

Raport științific

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

ianuarie – decembrie 2015

Tema proiectului:

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

Obiectivul etapei 2015:

Studiul efectelor interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii de rotație a moleculelor confinate in medii poroase ceramice cu impurități magnetice

Activități asociate:

A1. Măsurarea ratei de relaxare nucleară a moleculelor polare și apolare confinate in medii poroase ceramice in funcție de temperatură și frecvență;

A2. Investigarea dinamicii relaxării nucleare in apropierea tranziției de faza lichid-solid cu identificarea componentelor lichidă și solidă;

Rezumat

Obiectivul etapei 2015 a fost extinderea investigațiilor realizate in anul 2014 la probe cu impurități magnetice introduse in mod controlat. Rezultatele anterioare au permis selectarea celor mai potrivite tehnici pentru studiile noastre. Astfel, s-a renunțat la tehnica corelațiilor dipolare deoarece aceasta nu oferă informații concludente asupra dinamicii moleculelor mici (apă, ciclohexan, etanol) ci este aplicabilă doar moleculelor mari și cu o anumită simetrie locală (de exemplu in cazul polimerilor sau cristalelor lichide). S-au pastrat ca tehnici de investigare a dinamicii moleculare rotaționale tehnica CPMG și FFC. Aceste două tehnici permit măsurători ale ratelor de relaxare transversala si longitudinală care sunt direct legate de dinamica moleculară de rotație. In cele ce urmează vor fi descrise pe scurt activitățile asociate îndeplinirii obiectivului etapei 2015 și principalele rezultate obținute.

A1. Măsurarea ratei de relaxare nucleară a moleculelor polare și apolare confinate in medii poroase ceramice in funcție de temperatură și frecvență

Rata de relaxare nucleară (inversul timpului de relaxare) al moleculelor confinate în medii poroase oferă informații despre mobilitatea acestora, despre natura pereților, dar și despre interacțiunea moleculelor cu impuritățile magnetice localizate pe suprafața porilor [1,2]. Am arătat în cadrul etapelor anterioare ale proiectului nostru că rata de relaxare nucleara efectivă a moleculelor confinate în medii poroase satisface in general o relație de forma [2,3]

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_i^{bulk}} + \rho_i \frac{S}{V_0} \frac{1}{f^k} + RD_i(D, g_{int}, f, \tau); \quad i=1,2. \quad (1)$$

În relația de mai sus $1/T_i^{bulk}$ este rata de relaxare longitudinală ($i=1$) sau transversală ($i=2$) a moleculelor în condiții volumice (depinde de temperatura). Constanta ρ_i reprezintă relaxivitatea suprafeței și depinde de natura suprafeței, caracterul polar sau apolar al moleculelor confinate, conținutul de impurități magnetice de pe suprafață, temperatură și mărimea câmpului magnetic la care se efectuează experimentul (frecvența Larmor a spinilor nucleari). S/V raportul suprafață volum al porilor, f gradul de saturație al porilor iar k o constanta empirică ce caracterizează modul în care sunt distribuite moleculele pe suprafața porilor [4].

