

UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE
AIX-MARSEILLE II

FACULTÉ DES SCIENCES DE LUMINY

163 Avenue de Luminy
13288 MARSEILLE Cedex 9

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Science des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

présentée par

Patrick BONNAUD

en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de la Méditerranée.

**Thermodynamique et dynamique de l'eau, d'un électrolyte,
confinés dans des nanopores : application à l'hydrate cimentaire**

Soutenue le 15 décembre 2010 devant le jury composé de :

Président :

G. TREGLIA	Directeur de Recherche	CNRS-CINaM
------------	------------------------	------------

Rapportrices :

A. BOUTIN	Directrice de Recherche	CNRS-ENS Ulm
E. CHARLAIX	Professeur	Université Claude Bernard-Lyon 1

Examineurs :

K. VAN VLIET	Associate Professor	MIT-DMSE
P. LEVITZ	Directeur de Recherche	CNRS-Ecole Polytechnique

Invité :

X. GUILLOT	Suivi de la recherche	ATILH
------------	-----------------------	-------

Directeurs de thèse :

B. COASNE	Chargé de Recherche	CNRS-Institut Charles Gerhardt
R. PELLENQ	Directeur de Recherche	CNRS-CINaM

Table des matières

Introduction	1
1 Eau et solutions électrolytiques confinées	5
1.1 Matrices de confinement : de la silice aux hydrates cimentaires	5
1.1.1 Silices amorphes nanoporeuses	6
1.1.2 Les Silicates de Calcium Hydratés	10
1.2 Généralités sur les propriétés de volume de l'eau et des solutions électrolytiques .	16
1.3 Approches classiques du confinement dans les nanopores	19
1.3.1 Thermodynamique des équilibres de phase : vers les effets de cryosuccion .	19
1.3.2 Description d'un électrolyte confiné	26
1.4 Etat de l'art sur les propriétés nanoscopiques	33
1.4.1 Propriétés physiques et affinité avec la surface	34
1.4.2 Thermodynamique	34
1.4.3 Structure et forces de solvation	36
1.4.4 Dynamique	39
1.4.5 Comportement à basse température, gel et fusion	43
1.5 Conclusion	46
2 Méthodes	49
2.1 Mécanique classique : vers une approche Hamiltonienne	49
2.2 Mécanique statistique	51
2.2.1 Principe, limite classique et mesure de l'information statistique	51
2.2.2 Moyenne temporelle, moyenne d'ensemble et hypothèse ergodique	52
2.2.3 Les ensembles thermodynamiques usuels	53
2.3 La méthode Monte-Carlo	58
2.3.1 Echantillonnage par importance	58
2.3.2 Algorithme de Metropolis : application à l'ensemble canonique	61
2.3.3 Vers des simulations dans l'ensemble grand canonique	65
2.4 La Dynamique Moléculaire	67

2.4.1	Intégration des équations du mouvement (discrétisation)	67
2.4.2	Intégration des équations rotationnelles du mouvement	70
2.4.3	Thermostats	74
2.5	Les potentiels d'interactions atomiques	76
2.5.1	Interactions fluide/substrat : modèle PN-TrAZ	76
2.5.2	Interactions fluide/fluide	85
2.5.3	Potentiel électrostatique : sommation d'Ewald	86
2.6	Préparation des substrats	93
2.6.1	Silice amorphe nanoporeuse	93
2.6.2	Tobermorite défectueuse	94
2.7	Conclusion	96
3	Résultats : thermodynamique et structure	99
3.1	Thermodynamique : isothermes d'adsorption	99
3.2	Thermodynamique : chaleur isostérique d'adsorption	112
3.3	Structure : profils de densité	118
3.4	Structure : fonction de distribution radiale et nombre de solvation	122
3.5	Structure : paramètre d'ordre S	125
3.6	Conclusion	129
4	Résultats : dynamique	133
4.1	Déplacement quadratique moyen et coefficient d'auto-diffusion	133
4.2	Fonction d'auto-corrélation temporelle	141
4.3	Conclusion	148
5	Résultats : gel de l'eau ou d'un électrolyte confiné	151
5.1	Effets sur la structure	151
5.2	Effets sur la dynamique	161
5.3	Conclusion	167
	Conclusion générale et perspectives	169
	Bibliographie	171
	Annexes	222
A	Origine, nomenclature et phases des ciments	223
B	Mécanismes de l'hydratation des ciments	227
B.1	Les silicates calciques	227

B.2 L'aluminate tricalcique	228
B.3 L'alumino ferrite de calcium	229
B.4 Chronologie de l'hydratation	230
C Paramètres de maille de la tobermorite	233
D Détermination des forces PN-TrAZ	235
E Les potentiels d'interaction classiques de l'eau	237
F Détermination des forces électrostatiques	243

