

# STRUCTURE ET DYNAMIQUE D'UNE COUCHE DE LIQUIDE AU VOISINAGE D'UNE SURFACE SOLIDE DE MILIEUX NANOPOREUX

J.-P. KORB

CNRS URA 1254<sup>1</sup>

Cet article montre les potentialités de la relaxation nucléaire dans l'étude de la microdynamique de liquides moléculaires dans différents systèmes confinés et poreux, et en particulier aux interfaces solide-liquide. Nous avons mis en évidence une réduction et une anisotropie de la dynamique de réorientation moléculaire de liquides à la surface de pores nanométriques dans différentes conditions de température et de pression. La technique de RMN par cyclage de champ magnétique nous a également permis de mettre en évidence des mouvements de diffusion anormaux de l'eau dans des billes de verres aux pores calibrés.

## STRUCTURE AND DYNAMICS OF A LIQUID LAYER IN PROXIMITY TO A NANOPOROUS SOLID SURFACE

We demonstrate the potential of nuclear relaxation for studying the microdynamics of molecular liquids in confined and porous systems, with particular emphasis on solid-liquid interfaces. We have observed both a reduction and an anisotropy in the molecular reorientation dynamics of liquids on nanometric pore surfaces under different temperature and pressure conditions. The magnetic field cycling NMR technique has also allowed us to observe abnormal diffusion of water among glass beads with calibrated pores.

## ESTRUCTURA Y DINÁMICA DE UNA CAPA DE LÍQUIDO EN LAS CERCANÍAS DE UNA SUPERFICIE SÓLIDA DE MEDIOS NANOPOROSOS

Se muestran las potencialidades de la relajación nuclear para el estudio de la microdinámica de los líquidos moleculares en diversos sistemas confinados y porosos y, fundamentalmente, en las interfaces sólido-líquido. Se ha evidenciado también una

reducción y una anisotropia de la dinámica de reorientación molecular de líquidos en la superficie de poros nanométricos en diversas condiciones de temperatura y de presión. La técnica de RMN por ciclado de campo magnéticos ha permitido también evidenciar los movimientos de difusión anormales del agua en bolas de vidrio de poros calibrados.

## INTRODUCTION

Quelle est la structure et la dynamique d'une couche de liquide au voisinage d'une surface solide ? Répondre à cette question est essentiel pour l'étude des liquides en milieux confinés tels les verres poreux de silice [1-3], les roches [4], les ciments et bétons [5-7], les résines polymères [8] et les zéolithes [9] et [10]. Un trait commun à ces milieux vient des modifications importantes des propriétés physiques des liquides en situation de fort confinement géométrique. C'est le cas des milieux poreux lorsque la taille moyenne des pores est du même ordre que les tailles moléculaires des liquides étudiés. On observe ainsi une grande anisotropie dans la dynamique de réorientation [11] et de translation moléculaires [2, 3, 12]. La viscosité augmente de façon considérable dans les films ultraminces [13]. Il y a une mobilité particulière des polymères aux interfaces solides [14]. On note un décalage significatif des températures de fusion [15] et de transition vitreuse [16]. Enfin la diffusion de réorientation [11] et [17] et de translation [12, 18, 19] des liquides est fortement affectée par le confinement. Cette question est également importante pour les applications technologiques dans les domaines de la catalyse hétérogène, la chromatographie, le mouillage, le génie civil, la lubrification et la récupération du pétrole.

Les difficultés à surmonter pour répondre à cette question viennent de la petite fraction de liquide composant cette

(1) École Polytechnique,  
Laboratoire de physique de la matière condensée,  
91128 Palaiseau - France

couche de surface et de l'échange chimique permanent entre les molécules de cette couche et le reste du liquide contenu dans les pores.

Dans cet article, nous insisterons plus particulièrement sur les potentialités de la relaxation nucléaire dans l'étude de la microdynamique de liquides moléculaires de différentes polarités situés dans différents systèmes confinés et poreux. Deux méthodes différentes, que nous avons récemment proposées, seront présentées pour étudier d'une part la dynamique de réorientation moléculaire à la surface des nanopores, et d'autre part la dynamique de translation au voisinage de la surface des nanopores.

