

Raport științific

privind implementarea proiectului PN-II-IDEI 305/2011 în perioada

ianuarie – decembrie 2014

Tema proiectului:

Efectul suprafeței asupra dinamicii moleculelor confinate în medii poroase cu impurități magnetice

Obiectivul etapei 2014:

Studiul efectelor interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii de rotație a moleculelor confinate în medii poroase model fără impurități magnetice

Activități asociate

A1. Măsurarea ratei de relaxare nucleară a moleculelor polare și apolare confinate în mediul poros VitraPor în funcție de temperatură și frecvență și elaborarea unui model teoretic care să descrie datele experimentale.

A2. Investigarea posibilității de a utiliza efectul corelațiilor dipolare asupra ecoului stimulat ca un instrument de extragere a timpilor de corelație la interfața mediilor poroase

A3. Determinarea rolului relativ al interacțiunilor intra și inter-moleculare în procesul de relaxare nucleară prin utilizarea de molecule deuterate.

Rezumat

Obiectivul etapei 2014 a fost de a studia ***efectele interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii de rotație a moleculelor confinate în medii poroase model fără impurități magnetice***. Acest studiu s-a realizat prin tehnici de relaxometrie RMN clasice (CPMG, ecoul Hahn) cât și prin tehnici mai puțin cunoscute cum este cea a variației rapide ciclice a câmpului magnetic (FFC NMR relaxometry) sau prin intermediul efectelor corelațiilor dipolare asupra ecoului stimulat. În cele ce urmează vor fi descrise pe scurt activitățile asociate îndeplinirii obiectivului etapei 2014 și principalele rezultate obținute.

A1. Măsurarea ratei de relaxare nucleară a moleculelor polare și apolare confinate în mediul poros VitraPor în funcție de temperatură și frecvență și elaborarea unui model teoretic care să descrie datele experimentale

Rata de relaxare nucleară (inversul timpului de relaxare) al moleculelor confinate în medii poroase oferă informații despre mobilitatea acestora dar și despre natura pereților [1]. Am arătat în cadrul etapei anterioare a proiectului nostru că rata de relaxare transversală efectivă a moleculelor confinate în medii poroase măsurată într-un experiment CPMG-RMN este descrisă de o relație de forma [2]

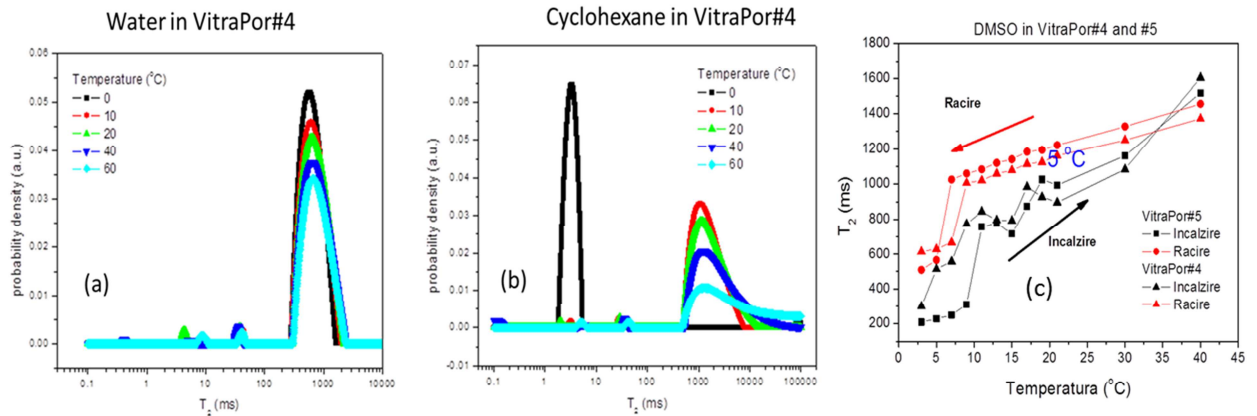


Fig.1. Distribuția timpilor de relaxare în VitraPor#4 în funcție de temperatură pentru două lichide (apa și ciclohexan)

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{bulk}} + \rho \frac{S}{V} + \frac{1}{3} D \gamma^2 g^2 \tau^2 \left[1 - 1.42 \frac{S}{V} \sqrt{D \tau} \right]. \quad (1)$$

