tetthet av ekvivalente protoner, som gjør det til et godt egnet probemolekyl for lavfelt NMR-studier. Benzen har blitt viet stor oppmerksomhet i NMR-studier, og har en veletablert diffusjonskoeffisient i bulk væske for et stort temperaturområde (Yoshida et al., 2008). Benzen er også en av de få studerte sorbentmolekylene i MOF, og arbeidet gjennomført på benzenmobilitet i MOF-5 av Stallmach et al. (2011) ble brukt som utgangspunkt for dette studiet.

---

<sup>2</sup>(Kärger og Ruthven, 1992), (Pfeuffer et al., 1998a)



# Kapittel 2

## Teori

### 2.1 Diffusjon

Diffusjon er en av de mest grunnleggende fenomenene i naturen, og beskriver den evigvarende uregelmessige bevegelsen til atomer og molekyler. Denne oppførselen ble observert lenge før teorien om atomer ble betraktet som en etablert sannhet. Den første publiserte observasjonen av diffusjon ble gjort av botanikeren Robert Brown som studerte pollenstrukturen til planten *Clarkia pulchella* i en vannsuspensjon med mikroskop, og til sin store forbauselse oppdaget at pollenkornene aldri sto stille, men danset ustoppelig rundt i vilkårlige rettinger (Brown, 1828). Bevegelsen til pollenkornene ble forårsaket av diffusjonsbevegelsen til de omkringende vannmolekylene, og det tok nesten 100 år før denne oppførselen ble forklart av Einstein (1905) i en av de fire viktige publikasjonene han publiserte i tidsskriftet *Annalen der Physik* samme år<sup>1</sup>. Denne beskrivelsen av diffusjon viste seg å bekrefte teorien om atomer en gang for alle.

Det finnes flere former for diffusjon, og selvdifusjon er diffusjonsformen som beskriver bevegelsen til molekyler i fravær av kjemiske potensialgradienter. I resten av denne oppgaven vil «diffusjon» referere til selvdifusjon.

#### 2.1.1 Propagatorrepresentasjonen

Diffusjonsfenomenet er i stor grad drøftet gjennom bruken av propagatorer. Propagatoren  $P(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0; \Delta)$  representerer den betingede sannsynligheten for at

---

<sup>1</sup>Året 1905 blir ofte referert til som *Annus Mirabilis* (latin for *det ekstraordinære året*)

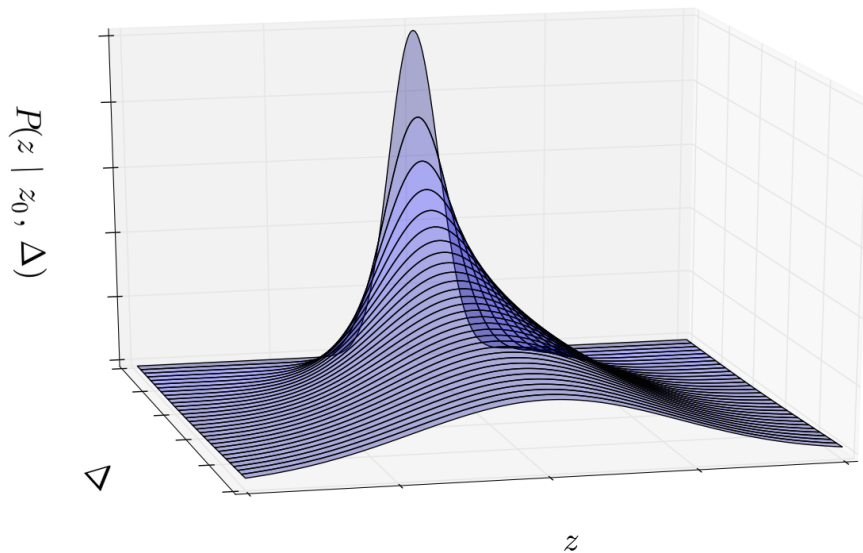
et molekyl som opprinnelig befinner seg i posisjon  $\mathbf{r}_0$ , etter en tid  $\Delta$  skal finne seg i posisjon  $\mathbf{r}$ . Propagatoren inneholder den maksimale informasjonen om diffusjon som er tilgjengelig om systemet på et mikroskopisk nivå (Kärger og Heink, 1983). Det kan vises at propagatoren er en løsning av diffusjonslikningen (Price, 2009, s. 20):

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0; \Delta)}{\partial t} = D\nabla^2 P(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0; \Delta) \quad (2.1)$$

for passende initial,- og grensebetingelser.  $D$  angir selvdifusjonskoeffisienten til molekylet under betraktning, og betydningen av denne vil snart bli klarere. For fri og isotrop diffusjon kan det vises at løsningen av ligning 2.1 er gitt ved (Price, 2009):

$$P(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0; \Delta) = (4\pi D\Delta)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{[\mathbf{r}(\Delta) - \mathbf{r}(0)]^2}{4D\Delta}\right) \quad (2.2)$$

Det er tydelig at propagatoren for fri og isotrop diffusjon kun er en funksjon av forflytting. En éndimensjonal representasjon av propagatoren er illustrert som funksjon av diffusjonstid i figur 2.1.



Figur 2.1: Et plot av forflyttingsfordelingsfunksjonen for  $z - z_0$  mot tid,  $\Delta$ , for éndimensjonal diffusjon beregnet ved å benytte ligning 2.2.

For forflyttingen,  $\mathbf{R}(\Delta) \equiv \mathbf{r}(\Delta) - \mathbf{r}(0)$ , kan det videre vises at de første momentene av propagatoren er gitt ved:

$$\langle \mathbf{R}(\Delta) \rangle = \int \mathbf{R}(\Delta) P(\mathbf{R}, \Delta) d\mathbf{R} = 0 \quad (2.3)$$

$$\langle \mathbf{R}^2(\Delta) \rangle = \int \mathbf{R}^2(\Delta) P(\mathbf{R}, \Delta) d\mathbf{R} = 6\Delta D \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

Dette viser at den gjennomsnittlige avstanden medlemmene av ensemblet forflytter seg fra utgangsposisjonen i løpet av en tid  $\Delta$  er null, og at den forventede reiselengden molekylene tilbakelegger øker proporsjonalt med  $\sqrt{\Delta}$ :

$$R_{\text{rmk}} = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2(\Delta) \rangle} = \sqrt{6\Delta D} \quad (2.6)$$

hvor  $R_{\text{rmk}}$  angir partikkelens rotmiddelkvadratforflytting (eng.: root mean square displacement). Disse egenskapene viser hvordan diffusjon skiller seg fra lineær forflytting i et hastighetsfelt, hvor forflyttingen øker lineært som funksjon av  $\Delta$ . Videre tydeliggjør også ligning 2.6 fortolkningen av diffusjonskoeffisienten som en proporsjonalitetskonstant som relaterer rotmiddelkvadratforflyttingen til diffusjonstid. Diffusjonskoeffisienten har dimensjonene  $m^2 s^{-1}$ . I eksperimenter hvor  $R_{\text{rmk}}$  måles, er det mulig å definere en tidsavhengig diffusjonskoeffisient på formen (Price, 2009, p. 32):

$$D(\Delta) = \frac{R_{\text{rmk}}^2}{6\Delta} \quad (2.7)$$

$D(\Delta)$  omtales ofte i litteraturen som en «tilsynelatende diffusjonskoeffisient» (eng.: apparent diffusion coefficient).

### 2.1.2 Heterogene systemer

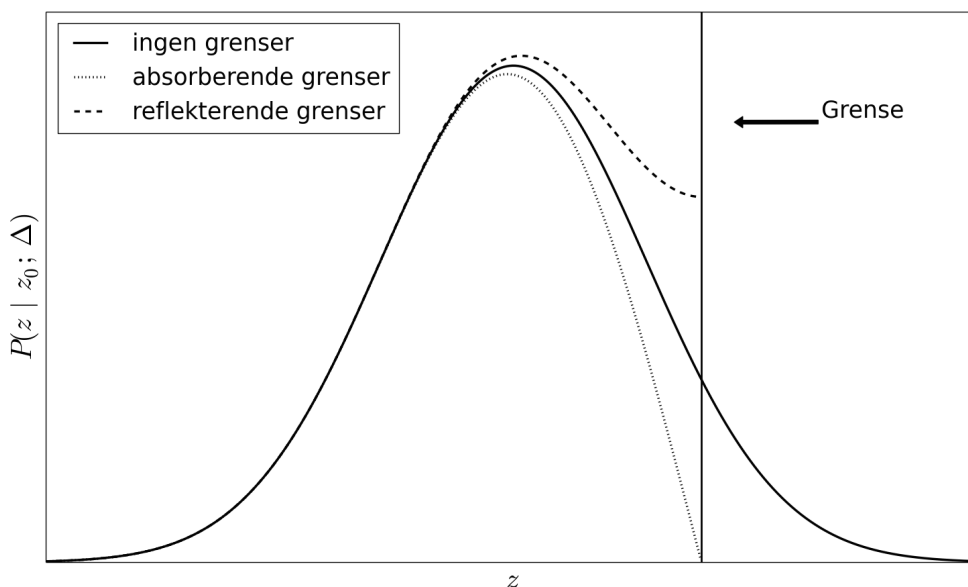
I heterogene systemer, som f.eks. porøse materialer, er avhengigheten av start og sluttposisjon mer sammensatt enn for fri og isotrop diffusjon. For heterogene systemer må propagatoren også inneholde informasjon om hvordan omgivelser begrenser forflyttingen til partiklene den beskriver. De to mest

ekstreme grensebetingelsene for å beskrive slike begrensninger er *absorberende* og *reflekterende* grenser. I én dimensjon, hvor  $z'$  angir koordinatene til grensen, kan grensebetingelsene uttrykkes hhv. (Kärger og Ruthven, 1992):

$$\frac{d}{dz}P(z|z_0; \Delta)|_{z=z'} = 0 \quad \text{Reflekterende} \quad (2.8)$$

$$P(z|z_0; \Delta)|_{z=z'} = 0 \quad \text{Absorberende} \quad (2.9)$$

Propagatoren kan utledes for disse grensebetingelsene (Kärger og Ruthven, 1992), og et eksempel på en slik løsning er illustrert i figur 2.2.



Figur 2.2: Et plot av forflyttingsfordelingsfunksjonen for  $z$  for etter en bestemt tid  $\Delta$ , beregnet for absorberende og reflekterende grenser ved  $z'$ .

For delvis absorberende grensebetingelser benyttes en vektet sum av den absorberende og reflekterende grensebetingelsen. For to koeffisienter,  $L$  og  $M$ , som representerer vektene til hhv. reflekterende og absorberende grenser, er denne grensebetingelsen gitt ved:

$$\left( L \frac{d}{dz}P + M P \right)_{z=z'} = 0 \quad \text{Delvis absorberende} \quad (2.10)$$



I praksis kan  $M$  representere en overflates permeabilitet eller relaksivitet (evne til å «kvele» magnetisering i et NMR eksperiment).

En siste type grensebetingelse beskriver utveksling av molekyler mellom to domener med distinkte diffusjonskoeffisienter (Price et al., 1998):

$$P|_{z=z'+} = P|_{z=z'-} \quad (2.11)$$

og

$$\left( D^+ \frac{d}{dz} P \right)_{z=z'+} = \left( -D^- \frac{d}{dz} P \right)_{z=z'-} \quad (2.12)$$

hvor subskriptene  $+$  og  $-$  angir hhv. innsiden og utsiden av grensen ved  $z'$ , og ligning 2.11 understreker at propagatoren er kontinuerlig i grensen mellom domene.

En viktig konsekvens av å introdusere én,- eller en kombinasjon av disse grensebetingelsene er at den Gaussiske formen på propagatoren modifiseres, og rotmiddelkvadratforflyttigen endres deretter. På grunn av den sammensatte måten propagatoren avhenger av startposisjon på i mange heterogene systemer, viser det seg å være nyttig å introdusere en gjennomsnittlig propagator  $\bar{P}(\mathbf{r}, \Delta)$  som er definert på følgende måte:

$$\bar{P}(\mathbf{r}; \Delta) = \int \rho(\mathbf{r}_0) \cdot P(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0; \Delta) d\mathbf{r}_0 \quad (2.13)$$

hvor  $\rho(\mathbf{r}_0)$  angir, den a priori, sannsynligheten for å finne et molekyl i posisjon  $\mathbf{r}_0$ . Nyttien av denne funksjonen vil bli mer innlysende i seksjon 3.1.3.

### 2.1.3 Temperaturavhengighet

Diffunderende molekyler inne i mikroporøse materialer beveger seg under konstant påvirkning av kraftfeltet til porene. Det har blitt vist at denne prosessen kan betraktes som termisk aktivert, og at den vil vise en temperaturavhengighet beskrevet ved en Arrhenius model (Xiao og Wei, 1992a,b):

$$D(T) = D_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.14)$$

$D_\infty$  angir den assymtotiske verdien for  $D$  når  $T \rightarrow \infty$ ,  $R$  er gasskonstanten og  $E_A$  er aktiveringsenergien. Den pre-eksponensielle faktoren er relatert til hvor ofte partiklene forsøker å hoppe til nærliggende adsorpsjonssteder, og eksponensielle faktoren er relatert til sannsynligheten for at partiklene har tilstrekkelig energi til å hoppe mellom disse setene. Aktiveringsenergien og den pre-eksponensielle faktoren er avhengige av fyllingsgraden til det porøse systemet (Karge og Weitkamp, 2008).

## 2.2 Kjernemagnetisk resonans

Atomkjernen er et kvantemekanisk system sammensatt av protoner og nøytroner. Disse nukleonene har i likhet med elektronet et indre angulærmoment som kalles *spinn*. Atomer hvor elektronspinnene ikke kanselerer hverandre gjennom parring har et magnetisk dipolmoment. På samme måte vil uparrede nukleoner lede til at kjernen får et magnetisk dipolmoment. I kvantemekanikk er alle målbare størrelser representert gjennom operatører. Kjernens dipolmoment er parallelt med spinnangulærmomentet, og den korresponderende operatoren er definert som:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hbar \hat{\boldsymbol{I}} \quad (2.15)$$

hvor  $\gamma$  er den isotopspesifikke gyromagnetiske konstanten,  $\hbar$  er den reduserte Planckkonstanten, og  $\hat{\boldsymbol{I}}$  er operatoren som representerer spinnangulærmoment. Den mest vanlige atomkjernen å studere i kjernemagnetisk resonans er hydrogen,  ${}^1\text{H}$ , som er en halvspinnspartikkel. Halvspinnspartikler har to kvantiserte tilstander som skiller seg fra hverandre gjennom orienteringen til spinnet relativt til en vilkårlig valgt z-akse. Disse tilstandene er degenererte og betegnes ofte med  $\alpha$  og  $\beta$ , som angir om spinnet ligger hhv. parallelt eller antiparallelt med z-aksen. Degenerasjonen til de to spinn-tilstandene vil oppheves dersom spinnkjernen utsettes for et eksternt magnetfelt, fordi energien til kjernen vil være avhengig av orienteringen til det kjernemagnetiske dipolmomentet i forhold til feltretningen til det eksterne magnetfeltet. Energien til de to tilstandene kan evalueres ved å løse den tidsuavhengige Schrödingerligningen:

$$\hat{\mathcal{H}} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.16)$$

hvor  $\hat{\mathcal{H}}$  er Hamiltonoperatoren som korresponderer til energien til kjernen. Det klassiske uttrykket for energien til en magnetisk dipol i et eksternt magnetfelt er gitt ved:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} \quad (2.17)$$

Dersom magnetfeltet er statisk, og parallelt med z-aksen er Hamiltonoperatoren gitt ved:

$$\hat{\mathcal{H}}_z = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \quad (2.18)$$

Energiforskjellen mellom tilstandene er gitt ved *Larmorligningen*:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (2.19)$$

I et ensemble av spinnpartikler okkuperes tilstandene iht. Boltzmannfordelingen. Ved likevekt vil tilstanden som har lavest energi ha det høyeste okkupasjonsstallet. Dette er tilstanden hvor de kjernemagnetiske momentene er orientert parallelt med det eksterne magnetfeltet, noe som gir opphav til en nettomagnetisering i samme retning. For  $T \gg 0$  K kan det vises at z-komponenten til nettomagnetiseringen er gitt ved *Curies lov*:

$$M_z = \frac{\gamma^2 \hbar^2 N}{4kT} B_0 \quad (2.20)$$

hvor N er antallet spinnkjerner, og k er Boltzmannkonstanten. De individuelle kjernemagnetiske momentene vil også ha komponenter langs x,- og y-retning. Ved likevekt vil disse komponentene være spredt tilfeldig i xy-planet, og  $\mathbf{M}$  vil derfor ikke ha noen nettomagnetisering i xy-planet.

I nærvær av eksterne magnetfelt, vil magnetiseringsvektoren ( $\mathbf{M}$ ) utvikle seg med tid iht.:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M} = -\gamma \mathbf{B} \times \mathbf{M} \quad (2.21)$$

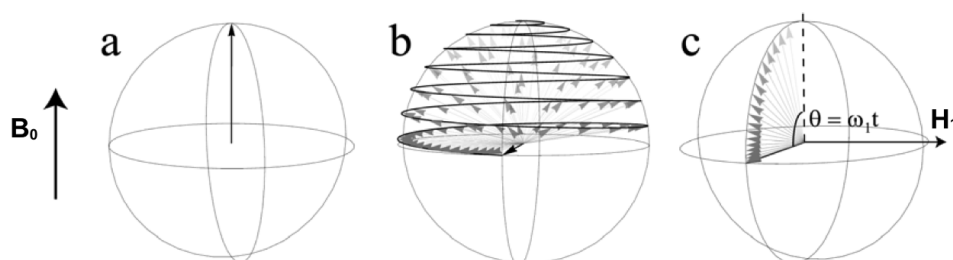
Når magnetiseringen er parallell med feltet, vil magnetiseringsvektoren være stasjonær.

### 2.2.1 Bloch-Torrey ligningene

NMR-eksperimenter er basert på å benytte kortvarige oscillerende magnetfelter for å endre orienteringen,- og okkupasjonsfordelingen av spinnkjernene. Magnetiseringsvektoren vil da endre orientering iht. 2.21. Det oscillerende magnetfelt,  $\mathbf{B}_1(t)$ , påføres i praksis ved å sende en puls med vekselstrøm med radiofrekvens (RF-puls) gjennom en spole som står vinkelrett på det eksterne magnetfeltet. En puls langs x-aksen med varighet  $t_p$  vil dreie magnetiseringsvektoren en vinkel  $\theta$  fra likevektsposisjonen sin langs z-aksen, og ned mot y-aksen:

$$\theta(t_p) = \gamma \|\mathbf{B}_1\| t_p = \omega_1 t_p \quad (2.22)$$

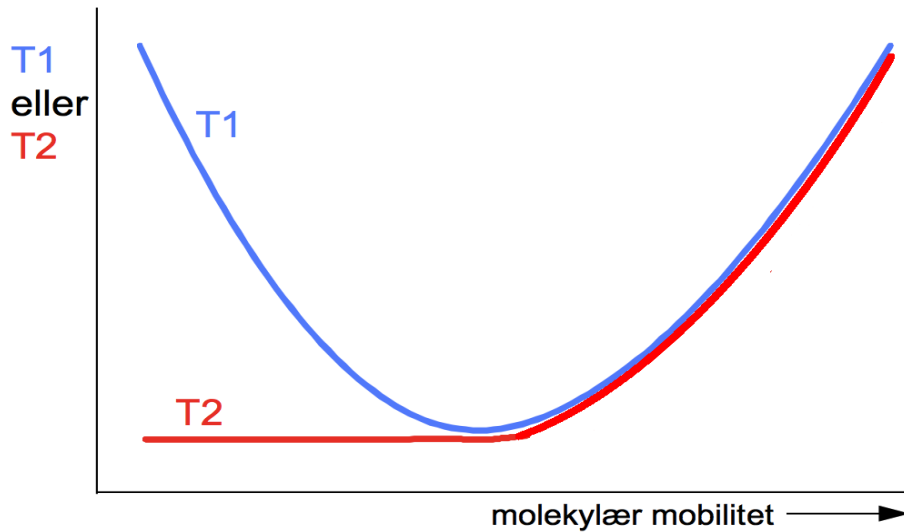
Tidsavhengigheten til det  $B_1$ -feltet omgås ved å innføre et koordinatsystem, som roterer om z-aksen med samme frekvens som feltet. Det fysiske bildet av hvordan feltet dreier magnetiseringsvektoren i de to koordinatsystemene beskrives i figur 2.3.



Figur 2.3: En PR-puls kan benyttes for å rotere magnetiseringen fra z-aksen (a) og ned i xy-planet. (b) viser hvordan magnetiseringen dreies ned i xy-planet etter en  $\pi/2$ -puls med frekvens  $\omega_1$  i et stasjonært aksekors. I et aksekors som roterer med larmofrekvensen, vil denne dreiningen være representert ved (c).

Endringen i populasjonene til  $\alpha$ - og  $\beta$ -tilstanden vil etterfølges av en prosess som kalles *longitudinell relaksasjon*, hvor likevektsfordelingen gjenopprettes ved at spinsystemet gir fra seg energi til omgivelsene (gitteret). Dette er en førsteordens prosess, med en hastighetskoeffisient som er omvendt proporsjonal med den såkalte longitudinelle relaksasjonstiden  $T_1$ . Z-komponenten til magnetiseringsvektoren øker derfor eksponensielt med tid etter perturbasjon, helt til likevekt er oppnådd. Perturbasjonen kan også lede til en *koherens* blant spinnene, som gjør at magnetiseringsvektoren får en netto komponent i xy-planet. Denne koherensen vil også henfalle med tid i en prosess som kalles *transversell relaksasjon*. Denne prosessen er også av første orden, og bestemt av den transverselle relaksasjonstiden  $T_2$ . Begge disse relaksasjonsprosessene styres av at de kjernemagnetiske momentene stimuleres av lokale oscillerende magnetfelder. Opphavene til de lokale magnetfeltene kalles relaksasjonsmekanismer, og den sterkeste av disse er «dipol-dipol» vekselvirkningen mellom kjernemagnetiske momenter som befinner seg i nærheten av hverandre. På grunn av molekylenes bevegelse, karakterisert ved såkalt korrelasjonstid, vil det statiske magnetfeltet som oppleves av kjernene moduleres mht. tid. Avhengig av intensiteten og frekvensen til denne moduleringen vil dette påvirke relaksasjonen ( $T_1$  og  $T_2$ ) gjennom f.eks. dipol-dipol vekselvirkningen mellom kjernespinnene, som illustrert i figur 2.4

Dersom den longitudinelle magnetiseringen  $M_z$  flippes (f.eks ved hjelp av en



Figur 2.4: Endringen av relaksasjonstidene  $T_1$  og  $T_2$  for et dipol-dipol koblet spinnsystem som funksjon av molekyldynamikken (Smith, 2009).  $T_1$  går igjennom et minimum når utvekslingen av energi mellom spinnsystemet og gitteret er mest effektiv.