Introduction

L'Homme est un bâtisseur. Au fil des âges, les civilisations successives l'ont montré avec l'édification de monuments remarquables, tels que les pyramides d'Égypte ou les temples Mayas, et de cités antiques notamment chinoises, grecques et romaines. Dans ces constructions, il était fait usage de mortiers (mélange de chaux, d'argile de sable et d'eau) plus ou moins élaborés. Dans sa version moderne (à partir du XIX^e siècle), c'est le grenoblois *Louis Vicat* qui découvrit, en parallèle des travaux de *John Smeaton*, le ciment comme matériau de construction¹. En ce début de XXI^e siècle, le béton, mélange de ciment, de sable, de gravier et d'eau, est le matériau composite le plus utilisé au monde ($\sim 6 \times 10^9 m^3/an$). C'est, en effet, un matériau de choix de par *i)* la grande diversité de formes qu'il peut adopter, *ii)* sa mise en oeuvre à température ambiante (ne nécessite pas de cuisson) et *iii)* son accessibilité (usager allant du particulier aux bâtisseurs d'ouvrages d'art). Aujourd'hui, la production mondiale de ciment est nettement dominée par la Chine (1401.2 millions de tonnes par an en 2008 d'après les chiffres donnés dans la note 1). Suivent derrière l'Inde (185.9 millions de tonnes par an), les États-Unis (87.9 millions de tonnes par an) et le Japon (67.6 millions de tonnes par an). La France, quant à elle, se classe 18^{eme} avec 21.7 millions de tonnes par an.

L'industrie cimentière est responsable de $\sim 10\%$ des émissions de CO_2 liées à l'activité humaine sur la planète à cause de l'extraction des minéraux, du procédé de fabrication du clinker (ciment anhydre) à base de calcaire et de la température de cuisson $\sim 1600^\circ C$. L'industrie cimentière chinoise n'est pas en reste puisque, malgré sa domination mondiale, elle utilise un processus de production rudimentaire responsable de 20% des émissions de CO_2 du pays. En effet, elle fabrique essentiellement le clinker par *voie humide* qui est une technique très consommatrice d'énergie. Ainsi, la pâte primaire, mélange d'argile de calcaire et d'eau, est introduite hydratée dans le four rotatif produisant le clinker². En Europe et aux États-Unis, sauf dans les cas où la craie est trop humide, ce processus de fabrication a laissé place à des techniques beaucoup moins gourmandes en énergie telles que la *voie semi-humide*, la *voie semi-sèche* et la *voie sèche*. Globalement, l'industrie cimentière fait des efforts pour réduire ses coûts énergétiques de pro-

¹www.infociments.fr

²Cours de l'école thématique CNRS-ATILH "Physique, chimie et Mécanique des Matériaux Cimentaires" (2008).

duction et ses émissions de CO_2 , d'une part, pour des raisons économiques évidentes et, d'autre part, pour réduire son impact sur l'environnement. En témoigne, par exemple, l'engagement dans un plan d'action visant à réduire les émissions de CO_2 pris en 1990 par l'industrie cimentière française pour lutter contre le réchauffement climatique. Cet engagement a, par ailleurs, conduit les entreprises du génie civil à utiliser autrement le ciment.

Dans ce contexte où la protection de l'environnement devient un enjeu fondamental, nous concevons qu'une meilleure connaissance des propriétés et des processus physico-chimiques, qui interviennent dans les ciments et plus généralement dans le béton, est nécessaire. De ce point de vue et à l'initiative de *Jacques Baron* et *Henry Van Damme*, les contrats de programme de recherche (CPR) successifs depuis 1995 entre le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) et l'ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) ont poussé la communauté cimentière française, industriels et chercheurs, au premier rang mondial dans la compréhension des phénomènes physiques, chimiques et mécaniques des ciments. Le but du précédent CPR était de mieux comprendre la cohésion, la réactivité et l'assemblage des hydrates lors de la concrétion³. Il a permis d'approfondir les connaissances de la structure chimique, de la texture et des propriétés micromécaniques et rhéologiques des pâtes de ciment. Ces résultats ont laissé incompris la physique des phénomènes régissant la résistance du béton en conditions environnementales et/ou accidentelles telles que la pénétration de sels ou d'agents agressifs, lors de cycles de gel/dégel ou d'exposition au feu. Des approches quantitatives ont été effectuées en réalisant de nombreuses expériences pour expliquer ces phénomènes. Cependant, les résultats n'ont souvent conduit qu'à des remèdes partiels. Afin d'obtenir une vision plus claire des processus physiques fondamentaux mis en cause, un nouveau CPR regroupant les compétences françaises a été lancé en 2007 sur la porosité, le transport et la résistance des matériaux cimentaires. Les objectifs étaient triple :

- mieux connaître l'espace poreux dans ses aspects morphologiques (taille et forme du pore) et topologiques (interconnexions) aux différentes échelles (nanomètre et micromètre) ;
- mieux comprendre les modes de transport et de transformation de l'eau confinée, éventuellement cyclique (gel / dégel), à différentes échelles de temps et d'espace ;
- prédire les propriétés mécaniques globales du matériau (module et résistance ultime) résultant des altérations subies par le réseau poreux et la matrice solide sous effets thermiques.