În relația de mai sus $1/T_2^{bulk}$ este rata de relaxare a moleculelor în condiții volumice (depinde de temperatura), ρ este relaxivitatea suprafeței (depinde de natura suprafeței, natura moleculelor confinate, temperatura și frecvență), D coeficientul de difuzie al moleculelor (depinde de temperatura), g valoarea efectivă a gradientului intern (depinde de dimensiunea porilor, conținut de impurități magnetice, câmpul magnetic aplicat), S/V raportul suprafață volum al porilor iar 2τ timpul ecoului. În cazul în care într-un mediu poros coexistă două faze (lichidă și solidă) acestea se vor reflecta în distribuția ratelor de relaxare ce poate fi extrasă din transformata Laplace numerică a descreșterii amplitudinii ecourilor din seria CPMG. Astfel de distribuții tipice sunt arătate în Figura 1a în cazul apei confinate în VitraPor#4 (diametru pori 10 μm) aflata la diferite temperaturi așa cum este indicat pe figură.

O problemă esențială care apare în cazul studierii unui sistem multifazic este generată de diferența de susceptibilitate dintre faze care se traduce în final printr-un gradient intern [3] și conform ecuației (1) produce influențarea timpului de relaxare efectivă măsurat. De aceea investigațiile noastre au fost întotdeauna precedate de măsurători test pentru a evidenția rolul gradientilor interni și a stabili intervalele de timp ce oferă rezultate de încredere. În cazul componentei solide termenul al treilea în ecuația (1) nu este important dar devine semnificativ pentru faza lichidă (stratul de lichid ne-înghețat). Prezența stratului lichid în proba înghețată este demonstrată clar în cazul ciclohexanului (molecule apolare; punct de topire de 6.47 °C) de prezența picului de la timpul de relaxare de 3 ms așa cum este ilustrat în Figura 1b. Acest pic nu este observat în cazul apei confinate în aceeași probă de VitraPor#4 (Figura 1a) datorită faptului că apa din interiorul porilor nu este încă înghețată la 0 °C. Distribuții asemănătoare ale timpilor de relaxare a fost observate și în cazul probei de dimetilsulfoxid (DMSO) care este format din molecule polare și are un punct de topire de 19 °C.

Pentru a înțelege care este mecanismul de relaxare nucleară al moleculelor confinate și dacă într-adevăr putem atribui picul de la 3 ms stratului neînghețat din probă am efectuat măsurători de timpi de relaxare longitudinală în funcție de frecvența câmpului magnetic aplicat în cazul moleculelor de apă și ciclohexan confinate în mediul poros VitraPor#5 (dimensiune pori 1 μm), în mediul VitraPor#4 (dimensiune pori 10 μm) și în mediul poros Vycor (dimensiune pori 4nm). Așa cum se poate observa din Fig. 2 în cazul probei de VitraPor#5 dispersia este mică atât în cazul apei (molecule polare) cât și al ciclohexanului iar timpii de relaxare sunt mult mai lungi decât în cazul Vycor. Deoarece dimensiunea porilor probei de Vycor este de același ordin de mărime cu a stratului neînghețat rezultă că dimensiunea mediului confinant joacă un rol dominant în procesul de relaxare nucleară. De asemenea dispersia timpilor de relaxare arată o dependență de caracterul polar al moleculelor confinate și deci de interacțiunile moleculelor cu grupurile hidroxil de pe suprafața porilor.

Măsurătorile au fost realizate utilizând relaxometrul RMN de tip Fast Field Cycling (SmarTracer, Stelar SRL, Italia) achiziționat în cadrul proiectului și care este unic în România.

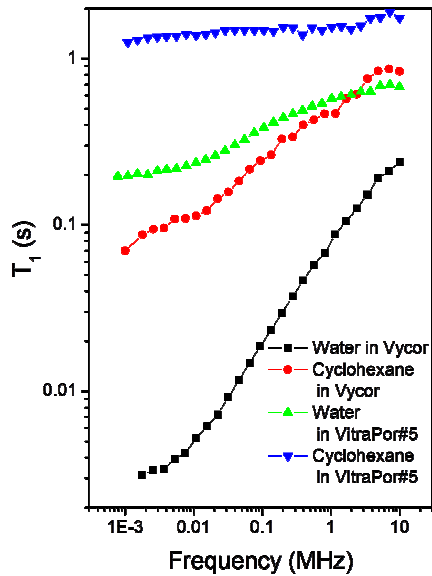


Fig.2. Dependenta de frecvență a timpilor de relaxare ai moleculilor de apă și ciclohexan confinate în mediile poroase Vycor și Vitrapor#5

(polare) și este cu atât mai semnificativ cu cât dimensiunea porilor este mai mică. Observațiile pot fi explicate pe baza unei distribuții diferite a fazelor în interiorul porilor în cursul procesului de încălzire față de cel de răcire. Comportarea de histereză este dată de blocarea transferului frontului de îngheț (la răcire) de către găturile porilor care sunt înghețate. Aceste efecte au mai fost raportate anterior pe probe poroase cu pori de dimensiuni nanometrice [5].