RF-puls) vil dette gi opphav til en transversell magnetisering som genererer en strøm i denne detektorspolen. Det er denne strømmen som gir opphav til det observerbare signalet som betegnes en *fri dempet induksjon* (eng.: *free induction decay* - FID).

Selvdifusjonen til molekylerne vil også påvirke  $\mathbf{M}$ , som kan forklares ved å inkludere et diffusjonsledd i ligning 2.21. *Bloch-Torrey*-ligningen gitt ved ligning 2.23, beskriver utviklingen til magnetiseringsvektoren ved å inkludere relaksasjon og diffusjon. Ligningen er generalisert ved å tillate både magnetiseringsvektoren og det eksterne magnetfeltet å være avhengig av posisjon ( $\mathbf{r}$ ) og tid. I fravær av anisotrop diffusjon, og konveksjon er den gitt ved:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) - \mathbb{R}(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0) + D \nabla^2 \mathbf{M} \quad (2.23)$$

hvor  $D$  angir diffusjonskoeffisienten, og  $\mathbb{R}$  er relaksasjonsmatrisen. Fra nå av antas det at magnetiseringsvektoren er beskrevet i et aksekors som roterer med larmorfrekvensen til spinnet som betraktes, og at initialbetingelsen i Bloch-Torrey ligningen er gitt ved:

$$\mathbb{R} = \begin{pmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{x'} \\ M_{y'} \\ M_z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Dersom  $\nabla^2 \mathbf{M} = 0$ , vil løsningen for z-magnetiseringen etter at  $\mathbf{B}_1(t)$  avbrytes, være:

$$M_z(t) = M_0 + C_0 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.25)$$

hvor  $C_0$  avhenger posisjonen til magnetiseringsvektoren i det øyeblikket perturbasjonen avbrytes. Den transverselle magnetiseringen vil utvikle seg iht.:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.26)$$

hvor  $M_{xy}(0)$  angir størrelsen på den transverselle magnetiseringen i det øyeblikket perturbasjonen avbrytes. I tilfeller hvor  $\nabla^2 \mathbf{M} \neq 0$ , vil diffusjonen påvirke tidsutviklingen til magnetiseringsvektoren. All nødvendig informasjon om  $\mathbf{M}$  kan finnes ved å løse Bloch-Torrey ligningen for de rette initial,- og randbetingelser. Å løse Bloch-Torrey ligningen lar seg kun gjøre for enkle initial,- og randbetingelser. For mer sammensatte betingelser benyttes approksimasjoner som f.eks «short gradient pulse approximation» som introduseres i seksjon 3.1.3





# Kapittel 3

## Metoder og materialer

### 3.1 NMR

#### 3.1.1 Relaksasjonstider

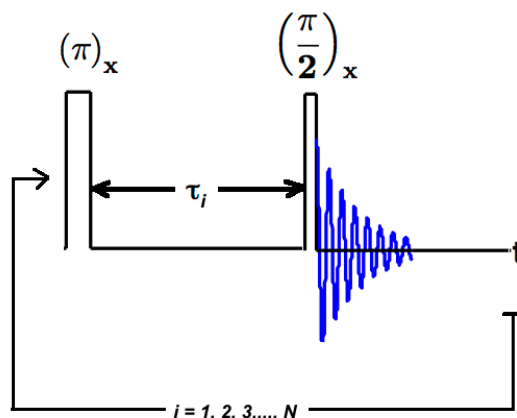
##### $T_1$ -relaksasjonstid

Den vanligste metoden for å bestemme  $T_1$  relaksasjonstider kalles *inversjonsgjenvinning* (eng.: inversion recovery), og er beskrevet av pulssekvensen  $[(\pi)_x - \tau - (\pi/2)_x$ -måling,  $\tau = \tau_1, \tau_2, \dots]$  (se figur 3.1). Siden mottakerspolen ligger vinkelrett på z-aksen kan ikke z-magnetiseringen måles direkte. Derfor inverteres først magnetiseringen ved å benytte en  $\pi$ -puls langs x-aksen før den etter en ventetid,  $\tau$ , dreies opp i xy-planet med en  $\pi/2$ -puls langs x-aksen for å inducere et FID-signal. Startintensiteten til FID-signalet representerer størrelsen på z-komponenten til magnetiseringsvektoren i øyeblikket den dreies fra z-aksen. Denne rutinen gjentas for økende varighet på ventetiden, helt til startintensiteten i FID signalet slutter å variere.

Iht. Bloch-Torrey ligningen gir dette opphav til følgende utvikling av magnetiseringen:

$$M_z(\tau_i) = M_0 \left( 1 - 2 \exp \left( -\frac{\tau_i}{T_1} \right) \right) \quad (3.1)$$

som vil drøftes på formen:

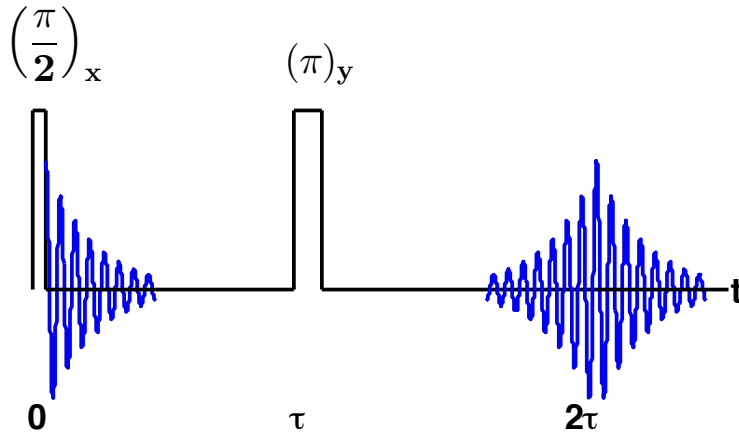


Figur 3.1: Inversjonsgjenvinning-pulssekvensen. Magnetiseringsvektoren dreies  $\pi$ -radianer, påfulgt av en ventetid  $\tau_1$ , før magnetiseringen dreies  $\pi/2$ -radianer opp i  $xy$ -planet hvor den vil induisere et FID-signal. Maksimalintensiteten til FID-signalet blir samlet før, sekvensen gjentas  $N - 1$  ganger for en ventetidene  $\tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N$ .

$$R_z(\tau_i) = \frac{M_0 - M_z(\tau_i)}{2M_0} = \exp\left(-\frac{\tau_i}{T_1}\right) \quad (3.2)$$

### $T_2$ -relaksasjonstid

Så langt har det blitt antatt at det eksterne magnetfeltet er perfekt, i den forstand at det ikke inneholder inhomogeniteter. Dette er imidlertid ikke praktisk oppnåelig, noe som resulterer i en romlig fordeling av larmorfrequenser blant ellers identiske spinnkjerner. Dersom magnetiseringen dreies ned i  $xy$ -planet med en  $\frac{\pi}{2}$ -puls (som i figur 2.3), vil de kjernemagnetiske momentene presesere i utakt med hverandre (koherensen mellom spinnene er svekket), og den midlertidige  $xy$ -magnetiseringen blir dermed mer kortlevd. Dette er en utfordring ifbm. måling  $T_2$ -relaksasjonstider. Denne problematikken ble elegant løst av Hahn (1950) da han innså at koherenstapet på grunn av magnetfeltinhomogeniteter kan utlignes ved å først dreie magnetiseringen ned i  $xy$ -planet ved å benytte en  $\frac{\pi}{2}$ -puls, og etter en ventetid  $\tau$  benytte en  $\pi$ -puls. Dette gjør at koherenstapet som skyldes inhomogeniteter i  $B_0$ -feltet utlignes i et ekko som representerer FID-signalet uten påvirkning fra inhomogenitetene slik det vises i figur 3.2.



Figur 3.2: Spinn-ekko sekvensen. Prøven utsettes først for en  $\frac{\pi}{2}$ -puls langs x-aksen, og etterfulgt av en ventetid  $\tau$  en  $\pi$  puls langs y-aksen.

I et fullstendig homogent eksternt magnetfelt hvor det roterende aksekorset og  $\mathbf{B}_1(t)$  roterer med larmorfrekvensen, vil z,- og xy-magnetiseringen fra og med ekkoamplituden følge tidsavhengigheten i analogi med hhv. ligning 2.25 og 2.26.

Spinnkjerner som flytter seg under måling i et inhomogent felt oppnår en endret larmorfrekvens, noe som bidrar til at koherensen mellom spinnene blir ytterligere svekket. Dette konstaterer at selvdifusjon er målbart ved bruk av NMR dersom magnetfeltet er inhomogent. Erkjennelsen at feltinhomogeniteter gjør diffusjon synlig i NMR-eksperimenter, dannet grunnlaget for utviklingen av mer avanserte pulssekvenser som i dag muliggjør diffusjonsstudier i en stor variasjon av sammensatte systemer. Spinn-ekko sekvensen er ikke i stand til å utligne effekten av diffusjon, og signalet vil derfor ta på følgende form:

$$S(t) = \iiint M_{xy}(\mathbf{r}, t) \exp(i\phi(\mathbf{r}, t)) dV \quad (3.3)$$

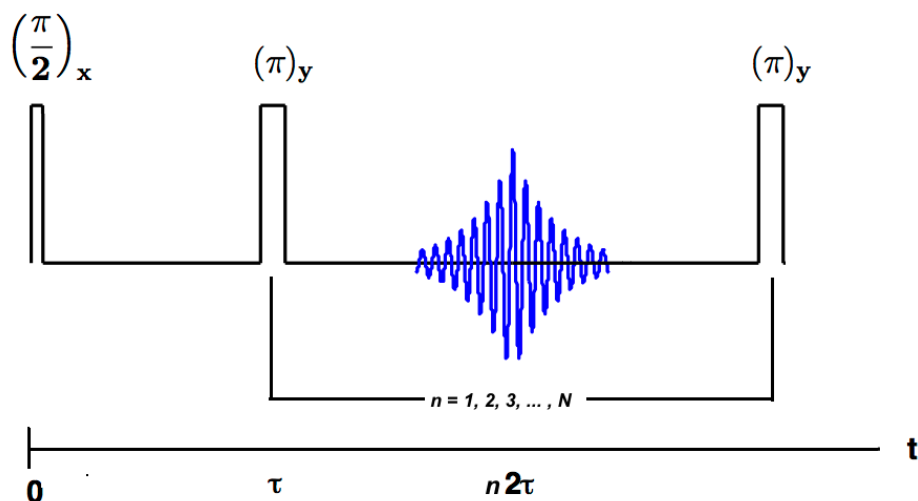
hvor  $\phi(\mathbf{r}, t)$  er fasevinkelen til xy-magnetiseringen.

En modifikasjon av spinn-ekko sekvensen, kalt *CPMG*, ble derfor utviklet for å redusere effekten av selvdifusjon noen år etter (Carr og Purcell, 1954), presentert i figur 3.3. Denne sekvensen inneholder en  $\frac{\pi}{2}$ -puls fulgt av en vekslende kaskade av ventetider av lik lengde,  $\tau$ , og  $\pi$ -pulser. Dette gir opphav

til en ekkoinnhyllingskurve som henfaller bestemt ved:

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{\tau^2}{3} DG_0^2$$

hvor  $G_0$  representerer gradienten i det eksterne magnetfeltet. Varigheten til ventetidene  $\tau$  kan reduseres for å redusere diffusjonsbidraget til henfallet til ekkokurven. CPMG-sekvensen egner seg derfor spesielt godt til å bestemme  $T_2$  relaksasjonstider i systemer med rask diffusjon.

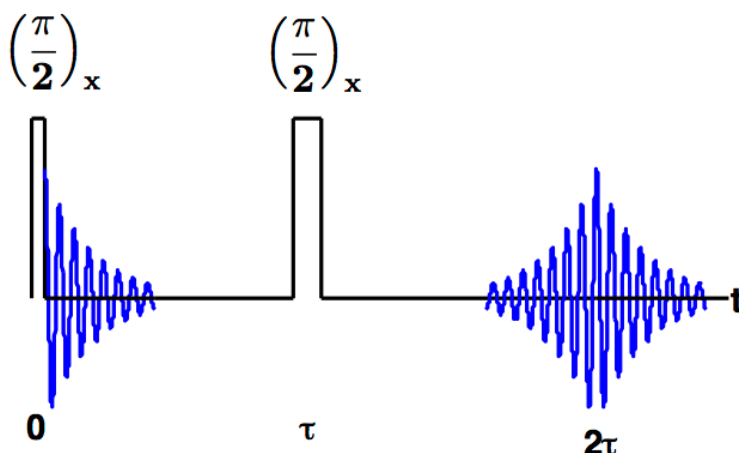


Figur 3.3: CPMG-pulssekvensen. Prøven utsettes først for en  $\frac{\pi}{2}$ -puls langs x-aksen, og etterfulgt av en ventetid  $\tau$  før den så blir utsatt for rekke påfølgende  $\pi$ -pulser langs y-aksen, adskilt med samme ventetid  $\tau$ .

### $T_2$ i faste stoffer

I NMR benyttes den samme spolen til å generere de perturberende magnetfeltimpulsene, og ta opp signalet. Etter at spolen har blitt benyttet for å bestråle prøven tar det noen mikrosekunder før den kan bli benyttet til å ta opp signal. Denne tidsperioden kalles «dødtid» (eng.: dead-time), og er en utfordring når det er behov for å måle korte relaksasjonstider. Dette er spesielt et problem i forbindelse med måling av  $T_2$ -relaksasjonstidene i faste stoffer hvor molekyl-dynamikken er lav. Langsom dynamikk leder til korte  $T_2$ -relaksasjonstider

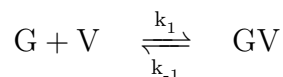
på grunn av den sterke dipol-dipol koblingen mellom kjernene. Dette kan omgås ved å benytte en «solid echo»-sekvens,  $[(\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_x$ -måling], som refokuserer homonukleær dipol-dipol kobling (Powles og Mansfield, 1962; Powles og Strange, 1963). Solid echo pulsesekvensen er presentert i figur 3.4.



Figur 3.4: Solid-echo sekvensen. Prøven utsettes to påføgende  $\frac{\pi}{2}$ -pulser langs x-aksen, med en ventetid  $\tau$  mellom hver puls.

### 3.1.2 Relaksasjonstider i utvekslende systemer

Det teoretiske uttrykket for spinn-ekko signalet som funksjon av  $T_1$ - og  $T_2$ -relaksasjon i utvekslende systemer ble beskrevet av Zimmerman og Brittin (1957). Den enkleste formen for et slikt system består av gjestepartikler (G) som veksler mellom å befinne seg i en «fri» tilstand, og en «bundet» tilstand inne i et vertssystem (V). Systemet kan beskrives ved likevekten:



Hastighetskoeffisientene representerer levetiden til partikkene i fri tilstand ( $\tau_f = \frac{1}{k_1}$ ) og bundet tilstand ( $\tau_b = \frac{1}{k_{-1}}$ ). Det kan vises at det koblede settet med differensialligninger som beskriver spinn-ekko signalintensitetene til partikkene i den frie og bundne tilstanden er gitt ved:

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = \begin{bmatrix} \frac{\partial S_f}{\partial t} \\ \frac{\partial S_b}{\partial t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{T_{k,f}}\right) & \frac{1}{\tau_b} \\ \frac{1}{\tau_f} & -\left(\frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{T_{k,b}}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_f \\ S_b \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

hvor  $S_i$ ,  $\tau_i$  angir bidraget til spinn-ekko intensiteten og den gjennomsnittlige oppholdstiden assosiert med region  $i$ , og  $k = 1, 2$  refererer til hhv. longitudinell og transversell relaksasjon. I følge *prinsippet om mikroskopisk reversibilitet*<sup>1</sup>, er andelen partikler i domene  $i$  gitt ved:

$$p_i = \frac{\tau_i}{\tau_f + \tau_b} \quad (3.6)$$

Løsningen kan finnes ved diagonalisering av koeffisientmatrisen, og er gitt ved:

$$S(t) = a_1 \exp(-\mu_1 t) - a_2 \exp(-\mu_2 t) \quad (3.7)$$

hvor

$$\mu_{1(2)} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{T_b} + \frac{1}{T_f} \mp \left[ \left( \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_b} \right)^2 + \frac{4}{\tau_f \tau_b} \right]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.8)$$

$$a_{1(2)} = \frac{1}{\mu_2 - \mu_1} \left( \mu_{2(1)} - \frac{1}{\tau_f + \tau_b} \left( \frac{\tau_b}{T_b} + \frac{\tau_f}{T_f} \right) \right) \quad (3.9)$$

For praktiske anvendelser representerer modellen en regresjonsmodell som er ikke-lineær mht. sine fire regresjonskoeffisienter  $\tau_f$ ,  $\tau_b$ ,  $T_f$ , og  $T_b$ . De to basisfunksjonene representerer ikke ett bestemt domene, fordi  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\mu_1$ , og  $\mu_2$  er vektete gjennomsnitt av de karakteristiske egenskapene til de to domenene. Modellen tar enklere former for hhv. langsom,- og rask utveksling.

For sakte utveksling,  $\tau_i \gg T_{k,i}$ , kan det vises at basisfunksjonene i ligning 3.7 representerer hver sitt domene, og spinn-ekko signalet vil da ta følgende form:

$$S(t) = p_f \exp\left(-\frac{t}{T_f}\right) + p_b \exp\left(-\frac{t}{T_b}\right) \quad (3.10)$$

For rask utveksling,  $\tau_i \ll T_{k,i}$ , vil spinn-ekko signalet beskrives av én enkelt basisfunksjon, karakterisert ved en gjennomsnittsparemeter  $\frac{1}{T_{av}}$ :

---

<sup>1</sup>prinsippet om mikroskopisk reversibilitet er i kjemi ofte omtalt som «the principle of detailed balance».

$$S(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_{\text{av}}}\right) \quad \text{hvor} \quad \frac{1}{T_{\text{av}}} = \frac{1}{\tau_f + \tau_b} \left(\frac{\tau_b}{T_b} + \frac{\tau_f}{T_f}\right) \quad (3.11)$$

Dersom ingen av grensebetingelsene er tilfredstilt, anvendes ligning 3.7 for å analysere spinn-ekko kurven.

### 3.1.3 Diffusjons-NMR

Basert på Hahns erkjennelse av spinn-ekkoets sensitivitet for diffusjon, har det blitt utviklet metoder som benytter kontrollerte feltgradienter for å studere bla. selv-diffusjon. Det finnes en stor variasjon av teknikker, og en enkel utgave, representert ved figur 3.5, benytter to gradientfelpulser under et ordinært spinn-ekkoeksperiment. Dette gir opphav til en pulsfeltgradient-ekkokurve (PFG-ekkokurve).

Gradientfelpulsene er antatt å være rektangulære, og de benyttes for å påføre en kontrollert inhomogenitet i det eksterne magnetfeltet, som er antatt å være et statisk homogent felt med styrke  $B_0$  langs z-aksen. Dersom gradienten øker lineært langs z-aksen, er feltet gitt ved:

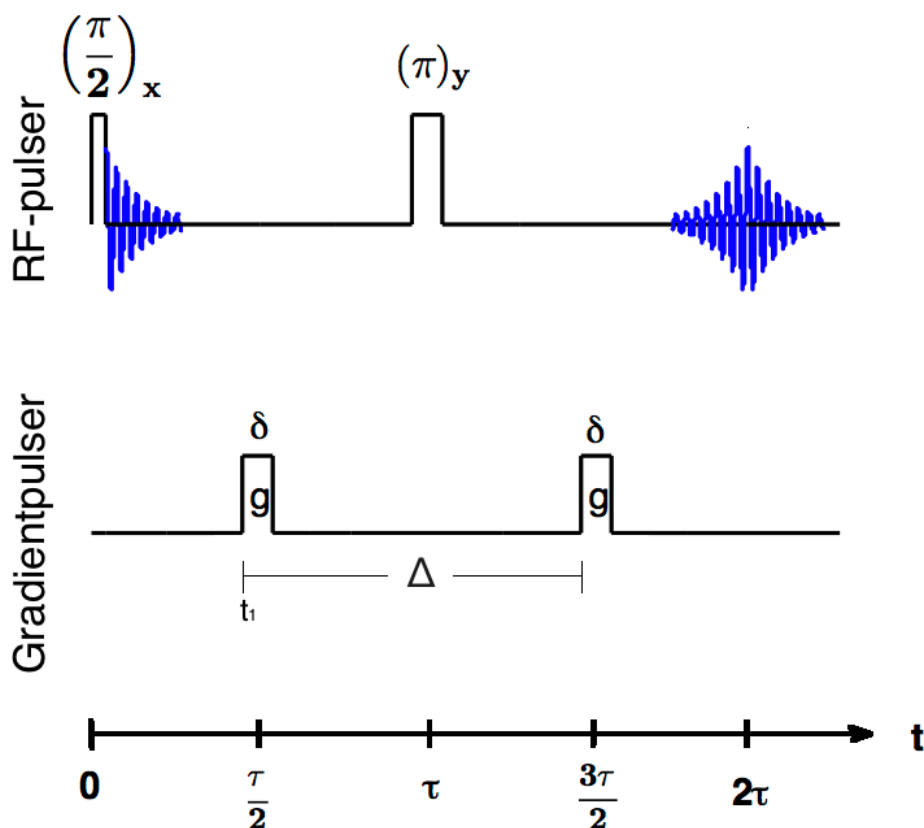
$$\mathbf{B}(z, t) = (B_0 + g(t)z)\hat{\mathbf{e}}_z \quad (3.12)$$

Fasevinkelen til et spinn er gitt ved larmorfrekvensen:

$$\frac{\partial\phi(z, t)}{\partial t} = \omega_L = \gamma\|\mathbf{B}(z, t)\| = \gamma(B_0 + g(t)z) \quad (3.13)$$

Hvor tidsavhengigheten til gradientfeltet er avhengig av pulsskvens. I dette eksempelet er  $g(t)$  lik null med unntak av under feltgradientpulsene, hvor størrelsen på gradienten er  $g$ . Det antas at RMK-forflyttingen som foregår under perioden,  $\delta$ , hvor gradientfelpulsen er på er langt mindre enn RMK-forflyttingen som foregår under observasjonstiden, mao.  $\frac{\delta}{\Delta} \ll 1$ . Denne tilnærmingen går under tilnavnet *kort gradientfelpuls-tilnærmingen* (eng.: short gradient pulse approximation - SGP). Ved integrasjon kan det vises at faseskiftet til et enkelt spinn etter forflytting fra  $z_0$  til  $z_1$  i løpet av  $\Delta$  er:

$$\phi(z_1 - z_0, \Delta) = \gamma(z_1 - z_0) \int_{t_1}^{t_1 + \Delta} g(t) dt = \gamma(z_1 - z_0)\delta g \quad (3.14)$$



Figur 3.5: Spinn-ekko sekvensen med gradientfelpulser. Gradientfelpulsene har varighet  $\delta$ , og diffusjonsprosessen «observeres» over perioden  $\Delta$ , mellom starten av den første og siste gradientfelpulsen.