Deux thèmes principaux ont été dégagés de ces trois points : *i)* la porosité et le transport et *ii)* le transport et la résistance des matériaux cimentaires. Le présent travail de recherche s'inscrit dans ce dernier thème. Il tente de fournir une meilleure compréhension du second et du troisième point développés ci-dessus. Ainsi, la problématique qui guide ce travail fondamental de recherche en simulation numérique est l'étude de la thermodynamique, de la dynamique et des effets à basse température de l'eau, d'un électrolyte, confinés dans des nanopores et les applications à

³Agrégation et solidification de plusieurs corps (chimiques et/ou physiques).

l'hydrate cimentaire.

L'expansion volumique de l'eau en dessous de son point de gel est souvent vue comme la cause principale de l'endommagement des matériaux cimentaires (forces de cristallisation). L'expérience de *Beaudoin* et de *McInnis* [1] montre qu'en saturant une pâte de ciment avec du benzène, qui au contraire de l'eau diminue de volume lorsqu'il gèle, un comportement similaire à l'eau est observé (gonflement de la pâte). En fait, la grande distribution de tailles de pores dans le ciment fait qu'en dessous du point de gel de l'eau confinée des effets de cryosuccion, aptitude de la glace à pomper l'eau liquide vers elle afin de maintenir l'équilibre mécanique entre les deux phases, apparaissent. Cette migration de la phase liquide vers la phase solide s'effectue *via* la couche d'eau physisorbée non gelée à la surface du pore. Il en résulte un gonflement de la pâte de ciment. Cette hypothèse suppose, d'une part, l'existence d'une couche d'eau à la surface du pore aux propriétés différentes de l'eau située au centre du pore et, d'autre part, la migration de molécules d'eau à travers cette couche. Mais, existe-t'il vraiment une couche d'eau non gelable à la surface du pore et la voyons-nous dans nos simulations moléculaires ? Si oui, quelle est sa thermodynamique, sa dynamique et sa structure ? Pouvons-nous déterminer l'épaisseur de cette couche ? En effet, cette donnée est utile dans l'application des modèles de micromécanique pour l'étude, entre autres, de l'endommagement au gel des matériaux cimentaires. Enfin, quel est le comportement au gel de cette couche ? Afin de répondre à ces questions, nous adoptons dans ce travail la démarche originale suivante : l'idée est de partir d'un modèle simple de pore fente (silice hydroxylée), d'étudier le comportement en confinement et en température de l'eau adsorbée, puis d'ajouter successivement des effets supplémentaires (charge de surface compensée par des contre-ions calcium) pour, *in fine*, arriver aux *C-S-H*, phase principale dans les hydrates cimentaires. De cette manière, les influences des différents effets sur le comportement au gel de l'eau ou d'un électrolyte confiné sont analysées étapes par étapes.

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres. Le premier fait, tout d'abord, un rappel des matrices expérimentales de confinement auxquelles notre travail se rapporte. Puis, un état de l'art est établi sur les connaissances théoriques, expérimentales et de simulation numérique de l'eau et d'un électrolyte en situation de confinement. Dans un second chapitre, nous exposons les fondements théoriques et les techniques de simulations, Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire pour l'étude de l'eau ou d'un électrolyte dans des pores. Nous décrivons aussi comment nous avons construit nos systèmes pour la simulation et les différentes formes de potentiels d'interaction utilisées. Nos résultats sont, ensuite, analysés dans les trois derniers chapitres. Ainsi, dans un premier temps, nous étudions la thermodynamique et la structure de l'eau, d'un électrolyte, en situation de confinement. Dans un second temps, nous nous intéressons aux propriétés dynamiques de l'eau et de l'électrolyte confiné dans un nanopore. Enfin, dans un troisième temps, nous étudions les effets de température sur la structure et sur la dynamique du système confiné.

Chapitre 1

Eau et solutions électrolytiques confinées dans les nanopores

L'objet de ce chapitre est de présenter un état de l'art sur les propriétés thermodynamiques et dynamiques particulières de l'eau et des solutions électrolytiques en situation de confinement nanométrique. Dans une première partie, nous exposons les caractéristiques des matrices de confinement auxquelles nous nous sommes intéressés dans ce travail. Dans une seconde partie, nous abordons quelques propriétés générales de l'eau et des solutions électrolytiques en volume. Dans une troisième partie, les approches classiques permettant de décrire les équilibres de phase et un électrolyte en situation de confinement sont détaillées. Enfin, dans une quatrième partie, nous évoquons les propriétés particulières à l'échelle nanoscopique de solutions confinées et plus spécialement lorsqu'elles sont contenues dans les nanopores des matrices évoquées dans la première partie.