A2. Investigarea posibilității de a utiliza efectul corelațiilor dipolare asupra ecoului stimulat ca un instrument de extragere a timpilor de corelație la interfața mediilor poroase

În anumite sisteme cum sunt polimerii sau cristalele lichide există o parte ne-mediată a hamiltonianului cuplajului dipolar dintre spinii nucleari adică vorbim despre corelații dipolare. Efectul corelațiilor dipolare se manifestă asupra ecoului stimulat într-un experiment RMN dacă în sistemul de studiat sunt prezente mișcări moleculare de rotație relativ lente caracterizate prin timpi de corelație de ordinul milisecundelor. Aceste mișcări sunt în afara spectrului accesibil prin orice altă tehnică RMN și de aceea efectele corelațiilor dipolare asupra ecoului stimulat pot fi utilizate ca un instrument de investigare a mișcărilor moleculare lente [1].

Tehnica experimentală constă în monitorizarea evoluției ecoului stimulat care apare în secvența de impulsuri

$$(\pi/2)_x - \tau_1 - (\pi/2)_{-x} - \tau_2 - (\pi/2)_y - \tau_1 - \text{ecou stimulat},$$

ca o funcție de intervalul de timp τ_1 și compararea acestui semnal cu semnalul înregistrat în secvența de impulsuri

$$(\pi/2)_x - \tau_1 - (\pi/2)_{-x} - \tau_1 - \text{ecou Hahn}.$$

Observarea unui timp de relaxare mai scurt în cazul stratului de lichid ne-înghețat de pe suprafața porilor poate fi justificată prin faptul că procesul de relaxare este dominat de reorientările moleculelor pe suprafață ca urmare a deplasărilor prin stratul de lichid. Acest model teoretic cunoscut și sub numele de modelul RMTD (reorientations mediated by translational displacements) este bine documentat în literatură și a fost aplicat și în cazul experimentelor noastre [1, 4]. Este de așteptat ca acest mecanism să fie dominant și în cazul probelor cu impurități magnetice însă acest aspect va fi abordat în etapa următoare a proiectului. Dacă se va dovedi adevărat atunci rezultatele noastre vor influența toate interpretările de până acum ale măsurătorilor de relaxare nucleară pe materiale pe baza de ciment.

O altă observație importantă a studiilor noastre este că timpii de relaxare măsurați în cursul procesului de încălzire de la o temperatură mai mică decât punctul critic în starea volumică sunt mai mici decât de cei măsurați în cursul procesului de răcire. Acest comportament de histereză al timpului de relaxare (vezi Figura 1c) a fost observat doar la moleculele de DMSO

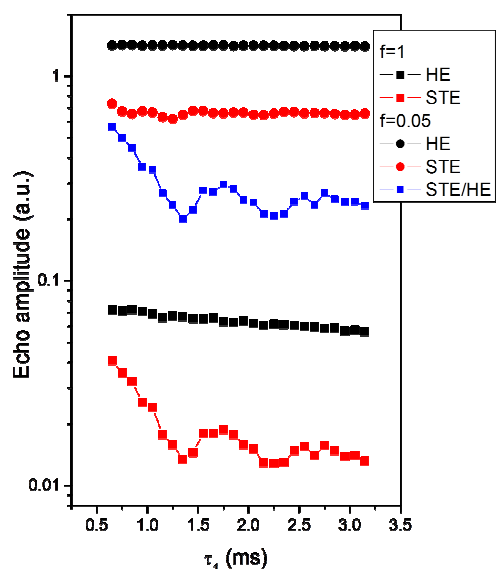


Fig. 3. Efectul corelațiilor dipolare asupra descreșterii amplitudinii ecoului stimulat în funcție de intervalul de evoluție τ_1 .

reprezentată de $\delta\Omega_d$ unde $\langle \dots \rangle$ notează medierea pe ansamblu.