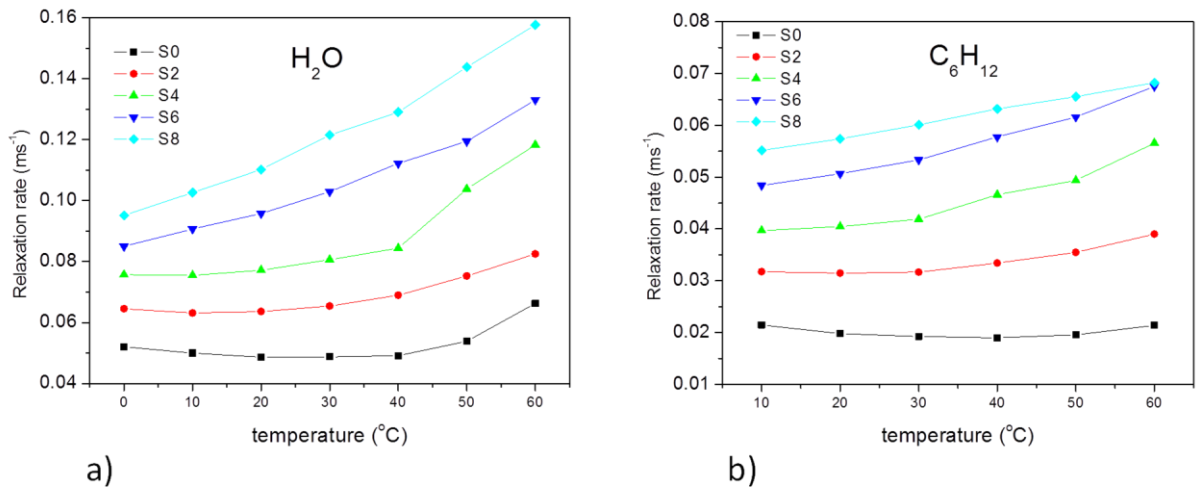


Fig.1. Ratele de relaxare nucleară în funcție de temperatura în cazul probelor S0-S8 saturate cu apă (a) și ciclohexan (b).

Termenul RD_i în ecuația (1) cuantifică contribuția fenomenelor de difuziune moleculară în gradientii interni la rata de relaxare efectiv măsurată și este diferit de zero doar pentru componenta transversală a relaxării. Într-un experiment CPMG-NMR, care este cel mai des utilizat în măsurători de relaxare nucleară transversală, termenul R_i este dat de relația [3]:

$$R_i = \frac{1}{3} D \gamma^2 g_{int}^2 \tau^2 \left[1 - 1.42 \frac{S}{V} \sqrt{D\tau} \right] \text{ pt. } (i=2). \quad (2)$$

D coeficientul de difuzie al moleculelor (depinde de temperatura), g_{int} valoarea efectivă a gradientului intern (depinde de dimensiunea porilor, conținut de impurități magnetice, câmp magnetic aplicat), iar 2τ timpul ecoului.

Pentru a înțelege modul în care temperatura și polaritatea influențează interacțiunea moleculelor cu suprafața mediilor poroase ceramice ce conțin atât grupări hidroxil pe suprafață cât și impurități magnetice au fost realizate atât măsurători de relaxare transversală T_2 cât și longitudinală T_1 . Mediile ceramice studiate sunt cele descrise și caracterizate în detaliu în etapele anterioare ale proiectului (vezi rapoartele de fază și publicațiile aferente)[2,3,5]. Acestea au fost notate cu S0, S2, S4, S6 și S8 indicând conținutul suplimentar de Fe₂O₃ de 0, 2, 4, 6 și respectiv 8%. Probele prezintă pori cu

o dimensiune medie de aproximativ 13 μ m determinat prin intermediul tehnicilor RMN dezvoltate în cadrul proiectului și confirmate de imaginile SEM. Moleculele investigate au fost atât polare (apa, etanol) cât și apolare (ciclohexan, hexan) și au fost introduse în probe pentru a evidenția rolul grupărilor OH de pe suprafața porilor asupra dinamicii moleculare.

Pentru a cuantifica efectele de difuziune asupra măsurătorilor de relaxare transversala efectuate cu tehnica CPMG, s-au efectuat teste preliminare cu diferiți timpi de ecou (0.08 ms, 0.1ms, 0.2ms) stabilindu-se că în cazul în care timpul de ecou este de 0.08 μ s efectele difuziei asupra seriei