## 1 DYNAMIQUE DE RÉORIENTATION MOLÉCULAIRE À LA SURFACE DES NANOPORES

Nous avons montré comment le confinement géométrique peut fournir des informations précises sur la structure et la dynamique de cette couche de liquide à la surface des nanopores [11] (fig. 1 et fig. 2). Notre méthode repose sur la mesure des dépendances avec la taille des pores,  $R$ , et la température des vitesses de relaxation longitudinales,  $1/T_1$ , de molécules polaires sélectivement deutérées confinées à diverses températures dans des nanopores calibrés de verres

de silice ( $2 \text{ nm} < R \leq 10 \text{ nm}$ ) préparés par la méthode sol-gel (fig. 3a). La dépendance linéaire observée de cette vitesse de relaxation,  $1/T_1$ , avec l'inverse de la taille des pores  $1/R$  (fig. 3a) démontre la validité du modèle biphasique d'échange rapide pour lequel  $1/T_1$  est une combinaison linéaire d'une contribution de volume,  $1/T_{1b}$ , et de surface,  $1/T_{1s}$ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1b}} + \frac{2\varepsilon}{R} \left( \frac{1}{T_{1s}} - \frac{1}{T_{1b}} \right) \quad (1)$$

$\varepsilon = 5 \text{ \AA}$  correspond ici à la taille d'une molécule de pyridine. À partir de nos résultats (fig. 3a) et de l'équation (1), nous avons pu déterminer les vitesses de relaxation longitudinales de surface,  $1/T_{1s}$ . Nous les avons interprétées au moyen d'un modèle théorique original de dynamique de réorientation anisotrope comportant des mouvements moléculaires rapides et lents (activés et non activés) (fig. 2) [11]. Nous montrons que l'interaction solide-liquide entraîne une orientation préférentielle en surface et une réduction de l'amplitude des mouvements moléculaires [11]. Notre méthode permet de trouver un paramètre d'ordre pour les mouvements rapides ainsi que le tenseur de diffusion axial des molécules adsorbées temporairement en surface, malgré l'échange permanent avec le reste du liquide contenu dans les pores [11]. Des applications de cette méthode pour l'étude des lubrifiants ont été proposées [19].

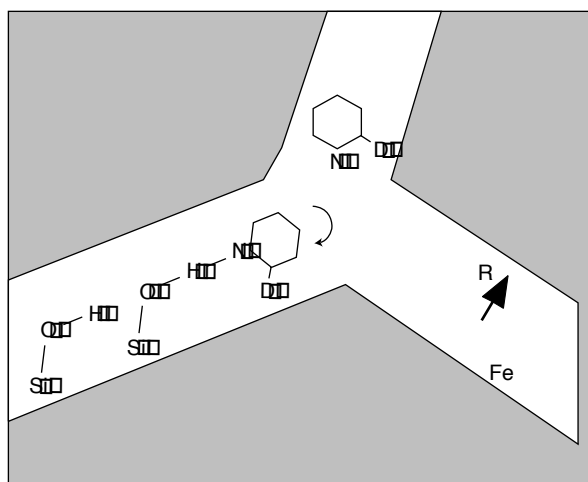


Figure 1

Schéma du réseau de pores calibrés dans lequel les molécules de pyridine sélectivement deutérées en positions para ou ortho effectuent des mouvements de réorientation moléculaire.

*Calibrated pore lattice diagram in which selectively para- and ortho-deuterated pyridine molecules reorient.*

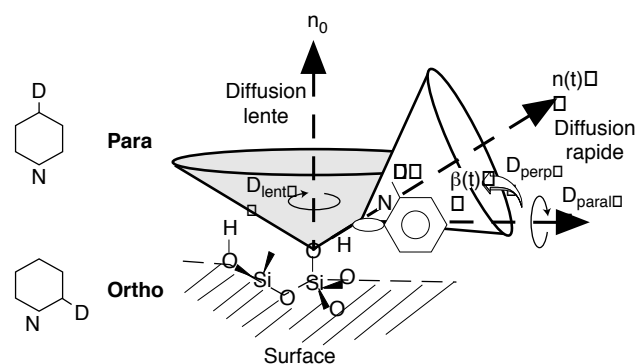


Figure 2

Schéma du modèle théorique original de dynamique de réorientation anisotrope à la surface des nanopores comportant des mouvements moléculaires rapides et lents (activés et non activés).