Pentru a investiga rolul suprafeței în menținerea unui cuplaj dipolar rezidual am efectuat experimente pe moleculele de apă și ciclohexan confinate în mediul poros VitraPor#5. Astfel a fost măsurată evoluția ecoului stimulat și a ecoului Hahn funcție de intervalul τ_1 pentru diferite grade de saturație între 100% ($f=1$) și 5% ($f=0.05$) adică până ce s-a atins limita de detectabilitate a instrumentului RMN. S-a observat că pentru grade de saturație reduse ($f < 0.10$) există oscilații în raportul amplitudinii celor două ecouri așa cum este exemplificat în Fig.3 (curba albastra). Pe de altă parte pentru proba saturată cu lichid (reprezentat prin cercuri în Fig. 3) rolul acestor corelații poate fi neglijat. Din compararea datelor experimentale cu ecuația (2) au putut fi extrași timpzii de corelație ai mișcării moleculare la suprafață și constanta de cuplaj dipolar reziduală. Lipsa corelațiilor dipolare a fost observată și în cazul probelor umplute cu ciclohexan (molecule apolare) datorită unei interacțiuni mai slabe cu grupările hidroxil de pe suprafață. Aceste observații sunt în concordanță cu cele făcute pe probele înghețate arătând un rol important al ordonării induse de suprafață asupra moleculelor confinate.

A3. Determinarea rolului relativ al interacțiunilor intra și inter-moleculare în procesul de relaxare nucleară prin utilizarea de molecule deuterate.

Așa cum s-a menționat mai sus, relaxarea nucleară este o importantă sursă de informație asupra dinamicii moleculare. Fenomenele de relaxare nucleară sunt determinate de modularea interacțiunii dipolare ale spinului nuclear. Aceasta modulare a interacțiunii dipolare poate fi realizată prin rotația relativă a spinilor nucleari aparținând aceleiași molecule (mecanism intra-molecular) sau prin deplasarea relativă a spinului din molecula de studiat față de spinul altei molecule (mecanismul inter-molecular). De obicei deplasarea relativă a spinilor poate fi neglijată și de aceea ca mecanism dominant de relaxare nucleară dipolară se consideră interacțiunile intra-moleculare (aici neglijăm interacțiunile quadrupolare). Totuși, în cazul sistemelor fizice ce conțin impurități paramagnetice (ex.

Pentru a elimina rolul relaxării transversale în atenuarea ecoului stimulat, și izolarea numai a corelațiilor dipolare, este de preferat ca să se monitorizeze evoluția raportului dintre amplitudinea ecoului stimulat (STE) și a ecoului Hahn (HE). În cazul în care sistemul de studiat prezintă corelații dipolare acest raport indică o dependență de intervalul τ_1 și în principiu este posibilă evaluarea atât a timpilor de corelație moleculari τ_c cât și a constantei de cuplaj dipolar rezidual $\langle \Omega_d \rangle$. Dacă se consideră o funcție de corelație dipolară de tip exponențial atunci raportul amplitudinii celor două ecouri de spin este de forma [1]

$$\frac{A_{STE}}{A_{HE}} = \exp\left\{-\frac{1}{4}\langle \delta\Omega_d^2 \rangle P_1\right\} \left[1 + \cos(\langle \Omega_d \rangle \tau_1) \exp\left\{-\frac{1}{4}\langle \delta\Omega_d^2 \rangle P_2\right\}\right] \quad (2)$$

unde parametri P_1 și P_2 depind doar de timpul de corelație τ_c și de intervalele τ_1 respectiv τ_2 . Partea din constanta de cuplaj dipolar care fluctuează în timp este