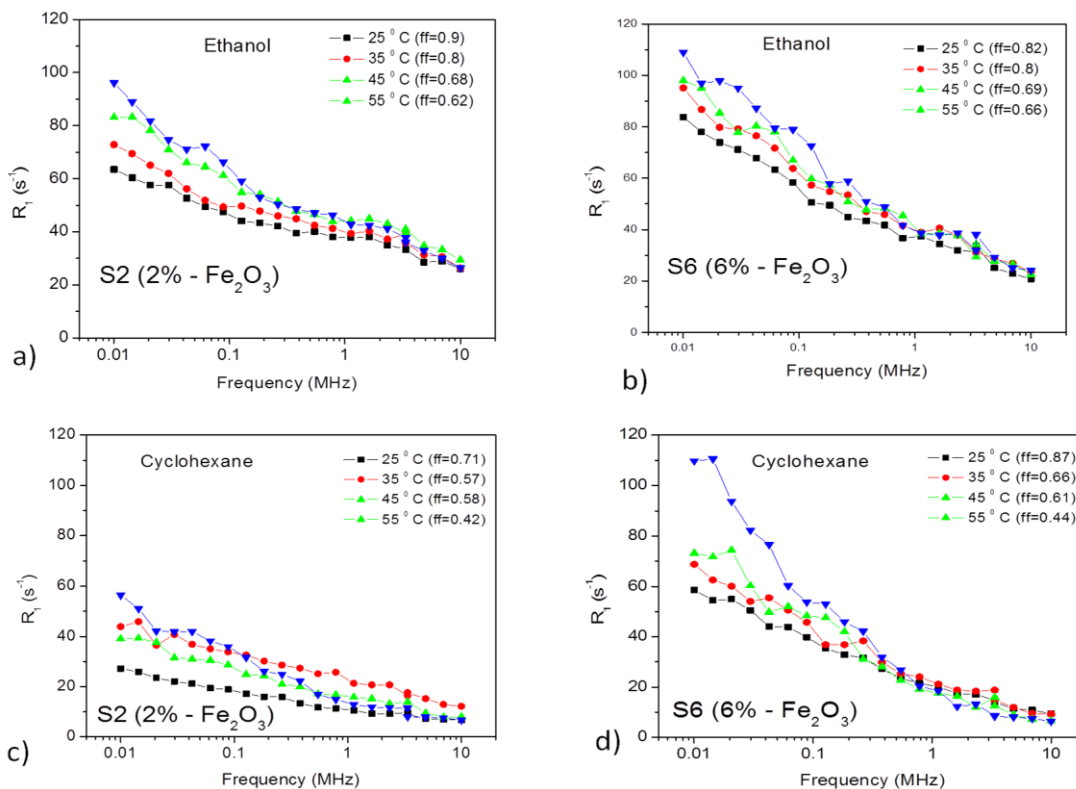


Fig.2. Dependența de frecvență a ratelor de relaxare ale moleculelor de etanol (polar) și ciclohexan (apolar) confinate în ceramicele poroase S2 (a,c) și S6 (b,d). Dependente similare s-au înregistrat și pentru celelalte probe S0, S4, S8.

CPMG pot fi neglijate. Ratele de extrase din aceste măsurători în cazul probelor S0—S8 sunt indicate în Figura 1 în cazul probelor saturate cu apă (polar) și ciclohexan (apolar). Se poate observa că atât în cazul apei cât și în cazul ciclohexanului există o creștere a ratelor de relaxare cu temperatura. Această creștere nu poate fi însă asociată cu creșterea timpului de corelație rotațională τ_{CR} deoarece acesta ar trebui să urmeze o lege de tip Arrhenius [6],

$$\tau_{CR} = \tau_{C0} e^{\frac{E_a}{K_B T}} \quad (3)$$

adică o scădere cu creșterea temperaturii. În ecuația (3) τ_{C0} reprezintă o constantă ce depinde de forma și dimensiunea moleculelor E_a energia de activare a mișcării rotaționale, K_B constanta lui Boltzmann iar T temperatura absolută. Înseamnă că efectul de creștere al relaxării aparente măsurate are o cauză diferită ce ar trebui să fie legată de conținutul de impurități magnetice de pe suprafața mediului poros. Această presupunere este susținută de observația unei dependente mai pronunțate

de temperatură în cazul probelor cu un conținut ridicat de impurități magnetice. De asemenea caracterul polar al moleculelor confinate induce o rată de relaxare mai mare dar și la o creștere mai sporită cu temperatura.

O creștere cu temperatura se observă și în cazul ratelor de relaxare longitudinale înregistrate în funcție de frecvența câmpului magnetic aplicat așa cum este indicat în Figura 2. Tehnica de măsurare utilizată în acest caz este cea variație rapidă ca câmpului cunoscută și ca Fast Field Cycling (FFC) [7]. Pentru astfel de măsurători a fost utilizat un instrument special numit Relaxometru FFC, achiziționat din fondurile proiectului actual în anul 2012. Astfel de investigații sunt unice în România și pot fi efectuate doar în Laboratorul de Difuzometrie și Relaxometrie RMN al Universității Tehnice din Cluj-Napoca. Măsurătorile FFC de timpi de relaxare au indicat o dispersie a ratei de relaxare cu frecvența câmpului magnetic aplicat (sau echivalent cu B_0) în intervalul 10kHz-10MHz. Să observăm că deoarece timpul de corelație rotațională al moleculelor mici (apa, ciclohexan, etanol) este de ordinul 10^{-12} s în acest interval de frecvență este de așteptat să ne aflăm în domeniul mișcării moleculare rapide când ar trebui să nu fie prezentă o dispersie a ratei de relaxare. Totuși dispersia observată în Figura 2 atât în cazul etanolului (a,b) cât și al ciclohexanului (c,d) ne îndreptățește să afirmăm că mecanismul dominant de relaxare este cel dipolar de tip inter-molecular prin modularea distanței dintre spinii nucleari și cei electronici aparținând centrilor paramagnetici de pe suprafață [8]. Acest mecanism a fost discutat în etapele anterioare ale proiectului.