Den såkalte  $q$ -faktoren,  $\mathbf{q} = (\gamma/2\pi)\delta \cdot \mathbf{g}$ , som vanligvis er brukt i NMR-tomografi, er i denne konteksten definert (Pfeuffer et al., 1998b):

$$\tilde{q}^2 = 4\pi^2 q^2 = (\gamma\delta g)^2 \quad (3.15)$$

og skal videre representere feltgradientstyrken. PFG-ekkokurven basert på ensamblegjennomsnittet av forflyttinger er derfor i analogi med ligning 3.3:

$$S(\tilde{q}, \Delta) = \iint M_{xy}(z, \Delta) \exp(i\phi(z_1 - z_0, \Delta)) \rho(z_0) P(z_0, z_1, \Delta) dz_0 dz_1 \quad (3.16)$$

Videre antas det at det roterende aksekorset, og  $\mathbf{B}_1(t)$ -feltet roterer med larmorfrekvensen. Under antagelsen at variasjoner i strukturen til  $\rho(z_0)$  over



prøvesverrsnittet foregår på en lengdeskala langt kortere enn  $\tilde{q}^{-1}$ , kan spinn-ekko signalet uttrykkes ved en gjennomsnittspropagator  $\bar{P}(\zeta, \Delta)$ , hvor  $\zeta = z_1 - z_0$ :

$$S(\tilde{q}, \Delta) = M(0) \exp\left(-\frac{\Delta}{T_2}\right) \int \bar{P}(\zeta, \Delta) \exp(i 2\pi q) d\zeta \quad (3.17)$$

PFG-ekkokurven vil også til å drøftes på formen:

$$E(\tilde{q}, \Delta) = \frac{S(\tilde{q}, \Delta)}{S(\tilde{q} = 0, \Delta)} = \int \bar{P}(\zeta, \Delta) \exp(i 2\pi q) d\zeta \quad (3.18)$$

Det siste resultatet viser at en pulsfeltgradient spinn-ekko måling kan måle den gjennomsnittlige propagatoren til et system av diffunderende molekyler direkte, fordi ekkokurven utgjør et Fouriertransformpar med den gjennomsnittlige propagatoren:

$$\bar{P}(\zeta, \Delta) = \hat{\mathcal{F}} \{E(\tilde{q}, \Delta)\} \quad (3.19)$$

### 3.1.4 Diffusjon i utvekslende systemer

Utledningen av uttrykket for PFG-ekkokurven for utvekslende systemer er helt analog med utledningen for relaksasjonstider i utvekslende systemer, og ble utledet av Kärger (1971). Modellen går derfor ofte under tilnavnet «Kärgermodellen» (Price, 2009). I denne framgangsmåten antas diffusjonsprosessen å foregå i to domener med forskjellige diffusjonskoeffisienter. Den eneste forskjellen fra utledningen av relaksasjonstidsmodellen er startlingingen, som nå for  $\mathbf{S} = (S_f, S_b)^T$  tar formen:

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = \begin{bmatrix} -\left(\tilde{q}^2 D_f + \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{T_{2,f}}\right) & \frac{1}{\tau_b} \\ \frac{1}{\tau_f} & -\left(\tilde{q}^2 D_b + \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{T_{2,b}}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_f \\ S_b \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

med løsningen:

$$S(\tilde{q}, \Delta) = \gamma_1(\tilde{q}) \exp(-\tilde{q}^2 \Delta \lambda_1(\tilde{q})) + \gamma_2(\tilde{q}) \exp(-\tilde{q}^2 \Delta \lambda_2(\tilde{q})) \quad (3.21)$$

hvor

$$2\lambda_{1(2)}(\tilde{q}) = D_b + D_f + \frac{1}{\tilde{q}^2} \left( \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{T_{2,b}} + \frac{1}{T_{2,f}} \right) \mp \left\{ \left[ D_f - D_b + \frac{1}{\tilde{q}^2} \left( \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{T_{2,f}} - \frac{1}{T_{2,b}} \right) \right]^2 + \frac{1}{\tilde{q}^4 \tau_b \tau_f} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

og

$$\gamma_2(\tilde{q}) = \frac{1}{\lambda_2(\tilde{q}) - \lambda_1(\tilde{q})} \left( \frac{\tau_b \left( D_b + \frac{1}{\tilde{q}^2 T_{2,b}} \right) + \tau_f \left( D_f + \frac{1}{\tilde{q}^2 T_{2,f}} \right)}{\tau_b + \tau_f} - \lambda_1(\tilde{q}) \right) \quad (3.23)$$

$$\gamma_1(\tilde{q}) = 1 - \gamma_2(\tilde{q}) \quad (3.24)$$

I denne modellen antas begge «domenetyperne» å være spredt uniformt i rommet, og den gjennomsnittlige tiden molekylene oppholder seg i domene  $i$  er representert ved  $\tau_i$ . En ofte brukt antagelse er at relaksasjonstidene er like i domenene, noe som resulterer at de kanselerer hverandre, og de opptrer dermed ikke i modellen.

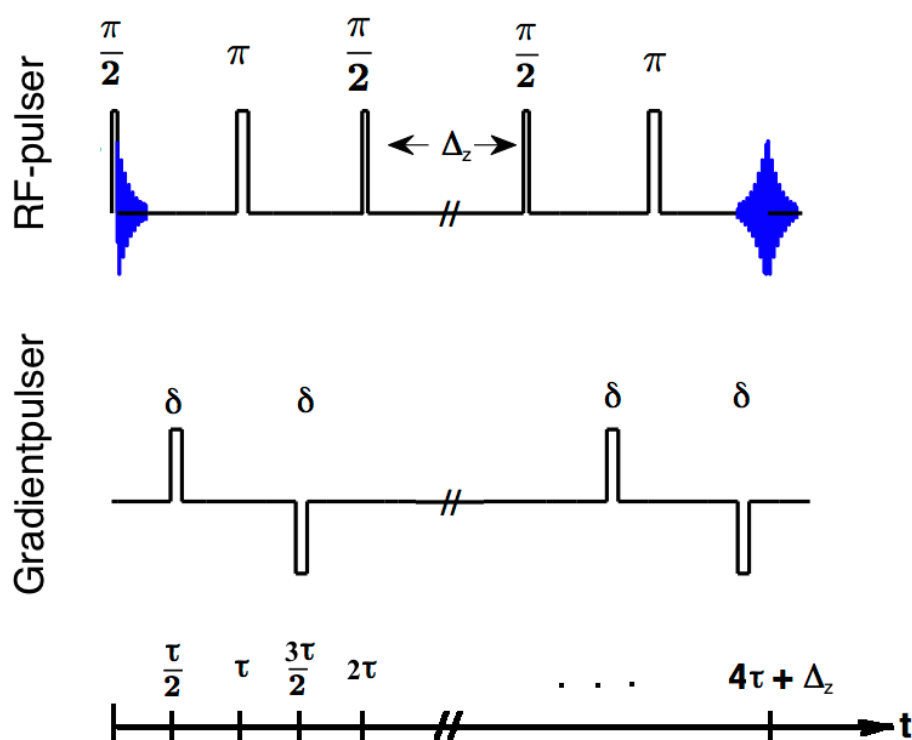
Kärgermodellen har, som relaksasjonsmodellene, flere assymtotiske uttrykk hvor trendene er tilsvarende, men hvor oppholdstidene må sammenlignes med observasjonstiden. For rask utskiftning henfaller spinn-ekkoet som en enkel Gaussfunksjon (mht.  $\tilde{q}$ ) karakterisert ved en henfallsparameter som er en blanding av diffusjonskoeffisienter, relaksasjonstider og oppholdstider. For langsom utskiftning kan henfallet beskrives som en sum av to basisfunksjoner som beskriver hver sitt domene, med distinkte diffusjonskoeffisienter og relaksasjonstider. For mikroporøse materialer som zeolitter, gjelder ofte betingelsene  $p_f \ll p_b$ ,  $D_f \gg D_b$  og  $T_{2,f} \gg T_{2,b}$ , og ligning 3.21 reduseres da til:

$$S(\tilde{q}, \Delta) = \exp\left(-\frac{\Delta}{T_{2,b}}\right) \exp\left(\tilde{q}^2 \Delta \left[ D_b + \frac{p_f D_f}{\tilde{q}^2 \tau_b p_f D_f + 1} \right]\right) \quad (3.25)$$

Kärgermodellen antar fri diffusjon i begge domener, en antagelse som ofte bryter for studier av mikroskopiske mikroporøse krystalitter. Dette går tydelig frem i ligning 3.20, hvor diffusjonskoeffisientene regnes som tidsuavhengige. En eventuell tidsavhengighet er ikke tatt høyde for i løsningen av denne differensialligningen.

### 3.1.5 13-intervallpulssekvensen

Bakgrunnsgradienten som skyldes inhomogeniteter i det eksterne magnetfeltet blir spesielt uttrykt i heterogene prøver f.eks. bestående av små mikroporøse krystallitter. Dette skyldes den magnetiske susceptibilitetsforskjellen mellom det faste gitteret i materialet, og tomrommet som utgjør det inter- og intrakrystallinske domenet. For å unngå påvirkningen til slike bakgrunnsgradienter i spinn-ekko signalet bør diffusjonsstudier med PFG-NMR gjennomføres ved å benytte den bipolare 13-intervallpulssekvensen (Cotts et al., 1989) som er presentert i figur 3.6.



Figur 3.6: Den bipolare 13-intervallpulssekvensen. Gradientfelpulsene har lengde  $\delta$ , og har skiftende retning. Magnetiseringen lagres langs  $z$ -aksen over en tidsperiode  $\Delta_z$  midt i pulssekvensen. Ekkoet oppnår sin maksimale intensitet etter  $4\tau + \Delta_z$ .

Gradientfelpulsene har lengde  $\delta$ , og skiftende retning. Pulssekvensen inneholder en  $z$ -lagringstid  $\Delta_z$ , som lagrer magnetiseringen langs  $z$ -aksen. Dette

bidrar til å konservere magnetiseringen for prøver hvor  $T_2$  er kort sammenlignet med  $T_1$ . Den assosierte diffusjonstiden til denne pulssekvensen er gitt ved:

$$\Delta = \Delta_z + \frac{3\tau}{2} - \frac{\delta}{6} \quad (3.26)$$

Ved bruk av denne pulssekvensen må alle uttrykk som inkluderer  $\delta$  byttes ut med  $2\delta$ , eller  $\tilde{q}^2 \rightarrow 4\tilde{q}^2$ . Intensiteten til ekkokurven er avhengig av en effektiv relaksasjonstid  $T_e$ :

$$\frac{1}{T_e} = \frac{1}{\Delta} \left( \frac{2\tau}{T_2} + \frac{\Delta_z}{T_1} \right) \quad (3.27)$$

For fri og isotrop diffusjon er kan det vises at formen på signalintensiteten er gitt ved

$$S(\tilde{q}, \Delta) = S_0 \exp(-\Delta/T_e) \exp(-4\tilde{q}^2 \Delta D) \quad (3.28)$$

Den effektive relaksasjonstiden må inkluderes i Kärgermodellen dersom relaksasjonstidene er forskjellige i det intra,- og interkrystallinske domenet.

## 3.2 Analyse av NMR-data

Store deler av dataanalysen forbundet med relaksasjonstidsmålinger og diffusjonsmålinger baserer seg på bruk av lineær,- og ikke-lineær minste kvadraters metode for å estimere relevante fysikalske parametere. Det vil derfor bli gitt en kort oppsummering av lineær,- og ikke-lineær minste kvadraters metode som har blitt benyttet.

### Lineær minste kvadraters metode

Målet med metoden er å tilpasse en modell til et sett med datapunkter  $\{x_i, y_i\}$ . Modellen er gitt ved en lineærkombinasjon av et endelig antall,  $M$ , funksjoner av  $x$ . Den generelle formen på en slik modell er gitt ved:

$$\hat{y}(x | a_0, \dots, a_{M-1}) = \sum_{k=0}^{M-1} a_k X_k(x) \quad (3.29)$$

hvor  $X_0(x), \dots, X_{M-1}(x)$  et sett av funksjoner av  $x$ , kalt *basisfunksjoner*. Navnet på regresjonsformen kommer av at  $y(x)$  er lineær mht. koeffisientene  $\mathbf{a} = (a_0, \dots, a_{M-1})$ . Funksjonene  $X_0(x), X_1(x), \dots, X_{M-1}(x)$  kan være ikke-lineære mhp.  $x$ . De vanligste funksjonene er polynomer, og trigonometriske funksjoner (Fourier rekker). Koeffisientene,  $\mathbf{a}$ , estimeres ved å finne et sett av koeffisienter som minimerer avstanden mellom de målte datapunktene  $\{y_i\}$  og modellen. Avstanden mellom målte og modellberegnete datapunkter er definert ved summen av de kvadrerte residualene  $r_i = y_i - \hat{y}(x_i | \mathbf{a})$ :

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=0}^{N-1} \left[ \frac{r_i}{\delta y_i} \right]^2 = \sum_{i=0}^{N-1} \left[ \frac{y_i - \sum_{k=0}^{M-1} a_k X_k(x)}{\delta y_i} \right]^2 \quad (3.30)$$

hvor  $\delta y_i, \dots, \delta y_{N-1}$  angir usikkerheten i  $y_i$ . Settet av koeffisienter som minimerer  $\chi^2$  kan dermed finnes ved å bestemme dens minima mhp. hver av koeffisientene slik at:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = 2 \sum_{i=0}^{N-1} \frac{r_i}{\delta y_i^2} \frac{\partial r_i}{\partial a_k} = 0 \quad (3.31)$$

som utgjør normalligningene (M lineære ligninger med M ukjente parametre). Dette settet av ligninger kan løses ved bla. Gauss-Jordan eliminering, og gir estimater på koeffisientene, og usikkerheten i disse. Lineær minste kvadraters metode er i seg selv en ikke-iterativ metode.

Lineær regresjon har blitt gjennomført med en implementering av en algoritme fra Press et al. (2007, s.-791) i programmeringsspråket Python. Estimatet av usikkerheter i regresjonsparameterene er basert på elementene i kovariansmatrisen, med mindre annet er nevnt.

### Ikke-lineær minste kvadraters metode

I modeller som ikke er lineære mhp. koeffisientene  $\{a_k\}$  er gradientene  $\frac{\partial r_i}{\partial a_k}$  både funksjoner av parameteren,  $a_k$ , og den frie variabelen ( $y(x)$  er ikke lukket). Minimumet til  $\chi^2$  er dermed avhengig av størrelsen til parameteren som skal bestemmes, noe som har en rekke konsekvenser. Viktigst av alt er at  $\chi^2(\mathbf{a})$  i slike tilfeller ofte har flere minima. Parameterene kan heller ikke bestemmes direkte fra gradienten til  $\chi^2$ . Videre finnes det ingen ikke-iterativ måte å minimere  $\chi^2$  på. Iterasjonen krever et sett med gjattede verdier for  $a_k$ .<sup>2</sup>

Det finnes flere algoritmer som er i stand til å løse denne typen problemer, f.eks *Levenberg-Marquardt-algoritmen* (Marquardt, 1963). En utledning, og implementering av denne algoritmen kan finnes i Press et al. (2007, s. 801). Kort oppsummert er algoritmen basert på å øke og minske størrelsen på de gjattede verdiene til koeffisientene, og undersøke om det øker eller minsker størrelsen på  $\chi^2$ . Prosedyren gjentas til et minima av  $\chi^2$  er funnet (både økning og minskning av  $\mathbf{a}$  øker  $\chi^2$ ).

Ikke-lineær regresjon har i all hovedsak blitt gjennomført ved å benytte Python modulen *lmfit* (Newville, 2007), som er en implementering av LMA. Det ble også skrevet en egen implementering av LMA basert på algoritmen fra Press et al. (2007, s. 803) i programmeringsspråket Python. Denne algoritmen krever analytiske uttrykk for  $\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k}$ , og viste seg å være lite effektiv, og lite robust mht. å finne globale minima av  $\chi^2$ . Estimatet på usikkerheten i regresjonsparameterene er basert på elementene i kovariansmatrisen, med mindre annet er nevnt.

---

<sup>2</sup>Som regel kreves kvalifisert gjattede startverdier.

### Feilforplantning

Regresjonskoeffisientene blir ofte benyttet i videre beregninger, noe som leder til en såkalt feilforplantning. I disse tilfellene har usikkerheten i de beregnede størrelsene blitt estimert med *feilforplantningsloven*. Anta at størrelsen som skal beregnes,  $R$ , er en funksjon av en delmengde av regresjonskoeffisientene  $\mathbf{b} = (b_0, b_1, \dots, b_{N-1}) \subseteq \mathbf{a}$ , s.a.  $R = F(\mathbf{b})$ . Dersom parameterene ansees som uavhengige (ingen kovarians), vil usikkerheten  $\delta R$  være gitt ved:

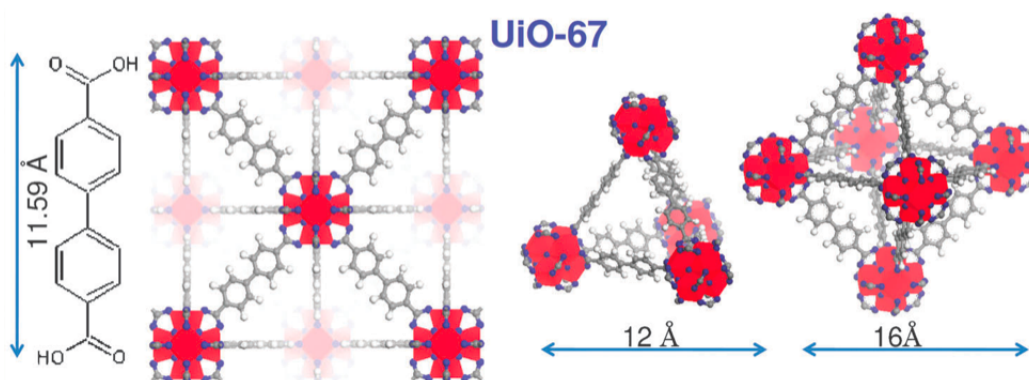
$$\delta R = \left[ \sum_{i=0}^{N-1} \left( \frac{\partial R}{\partial b_i} \right)^2 \delta b_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.32)$$

hvor  $\delta b_i$  representerer usikkerheten i de uavhengige størrelsene  $b_0, b_1, \dots, b_{N-1}$ .

Vektet regresjonsanalyse har blitt benyttet i tilfeller hvor usikkerheten i datapunktene er forskjellige. Datapunktene har da blitt vektet med  $\delta y_i^{-2}$ .

### 3.3 MOF UiO-67

Blant de mange medlemmene av UiO-MOF familien utpeker UiO-67 seg som en spesielt gunstig kandidat å starte diffusjonsstudier på. Materialet er lett og syntetisere i store mengder av gangen, og det finnes metoder som gjør det mulig å oppnå monodisperse og stabile krystallitter, med krystalittstørrelser over sub-mikron skalaen. UiO-67 består av 12-koordinerte  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ -clusterer bundet sammen av organiske 4,4'-bifenyldikarboksylat-linkere ( $H_2$ -BPDC), slik det presenteres i figur 3.7.

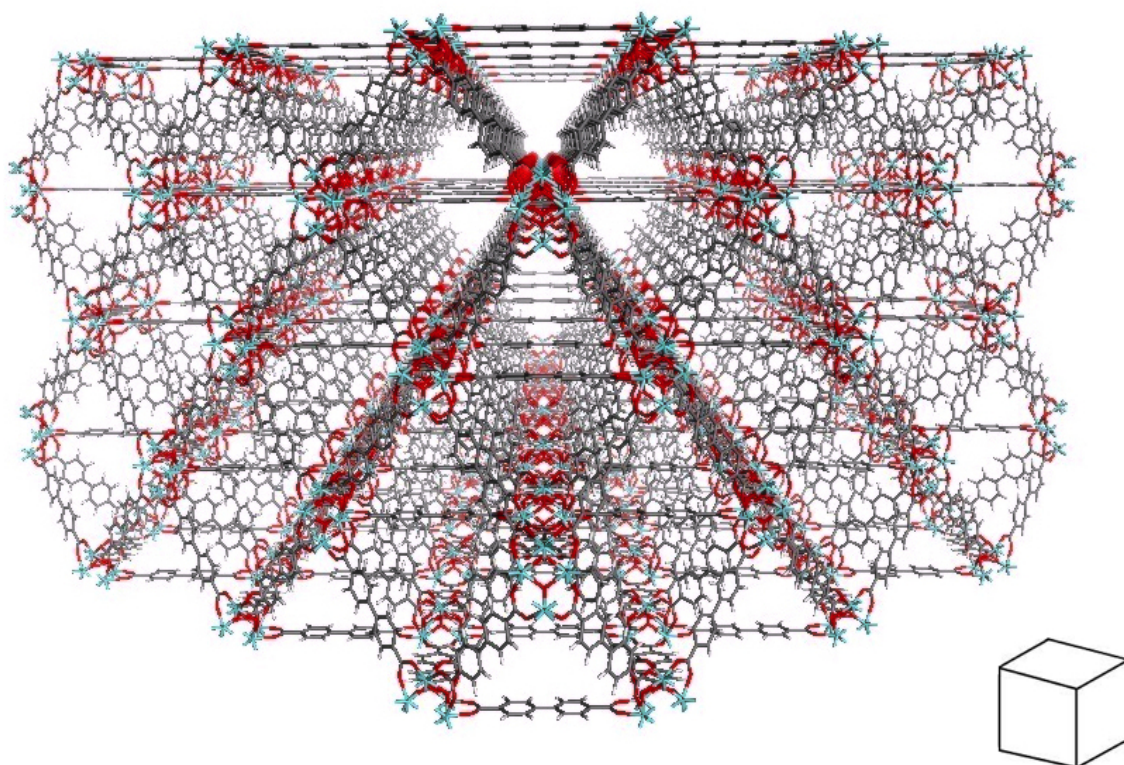


Figur 3.7: En hel og dekomponert UiO-67 enhetscelle. Enhetscellen er satt sammen av et oktaedrisk bur, med åtte tetraedriske hjørnebur. Figuren er hentet ifra (Chavan et al., 2012)

Clusterene er organisert slik at enhetscellen får en kubisk flatesentrert struktur (eng.: face-centered cubic, forkortet: FCC) (Valenzano et al., 2011). Enhetscellen kan videre deles inn i to typer subceller representert ved 8 tetraedriske bur som tilhører hjørnene, og et bipyramidalt som utgjør kjernen i enhetscellen. Dimensjonene til disse subcellene er presentert i figur 3.7. Strukturen er porøs, med porevinduer estimert til 8 Å, og med et rapportert BET-overflateareal på 3000 m<sup>2</sup>/g (Cavka et al., 2008). Poregeometrien presentert i figur 3.8, viser at det går lineære porer gjennom hele strukturen. Perspektivet i figuren kan oppnås ved å betrakte den kubiske enhetscellen fra hver av de 12 kantene. Det innebærer at porene er svært sammenvevde, og sorbentmokelyler kan forflytte seg i tre dimensjoner.