*Original theoretical model diagram for anisotropic reorientation dynamics at nanopore surfaces where rapid and slow molecular motion occurs (activated and non-activated).*

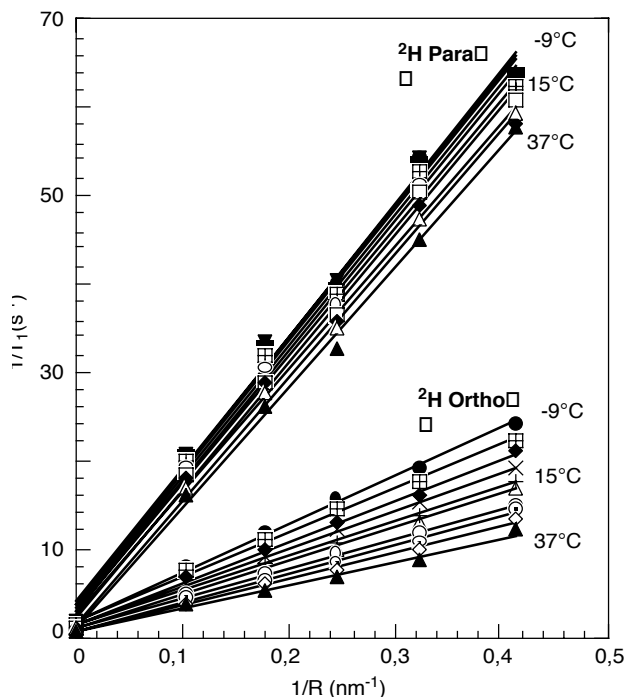


Figure 3a

Variation de la vitesse de relaxation spin-réseau,  $1/T_1$ , du  $^2\text{H}$  de la pyridine deutérée en positions ortho et para en fonction de l'inverse de la taille des pores ( $1/R$ ) du verre poreux de silice calibré. Les points expérimentaux correspondent à  $R = \{\infty$  (non confiné), 9,5 ; 5,6 ; 4,1 ; 3,1 et 2,4 nm} pour les températures  $\{-9, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, \text{ et } 37^\circ\text{C}$  (en descendant)}. Les traits continus correspondent aux meilleurs ajustements obtenus avec le modèle biphasique d'échange rapide (1).

*Change in spin-lattice relaxation speed,  $1/T_1$ , for  $^2\text{H}$  in para- and ortho-deuterated pyridine as an inverse function of pore size ( $1/R$ ) in calibrated porous silica glass. Experimental points correspond to  $R = \{\infty$  (bulk), 9.5, 5.6, 4.1, 3.1, et 2.4 nm} for temperatures  $\{-9, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, \text{ et } 37^\circ\text{C}$  (descending)}. The solid lines represent the best fits using the biphasic rapid exchange model (1).*

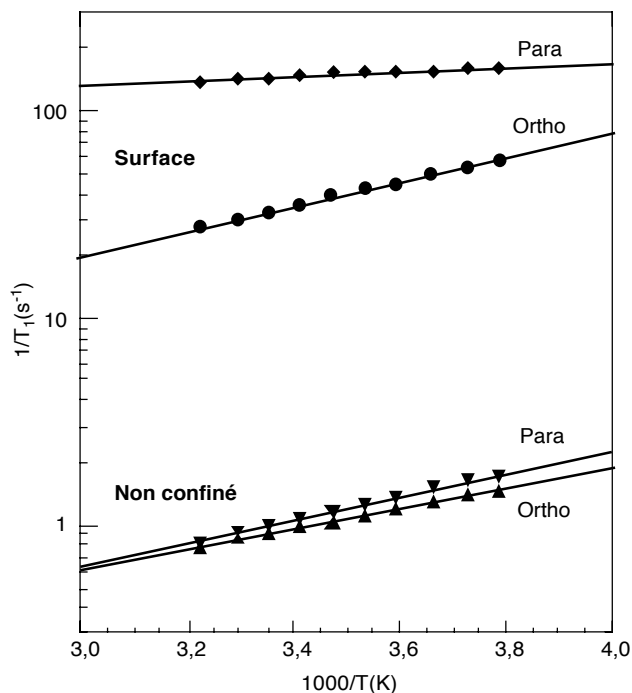


Figure 3b

Variation de la vitesse de relaxation spin-réseau,  $1/T_1$  de surface et de non confiné, du  $^2\text{H}$  de la pyridine deutérée en positions ortho et para en fonction de l'inverse de la température dans les verres poreux de silice calibrés. Les points expérimentaux ont été déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la figure 3a en accord avec l'éq. (1).