Fitarea datelor experimentale din Figura 2 cu o formulă care să considere contribuția centrilor paramagnetici la ratele de relaxare nucleară a indicat o ușoară creștere a timpului de corelație transversală pe suprafață de la 0.75ns la 0.82 ns. Această creștere, deși așteptată conform ecuației (3), nu este suficientă ca să explice creșterile observate pentru ratele de relaxare cu temperatura. Este mai degrabă efectul saturării parțiale a probei cel care induce o astfel de creștere, conform ecuației (1). Pentru această concluzie au fost efectuate măsurători ale ratelor de relaxare la diferite grade de saturație și temperatură constantă (25 °C) care au confirmat dependența observată în Figura 2.

A2. Investigarea dinamicii relaxării nucleare în apropierea tranziției de fază lichid-solid cu identificarea componentelor lichidă și solidă

Este binecunoscut faptul că în condiții de confinare în pori de dimensiuni nanometrice apare o deplasare a punctului de solidificare al lichidelor spre temperaturi mai mici. Această deplasare satisface relația Gibbs-Thomson [9]

$$\Delta T = \frac{K}{d} \quad (4)$$

unde K este o constantă ce depinde de natura lichidului iar d dimensiunea porilor. Constanta K are valoarea de 104 nm/K în cazul ciclohexanului și de 42 nm/K în cazul apei [9]. De aceea pentru studiile de crioporometrie RMN este de preferat să se utilizeze ciclohexanul în locul apei și acesta a fost utilizat și în investigațiile noastre. Datorită valorii în general mici a acestei constante deplasarea punctului de îngheț nu va fi vizibilă în cazul probelor noastre S2-S8 dar ar trebui să fie vizibilă în cazul probelor de ciment. Totuși investigațiile legate de tranzițiile de fază lichid-solid sunt importante și pentru probele ceramice studiate deoarece acestea permit setarea parametrilor experimentali în cazul probelor de ciment care vor fi studiate în etapa următoare a proiectului.

In cadrul fazei 2015 a prezentului proiect s-au realizat experimente pe medii poroase ceramice (probele S0-S8). Acestea au fost saturate cu ciclohexan și apa și apoi răcite înregistrându-se curbele CPMG la diferite temperaturi. Din inversarea Laplace numerică a datelor experimentale s-au obținut curbele de distribuție ale timpilor de relaxare. Acestea sunt arătate in cazul ciclohexanului in Figura 3 pentru probele S2 (2% Fe₂O₃) și S6 (6% Fe₂O₃). Se poate observa prezenta unui pic având poziția maximului la timpul de relaxare de 4.5 ms care indică prezenta fazei plastice a ciclohexanului la