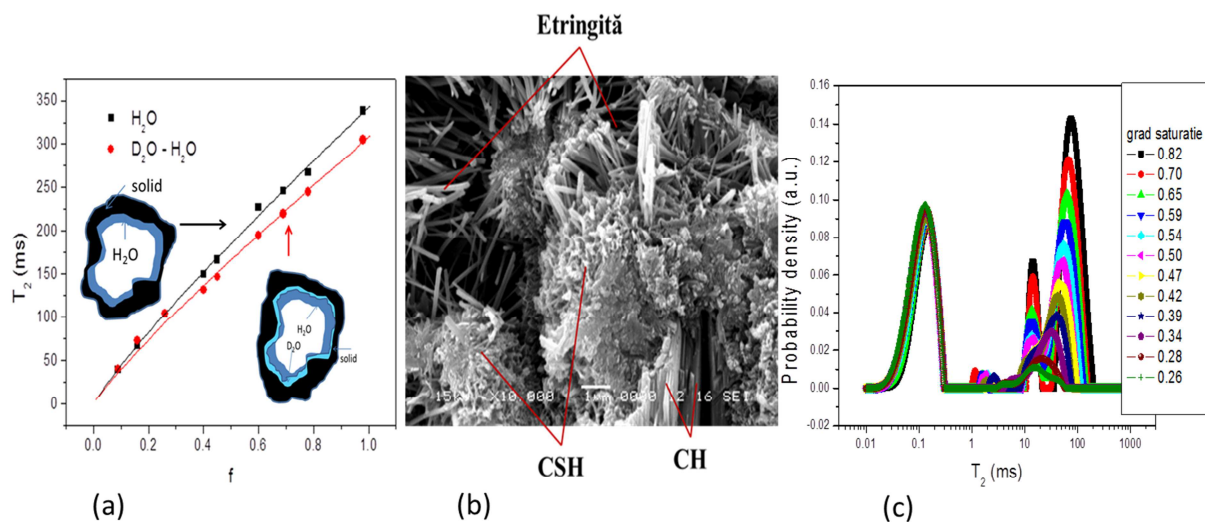


Fig.4. a) Dependența timpului de relaxare transversal al moleculelor de H_2O de factorul de umplere în cazul probei saturate cu apa atât în cazul în care doar apa este utilizată (patratele) cât și în cazul în care proba este mai întâi imersată în D_2O . b) Imaginea SEM a unei paste de ciment la 28 zile. c) Distribuția timpilor de relaxare ai moleculelor de ciclohexan la diferite grade de saturatie.

oxid de fier III) interacțiunile spinului nuclear cu spinul electronic nu pot fi neglijate și apar fenomene de relaxare noi care au fost deja abordate în fazele anterioare ale proiectului nostru. În cadrul etapei 2014 s-a încercat separarea acestor două tipuri de interacțiuni prin utilizarea de apă deuterată. În plus s-au preparat mai multe tipuri de probe model care să conțină o cantitate neglijabilă de impurități magnetice și astfel să permită neglijarea contribuțiilor paramagnetice. Pentru a evidenția rolul grupărilor hidroxil în ordonarea moleculară și astfel în influențarea mecanismului de relaxare nucleară de tipul RMTD am preparat probe care au fost introduse mai întâi în apă deuterată care a fost astfel adsorbită pe suprafața mediului poros VitraPor#5 și astfel a împiedicat într-o anumită măsură adsorbția moleculelor de apă introduse mai târziu. Analiza datelor experimentale (vezi pentru exemplificare Fig. 4a) a indicat scăderea timpului de relaxare pentru cazul în care grupările hidroxil de pe suprafață sunt mai întâi ocupate cu apa deuterată. Această dependență poate fi atribuită unui interschimb molecular rapid între moleculele adsorbite (D_2O) și cele din volumul porilor (H_2O) care anulează efectul de ecranare al moleculelor de D_2O asupra moleculelor de H_2O . Aceeași influență s-a produs și în cazul moleculelor de ciclohexan introduse după o spălare prealabilă a probelor în apă deuterată în scopul ocupării grupărilor hidroxil.

Un alt mediu poros model utilizat în investigațiile noastre este reprezentat de pasta de ciment alb (CEM II/A - L 52,5 N) preparată cu apă deuterată și care are un conținut neglijabil de impurități magnetice (<0.5%). Este știut faptul că pasta de ciment are o structură poroasă complexă iar studiile recente de rezonanță magnetică nucleară au arătat că apa poate ocupa în pasta de ciment mai multe locații: porii capilari (1-10 μm), porii dintre structurile CSH (10-50 nm), porii dintre lamelele de CSH (2-4 nm) [6,7]. Între aceste sisteme de pori poate exista un proces de schimb molecular care însă poate fi neglijat în anumite condiții experimentale (timpuri scurte ai experimentelor) prin urmare curbele CPMG de relaxare permit identificarea clară a acestor tipuri de pori. În Fig.4b se observă structura poroasă a unei paste de ciment alb întărite după 28 de zile de hidratare. Se observă porii capilari de ordinul micrometrilor adică același ordin de mărime ca și în cazul probelor de VitraPor#4 și 5 utilizate pentru comparație. Pe lângă aceste componente la semnalul RMN mai pot contribui și produșii de hidratare solizi care dau timpuri de relaxare de ordinul zecilor de microsecunde dar care pot influența ratele de relaxare ale moleculelor din cele trei rezervoare de pori prin procese de relaxare încrucișată [6].