*Bulk surface change in spin-network relaxation speed,  $1/T_1$ , for  $^2\text{H}$  in para- and ortho-deuterated pyridine as an inverse function of temperature in calibrated porous silica glass. Experimental points have been determined using the slope and the ordinate at the origin in Figure 3a, according to Eq. (1).*

## 2 DYNAMIQUE DE TRANSLATION MOLÉCULAIRE À LA SURFACE DES NANOPORES

Est-il possible de mesurer le coefficient de diffusion de translation d'un liquide au voisinage de la paroi des nanopores (fig. 4a) ? Pour cette mesure, nous avons utilisé la technique de « cyclage » de champ (fig. 4b) permettant d'obtenir des courbes de dispersion des vitesses de relaxation de spin sur une large gamme de fréquences (de 10 kHz à 30 MHz pour le proton) (fig. 4c) [12]. Cette technique fournit des informations dynamiques à température fixe et évite ainsi les transitions de phase venant perturber les mesures de ces vitesses à température variable. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des mouvements

moléculaires de translation confinés dans des milieux comme les billes de verres poreuses calibrées, les zéolithes et les argiles où l'on observe une large gamme de temps de corrélation. Pour obtenir des informations dynamiques, nous avons fait varier la température et utilisé une théorie de relaxation nucléaire adaptée. Cette théorie considère la diffusion des protons dans un système poreux lamellaire en interaction avec des espèces paramagnétiques très diluées et fixées à la surface des pores [12]. Elle prédit également un comportement bilogarithmique de la vitesse de relaxation  $1/T_1$  du proton avec le champ magnétique ainsi qu'un rapport 10/3 entre les pentes observées à bas et haut champs (fig. 4c). Enfin, on prédit une dépendance de  $1/T_1$  proportionnelle à l'inverse du carré de la taille des pores.

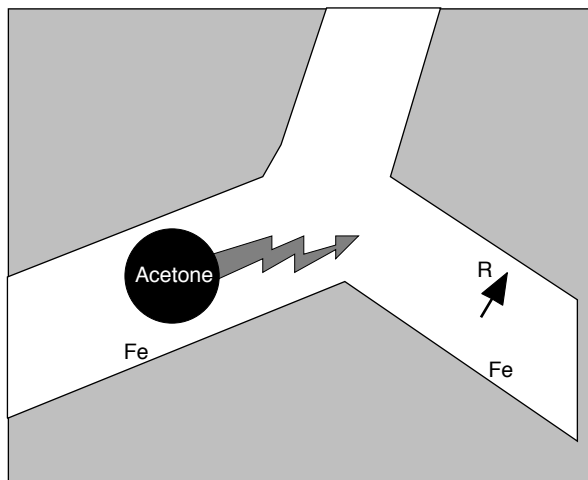


Figure 4a

Schéma du réseau de pores calibrés dans lequel les molécules d'acétone effectuent des mouvements de translation moléculaire au voisinage des impuretés paramagnétiques de  $Fe^{3+}$  fixées à la surface des nanopores de rayon  $R$ .

*Calibrated pore network diagram in which acetone molecules carry out molecular translation in the vicinity of  $Fe^{3+}$  paramagnetic impurities fixed to nanopore surfaces of radius  $R$ .*

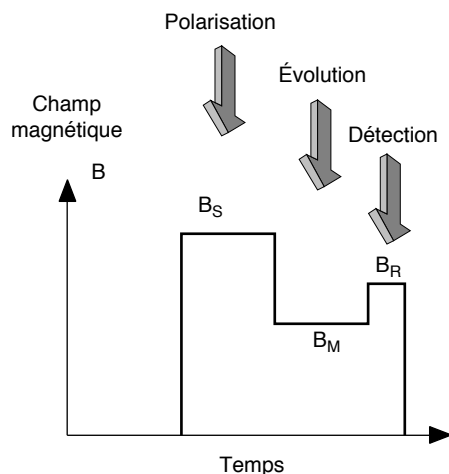


Figure 4b

Schéma de principe de la technique de relaxation magnétique nucléaire (RMN) en champs « cyclés ». On montre ici les trois étapes de la séquence de variation du champ.