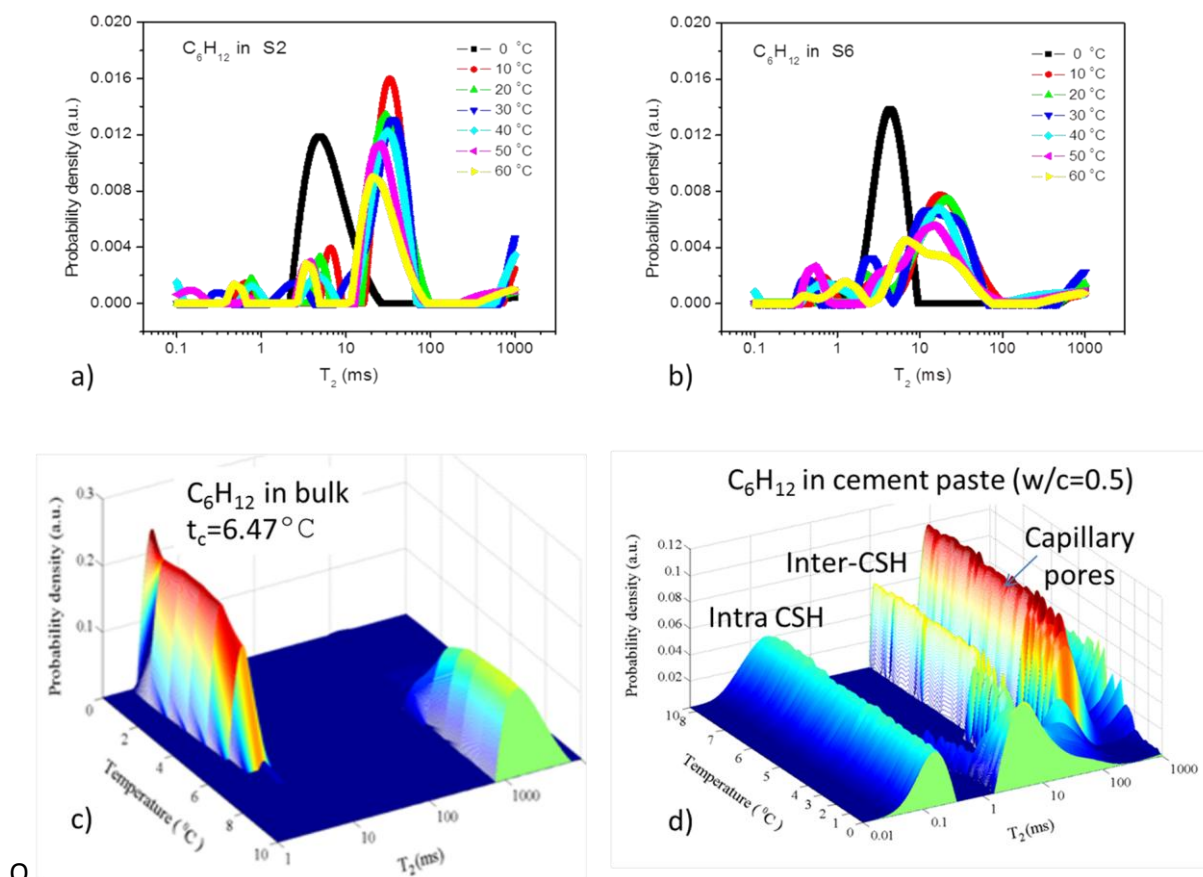


Fig.3 Distribuțiile timpilor de relaxare ai ciclohexanului confinat in proba S2 (a) și S6 (b) la diferite temperaturi. Se observa prezența fazei plastice sub temperatura de solidificare ($t_c=6.47^\circ\text{C}$). c) Tranziția de la faza lichidă la faza plastică in cazul ciclohexanului pur. d) Distribuția timpilor de relaxare funcție de temperatura in cazul ciclohexanului confinat in pasta de ciment ($w/c=0.5$)

temperatura de 0°C . Poziția pic-ului este aceeași cu cea observată in cazul experimentelor similare efectuate pe ciclohexan in faza volumică (Fig.3c). Trecerea ciclohexanului din faza lichidă in cea plastică se realizează la temperatura $t_c=6.47^\circ\text{C}$, așa cum se observă in Fig.3c. De asemenea, se observă o dependență slabă de temperatură a timpului de relaxare in faza plastică a ciclohexanului. Să notăm ca așa cum era de așteptat picurile corespunzătoare fazei lichide prezintă o dependenta de conținutul de impurități magnetice ale probelor de studiat indicând contribuția acestora la procesul de relaxare [8]

O altă caracteristică importantă observată in experimentele efectuate pe ciclohexan confinat in probele cu impurități magnetice S0-S6 este aceea că timpul de relaxare al componenteii plastice (solide) a ciclohexanului nu depinde conținutul de impurități magnetice al probelor. Această informație este foarte utilă când aplicăm tehnici de crioporometrie RMN probelor de ciment (Fig. 3d). Este astfel posibil să identificăm diferite tipuri de pori in ciment utilizând ciclohexan ca substanță de