Materialene er svært krystallinske etter syntese, med mulighet til å oppnå gjennomsnittlige krystalittstørrelser  $> 10 \mu m$ . Termisk og kjemisk stabilitet avhenger syntesebetingelsene. UiO-67 kan syntetiseres til å tåle temperaturer over 700 K, og behandling i høyvakuum. Materialet har lav vannstabilitet, og krystalliniteten henfaller raskt i fuktig atmosfære (Øien, 2012).





Figur 3.8: Figuren viser poregeometrien til MOF UiO-67. Dette perspektivet oppnås ved å betrakte FCC-enhetscellene fra hver av de 12 kantene (se kube nede til høyre).

Synteseskjemaet som ble benyttet for prøvene som blir diskutert i denne oppgaven er presentert i seksjon 4.1.1.



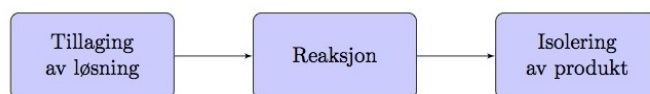
# Kapittel 4

## Eksperimentelt

### 4.1 Prøveopparbeiding og karakterisering

#### 4.1.1 Syntese av UiO-67

Fem UiO-67 prøver ble syntetisert parallelt. Synteseskjemaet som blir brukt er basert på en metode etablert ved UiO (Øien, 2012). For å gro tilstrekkelig store krystallitter ble det benyttet en modulator, som virker som en inhibitor for linkerene under groprosessen (Tsuruoka et al., 2009). Hvordan modulatorene påvirker syntese er enda ikke forstått, men det har blitt observert at det dannes færre krystallitter, som indikerer at krystallvekst er blitt mer gunstig enn nuklering (Øien, 2012). Benzosyre ble brukt som modulator i den gjeldende syntesen.



Tillaging av reaksjonsblanding foregår under avtrekk. Først ble  $ZrCl_4$  løst i dimetylformamid (DMF) i en Erlenmeyerkolbe til løsningen ble blank, noe som krever oppvarming og røring. Deretter ble 40 ekvivalenter benzosyre (i forhold til  $ZrCl_4$ ) tilsatt, etterfulgt av 0,8 ekvivalenter 35 % HCl. Til slutt ble det tilsatt 1 ekvivalent 4,4'-bifenyldikarboksylysyre ( $H_2$ -BPDC), som løses sakte i DMF ved ca. 370 K. Reaksjonen starter når linkerene er løst, og reaksjonsblandingen ble da satt inn i en vifteovn ved 373 K. Etter 6 dager ble produktene vasket, først med DMF, og så to ganger med 2-propanol. Prøvene ble sentrifugert mellom hver vask, for å gjøre det lettere å skifte ut DMF i

prøvene med andre adsorbenter. Etter vask ble prøvene satt i en vifteovn på 333 K for å tørke i ett døgn. Deretter ble de oppbevart i lukkede dramglass i en desikator med aktivert silikagel.

### 4.1.2 Prøveopparbeiding og karakterisering

Målet med prøveopparbeidingen var å oppnå en prøve som består utelukkende av UiO-67 fylt med benzen. All benzen som ble brukt er av renhetsgrad  $\geq 99\%$ . Benzen ble tørket i en lukket beholder med aktiverte 3 Å molekylsiktter i over en mnd. Karakteriserings- og prøveprepareringskjemaet som ble utarbeidet er representert i figur 4.1.

#### Prøvepreparering

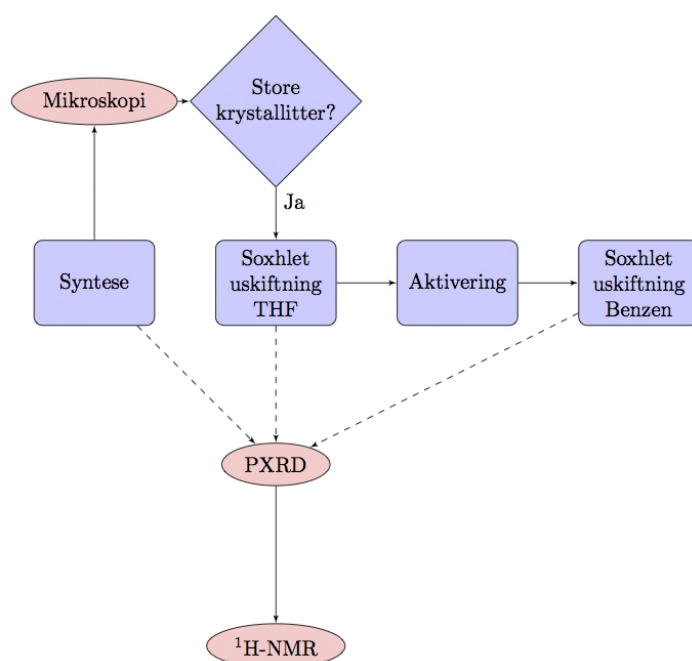
Prøveprepareringen bestod av tre trinn. Prøven ble først vasket i 16 timer med THF i en 25 mL soxhletoppsats ved 343 K. Deretter ble prøven evakuert ( $<10^{-3}$  mbar) i to timer ved romtemperatur, før den igjen ble vasket i 16 timer med benzen i en 25 mL soxhletoppsats ved 343 K. Prøven ble deretter satt i en desikator (under avtrekk) i en time for å dampe av overskuddet av benzen. 1 cm<sup>3</sup> prøve ble dermed overført til et lavfelt-<sup>1</sup>H-NMR prøverør med indre diameter på 10 mm. Prøverøret ble tørket i en vifteovn ved 373 K før prøven ble overført, og ble deretter forseglet etter overføring av prøve.

#### Mikroskopi

Størrelsesfordelingen til krystallittene ble karakterisert med OLYMPUS BX51 lysmikroskop, tilkoblet et digitalt kamera. Bildene ble behandlet i programvaren Linksys32 (v. 1.6.1) hvor bildene ble kalibrert slik at størrelsen på krystallittene kunne måles med en nedre grense på 0,1  $\mu\text{m}$ .

#### Pulverrøntgendiffraksjon

Pulverrøntgenmålinger (PXR) ble benyttet for å undersøke krystalliniteten til prøven etter syntese, og etter diffusjonsmåling. 20 mg prøve ble lagt i en flat PXR-prøvebeholder, hvor den ble tildekket med husholdningsplastfilm. Plastfilmen er synlig i PXR-diffraktogrammene for spredningsvinkler  $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$ . Alle PXR-målingene ble utført på et D8 Discovery diffractometer utstyrt med en fokuserende Ge-monokromator som bruker Cu-K $\alpha$  stråling



Figur 4.1: Karakteriserings,- og prøveprepareringsskjema.

( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), og en Bruker LYNXEYE detektor. Diffraktogrammene ble tatt opp med Bragg-Brentano geometri i  $2\theta$ -området  $2^\circ$ -  $50^\circ$ .

## NMR (høyfelt)

Andelen organiske sorbenter i materialet (relativt til mengden linker) ble undersøkt med  $^1\text{H-NMR}$ . 20 mg prøve ble løst i 0,6 mL 1 M NaOH i  $\text{D}_2\text{O}$  (deuterert vann) i over 24 timer. Denne metoden løser kun den organiske delen av materialet som er løselig i vann (linker og sorbenter), mens den uorganiske delen av materialet feller ut som  $\text{ZrO}_2$ . På grunn av benzen sin lave løselighet i vann, ble benzeninnholdet bestemt ved å benytte et solid-echo eksperiment (se seksjon 4.2.1). Alle høyfelt  $^1\text{H-NMR}$  målinger ble gjennomført på et Bruker Advance DPX-300 NMR-spektrometer (300 MHz), med 64 scans, og en repetisjonstid på 20 s.

## 4.2 NMR (lavfelt)

Alle diffusjon,- og relaksasjonstidsmålinger ble gjennomført på et Maran Ultra NMR instrument som opererer med et permanent magnetfelt på 0,5 T. Målingene ble gjennomført ved å benytte en  $\pi$ -pulstid på 1,95  $\mu\text{s}$ , og en repetisjonstid på 5 s for å oppnå kvantitative målinger. Prøvetemperaturen ble regulert ved hjelp av en luftstrøm, og målt med et kvikksølvtermometer. Temperaturgradienten over prøvevolumet ble målt slik det beskrives i Tillegg seksjon 7.1.1.

### 4.2.1 NMR-relaksasjonstidsparametere

#### Måling av $T_1$ for benzen i UiO-67:

$T_1$ -relaksasjonstiden til benzen i prøven ble bestemt ved å gjennomføre inversjonsgjenvinningsmålinger (se figur 3.1) med  $5 \text{ ms} \leq \tau \leq 6500 \text{ ms}$  ved hhv. 303, 323, og 343 K.

#### Måling av $T_2$ for benzen i UiO-67:

$T_2$ -relaksasjonstiden til benzen i prøven ble undersøkt ved å gjennomføre CPMG-måling (se figur 3.3) hvor det ble tatt opp 8192 ekko med  $\tau=100 \mu\text{s}$ , og 16 repetisjoner. Målingen ble gjennomført ved 303 K.

#### Måling av $T_2$ for «gitteret» i UiO-67:

For å bestemme fyllingsgraden av benzen i prøven ble  $T_2$ -relaksasjonstiden til linkerene undersøkt med solid-echo målinger (se figur 3.4) tatt opp med ventetider  $6 \mu\text{s} \leq \tau \leq 300 \mu\text{s}$ . Disse målingene ble gjennomført ved 303 K.

Det ble også gjennomført en solid echo studie av endringen i  $T_2$  for linkerene ved temperaturer mellom 303 og 343 K. Disse ble gjennomført med  $\tau=10 \mu\text{s}$ .

### 4.2.2 PFG-NMR diffusjonsparametere

Diffusjonsmålingene ble gjennomført ved å benytte 13-intervallspulssekvensen (se figur 3.6), hvor ekkointensiteten er bestemt av styrken på feltgradientpul-

sene. Styrken på feltgradientpulsene ble variert mellom 0,01 T/m - 2,5 T/m. Pulsvarigheten ble satt til  $\delta=0,6$  ms. Målingene ble gjentatt for et sett av diffusjonstider i området 10 ms - 110 ms. Målingene ble utført for temperaturene 303, 313, 323, 333, og 343 K. Ventetidene mellom RF-pulsene ble satt til  $\tau = 1,85$  ms.

### 4.2.3 Kalibrering av feltgradienter

Kalibrering av gradientstyrken ble utført ved å bestemme diffusjonskoeffisienten til tørket, luftfri bulkbenzen med 13-intervals pulssekvensen ved 308 K, og sammenligne verdien med en referanseverdi (Yoshida et al., 2008). Benzenen ble tørket i aktiverte 3 Å molekylsikter, før den ble evakuert ( $<10^{-3}$  mbar), ved å benytte en frys-pump teknikk.

En tilsvarende metode har tidligere blitt brukt for å kalibrere feltgradientpulsene for å bestemme diffusiviteten til vann i porøse materialer. Det ble ikke funnet noen endring i kalibreringsfaktoren ved å variere temperaturen<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>(Eddy W. Hansen, samtale)





# Kapittel 5

## Resultater og Diskusjon

Resultat,- og diskusjonskapittelet er delt inn i to hoveddeler. Den første delen består av resultatene fra simuleringer av adsorpsjon i UiO-67 materialet, og simuleringer av diffusjon i en boks med absorberende vegger. Den andre delen består av en diskusjon av de eksperimentelle resultatene.

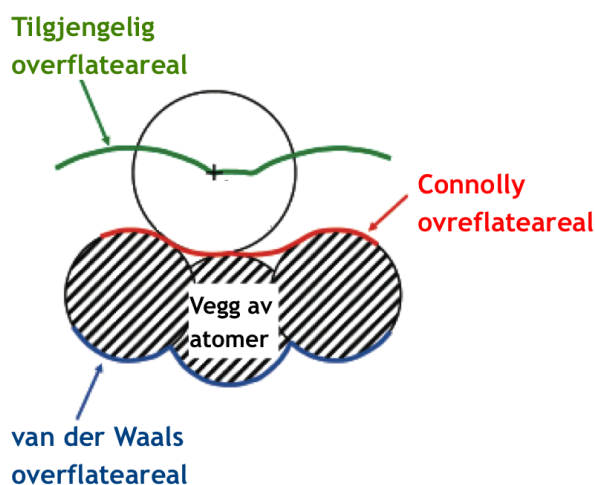
### 5.1 Simuleringer

#### 5.1.1 Benzen i UiO-67

Den tilgjengelige løsemiddeloverflaten og Connollyoverflaten (Connolly, 1983) i UiO-67 ble bestemt for å illustrere dimensjonen på krystallittporene når materialet er mettet med benzen. Løsemiddeloverflaten er definert ved å rulle et sfærisk probemolekyl med en bestemt proberadius over Connollyoverflaten (figur 5.1).

Simuleringene ble gjennomført i Material studios (Accelrys, 2013), ved å anta en benzenradius på 2,6 Å (Tang og Bloomfield, 2000). En representasjon av dette overflatearealet er illustrert i figur 5.2.

Connollyoverflaten antyder at det finnes kanaler hvor sorbentene kan diffundere i en dimensjon uten å møte andre hindringer enn andre sorbenter (se figur 5.2(a)). Disse kanalene har høy grad av forgrening, slik det går frem i figur 5.2(b). Kanalene er i samme størrelsesorden som den antatte benzendiameteren. En feilkilde i det simulerte overflatearealet er at beregningene ikke tar høyde for mobiliteten til linkerene. For å inkludere dette bør det kon-

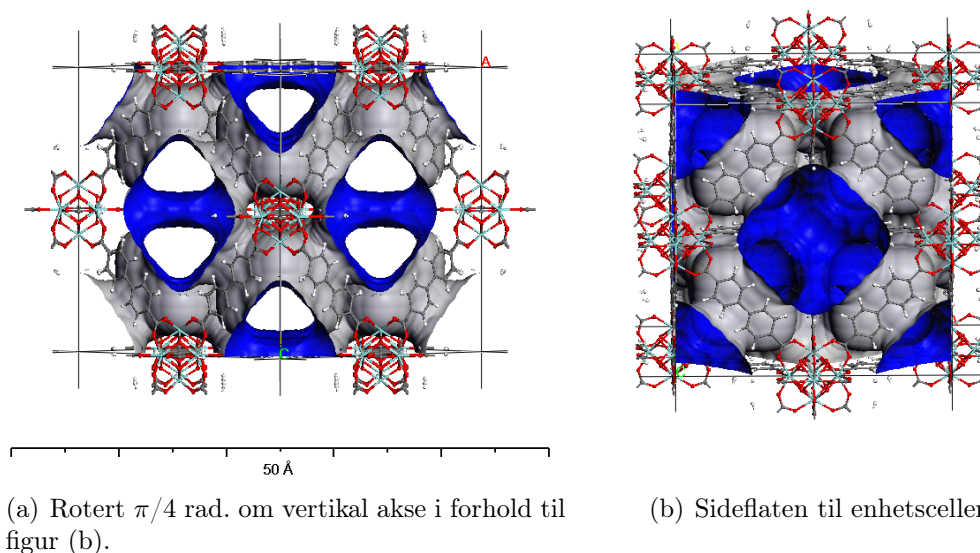


Figur 5.1: Definisjon av tilgjengelig overflateareal (grønn linje), Connolly overflateareal (rød linje), og van der Waals overflateareal (blå linje). Vær oppmerksom på at van der Waals overflatearealet er illustrert på undersiden av praktiske årsaker. Figuren er hentet fra Düren et al. (2007)

strueres en superposisjonert enhetscelle av et stort antall enhetsceller, med forskjellig linkerkonfigurasjon. Det bør også tas hensyn til at de aromatiske ringene i BPDC-linkeren roterer i forhold til hverandre. En slik studie har ikke blitt gjennomført ifbm. dette arbeidet.

Adsorpsjonsisotermen (se figur 5.3) for benzen i UiO-67 ble simulert med en sorpsjonsmodul i Material Studio, som beregner adsorpsjonsisotermen ved å gjennomføre konstant-trykksimuleringer. Atominteraksjonene ble modelert med kraftfeltet COMPASS (Sun, 1998). Adsorpsjonsisotermen angir en øvre grense på 67 benzenmolekyler per enhetscelle. En begrensning i simuleringene er at det tilgjengelige volumet per enhetscelle er overestimert fordi beregningene er gjennomført med en enkel linkerkonfigurasjon, uten å ta høyde for mobiliteten til linkerene.

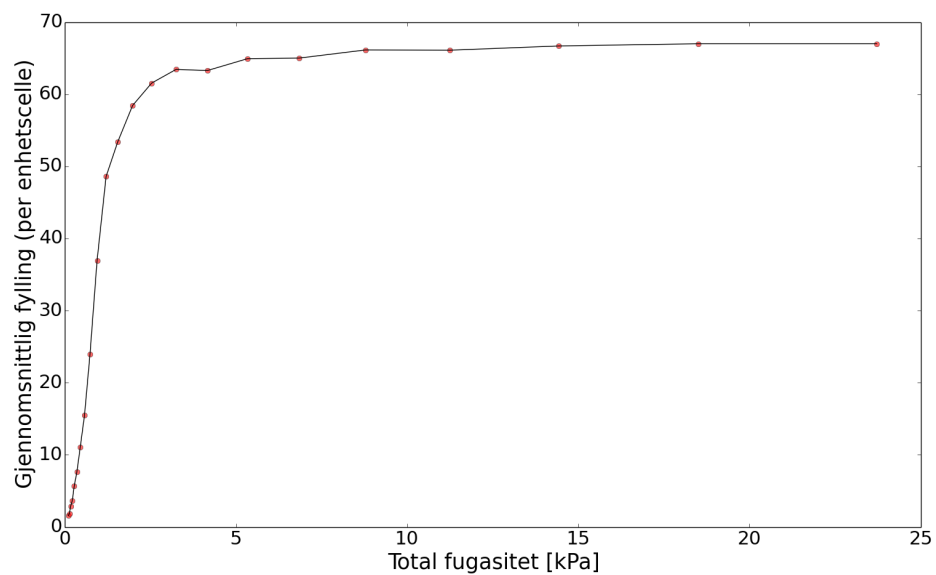
Benzenmolekylet har et sterkt kvadropolmoment (Battaglia et al., 1981), som gjør at det vekselvirker med andre benzenmolekyler, kvadropolmomentet til linkerene, og partielt positivt og negativt ladde atomer i clusteret (Yang et al., 2011, supporting information). Lokale opphopninger, og klasedannelser av sorbentmolekyler kan ha innvirkning på diffusjonsmålingene fordi klynger av molekyler beveger seg saktere enn enkeltmolekyler. Anisotrop fylling kan ved lave fyllingsgrader lede til Knudsen-type diffusjon, som kjennetegnes ved at sorbentmolekylene kolliderer mer hyppig med gitteret



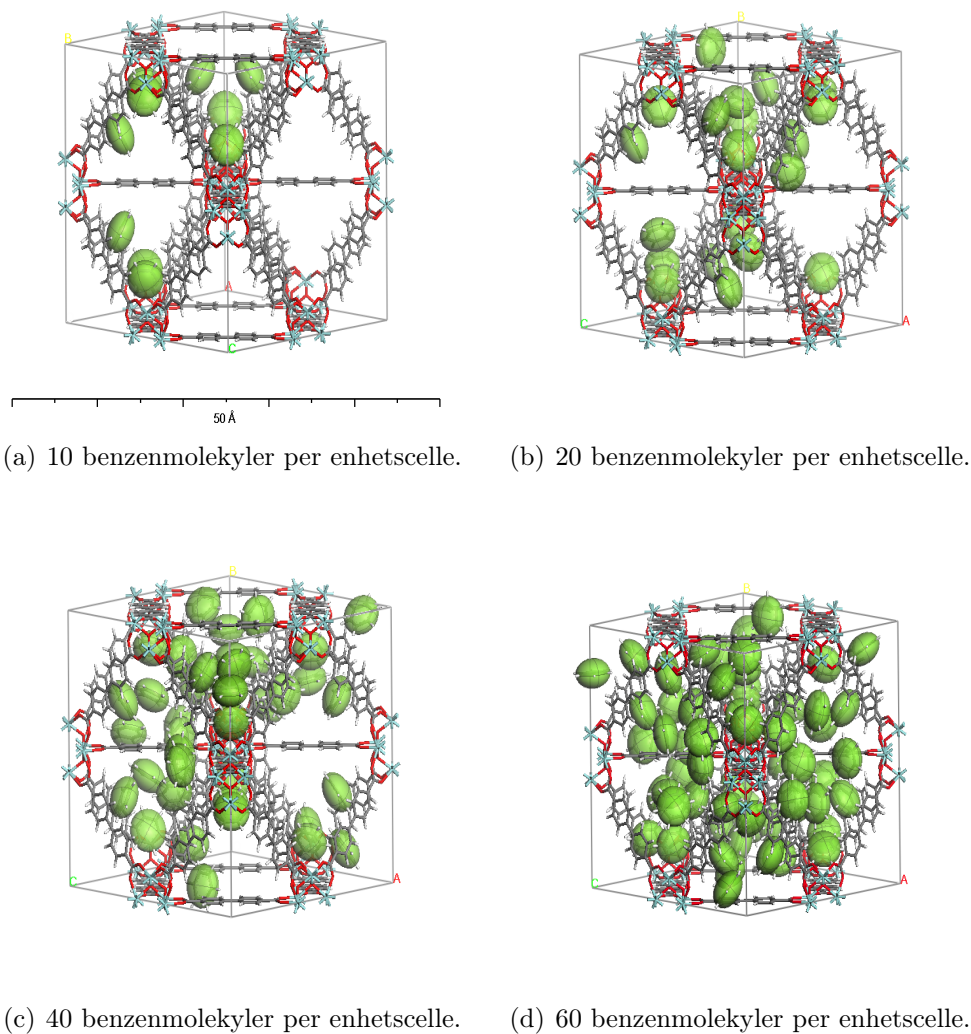
Figur 5.2: Figurene representerer en simulering av Connolly-overflatearealene til benzen i en UiO-67 enhetscelle, avbildet fra forskjellige vinkler.

enn med andre sorbentmolekyler. Det er mulig at dette kan forekomme i prøvene som har blitt målt siden alle NMR-målingene ble gjennomført under den kritiske temperaturen for benzen ( $T_c = 562$  K (Lide, 2006)). Material studios modulen *Adsorption locator* ble benyttet for å simulere de mest sannsynlige sorbentkonfigurasjonen i en enhetscelle med 10, 20, 40 og 60 benzenmolekyler. Resultatet av denne simuleringen er presentert i figur 5.4.