*The principle of nuclear magnetic resonance (NMR) in a cycled field. The field varies sequentially in three steps, as shown.*

Cette théorie a été vérifiée à plusieurs températures pour différents liquides polaires aprotiques (acétone, acétonitrile, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde) dans des billes de verres poreuses calibrées, utilisées en chromatographie, qui présentent 40 ppm d'impuretés paramagnétiques. Les résultats observés s'accordent bien aux prévisions théoriques

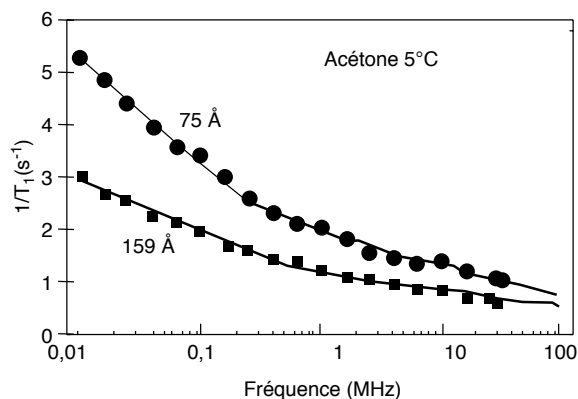


Figure 4c

Vitesse de relaxation spin-réseau du proton de l'acétone dans des billes de verres calibrées de diamètre 75 Å et 159 Å mesurées sur une large gamme de fréquence.

*Spin-lattice relaxation speed for a proton in acetone in calibrated glass beads with diameters 75 Å and 159 Å measured over a wide range of frequencies.*

(fig. 4c) [12]. Les coefficients de diffusion de translation moléculaire dans la direction perpendiculaire à la normale aux surfaces des pores sont un ordre de grandeur plus faibles qu'en solution. Les énergies d'activation trouvées correspondent bien aux solvants utilisés. Nous avons aussi appliqué cette méthode au cas de la diffusion de l'eau dans des gels poreux de polysaccharide employés en chromatographie [20].

Nous venons de terminer une étude de relaxation du proton de l'eau en champs « cyclés » dans des billes de verres poreuses calibrées qui présentent une faible fraction d'impuretés paramagnétiques à la surface des pores [21]. Les contributions de surface des courbes de dispersion que nous avons obtenues pour différentes tailles de pores et différentes températures suivent une loi universelle  $1/T_1 \propto 1/(\omega_l \tau_{sd})^{1/2}$  (fig. 5) où  $\omega_l$  est la pulsation de Larmor des protons et  $\tau_{sd} \sim 6 \cdot 10^{-8}$  s, le temps de corrélation de diffusion de translation de l'eau diffusant, via le solvant de volume, entre deux impuretés paramagnétiques. Cette loi de puissance est caractéristique des modes de diffusion monodimensionnels sur de grandes distances, aux temps longs, le long des pores. Les quatre ordres de grandeur trouvés entre les temps de corrélation de surface et de volume expliquent l'effet de réduction remarquable de la « dimensionnalité » de la diffusion de l'eau dans ces pores cylindriques. Ce n'est plus le cas lorsqu'on répète la même expérience en saturant les mêmes échantillons avec un liquide aprotique (sans échange) comme l'acétone (Fig. 6). L'absence d'échange et de fixation possible sur les impuretés paramagnétiques sont à l'origine des courbes de dispersion bilogarithmique des figures 4c et 6, qui sont caractéristiques d'un mouvement de diffusion bidimensionnel à la surface des pores au voisinage de chaque impureté paramagnétique.