Pentru a elimina contribuția compușilor de hidratare solizi [6] la rata de relaxare a moleculelor confinate în porii pastei de ciment au fost preparate probe cu apă deuterată. Astfel, în probele noastre model doar moleculele confinate în sistemele de porii menționate mai sus vor produce semnal RMN, aceasta deoarece experimentele se efectuează la frecvența protonilor. Prin această procedură a fost posibil să identificăm în mod clar cele trei tipuri de pori din pasta de ciment și să monitorizăm evoluția conținutului de lichid al acestora în funcție de gradul de saturare. Se observă că la golirea probei se elimină mai întâi lichidul din porii capilari și inter-CSH și apoi lichidul din porii intralamelari CSH. Acest lucru este ilustrat în Fig.4c în cazul ciclohexanului și este pentru prima dată evidențiat pe plan mondial. Deplasarea picului corespunzând ciclohexanului din porii capilari este datorată saturării parțiale în consecință unei influențe mai mari a suprafeței. O altă categorie de investigații a reprezentat-o monitorizarea ratei de relaxare longitudinale funcție de gradul de saturare cu ciclohexan la diferite frecvențe de rezonanță. Măsurătorile s-au efectuat aici prin tehnica FFC. Se observă prezența unei mici dispersii în cazul ciclohexanului care depinde de gradul de saturație. Aceasta dispersie poate fi pusă pe seama procesului de relaxare RMTD deoarece în acest contribuția impurităților magnetice poate fi neglijată.

Concluzii

În cadrul perioadei raportate au fost studiate efectele interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii de rotație a moleculelor confinate în medii poroase model fără impurități magnetice. Scopul acestor investigații a fost de a identifica un model de comportare al moleculelor care să fie comparat apoi cu rezultatele obținute pe medii poroase cu impurități magnetice având dimensiuni similare ale porilor și proprietăți similare ale suprafețelor. Studiile noastre s-au bazat atât pe tehnici de relaxometrie RMN clasice (ecoul Hahn, CPMG) cât și pe tehnica Fast Field Cycling care permite observarea spinilor nucleari la diferite frecvențe. De asemenea a fost investigată posibilitatea utilizării efectului corelațiilor dipolare asupra ecoului stimulat ca instrument de studiu al dinamicii moleculare la suprafață. Probele investigate au fost sticlele VitraPor și Vycor dar și pasta de ciment preparată cu deuteriu sau probe ceramice poroase fără impurități magnetice. Astfel a fost posibilă separarea anumitor contribuții la fenomenul de relaxare ceea ce ajută în interpretarea datelor experimentale. Moleculele investigate au fost apa și ciclohexanul ca reprezentanți ai moleculelor polare și respectiv apolare pentru a vedea care este rolul polarității asupra dinamicii moleculare. Rezultatele studiilor noastre au fost diseminate prin publicarea a **2 articole ISI** sau au fost prezentate în cadrul unor conferințe internaționale din care una în calitate de **invited speaker** (vezi lista publicațiilor). De asemenea O parte din rezultatele obținute în cadrul etapei 2014 a proiectului se regăsesc incluse în **teza de doctorat** a membrei echipei de cercetare Pop Alexandra teză care va fi finalizată până la sfârșitul anului 2014.

Bibliografie selectivă

1. R. Kimmich, Principles of soft matter dynamics, Springer, London 2012.
2. S. Muncaci and I. Ardelean, Appl. Magn. Reson. **44**, 837-848 (2013).
3. Y. Q. Song, Concepts Magn. Reson. **A18**, 97 (2003)
4. S. Stapf, R. Kimmich, J. Chem. Phys. **103**, 2247-2250 (1995).
5. A. Khokhlov, R. Valliulin, J. Karger, F. Steinbach, A. Feldhoff, New J. Phys. **9**, 272-281 (2007)
6. J.P. Korb, New Journal of Physics **13**, 035016(2011)
7. P. J. McDonald, V. Rodin, and A. Valori, Cem. Concr. Res. **40**, 1656(2010)