Simuleringen av benzenfyllingen antyder at hjørnene hvor tre linkere koordinerer til et cluster utgjør energetisk gunstige adsorpsjonssteder. Den antyder også at det forekommer lokale konsentrasjonsgradienter ved lave fyllingsgrader (se figur 5.4 a-b), fordi det er mer gunstig for benzenmolekylene å befinne i nærheten av hverandre. Det er tegn til fyllingsanisotropi ved en fyllingsgrad på 40, som svarer til den bestemte fyllingsgraden for brøven som skal betraktes (seksjon 5.2.1). En eksperimentell metode for å undersøke klasedannelser, er å studere hvordan aktiveringsenergien og den pre-eksponensielle faktoren i en Arrhenius model varierer med fyllingsgrad, fordi klasedannelse vil gi en lavere pre-eksponensiell faktor, da klaser har lavere mobilitet (Hertel et al., 2011). Det jobbes for tiden med å designe et oppsett for å gjennomføre kontrollert fylling av porøse materialer på forskningsgruppens laboratorium.



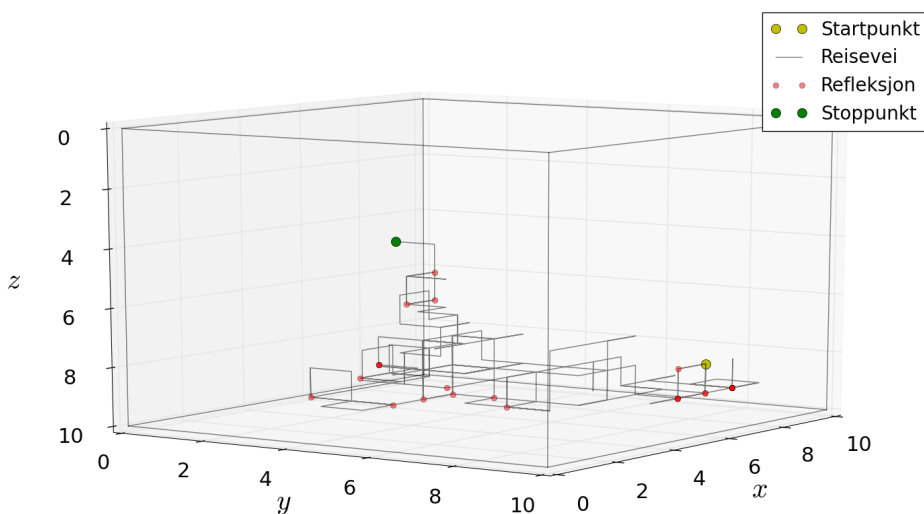
Figur 5.3: Simulert adsorpsjonsisoterm for benzen i UiO-67. Simuleringen er gjennomført ved å benytte en Adsorpsjonsisoterm-modul i programvaren Material Studios.



Figur 5.4: Adsorpsjonssimulering av benzen i en UiO-67 enhetscelle med varierende fyllingsgrad. Simuleringen ble gjennomført ved å benytte programvaren Material Studios.

### 5.1.2 Simulering av virrevandrere i boks

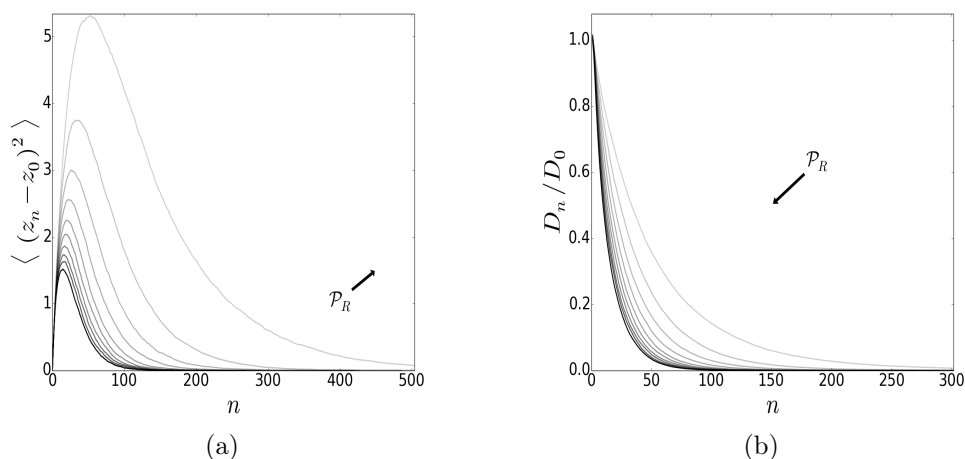
Når sorbenter befinner seg inne i UiO-67 strukturen beveger de seg i et sammensatt kraftfelt hvor de vekselvirker med molekyler i krystallstrukturen. Benzenmolekylene kan også utveksle med det interkrystallinske domenet. Slik oppførsel kan gi opphav til tidsavhengige diffusjonskoeffisienter som kan variere med observasjonstid på en sammensatt måte. Dette forklares ved å gjennomføre Monte Carlo-simuleringer av en virrevandrende partikel (en: «random walker») i en kubisk boks. Boksen har sidelengder på  $N=10$  enhetssteg, og boksveggene egenskaper ble variert fra å være nesten fullstendig absorberende, til neste fullstendig reflekterende. Algoritmen i simuleringen er presentert i algoritme 1 (se seksjon 7.2), og kildekoden er presentert i seksjon 7.3. Tilstandsrommet er endelig,  $x, y, z \in \{0, 1, \dots, N\}$ , og partikelen kan bevege seg en enhetslengde i positiv eller negativ  $x$ ,  $y$ , eller  $z$  retning med lik sannsynlighet, med unntak av bevegelsen til partiklene på grenseflaten, hvor partiklene har en sannsynlighet  $\frac{1}{6}\mathcal{P}_R$  for å reflekteres tilbake til utgangsposisjonen sin, og en sannsynlighet  $\frac{1}{6}(1 - \mathcal{P}_R)$  for å absorberes. Et eksempel på en slik simulering er illustrert i figur 5.5.



Figur 5.5: Simulering av en virrevandrer i en boks med delvis reflekterende (elastiske) vegger. Posisjonene hvor partikelen har blitt reflektert er markert med røde sirkler ( $\bullet$ ).

Boksen representerer i denne konteksten en hul krystallitt, eller pore med overflater som fungerer som et «sluk» enten ved å «kvele» magnetiseringen til

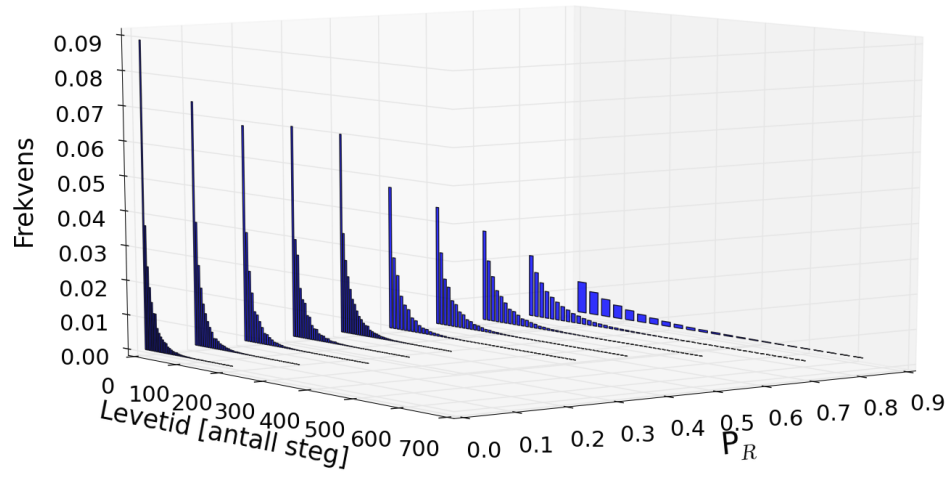
protonene gjennom å redusere mobiliteten til molekylet, eller ved at molekylet forlater krystallitten/poren. Virrevandrerer beveger seg i tre dimensjoner, og ensamblegjennomsnittene ble beregnet på bakgrunn av  $10^5$  simuleringer av enkeltpartikler.



Figur 5.6: Figurene representerer en simuleringer av RMK-forflyttingen (a) og den tidsavhengige diffusjonskoeffisienten (b) til  $10^5$  enkeltpartikler i en boks hvor veggene har en sannsynlighet  $0,0 \leq \mathcal{P}_R \leq 0,9$  for å reflektere partiklen.

Absorberende grenser modifierer RMK-forflyttingen ved å gjøre den avhengig av geometrien til systemet, slik det vises i figur 5.6. For korte tider forflytter de fleste partiklene i ensamblet seg uten påvirkning fra grenseflaten. Grenseflaten vil med tiden oppleves av stadig flere partikler som absorberes, og dermed slutter å bevege på seg, slik at den gjennomsnittlige reiselengden som tilbakelegges av ensamblet reduseres. Når sannsynligheten for refleksjon ( $\mathcal{P}_R$ ) øker, øker også den gjennomsnittlige lengden ensamblet av partikler tilbakelegger. Dette gjenspeiles også i levetidsfordelingen til partiklene i ensamblet som vist i figur 5.7. For tilstrekkelig reflekterende grensebetingelser vil partiklene gjennomsnittlig tilbakelegge en reiselengde som tilsvarer «boksens radius»<sup>1</sup>, som i dette tilfellet intreffer for  $0,9 < \mathcal{P}_R < 1$ . RMK-forflyttingen for ensamblet vil under fullstendig reflekterende grensebetingelser øke monotont som funksjon av tid, men være noe lavere enn for virrevandrerer i bulk fordi posisjonen til virrevandrerer ikke endres under refleksjon.

<sup>1</sup>Boksens radius regnes som den gjennomsnittlige avstanden mellom boksens sentrum og sideflatene. For en enhetskube er denne avstanden  $0,640394\dots$  (Weisstein, 2014).



Figur 5.7: Levetiden til ensamlet av partikler før de absorberes av en grenseflate som har en sannsynlighet  $0,0 \leq \mathcal{P}_R \leq 0,9$  for å reflektere partiklen.

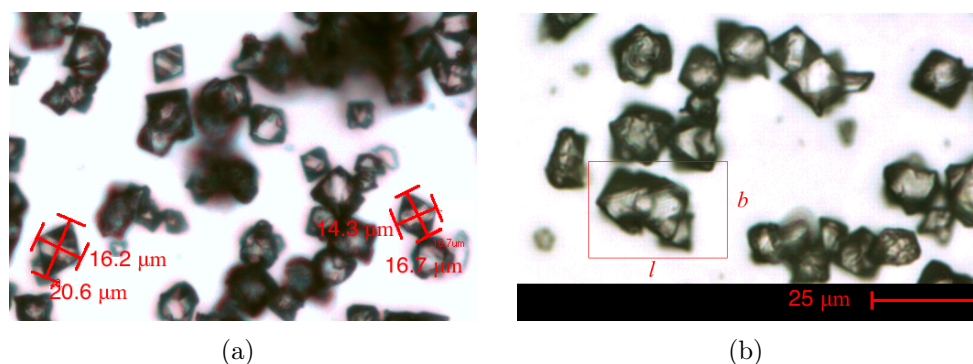
For dette systemet svarer en økning i boksens volum til en økt krystallittstørrelse eller en reduksjon i temperatur. Dersom veggene representerer en barriere for transport mellom domener, vil øking i  $\mathcal{P}_R$  også representere en senkning i temperatur, eller en økende barrierehøyde.



## 5.2 Eksperimentelle resultater

### 5.2.1 Resultat av prøveopparbeidingen

Morfologien til krystallittene i prøven varierer, men domineres av krystallitter med en tilnærmet oktaedrisk form. På mikroskopbildet vist i figur 5.8(a) ser disse krystallittene ut til å ha to halvaksler med forskjellig lengde. For mange av krystallittene er denne formen mindre uttrykt, og de har en rundere form hvor lengden på de to halvaksene er mer lik. Det forekommer også sammenvokste krystallitter som vist i figur 5.8(b). Den relative andelen sammenvokste krystallitter ble ikke anslått.



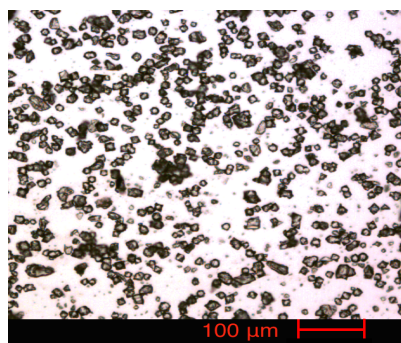
Figur 5.8: Mange av krystallittene har en tilnærmet oktaedrisk form med to halvaksler med tilsynelatende forskjellige lengder (a). Den korteste av aksene har blitt brukt som utgangspunkt for måling av krystallittstørrelsesfordelingen. Sammengroddede krystallitter (b) ble målt ved å måle bredden  $b$  på et omsluttende rektangel (rektanglet på bildet er overdimensjonert).

Krystallittstørrelsesfordelingen ble bestemt ved å måle lengden til den korteste av de to halvaksene (figur 5.8(a)). Deler av det målte utvalget er presentert sammen med den bestemte størrelsesfordelingen i figur 5.9.

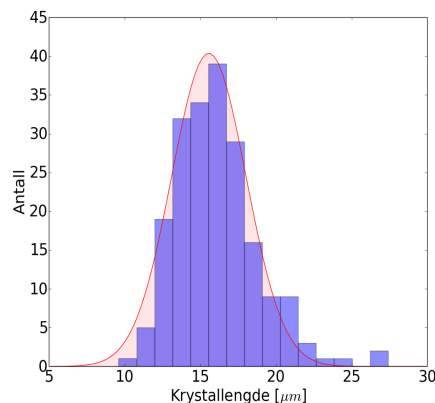
Krystallittstørrelsene er tilnærmet normalfordelt, med et gjennomsnitt og en spredning estimert til  $\hat{\mu}_R = 16 \mu m$  og  $\hat{\sigma}_R = 3 \mu m$ .

PXRD-diffraktogrammene presentert i figur 5.10 bekrefter et krystallinsk synteseprodukt, og at krystalliniteten ikke har henfalt under prøveopparbeiding og diffusjonsmåling.

NMR-spektrene før og etter prøveopparbeiding er presentert i figur 5.11 og 5.12. DMF reagerer med NaOH og dekomponerer til dimetylamin (DMA) og



(a) Lysmikroskopbilde av krystallittene.



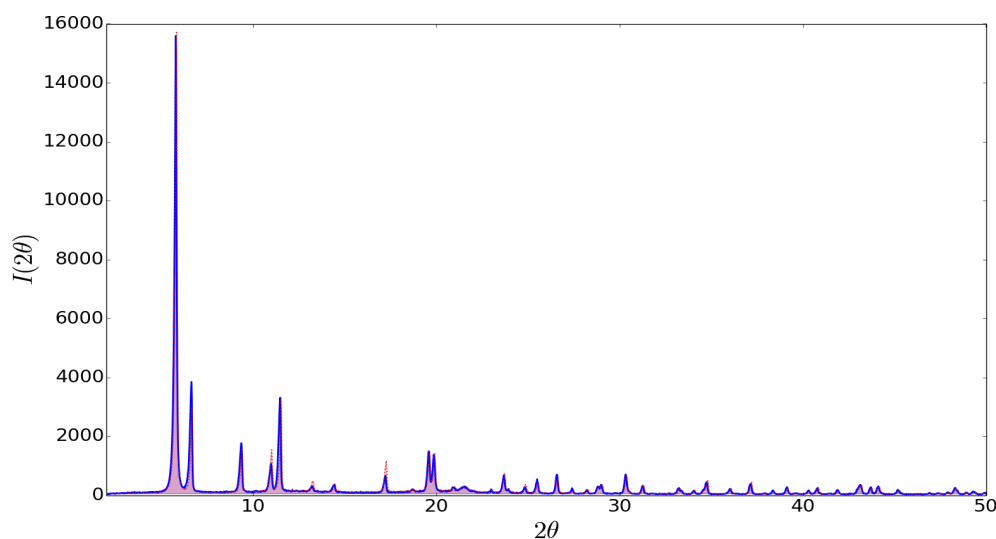
(b) Den røde kurven representerer en ikke-lineær minste kvadraters tilpasning av en Gausskurve til krystallittstørrelsesfordelingen.

Figur 5.9: Krystallittstørrelsesfordelingen ble estimert ved å måle lengden til 200 krystallitter.

maursyre.  $T_1$ -relaksasjonstiden til protonene i den organiske fasen ble ikke målt, og er antatt å være  $< 4$  s, under betingelsene beskrevet i seksjon 4.1.2. Arealet av ulike protoner i samme molekyl antyder samme konsentrasjon av molekylet (med unntak av maursyrekarboksylatet som kun har et proton). Dette indikerer at spekterene er kvantitative for DMA, isopropanol og BPDC. Ved å sammenligne integralene med integralet til linkertoppene, er det mulig å anslå den relative andelen DMF og isopropanol per enhetscelle. Spekterene antyder at den behandlede prøven ikke inneholder 2-propanol, og at mengden DMF er sterkt redusert.

Fyllingsgraden av benzen i UiO-67 ble undersøkt ved å analysere solid echo innhyllingskurven målt etter beskrivelsen gitt i seksjon 4.2.1. En sum av to funksjoner ble tilpasset til solid echo innhyllingskurven: en Gaussfunksjon (tilordnet benzen) og en strukket eksponensialfunksjon (tilordnet linkerene) som vist i figur 5.13, analogt med NMR analysen av en semikrystallinsk polymer (Dadayli et al., 1994). Strukkede eksponensialfunksjoner er definert som:

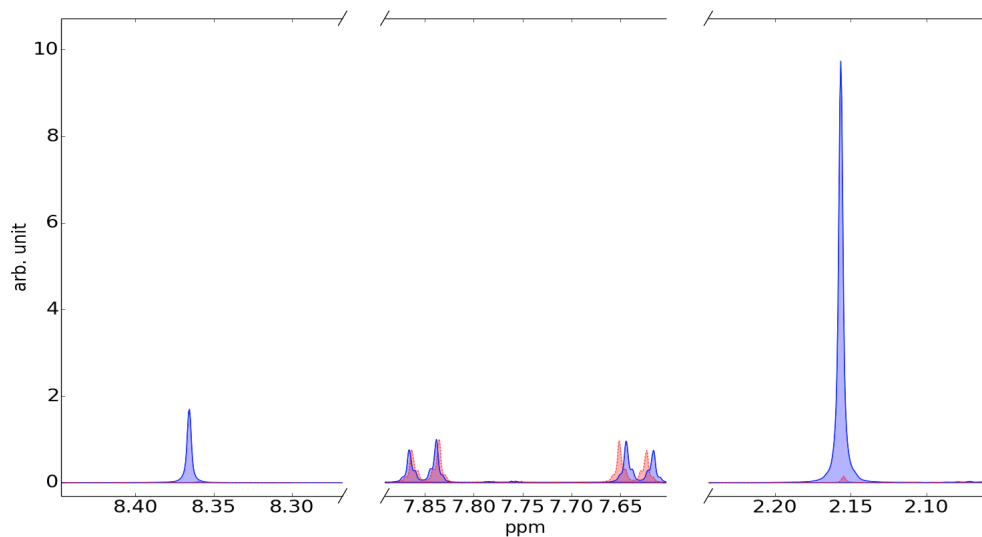
$$f(2\tau) = \exp \left[ \left( -\frac{t}{T_2} \right)^\beta \right] \quad 0 < \beta < 1 \quad (5.1)$$



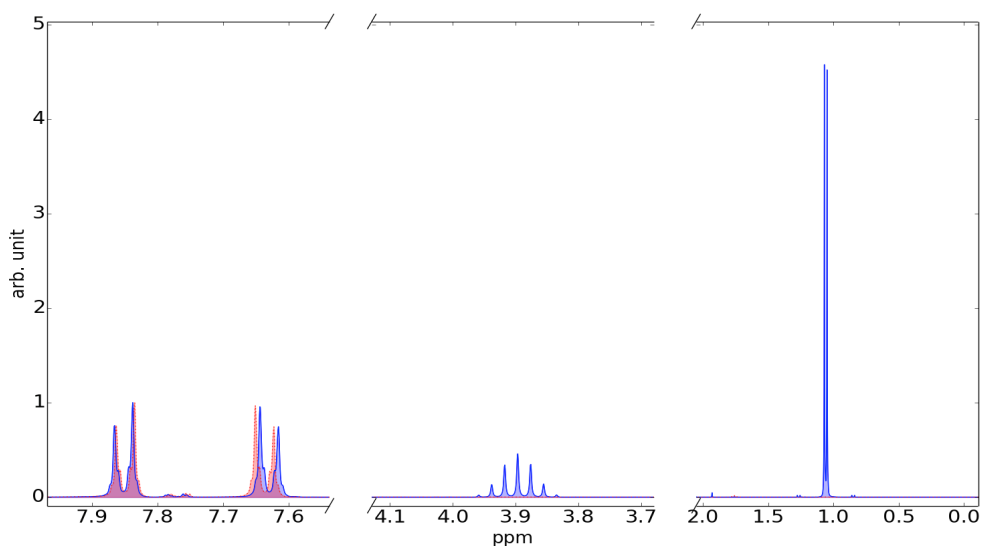
Figur 5.10: Pulverrøntgenmåling gjort etter syntese og etter diffusjonsmåling.

$T_2$ -relaksasjonstiden til linkerene som ble bestemt er  $0,89 \pm 0,04$  ms, og den strekkeksponensielle parameteren,  $\beta$ , ble estimert til  $0,55 \pm 0,05$ . Forholdet mellom intensiteten til linker,- og sorbentkomponenten ved  $t=0$  gir et estimat på  $39 \pm 2$  sorbentmolekyler per enhetscelle.