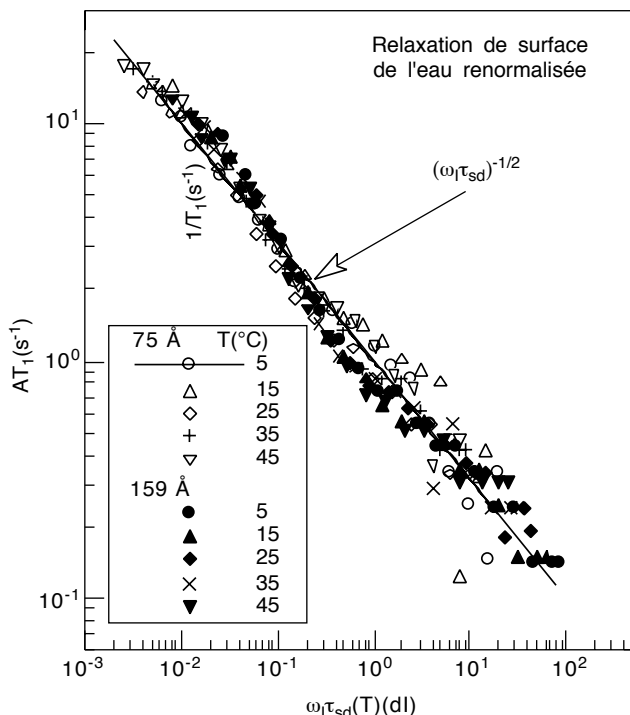


Figure 5

Courbe de dispersion de la vitesse de relaxation spin-réseau renormalisée du proton de l'eau dans des billes de verres de silice poreuses et calibrées en fonction du produit sans dimension  $\omega_1\tau_{sd}$ . On a placé sur ces courbes les résultats obtenus pour deux échantillons de diamètres 75 et 159 Å et des températures variables entre 5 et 45°C pour chaque échantillon. A est ici une constante dépendante des paramètres RMN.

*Dispersion curve for the rescaled spin-lattice relaxation speed for a proton in water in porous silica glass beads as a function of the dimensionless number  $\omega_1\tau_{sd}$ . The curve shows results for two samples with diameters 75 and 159 Å and temperatures varying between 5 and 45°C for each sample. A is here a constant depending on NMR parameters.*

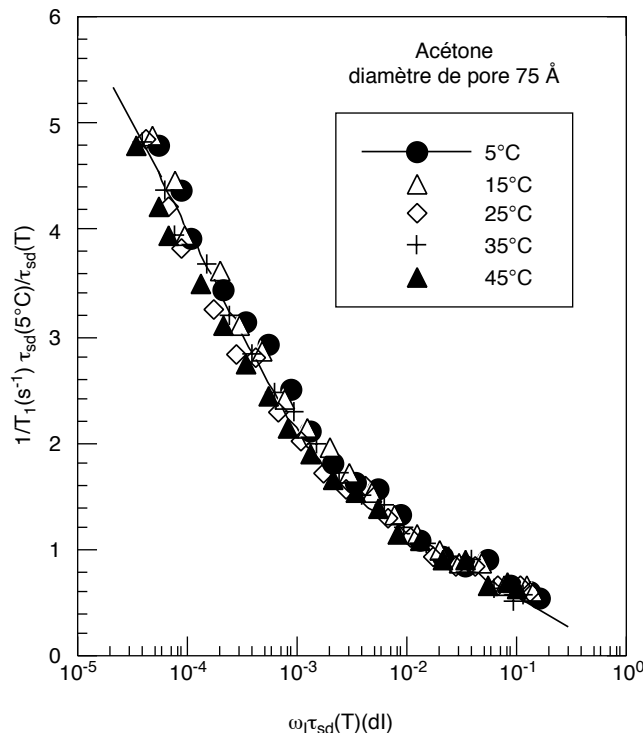


Figure 6

Courbe de dispersion de la vitesse de relaxation spin-réseau des protons de l'acétone dans des billes de verres de silice poreuses et calibrées en fonction du produit sans dimension  $\omega_1\tau_{sd}$ . On a placé sur ces courbes les résultats obtenus pour l'échantillon de diamètres 75 Å et des températures variables entre 5 et 45°C. La courbe en trait continu correspond au meilleur ajustement obtenu avec l'éq. (19) de la réf. [12].