probă. Să notăm că studiile realizate până în prezent pe materiale pe bază de ciment au folosit doar apa ca substanță de probă [10] iar în cazul apei constanta K este mai mică decât în cazul ciclohexanului ducând la o precizie mai mică în determinarea porilor [9]. De asemenea, datorită interschimbului molecular rapid între diverse tipuri de pori este greu să se realizeze o distincție dintre aceștia. În Figura 3d sunt prezentate rezultatele preliminare pe pasta de ciment gri (conține Fe_2O_3) preparată pentru un raport apă ciment $w/c=0.5$. Pasta a fost hidratată timp de un an și apoi saturată cu ciclohexan. Se observă trei tipuri de pori (Intra CSH, inter CSH și capilari) [11]. Din experimentul de monitorizare al evoluției distribuției timpilor de relaxare funcție de temperatură, poate fi extrasă în baza relației (4) dimensiunea acestor pori așa cum va fi realizat în ultima etapă a proiectului.

Concluzii

În cadrul perioadei raportate au fost studiate efectele interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii de rotație a moleculelor confinate în medii poroase ceramice cu un conținut controlat de impurități magnetice. Scopul acestor investigații a fost de a identifica un model de comportare al moleculelor în medii cu impurități magnetice care să poată fi apoi comparat cu rezultatele obținute pe medii poroase naturale având dimensiuni similare ale porilor și proprietăți similare ale suprafețelor. Studiile noastre s-au bazat atât pe tehnici de relaxometrie RMN clasice (seria CPMG) cât și pe tehnica Fast Field Cycling care permite observarea spinilor nucleari la diferite frecvențe. Avantajul tehnicii FFC este sensibilitatea pe un spectru mai larg de mișcări moleculare și faptul că nu este influențată de difuzia în gradientii interni. Dezavantajul tehnicii FFC în comparație cu CPMG la o anumită frecvență este raportul semnal/zgomot mai mic al acesteia și o durată mult mai mare a experimentelor (până la 20 ore).

Investigațiile au demonstrat o creștere a ratei de relaxare cu creșterea temperaturii în ciuda scăderii timpului de corelație rotațională. Această creștere poate fi atribuită desaturării parțiale a probelor la temperaturi ridicate și astfel creșterii rolului suprafeței în procesul de interschimb molecular ce determină rata de relaxare efectiv măsurată. De asemenea, experimentele realizate în jurul tranziției de fază lichid-solid au permis identificarea componentei plastice a ciclohexanului și observația că timpul de relaxare transversală al acestei componente depinde foarte puțin de temperatură. Această informație va fi foarte utilă în faza finală a proiectului când se vor studia probe pe bază de ciment cu conținut natural de impurități magnetice similar cu al probelor ceramice.

Rezultatele studiilor noastre au fost diseminate prin publicarea a 2 articole ISI, 1 articol în ISI proceedings sau au fost prezentate în cadrul unor conferințe internaționale așa cum rezultă din lista publicațiilor.

Bibliografie selectivă

1. R. Kimmich, *Principles of Soft-Matter Dynamics: Basic Theories, Non-Invasive Methods, Mesoscopic Aspects* (Springer, London, 2012).
2. S. Muncaci, C. Mattea, S. Stapf, and I. Ardelean, *Magn. Reson. Chem.* **51**, 123 (2013).
3. S. Muncaci and I. Ardelean, *Appl. Magn. Reson.* **44**, 837 (2013).
4. M. Simina, R. Nechifor, and I. Ardelean, *Magn. Reson. Chem.* **49**, 314 (2011).
5. S. Muncaci and I. Ardelean, *Appl. Magn. Reson.* **44**, 365 (2012).
6. M. Dvoyashkin, A. Khokhlov, R. Valiullin, and J. Kärger, *J. Chem. Phys.* **129**, 154702 (2008).

7. E. Anardo, G. Galli, and G. Ferrante, *Appl. Magn. Reson.* **20**, 365 (2001).
8. S. Godefroy, J.-P. Korb, M. Fleury, and R. Bryant, *Phys. Rev. E* **64**, 1 (2001).
9. J.-D. Jeon, S. J. Kim, and S.-Y. Kwak, *J. Memb. Sci.* **309**, 233 (2008).
10. J. Boguszynska, A. Rachocki, and J. Tritt-Goc, *Appl. Magn. Reson.* **29**, 639 (2005).
11. J.-P. Korb, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 192 (2009).

Director project
Prof.dr. Ioan Ardelean