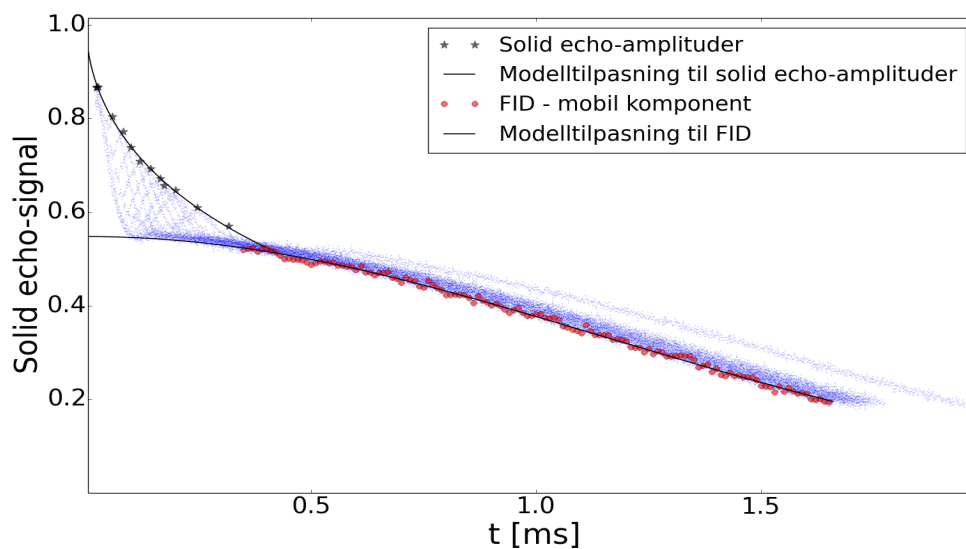
Det ble tatt opp solid-echo kurver for temperaturer  $303 < T < 343$  K for å undersøke om linkermobiliteten endres i det aktuelle temperaturvinduet. Solid echo-kurvene i figur 5.14 indikerer ingen eller liten endring i linkerens dynamikk. Intensiteten i signalet avtar med økende temperatur iht. Curies lov (se ligning 2.20).



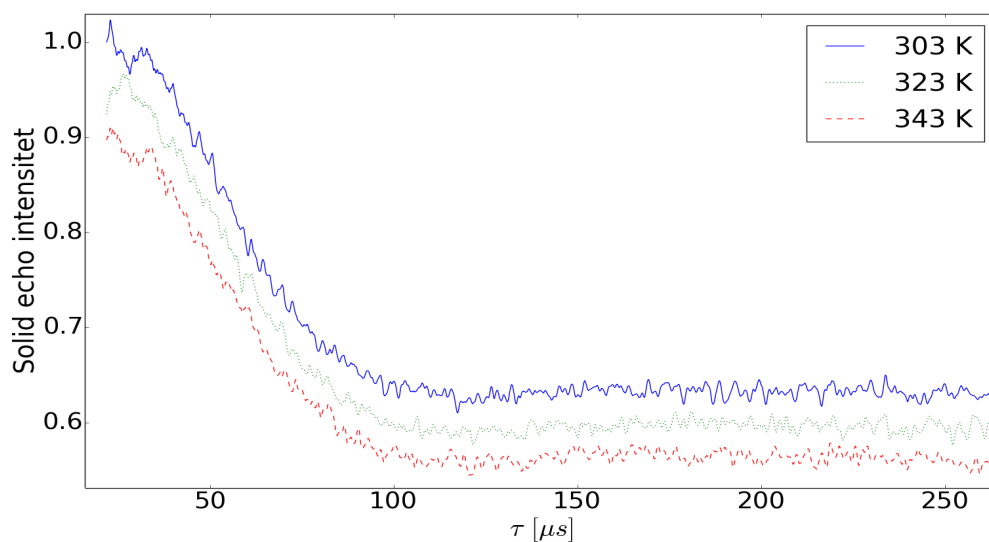
Figur 5.11:  $^1\text{H}$ -NMR spekteret til den **upreparerte**,- og den **ferdigpreparerte** prøven oppløst i 1 M NaOH i  $\text{D}_2\text{O}$ . Fra venstre mot høyre: maursyre, BPDC, DMA.



Figur 5.12:  $^1\text{H}$ -NMR spekteret til den **upreparerte**,- og den **ferdigpreparerte** prøven oppløst i 1 M NaOH i  $\text{D}_2\text{O}$ . Fra venstre mot høyre: BPDC, 2-propanol ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH(OH), 2-propanol ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CH(OH).



Figur 5.13: Solid echo innhyllingskurven tatt opp ved å variere  $\tau$ -tidene mellom  $\pi/2$ -pulsene (figur 3.4). Kurvene inneholder en rask og en lang  $T_2$ -komponent som representerer hhv. linkerprotonene og benzenprotonene. En strukket eksponensialfunksjon er tilpasset den raske komponenten. En Gaussfunksjon ble tilpasset til FID-halen som representerer benzenprotonene.

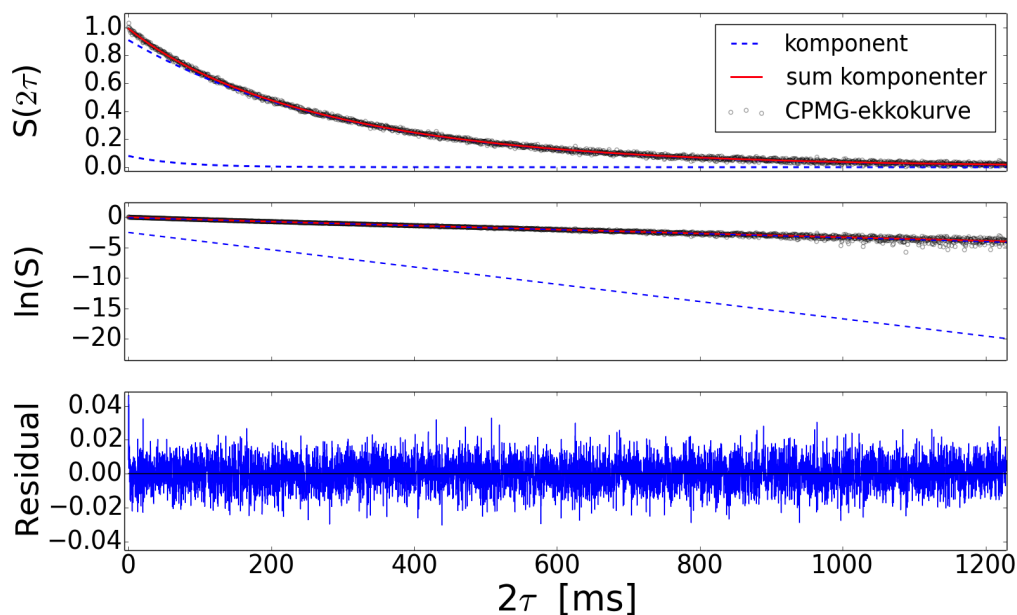


Figur 5.14: Solid echo kurver tatt opp ved temperaturene 303, 323 og 343 K. Kurvene er parallelle, og intensitetsforskjellen følger *Curies lov* (se ligning 2.20).

## 5.2.2 Relaksasjonstider

De mest kritiske parameterene for å avgjøre om det er mulig å gjennomføre diffusjonsstudier på mikroporøse materialer er relaksasjonstidene  $T_1$  og  $T_2$ . Det er kritisk å bestemme både  $T_1$  og  $T_2$ , fordi de avgjør om systemet gir tilstrekkelig signalintensitet til å hente ut fysikalsk informasjon.  $T_1$  er også en kritisk parameter å bestemme for å gjennomføre repeterte målinger i NMR, fordi protonene må relaksere fullstendig mellom hver måling.

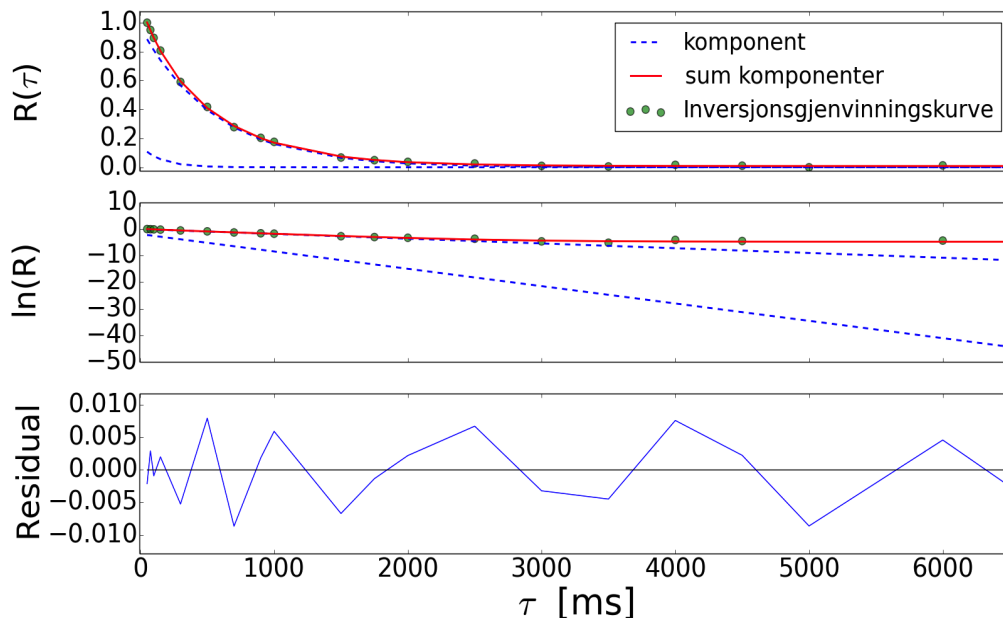
$T_2$ -relaksasjonstiden ble bestemt ved å utføre en CPMG-måling slik det beskrives i seksjon 4.2. En sum av to eksponensialfunksjoner ble tilpasset ekkokurven som vist i figur 5.2.2. De to eksponensialfunksjonene representerer hvert sitt domene, uten påvirkning av utveksling.



Figur 5.15: En CPMG-måling på UiO-67 fylt med benzen ved 303 K. En sum av to eksponensialfunksjoner er tilpasset til CPMG-ekkoinnhyllingskurven som er presentert med og uten semilogaritmisk skala, sammen med residualkurven til tilpasningen. Komponentene til de to eksponensialfunksjonene er plottet med blå stipplet linje. Intensiteten til basisfunksjonen med kortest  $T_2$  utgjør ca. 10 % av totalintensiteten ved  $t=0$ .

$T_1$ -relaksasjonstiden ble målt ved å gjennomføre et inversion recovery eksperiment, slik det beskrives i seksjon 4.2. En sum av to eksponensialfunksjoner

ble tilpasset til signalet på tilsvarende måte som for CPMG-kurven (se figur 5.16).  $T_1$  ble målt ved 303 K - 343 K for å sørge for kvantitative diffusjonsmålinger i hele temperaturområdet.



Figur 5.16: En inversjonsgjenvinningsmåling på UiO-67 fylt med benzen ved 303 K. En sum av to eksponensialfunksjoner er tilpasset til inversjonsgjenvinningskurven som er presentert med og uten semilogaritmisk skala, sammen med residualkurven til tilpasningen. Komponentene til de to eksponensialfunksjonene er plottet med blå stipplet linje.

$T_1$  og  $T_2$  relaksasjonstidene er presenter i tabell 5.1. Relaksasjonskurvene antyder at protoner med kort relaksasjonstid er langt mindre representert i enn protoner med lang relaksasjonstid (ca. 10 %). De korte relaksasjonstidene representerer trolig protoner i det intrakrystallinske domenet, fordi de geometriske restriksjonene reduserer dynamikken til benzenmolekylene. De korte relaksasjonstidene tilhører basisfunksjonene med lavest intensitet, noe som indikerer at det intrakrystallinske domenet inneholder en liten andel av benzenmolekylene. Det skal vises at dette skyldes stor grad av utveksling av benzen mellom det intra,- og interkrystallinske domenet. Dette betyr at intensitetene til de to eksponensialfunksjonene ikke representerer den sanne konsentrasjonen av benzenmolekyler i de to domenene.

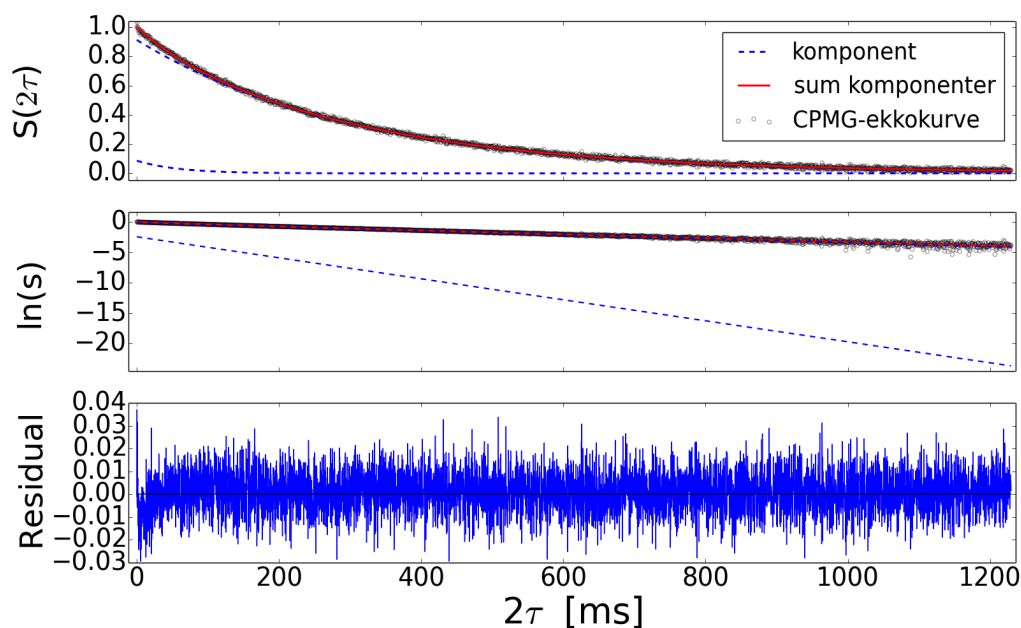
Den lengste  $T_1$ -relaksasjonstiden ved 343 K utgjør en potensiell feilkilde for diffusjonsmålingene gjennomført ved samme temperatur fordi det ble benyt-

T[K]	T <sub>11</sub> [ms]	T <sub>12</sub> [ms]	T <sub>21</sub> [ms]	T <sub>22</sub> [ms]
303	150 ± 70	560 ± 30	70 ± 4	305 ± 1
323	240 ± 60	780 ± 40		
343	520 ± 90	(14,0 ± 3,0)·10 <sup>2</sup>		

Tabell 5.1: T<sub>1</sub>- og T<sub>2</sub> relaksasjonstider av benzen i UiO-67 ved varierende temperatur.

tet en repetisjonstid på 5 s. Dette påvirker imidlertid kun betraktningen av den interkrystallinske komponenten til PFG-ekkoinnhyllingskurven.

Effekten av utveksling mellom domenene ble undersøkt ved å estimere T<sub>2</sub> relaksasjonstidene ved å tilpasse CPMG-kurven til to-region modellen for relaksasjonstider, gitt ved ligning 3.7. Tilpasningen er presentert i figur 5.17.



Figur 5.17: Et CPMG-eksperiment på UiO-67 fylt med benzen ved 303 K. To-regionmodellen presentert i ligning 3.7 er tilpasset til CPMG-ekkoinnhyllingskurven som er presentert med og uten semilogaritmisk skala, sammen med residualkurven til tilpasningen. Komponentene til de to basisfunksjonene er plottet med blå stipplet linje. Intensiteten til basisfunksjonen med kortest T<sub>2</sub> utgjør ca. 10 % av totalintensiteten ved t=0.

T<sub>2</sub>-relaksasjonstidene for benzenprotonene i det inter,- og intrakrystallinske domenet ble estimert til hhv. 663 ± 11 ms og 111 ± 4 ms. Oppholdstidene i



det inter,- og intrakrystallinske domenet ble estimert til  $186 \pm 11$  ms og  $295 \pm 6$  ms. Usikkerhetene i parameterne for to-regionmodellen er basert på en Monte Carlo simulering av 100 syntetiske datasett med en støy karakterisert fra grunnlinjen i CPMG kurven iht. metoden beskrevet i Press et al. (2007, s. 807). Estimaten tyder på at modellen for langsom utveksling underestimerer den intrakrystallinske oppholdstiden. Residualkurven avslører et avvik i modelltilpasningen for korte tider, som bidrar til usikkerhet i den intrakrystallinske relaksasjonstiden og oppholdstiden. Diffusjonsanalysen vil fastslå at oppholdstidene blir overestimert i denne modellbetraktningen. For 303 K gir de bestemte relaksasjonstidene en effektiv intrakrystallinsk relaksasjonstid,  $T_e$ , (ligning 3.27) som varierer med  $\Delta$  fra  $288 \pm 15$  ms til  $157 \pm 70$  ms.

### 5.2.3 Diffusjonsmålinger

#### Begrenset diffusjon

Den minste forflyttingen som kan måles med NMR-gradientfeltmetoder er i størrelsesorden 0,1-1  $\mu\text{m}$ . Dette gjør at krystallitter i størrelsesorden 10  $\mu\text{m}$  kan betraktes som kvasi-homogene systemer hvor diffusjonsoppførselen til sorbentmolekylene har tilnærmet Gaussiske propagatorer (ligning 2.2), med en RMK-forflytting som kan beskrives ved en *tidsavhengig diffusjonskoeffisient*,  $D(\Delta)$ .

For homogene systemer hvor diffusjonen er fri og isotrop er RMK-forflyttingen en lineær funksjon av  $\Delta^{1/2}$ , og den tidsavhengige diffusjonskoeffisienten er derfor en enkel funksjon av  $\Delta^{-1}$  (ligning 2.7). For heterogene systemer vil RMK-forflyttingen bli avhengig av systemets grensebetingelser, slik det ble vist for virrevandrerene i boks. Systemet av interesse i dette arbeidet består av mange mikroporøse krystallitter, med «radius»  $R$ , fylt med sorbentmolekyler i utveksling med et intrakrystallinsk domene. For slike systemer er det nyttig å definere tre tidsregimer (Kärger og Ruthven, 1992):

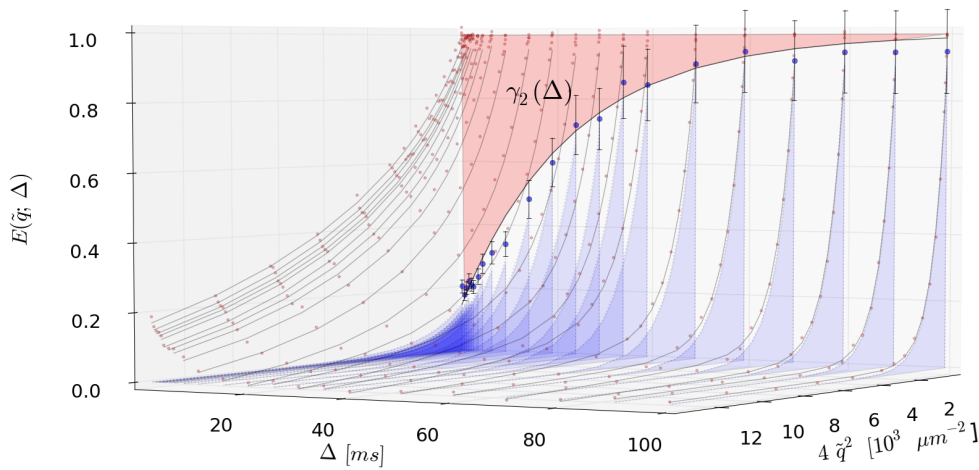
- Det «intrakrystallinske» diffusjonsregimet  $R_{\text{rmk}} \ll R$ , hvor sorbentmolekylene opplever omgivelsene som homogene for korte diffusjonstider.
- Det «intermediære diffusjonsregimet»  $R_{\text{rmk}} \sim R$ , hvor forflyttingen bestemmes av vekselvirkningen mellom sorbent og sorbat og/eller størrelsen på krystallittene.
- «Long range»-diffusjonsregimet, hvor den gjennomsnittlige forflyttingen til sorbentmolekylene er langt større enn dimensjonen til det intrakrystallinske domenet.

Kartlegging av disse regimene kan gjennomføres ved å betrakte PFG-NMR ekkoinnhyllingskurven for varierende observasjonstider. Systemet kan betraktes som et to-domenesystem, og PFG-kurven har en komponent som representerer de lange forflyttingene i det interkrystallinske domenet for lave  $\tilde{q}$ -verdier, og en komponent som representerer de korte forflyttingene på innsiden av krystallittene. Ekkoinnhyllingskurven forventes å ta følgende form:

$$E(\tilde{q}; \Delta) = \sum_{i=1}^2 \gamma_i(\Delta; T_{e,i}) \exp(-\tilde{q}^2 \Delta D_i), \quad \gamma_2 = 1 - \gamma_1 \quad (5.2)$$

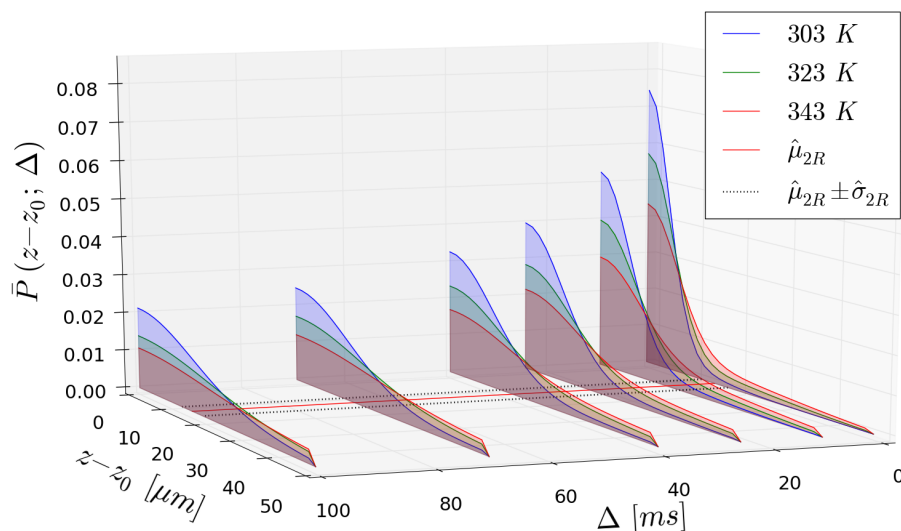
Hvor  $\gamma_1$  og  $\gamma_2$  representerer den relative intensiteten til den inter,- og in-

trakrystallinske komponenten i PFG-ekkoinnhyllingskurven. Modellen presentert i ligning 5.2 ble tilpasset til PFG-kurven for diffusjonstider  $10 \text{ ms} \leq \Delta \leq 110 \text{ ms}$ , og den interkrystallinske modellkomponenten ble tilpasset lave  $\tilde{q}$ -verdier. Endringen i  $\gamma_1$  med diffusjonstid utgjør «tracer desorption»-kurven til systemet (presentert i figur 5.18), og representerer et sluk for virrevanderene i det intrakrystallinske domenet. Kurven kunne også vært representert gjennom  $\gamma_2$ , men  $\gamma_1$  er mindre sensitiv for relaksasjon fordi den effektive interkrystallinske relaksasjonstiden (ligning 3.27) er lengre enn den intrakrystallinske. Kurven definerer levetiden til systemet før det går over i «long range» diffusjonsregimet.