*Dispersion curve for the spin-lattice relaxation speed for protons in acetone in porous silica glass beads, calibrated as a function of the dimensionless number  $\omega_1\tau_{sd}$ . These results are for the 75 Å diameter sample and for temperatures between 5 and 45°C. The solid line corresponds to the best fit using Eq. (19) from [12].*

## CONCLUSION

On a montré que la relaxation nucléaire est une technique opérationnelle pour la caractérisation des liquides en milieux poreux. C'est une technique rapide et non destructive des échantillons. Elle permet de comprendre un certain nombre de phénomènes physiques aux interfaces des pores. Elle permet en particulier de mesurer les coefficients de diffusion de réorientation et de translation des liquides aux interfaces des pores. On a montré également que les courbes de dispersion des vitesses de relaxation longitudinales, mesurées à bas champ dans les systèmes hétérogènes à grande surface spécifique, peuvent être interprétées au moyen de paramètres caractéristiques du confinement géométrique et de la microdynamique de translation locale.

## RÉFÉRENCES

- Liu G., Li Y. et Jonas J. (1991) *J. Chem. Phys.*, 95, 6892.
- Korb J.P., Shu Xu et Jonas J. (1993) *J. Chem. Phys.*, 98, 2411.
- Korb J.P., Delville A., Shu Xu, Demeulenaere G., Costa P. et Jonas J. (1994) *J. Chem. Phys.*, 101, 7074.
- Guillot G., Trokner A., Darrasse L. et Saint James H. (1989) *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 22, 1646.
- Rassem R., Zanni H., Schneid I. et Regourd M. (1989) *J. Chimie Phys.*, 86, 1253.
- Blinc R., Lahajnar G., Zumer S., Pintar M.M. (1988) *Phys. Rev.*, B, 38, 2873.
- Korb J.P., Petit D., Philippot S., Zanni H., Maret V. et Cheyrey M. (1998) *Resonance Spectroscopy of Cement-based Materials*, Colombet P. et Grimmer A.R., éd., Gordon et Breach Science Publishers Berlin ; Philippot S., Korb J.P., Petit D. et Zanni H., *Magnetic Resonance Imaging* (in press).

- 8 Korb J.P., Sapoval B., Chachaty C. et Tistchenko A.M. (1990, *J. Phys. Chem.*, 94, 953 ; Chachaty C., Korb J.P., J.R.C. van der Maarel, Bras W. et Quinn P. (1991) *Phys. Rev.*, B 44, 4778 ; Chachaty C. and Korb J.P. (1991) *J. Phys. Chem.*, 95, 6058 ; Korb J.P. et Chachaty C. (1995) *Mat. Res. Soc. Symp.*, 367, 215.
- 9 Proc. du GERM IX La grande Motte (1985) Ito T. et Fraissard J. (1982) *J. Chem. Phys.*, 76, 11.
- 10 Sur S.K., Heinsbergen J.F. et Bryant R. (1993) *J. Magn. Reson.*, A, 103, 27.
- 11 Korb J.P., Malier L., Cros F., Shu Xu et Jonas J. (1996) *Phys. Rev. Lett.*, 77, 2312.
- 12 Korb J.P., Whaley Hodges M., Bryant R.G (1997) *Phys. Rev.*, E, 56, 1934.
- 13 Granick S. (1991) *Science*, 253, 1374.
- 14 Hu H.W. et Granic S. (1992) *Sciences*, 258, 1339.
- 15 Strange J.H., Rahman M. et Smith E.G. (1993) *Phys. Rev. Lett.*, 71, 3589.
- 16 Zhang J., Liu G. et Jonas J. (1992) *J. Phys. Chem.*, 96, 3478.
- 17 Korb J.P., Malier L. et Cros F. (1996) *Magnetic Reson. Imaging* 14, 727 ; Korb J.P., Shu Xu, Cros F., Malier L. et Jonas J. (1997) *J. Chem. Phys.*, 107, 4044.
- 18 Mitzithras A., Coveney F.M. et Strange J.H. (1993) *Proc. of the 26th Congress Ampere*, Athens, 353.
- 19 Xu S., Korb J.P. et Jonas J. (1994) *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, 346, 925-935.
- 20 Whaley M., Lawrence A.J., Korb J.P. et Bryant R.G. (1996) *Sol. State NMR*, 7, 247 .
- 21 Korb J.P. and Bryant R., *Phys. Rev. Letters* (soumis à publication).

Manuscrit définitif reçu en mai 1998