Figur 5.18: PFG-ekkoinnhyllingskurvene ( $\bullet$ ) for diffusjonstider  $10 \text{ ms} \leq \Delta \leq 110 \text{ ms}$ , en sum av to tilpassede Gaussfunksjoner (—) iht. ligning 5.2. De blå fylte kurvene representerer den interkrystallinske komponenten i kurvetilpassningen.  $\gamma$ -verdiene, bestemmes ved ekstrapolasjon ( $\hat{E}_{\text{inter}}(\tilde{q} = 0; \Delta)$ ), og definerer «NMR tracer desorption»-kurven til sorbat-sorbent systemet. Den røde flaten markerer «NMR tracer desorption»-kurven.

«Tracer desorption»-kurven avdekker at «long range» diffusjonsregimet er oppnådd for  $\Delta > 80 \text{ ms}$ . Den gjennomsnittlige propagatoren for systemet ble estimert ved å benytte kurvetilpassningene til PFG-ekkoinnhyllingskurven. Disse ble ekstrapolert til kurven var fullstendig henfalt, og samlet uniformt mht.  $\tilde{q}$ . Gjennomsnittspropagatorene ble deretter estimert ved å Fouriertransformere den omsamplede modelltilpassningene ved å benytte en *fast fourier-transform* algoritme. Gjennomsnittspropagatorene er presentert, og sammenlignet med krystallittstørrelsesfordelingen i figur 5.19.



Figur 5.19: Et plot av de estimerte gjennomsnittspropagatorene for økende diffusjonstid (fra høyre mot venstre), og økende temperatur. Størrelsesfordelingen til krystallittene er markert i bunnen av plottet.

De estimerte gjennomsnittspropagatorene viser hvordan sannsynligheten for store forflyttinger øker med økende diffusjonstid, og økende temperatur. Den illustrerer også hvordan PFG-ekkoinnhyllingskurven går fra å representere det intrakrystallinske diffusjonsregimet, til å gå over i «long-range» diffusjonsregimet.

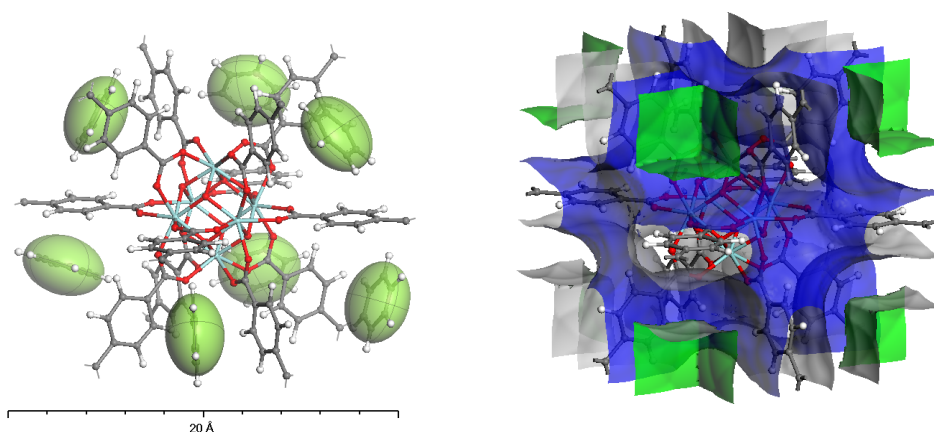
Henfallet i gradienten og intensiteten til den intrakrystallinske komponenten til PFG-ekkoinnhyllingskurven kan i hovedsak ha to årsaker. Det kan enten skyldes utveksling med det interkrystallinske domenet. Et resultat av dette vil være at intensiteten til PFG-signalet over tid øker for lave  $\tilde{q}$ -verdier, og henfaller for store  $\tilde{q}$ -verdier som representerer hhv. store og små RMK-forflyttinger. «Long range» diffusjonsregimet vil inntreffe når alle molekylene har utvekslet. Det kan også skyldes at et økende antall molekyler adsorberer på adsorpsjonssteder hvor de har liten mobilitet. Da vil henfallet i den intrakrystallinske komponenten skyldes at forflyttingene er for små til å detekteres fordi gradientfeltstyrken ikke er tilstrekkelig sterk, og at molekyler med lav mobilitet får kvelt magnetiseringen sin på grunn av sterk dipol-dipol relaksasjon.

Som for virrevandrerer i boks, vil RMK-forflyttingen i det intrakrystallinske

domenet øke mindre enn for fri isotrop diffusjon med økende diffusjonstid. Dersom overflaterelaksivitet er hovedårsaken til henfallet av den intrakrystallinske komponenten til PFG-signalet forventes det at tidsavhengigheten til diffusjonskoeffisienten er bestemt av den interne poregeometrien, og relaksivitetsegenskapene til adsorpsjonssetene. Det har blitt vist at diffusjonskoeffisienten da vil utvikle seg på følgende måte som funksjon av observasjonstid (Mitra et al., 1993):

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4S\sqrt{D_0\Delta}}{9V_p\sqrt{\pi}} + \frac{M\Delta S}{6V_p} + \mathcal{O}((D_0\Delta)^{3/2}) \quad (5.3)$$

hvor  $S/V_p$  angir overflate til volumforholdet til porene, og  $M$  er relaksiviteten av molekyler på overflaten. Eksempler på adsorpsjonssteder i UiO-67 er hjørnene hvor tre linker molekyler møter clusterene, som vist i figur 5.20.



(a) Konfigurasjonene til benzenmolekyler rundt et cluster.

(b) Connolly,- og løsemiddeloverflaten til benzen rundt et cluster.

Figur 5.20: Simuleringer av sorbentkonfigurasjon for 60 benzenmolekyler per enhetscelle, Connolly,- og løsemiddeloverflatearealet er generert ved å anta en benzen-proberadius på 2,6 Å.

Henfallet i den intrakrystallinske komponenten til PFG-ekkoinnhyllingskurven er for raskt til at det kan skyldes overflaterelaksivitet alene. Det er derfor grunn til å tro at utveksling av benzen mellom domenene er den ledende årsaken til henfallet i den intrakrystallinske komponenten til PFG-signalet med tid. Den intrakrystallinske komponenten i PFG-signalet representerer derfor trolig molekylene som ikke har utvekslet i løpet av tiden  $\Delta$ . Når utveksling er hovedårsaken til formen på «Tracer desorption»-kurven kan man se bort

ifra relaksasjonseffektene. «Tracer desorption»-kurven som gjelder for diffunderende molekyler inne i sfæriske monodisperse krystallitter med radius,  $R$ , er gitt ved (Kärger og Ruthven, 1992):

$$\gamma_1(\Delta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2\pi^2} \exp\left(-n^2\pi^2\Delta\frac{D_0}{R^2}\right) \quad (5.4)$$

hvor  $D_0$  angir den genuine diffusjonskoeffisienten til molekyler i det intrakrystallinske domenet som ikke har utvekslet, eller fått redusert mobiliteten gjennom adsorpsjon. «Tracer desorption»-kurven viste seg å passe godt til en enkel eksponensialfunksjon. Det vil gå frem i neste seksjon at den genuine intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten ved 303 K er  $0,52 \mu\text{m}^2\text{ms}^{-1}$ , som gir en estimert krystallitradius på  $10 \pm 3 \mu\text{m}$ . Dette er ikke signifikant forskjellig fra den gjennomsnittlige krystallittdiameteren på  $16 \mu\text{m}$  som ble bestemt med mikroskopi (se seksjon 5.2.1).

I tilfeller hvor «Tracer desorption»-kurven følger en enkel eksponensiell oppførsel, gjelder følgende for sfæriske partikler (Kärger og Ruthven, 1992):

$$\pi^2\frac{D_0}{R^2} = \frac{1}{\tau_b} \quad (5.5)$$

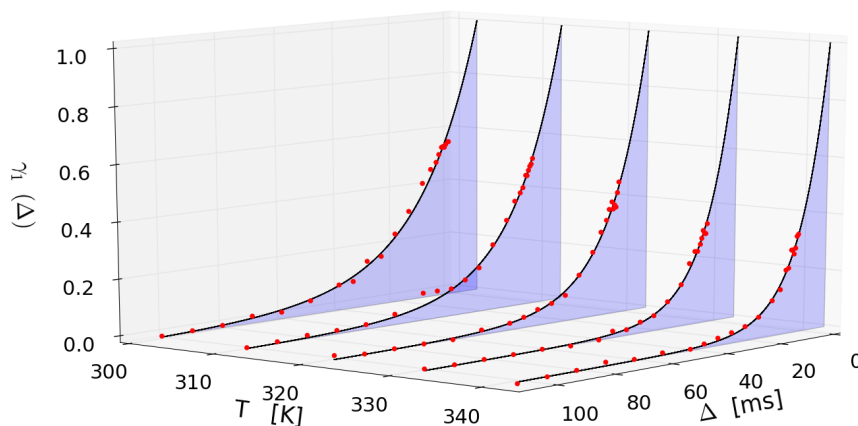
hvor  $\tau_b$  representerer den intrakrystallinske oppholdstiden. Tilsvarende analyse ble gjennomført ved 313, 323, 333 og 343 K. «Tracer desorption»-kurvene er presentert i figur 5.21

Oppholdstidene ble estimert ved å tilpasse tracer-desorption kurven til en enkel eksponensialfunksjon, og er presentert i tabell 5.2.

Tabell 5.2: Oppholdstider som funksjon av temperatur basert på én-eksponensiell tilpasning av «tracer desorption»-kurvene (se figur 5.21).

T[K]	303	313	323	333	343
$\hat{\tau}_b$ [ms]	$22,4 \pm 0,8$	$18,3 \pm 0,6$	$13,9 \pm 0,7$	$11,5 \pm 0,5$	$9,7 \pm 0,5$

Oppholdstidene er ca. én størrelsesorden kortere enn den effektive intrakrystallinske relaksasjonstiden, og viser en motsatt trend mht. temperatur, noe som underbygger at utveksling er «sluket» som reduserer den intrakrystallinske komponenten til PFG-ekkoinnhyllingskurven for dette systemet.



Figur 5.21: «NMR tracer desorption» kurver bestemt ved 303-343 K.

Når RMK-forflyttingen henfaller på grunn av utveksling er det foreslått et uttrykk som beskriver tidsavhengigheten til diffusjonskoeffisienten som funksjon av  $R$  (Geier et al., 2004). For sfæriske partikler med permeable grenser er denne funksjonen gitt ved:

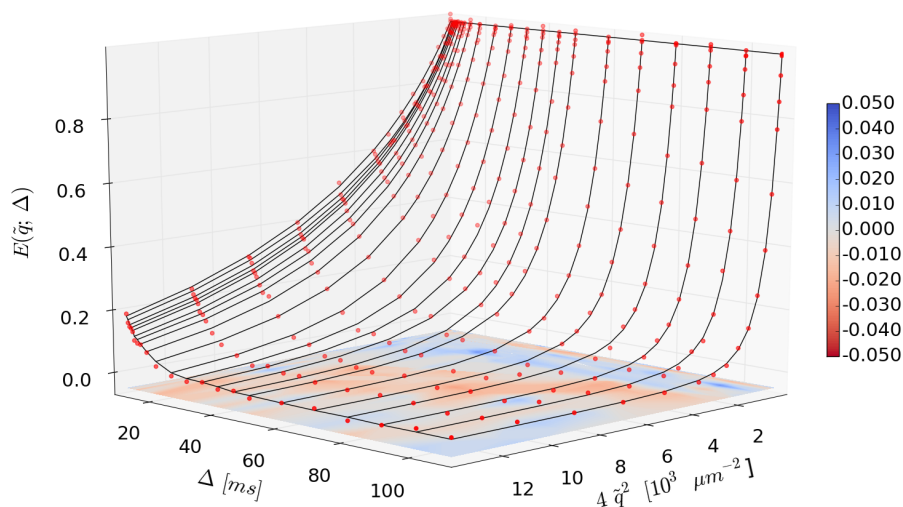
$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{2}{3R} \left( \frac{D_0 \Delta}{\pi} \right)^{1/2} + \frac{1}{R^2} D_0 \Delta + \mathcal{O}((D_0 \Delta)^{3/2}) \quad (5.6)$$

Fordi oppholdstiden ikke er lange sammenlignet med observasjonstiden, er det nødvendig å benytte en modell som tar høyde for utveksling av molekyler mellom domenene under observasjon, for å bestemme den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten.

### Diffusjon og utveksling

PFG-ekko-innhyllingskurvene kan undersøkes som funksjon av tid eller gradientfeltstyrke. Informasjonen som ønskes fra PFG-signalene er i dette tilfellet den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten. Siden den avhenger av gradienten til ekkokurven, vil en konstant-gradient analyse involvere relaksasjonseffekter med mindre de intrakrystallinske relaksasjonstidene er mye lengre enn oppholdstiden. PFG-ekko-innhyllingskurvene har derfor blitt studert som funksjon av gradientfeltstyrke.

Kärgermodellen ble benyttet for å separere ut den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten og oppholdstiden fra PFG-signalene. Gyldigheten til den approksimative modellen (ligning 3.25) ble verifisert ved å sammenligne korrelasjonen mellom parameterestimatene av den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten og oppholdstiden for varierende diffusjonstid. Tilpasningene til PFG-ekkoinnhyllingskurvene for 303 K er presentert i figur 5.22.



Figur 5.22: PFG-ekkoinnhyllingskurven for varierende diffusjonstid er tilpasset til Kärgermodellen (ligning 3.25). Konturplottet angir størrelsen på residualen.

Gyldigheten til den approksimative modellen indikerer at diffusjonskoeffisienten i det interkrystallinske domenet er langt større enn den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten, uavhengig av diffusjonstid. Det indikerer også at konsentrasjonen av sorbent er lang høyere i det intrakrystallinske domenet enn i det interkrystallinske under termodynamisk likevekt. Dette kan forstås fra forskjellen i «penetreringssannsynlighet» mellom sorbentmolekyler som møter domenegrensen fra innsiden og fra utsiden. Denne er analog med  $1-\mathcal{P}_R$  for virrevandrerer i boks. Sannsynligheten for å forlate det intrakrystallinske domenet er derfor proporsjonal med en Boltzmann-faktor på formen (Kärger og Ruthven, 1992):

$$\mathcal{P}_{\text{des}} \propto \exp\left(-\frac{(-\Delta H)}{RT}\right) \quad (5.7)$$



hvor  $\Delta H$  er tilnærmet lik adsorpsjonsentalpien for et mol sorbent i gassfasen. Siden hyppigheten i hvor ofte molekyler forlater, og trenger inn i krystallittene er lik ved likevekt, må forskjellen i konsentrasjon skyldes at refleksjonssannsynligheten er større for molekylene som møter grensen mellom domenene fra innsiden av krystallittene. Molekylene i det intrakrystallinske domenet har langt lavere mobilitet, og vil derfor ha mindre sannsynlighet for å komme over energibarriæren ved domengrensen. Dette bekreftes av den lave intensiteten til komponenten som representerer lang RMK-forflytting for korte observasjonstider (se figur 5.18).

I Kärgermodellen antas diffusjonsprosessen å være beskrevet av en superposisjon av to Gaussiske propagatorer som er kontinuerlige over domengrensene, utelukkende karakterisert ved molekylens intra,- og intrakrystallinske diffusjonskoeffisienter og deres gjennomsnittlige oppholdstider. For det første tar ikke dette høyde for de internt innskrenkende, og eventuell absorberende grensebetingelsene i den interne geometrien til det intrakrystallinske domenet. Den tar heller ikke høyde for begrenset transport mellom mellom domenene. Slike grensebetingelser vil modifisere den Gaussiske formen på den intra,- interkrystallinske propagatoren, og innføre perturbasjoner i uttrykket for RMK-forflyttingen som funksjon av tid. Kärgermodellen kan utvides til å inkludere slike grensebetingelser ved å bytte ut den intrakrystallinske diffusjonskonstanten med en tidsavhengig diffusjonskoeffisient på formen (Pfeuffer et al., 1998b):

$$D_b(\Delta) = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \ln E}{\partial \tilde{q}^2} \quad (5.8)$$

Den intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten kan evalueres ved å betrakte gradienten til ekkokurven (ligning 5.8) for  $\tilde{q}$ -verdier hvor molekylersom har foretatt lange forflyttinger har tapt all koherens. Denne formen antar eksplisitt at deler av PFG-kurven utelukkende beskriver intrakrystallinske diffusjon, som er tilfredsstillende for  $D_b \ll D_f$  fordi de sterke gradientene utsletter koherensen blant protoner med høy RMK-forflytting.

Videre følger det av den eksponensielle oppførselen til «tracer desorption»-kurven at den intrakrystallinske oppholdstiden kan estimeres fra skjæringskunktet mellom den intrakrystallinske komponenten til  $\ln E$  og ordinaten:

$$\tau_b = -\frac{\Delta}{\ln \left[ \hat{E}(\tilde{q} = 0, \Delta) \right]} \quad (5.9)$$

$\tau_b$  vil imidlertid være påvirket av relaksasjon, fordi den er avhengig av intensiteten til PFG-ekkoinnhyllingskurven ved  $\tilde{q} = 0$  (ligning 3.28). «Tracer-desorption»-kurven, som bestemmes av den interkrystallinske ekkointensiteten, representerer derfor trolig en bedre måte å estimere den intrakrystallinske oppholdstiden på, fordi den interkrystallinske intensiteten er beskrevet for lengre relaksasjonstider.

Den genuine intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten, og den gjennomsnittlige krystallittradien ble bestemt for varierende temperatur ved å gjennomføre en lineær minste kvadraters tilpasning av et annengradspolynom til den tidsavhengige diffusjonskoeffisienten (mhp.  $\sqrt{\Delta}$ ) (ligning 5.6). Resultatene er presentert i tabell 5.3.

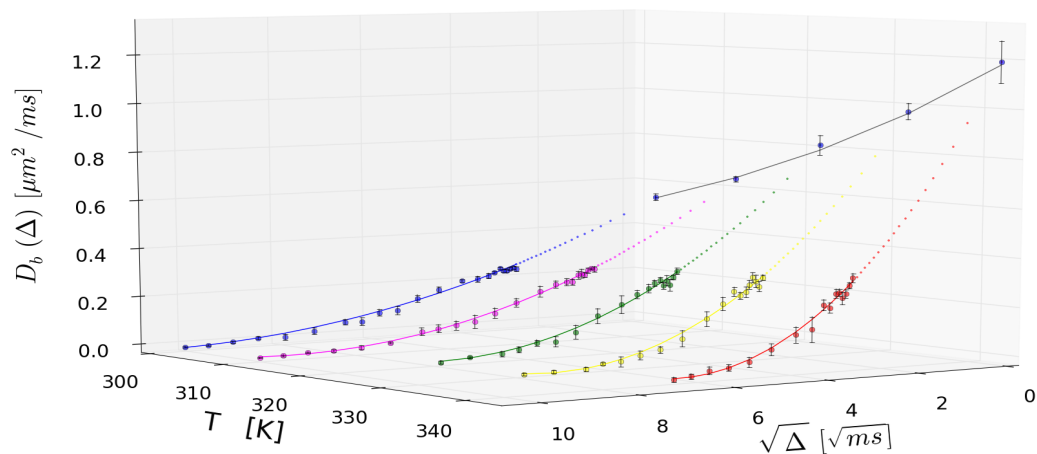
Tabell 5.3: Den genuine intrakrystallinske diffusjonskoeffisienten, og estimert krystallittradius som funksjon av temperatur. Parameterene er estimert ved en lineær minste kvadraters tilpasning av et annengradspolynom til diffusjonskoeffisientene for varierende diffusjonstider (mhp.  $\sqrt{\Delta}$ ) (ligning 5.6).

T[K]	$\hat{D}_b(\Delta = 0)$ [ $\mu m^2/ms$ ]	$\hat{R}$ [ $\mu m$ ]
303	$0,52 \pm 0,02$	$8,2 \pm 0,4$
313	$0,64 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,2$
323	$0,81 \pm 0,04$	$7,6 \pm 0,6$
333	$0,97 \pm 0,03$	$7,7 \pm 0,4$
343	$1,19 \pm 0,08$	$7,6 \pm 0,8$

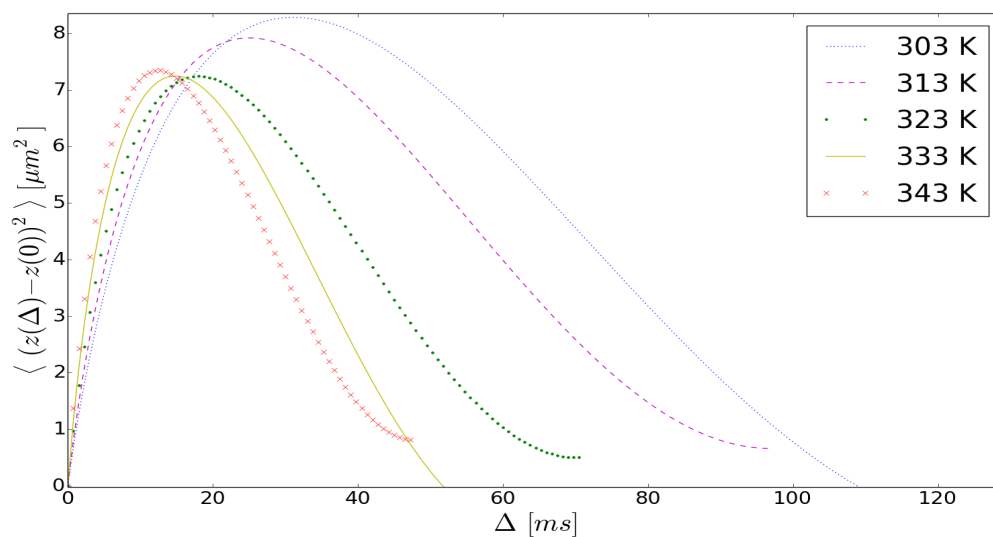
Tilpasningene av den tidsavhengige diffusjonskoeffisienten for de forskjellige temperaturene er presentert i figur 5.23.

Figuren inneholder også en tilpasning av den genuine diffusjonskoeffisienten til en Arrhenius modell (ligning 2.14), som gir en estimert aktiveringsenergi på  $16,8 \pm 0,8$  kJ mol<sup>-1</sup>. Estimert partikkelradius er helt i tråd med gjennomsnittsradien bestemt med mikroskopi, som underbygger utveksling som «tracer desorption» mekanisme. Kvadratforflyttingen kan beregnes fra tilpasningen i den tidsavhengige diffusjonskoeffisienten, og er presentert i figur 5.24.

Toppunktet til kurvene forflytter seg mot kortere tider med økende temperatur, noe som svarer til henfallet i oppholdstid med økende temperatur. Den estimerte partikkelradius korresponderer til toppunktet til kvadratforflyttingskurven. Henfallet i intensiteten til toppunktet med økende tempera-



Figur 5.23: Modellen i ligning 5.6 tilpasset til diffusjonskoeffisientene som funksjon av diffusjonstid ved 303, 313, 323, 333, og 343 K. Den genuine diffusjonskoeffisienten bestemmes ved å ekstrapolere tilpasningen til  $\Delta \rightarrow 0$ . Arrheniusmodellen i ligning 2.14 er tilpasset til temperaturavhengigheten i den genuine diffusjonskoeffisienten.



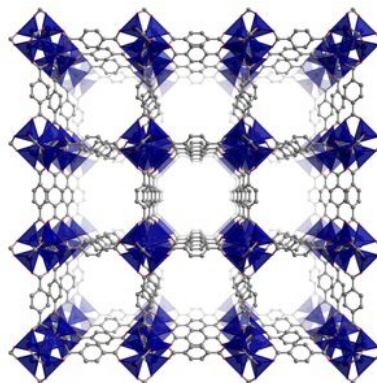
Figur 5.24: RMK-forflyttingen som funksjon av tid for temperaturene 303, 313, 323, 333, og 343 K, beregnet ved bruk av ligning 2.7.

tur er ikke signifikant (se tabell 5.3).

### Sammenligning

Studiet av benzenmobilitet i MOF-5 av Hertel et al. (2011) rapporterer ingen signifikant utveksling mellom det inter-, og intrakrystallinske domenet under observasjonstidene  $5 \text{ ms} \leq \Delta \leq 160 \text{ ms}$ . Det skyldes trolig at krystallittene som betraktes har en diameter (0,2 – 0,5 mm) som er mer enn én størrelsesorden lengre enn UiO-67 krystallittene som har blitt betraktet i dette studiet. MOF-5 krystallittene har dermed et volum som overgår UiO-67 krystallittvolumet med en faktor på  $\sim 10^3$ . De genuine diffusjonskoeffisientene bestemt for benzen i UiO-67

og MOF-5 er i samme størrelsesorden, men er vanskelige å sammenligne fordi diffusjonskoeffisientene for benzen i MOF-5 rapporteres uten usikkerheter. Aktiveringsenergien for intrakrystallinsk diffusjon av benzen i UiO-67 er den samme som rapportert for MOF-5 ved høye fyllingsgrader ( $> 10$  per enhetscelle). 1,4-benzendikarboksylat linkerene i MOF-5 er 6.8 Å lange, og dermed kortere enn linkerene i UiO-67 (11.59 Å) (Chavan et al., 2012). Den kvadratiske poregeometrien til MOF-5 kompensere trolig for denne forskjellen (figur 5.25), siden benzenmobiliteten som bestemmes for de to systemene er like.



Figur 5.25: Porestrukturen til MOF-5, hentet fra (Kaskel, 2014).

# Kapittel 6

## Konklusjoner og anbefalinger

### 6.1 Konklusjoner

Målet med denne oppgaven har vært å gjøre rede for muligheten til å studere sorbentmobilitet i UiO-67 materialet ved å benytte lavfelt-NMR instrumentet som er tilgjengelig ved instituttet. Relaksasjonstidene for benzen i UiO-67 ble målt ved å benytte *inversjonsgjenvinning*,- og *CPMG*-målinger. Diffusjonsmålingene av benzen i UiO-67 ble utført ved å benytte 13-intervallspulssekvensen. Det har også blitt gjennomført simuleringer for å undersøke betingelsene for selvdifusjon av benzen i MOF UiO-67. Simulering av sorbentplassering, adsorpsjonsisoterm, samt løsemiddel,- og Connollyoverflaten for benzen i UiO-67 blir sammen med simuleringen av virrevandrere i boks brukt for å drøfte resultatene fra diffusjonsmålingene.

Materialsimuleringene antyder at materialet har kapasitet til å holde i underkant av 70 benzenmolekyler per enhetscelle. Kapasiteten som presenteres kan være noe overestimert siden gitterdynamikken ikke blir tatt med i beregningen. Simuleringen viser at porene i en fullstendig mettet enhetscelle har en porediameter som er noe større enn diameteren til et benzenmolekyl. Det antydes også anisotrop fylling av benzen ved lave fyllingsgrader, som forklares ved at vekselvirkningen mellom kvadropolmomentene til benzenmolekylene gjør det energetisk gunstig for dem å adsorbere i nærheten av hverandre.

Simuleringen av virrevanderere i boks viser hvordan RMK-forflyttingen til et ensemble av partikler endrer seg over tid, når veggene har absorberende egenskaper. Den viser også hvordan denne tidsutviklingen avhenger av adsorpsjonsstyrken til boksens vegger. Overflateegenskapene til veggene ble va-

riert fra nesten absorberende til nesten reflekterende. Absorpsjons/refleksjonsmekanismen kan oversettes til flere prosesser i et kjemisk sorbat-sorbentsystem.

Relaksasjonstidsmålingene viser tegn til at systemet under betraktning består av benzenmolekyler med forskjellig mobilitet. I disse målingene er molekyler med høy mobilitet langt sterkere representert. Komponenten med lav mobilitet blir forbundet med molekylerne i det intrakrystallinske domenet. Diffusjonsmålingene avdekker at den svake representasjonen av den intrakrystallinske komponenten i relaksasjonskurvene skyldes at det foregår en prosess som «usynliggjør» molekylerne med lavere mobilitet over en tidsperiode som er kortere enn den effektive relaksasjonstiden.

Intensiteten og gradienten til den intrakrystallinske komponenten i PFG-ekkokurven avtar med tid. I simuleringene representerer denne tidsavhengigheten en «absorpsjonsprosess», forårsaket av et synkende antall observerbare partikler som er representert i boksen over tid. For benzen i UiO-67 representerer dette «sluket» mulig to prosesser. Sterk vekselvirkning mellom sorbentmolekylet og poreveggene i det intrakrystallinske domenet kan forårsake at magnetiseringen til molekylet «kveles» når benzenmolekylet adsorberer på poreveggen, fordi mobiliteten til molekylet blir sterkt redusert. Dersom utvekslingen mellom det inter-, og intrakrystallinske domenet er raskere enn tiden det tar poreveggene å «kvele» magnetiseringen til benzenmolekyler i det intrakrystallinske domenet, representerer absorpsjonsmekanismen trolig desorpsjon fra MOF-krystallittene. Kombinasjonen av relaksasjonstidsmålinger og diffusjonsmålinger indikerer at tidsavhengigheten i de estimerte selvdifusjonskoeffisientene i stor grad skyldes utveksling, og i mindre grad relaksiviteten til poreveggene.

De intrakrystallinske oppholdstidene ble bestemt ved å analysere utviklingen av intensiteten til den interkrystallinske komponenten i PFG-ekkokurven over tid. Den genuine diffusjonskoeffisienten, og den gjennomsnittlige krystallittradien ble bestemt ved å analysere tidsavhengigheten til diffusjonskoeffisienten for temperaturer i området 303 K - 343 K. Den bestemte krystallittradien er i god overenstemmelse med den gjennomsnittlige krystallittradien som ble bestemt med lysmikrosopi. De genuine diffusjonskoeffisientene ble brukt for å bestemme Arrhenius aktivenergien som karakteriserer temperaturavhengigheten til den antatt termisk aktiverte intrakrystallinske diffusjonsprosessen.

Resultatene er i god overenstemmelse med den rapporterte mobiliteten til benzen i MOF-5 (Hertel et al., 2011).

## 6.2 anbefalinger

Det rapporterte arbeidet viser at lavfelt-NMR er en teknikk som kan benyttes for å studere en variasjon av egenskaper knyttet til mobilitet i UiO-MOF. For å bidra til økt forståelse av hvordan geometrien og kjemien til porene påvirker sorbentmolekylene, og deres vekselvirkning med hverandre, bør diffusjonsstudiene gjennomføres for en variasjon av sorbentmolekyler ved forskjellig fyllingsgrad. Variasjon i typen sorbentmolekyl vil også fortelle noe om overflateegenskapene til porene i materialene. Det bør også undersøkes hvordan funksjonaliserte linkere endrer mobiliteten til sorbentmolekylene. Det har blitt vist at det er mulig å undersøke linkermobiliteten ved å benytte en «solid echo» sekvens. Dette gjør det mulig å studere degraderingsprosesser i materialene.

Det anbefales at det videre arbeidet, dersom mulig, undersøkes og etterprøves med andre eksperimentelle teknikker. Det anbefales også at simuleringer knyttes inn i den grad det lar seg gjøre, for bistå i tolkning av eksperimentelle data.





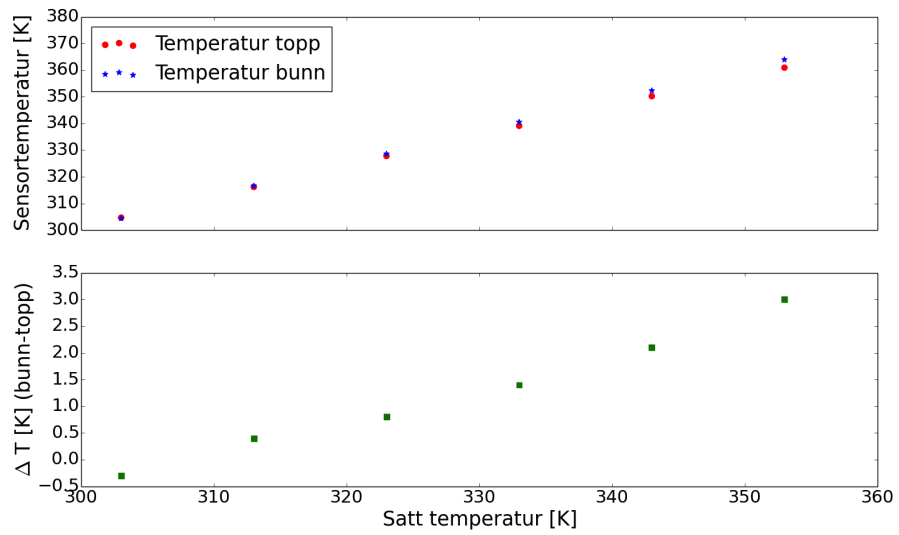
# Kapittel 7

## Tillegg

### 7.1 Tillegg A: Eksperimentelle detaljer

#### 7.1.1 Måling av temperaturgradienter

Maran Ultra lavfelt NMR-instrumentet kan måle på prøver med volum opp til  $1 \text{ cm}^3$ . Temperaturen over prøven blir regulert med en oppvarmet luftstrøm fra undersiden av prøvevolumet. Store temperaturgradienter kan medføre konveksjon av sorbent i prøven, som leder til overestimert diffusjon. Temperaturgradienten langs prøvehøyden ble målt ved å lage en probe hvor to termoelementer av type K målte temperaturen i vann med 1 cm vertikal avstand. Temperaturen ble variert mellom 303 og 353 K, med tidsintervaller på 20 minutter, for temperaturstabilisering. Resultatene fra temperaturgradientmålingene er oppsummert i figur 7.1. Målingene viser at temperaturgradienten øker med økende temperatur. Diffusjonsmålingene som ble gjennomført ifbm. det rapporterte arbeidet ble ikke gjennomført for  $T > 343 \text{ K}$ . Parameterene som er interessante i dette studiet er parametere som beskriver det intrakrystalliske domenet. Temperaturgradientene er trolig små over de individuelle krystallittene, og det blir derfor antatt at det resulterende konveksjonsbidraget er neglisjerbart for den intrakrystallinske diffusjonsprosessen.



Figur 7.1: Måling av temperaturgradient

## 7.2 Tillegg B: Algoritmer

**Algoritme 1:** Algoritme for simulering av virrevandrer i boks.

**Initialiser;**

$N \leftarrow$  definer lengden på boksens sider;

$P_R \leftarrow$  sett sannsynlighet for refleksjon;

$n \leftarrow 0$  (starttid);

$\mathbf{r}_0 \leftarrow$  generer tre tilfeldige heltall i  $\{1, 2, \dots, N-2, N-1\}$  som startposisjon;

**while**  $0 \notin \mathbf{r}_n$  og  $N \notin \mathbf{r}_n$ :

    akse  $\leftarrow$  generer tilfeldig tall mellom 1 og 3;

$k \leftarrow$  element i  $\mathbf{r}_n$  som skal endres (bestemt av akse);

**if**  $1 < k < N-1$ :

        rettning  $\leftarrow$  generer et tilfeldig tall 0 eller 1;

**if**  $rettning=0$ :

$k \leftarrow k + 1$  (tar et skritt i positiv retting langs akse) ;

**if**  $rettning=1$ :

$k \leftarrow k - 1$  (tar et skritt i negativ retting langs akse) ;

**elif**  $k=1$  (Eller hvis):

        rettning  $\leftarrow$  generer et tilfeldig tall 0 eller 1;

**if**  $rettning=0$ :

$k \leftarrow k + 1$  (tar et skritt i positiv retting langs akse) ;

**if**  $rettning=1$ :

$P \leftarrow$  generer et tilfeldig tall mellom 0 og 1;

**if**  $P > P_R$ :

$k \leftarrow k - 1$  (partikkel absorberes fordi  $k \rightarrow 0$ ) ;

**else:**

                Partikkelen reflekteres tilbake i utgangsposisjon

**elif**  $k=N-1$  (Eller hvis):

        rettning  $\leftarrow$  generer et tilfeldig tall 0 eller 1;

**if**  $rettning=0$ :

$k \leftarrow k - 1$  (tar et skritt i negativ retting langs akse) ;

**if**  $rettning=1$ :

$P \leftarrow$  generer et tilfeldig tall mellom 0 og 1;

**if**  $P > P_R$ :

$k \leftarrow k + 1$  (partikkel absorberes fordi  $k \rightarrow N$ ) ;

**else:**

                Partikkelen reflekteres tilbake i utgangsposisjon

$n \leftarrow n + 1$ ;

$\mathbf{r}_n \leftarrow$  oppdaterer posisjonsvektoren med nytt koordinat langs akse;

## 7.3 Tillegg C: Kildekoder

Kildekode 7.1: Kildekode for simulering av virrevandrer i boks.

---

```
import numpy as np

def random_walk(N, p_refl=0):
    """
    Simulering av en virrevandrer i kubisk boks
    med sidelengder paa N enhetssteg. Partikler paa
    grensen har en sannsynlighet p_refl for aa reflekteres
    av sideflaten.
    """
    n = 0
    refleksjon = False

    # Startpunkt: tilfeldig tall blant {1,2,...,N-2,N-1}
    a,b,c = np.random.randint(1,N, 3)
    pos = [[a,b,c]]
    pos_refl = []
    t = [n]

    while 0 not in pos[n] and N not in pos[n]:
        r = pos[n]

        # tilfeldig valgt rettning (x, y eller z)
        dim = np.random.randint(0,3)

        k = pos[n][dim]

        # Unders\oker om partikkel befinner seg ved grenseflaten
        if 1<k<N-1:
            utfall1,utfall2,utfall3 = (True,False,False)
        if k==1:
            utfall1,utfall2,utfall3 = (False,True,False)
        if k==N-1:
            utfall1,utfall2,utfall3 = (False,False,True)

        if utfall1:
            mynt_kron = np.random.randint(0,2) # tilfeldig tall, 0 eller 1
```

```
    if mynt_kron == 1:
        # partikkel hopper bort fra grensen
        k+=1
    if mynt_kron == 0:
        # partikkel absorberes av grensen
        k-=1

if utfall2:
    mynt_kron = np.random.randint(0,2) # tilfeldig tall, 0 eller 1
    if mynt_kron == 1:
        # partikkel hopper bort fra grensen
        k+=1
    if mynt_kron == 0:
        terning = np.random.random() # tilfeldig flyttall 0 < tall < 1
        if terning > p_refl:
            # absorberer → simulering avsluttes
            k-=1
        else:
            # reflekterer: partikkel blir hvor den er til neste tid
            refleksjon=True

if utfall3:
    mynt_kron = np.random.randint(0,2) # tilfeldig tall, 0 eller 1
    if mynt_kron == 1:
        # partikkel hopper bort fra grensen
        k-=1
    if mynt_kron == 0:
        terning = np.random.random() # tilfeldig flyttall 0 < tall < 1
        if terning > p_refl:
            # absorberer → simulering avsluttes
            k+=1
        else:
            # reflekterer: partikkel blir hvor den er til neste tid
            refleksjon=True

# ny posisjon
r[dim] = k

pos.append(r[:])

n += 1
t.append(n)
```

```

        if refleksjon==True:
            pos_refl.append(r)
            refleksjon = False

    return pos, t, pos_refl

d = []

def RMK2(R):
    """
    Beregner middelkvadratforflyttingen (rmk^2) til et ensamble av partikler
    for en gitt tensor R.

    R er en matrise med posisjonsvektorer som elementer

     $R \rightarrow R[i][j][k]$ 

    i — partikkel
    j — tidspunkt
    k — frihetsgrad

    radene i R (R[:,j]) svarer til en partikkels reisevei over tid
    kolonnene i R svarer til forskjellige partikler
    """

    max_M = 0
    N = len(R) # antall partikler
    for i in range(N):
        M = len(R[i])
        if M>max_M:
            max_M = M

    # lengden paa listen over posisjonsvektoren til
    # partiklen som har beveget seg lengst

    M = max_M

```

```
SD = np.zeros((N,M,3))
for i in range(N):
    M = len(R[i])
    for j in range(M):
        for k in range(3):
            SD[i,j,k] = (R[i][j][k]-R[i][0][k])**2

M = max_M
rmk2 = np.zeros((M,3))
for j in range(M):
    for k in range(3):
        rmk2[j,k] = sum(SD[:,j,k])/N

return rmk2

POS = []
N_partikler = 1E5
P_r = 0.9

# simulering
for i in xrange(int(round(N_partikler))):
    pos, t, pos_refl = random_walk(N=N_partikler, p_refl=P_r)
    print i
    POS.append(pos)
    d.append(len(t))

_RMK2 = RMK2(POS)

# Skriver simulert data til tekstfil:
```

---





# Bibliografi

- Yaghi, O. M.; Eddaoudi, M.; Li, H. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 1391–1397.
- Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13850–13851.
- Chavan, S.; Vitillo, J. G.; Gianolio, D.; Zavorotynska, O.; Civalleri, B.; Jakobsen, S.; Nilsen, M. H.; Valenzano, L.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1614–1626.
- Aguilera-Sigalat, J.; Bradshaw, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4711–4713.
- Devautour-Vinot, S.; Diaby, S.; da Cunha, D.; Serre, C.; Horcajada, P.; Maurin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 1983–1989.
- Kärger, J.; Ruthven, D. M. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*; Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1992.
- Pfeuffer, J.; Flögel, U.; Leibfritz, D. *NMR in Biomedicine* **1998a**, *11*, 11–18.
- Yoshida, K.; Matubayasi, N.; Nakahara, M. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 214501.
- Stallmach, F.; Hertel, S.; Wehring, M.; Amirjalayer, S.; Gratz, M.; Lincke, J.; Krautscheid, H.; Schmid, R. *The European Physical Journal - Applied Physics* **2011**, *55*.
- Brown, R. *Edinburgh new Philosophical Journal* **1828**, 358–371.
- Einstein, A. *Annalen der Physik* **1905**, *322*, 549–560.
- Kärger, J.; Heink, W. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1983**, *51*, 1 – 7.
- Price, W. S. *NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applica-*

- tions (*Cambridge Molecular Science*), 1. utg.; Cambridge University Press, 2009.
- Price, W. S.; Barzykin, A. V.; Hayamizu, K.; Tachiya, M. *Biophysical Journal* **1998**, *74*, 2259 – 2271.
- Xiao, J.; Wei, J. *Chemical Engineering Science* **1992a**, *47*, 1123 – 1141.
- Xiao, J.; Wei, J. *Chemical Engineering Science* **1992b**, *47*, 1143 – 1159.
- Karge, H. G., Weitkamp, J., Utg. *Adsorption and Diffusion (Molecular Sieves (Closed))*, 2008. utg.; Springer, 2008.
- Smith, H.-J. *Magnetisk Resonans Tomografi*; Oslo Universitetssykehus, 2009.
- Hahn, E. L. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- Carr, H. Y.; Purcell, E. M. *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 630–638.
- Powles, J.; Mansfield, P. *Physics Letters* **1962**, *2*, 58 – 59.
- Powles, J. G.; Strange, J. H. *Proceedings of the Physical Society* **1963**, *82*, 6.
- Zimmerman, J. R.; Brittin, W. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61*, 1328–1333.
- Pfeuffer, J.; Flögel, U.; Dreher, W.; Leibfritz, D. *NMR in Biomedicine* **1998b**, *11*, 19–31.
- Kärger, J. *Annalen der Physik* **1971**, *482*, 107–109.
- Cotts, R.; Hoch, M.; Sun, T.; Markert, J. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, *83*, 252 – 266.
- Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*, 3. utg.; Cambridge University Press, 2007.
- Marquardt, D. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* **1963**, *11*, 431–441.
- Newville, M. lmfit - Non-Linear Least-Square Minimization for Python. <http://lmfit.github.io/lmfit-py/index.html>, 2007.
- Valenzano, L.; Civaleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1700–1718.
- Øien, S. Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic frameworks. Masteroppgave. 2012.

- Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4739–4743.
- Connolly, M. L. *Science* **1983**, *221*, pp. 709–713.
- Düren, T.; Millange, F.; Férey, G.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15350–15356.
- Accelrys, Materials Studio 7.0. 2013.
- Sun, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 7338–7364.
- Battaglia, M.; Buckingham, A.; Williams, J. *Chemical Physics Letters* **1981**, *78*, 421 – 423.
- Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9603–9605.
- Lide, D. R., Utg. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition (CRC Handbook of Chemistry Physics)*, 87. utg.; CRC Press, 2006.
- Hertel, S.; Wehring, M.; Amirjalayer, S.; Gratz, M.; Lincke, J.; Krautscheid, H.; Schmid, R.; Stallmach, F. *The European Physical Journal - Applied Physics* **2011**, *55*.
- Weisstein, E. W. «Cube Point Picking.» Fra MathWorld–A Wolfram Web Resource. (besøkt 1. mai 2014). <http://mathworld.wolfram.com/CubePointPicking.html>, 2014.
- Dadayli, D.; Harris, R. K.; Kenwright, A. M.; Say, B. J.; Sünnetçü, M. *Polymer* **1994**, *35*, 4083 – 4087.
- Mitra, P. P.; Sen, P. N.; Schwartz, L. M. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 8565–8574.
- Tang, K. E.; Bloomfield, V. A. *Biophysical Journal* **2000**, *79*, 2222 – 2234.
- Geier, O.; Snurr, R. Q.; Stallmach, F.; Kärger, J. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 367–373.
- Kaskel, S. Materials Center - Adsorbents (besøkt 10. juni 2014). [http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials\\_center/adsorbentien\\_engl.shtml](http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials_center/adsorbentien_engl.shtml), 2014.