1.1 Matrices de confinement : de la silice aux hydrates cimentaires

Avant d'aborder les propriétés particulières de l'eau (ou de l'électrolyte) en situation de confinement, nous nous intéressons, tout d'abord, aux matrices qui les restreignent spatialement : les matériaux poreux. Ils contiennent une multitude de trous pouvant être, à l'image d'une éponge, de différentes tailles, différentes formes et éventuellement reliés entre eux. Cette caractéristique leur permet d'avoir une grande surface d'interaction avec le milieu environnant (propriétés remarquables d'adsorption) à l'origine d'un intérêt industriel marqué. En effet, des systèmes catalytiques, de séparation de phase ou de stockage ont été conçus à partir de cette gamme de matériaux [2]. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classé les pores en trois grandes catégories de taille [3] :

- les micropores, correspondant à une porosité dont la taille est inférieure à 2 nm ;

- les mésopores, correspondant à une porosité dont la taille varie de 2 à 50 nm ;
- les macropores, correspondant à une porosité dont la taille est supérieure à 50 nm.

Notons, d'une part, que les pores d'une taille inférieure à 50 nm sont aussi appelés d'une manière générale nanopores et, d'autre part, que le confinement peut être unidimensionnel (argiles, ciments), bidimensionnel (certaines silices mésoporeuses, nanotubes de carbone) ou tridimensionnel (cages zéolithiques). Nous allons dans la suite de cette partie nous intéresser à la silice poreuse amorphe et au ciment dans lequel la silice fait partie intégrante de la composition. Le premier choix est motivé par le fait que les propriétés de ce matériau sont bien connues. De plus, la taille des pores et la chimie de surface (hydrophilicité/hydrophobicité) sont maîtrisées. Dans ce sens, c'est un matériau modèle qui sert de base à un travail fondamental visant la compréhension des phénomènes complexes mis en jeu dans les matériaux cimentaires où la microstructure et la chimie de surface sont beaucoup moins maîtrisées.

1.1.1 Silices amorphes nanoporeuses

Parmi les silices amorphes nanoporeuses, les plus connues et les plus étudiées en sciences de la matière sont les MCM-41 (Mobil Catalist Material), les SBA-15 (Santa-Barbara Amorphous) et le Vycor. Si la matrice qui compose ces trois types de matériau est la même (silice amorphe), la morphologie (forme du pore) et la topologie (agencement spatial des pores) qui les constituent sont sensiblement différentes. Ainsi, dans la suite de cette partie, nous exposons dans un premier point les voies de synthèse et les propriétés texturales caractéristiques des MCM-41 et des SBA-15. Dans un second point, nous présentons le Vycor.

Synthèse et propriétés des MCM-41 et des SBA-15

Les MCM-41 et les SBA-15 sont des matériaux poreux ordonnés [4]. Ils ont été synthétisés au début des années 1990 [5, 6]. Ces deux matériaux possèdent un arrangement hexagonal (en nid d'abeille) de pores cylindriques de taille uniforme (distribution monomodale) et parallèles entre eux [7–9]. La taille des pores est ajustable dans une gamme de 20 à 100 Å pour les MCM-41 et de 50 à 300 Å pour les SBA-15. Ce qui les différencie l'un de l'autre, c'est leur voie de synthèse. En effet, les MCM-41 sont produits à partir d'un assemblage de micelles de tensioactifs (molécules organiques amphiphiles possédant une tête polaire hydrophile et une chaîne alkyle hydrophobe) dont la partie hydrophile est orientée vers le solvant. La silice en solution polymérise autour du gabarit ainsi formé. Le matériau est obtenu après calcination (figure 1.1). Dans les MCM-41, la taille des pores est contrôlée en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle des tensioactifs. La figure 1.2 montre dans une micrographie obtenue par MET (Microscope Electronique à Transmission) l'agencement hexagonal des pores réguliers du MCM-41. Nous présentons également une micrographie au microscope électronique par réflexion qui permet d'observer la morphologie prismatique des particules de MCM-41 résultant de l'arrangement périodique des pores. Un des

problèmes rencontrés avec ces matériaux est que les domaines ordonnés de pores sont généralement petits [10], de l'ordre du micromètre. Enfin, les MCM-41 forment un réseau de mésopores indépendants [7, 11, 12].

Les SBA-15 sont quant à eux formés autour d'un assemblage de micelles de copolymères blocs amphiphiles [13] ; les molécules de polymère possèdent des parties hydrophiles et des parties hydrophobes. Comme pour la synthèse des MCM-41, la silice en solution polymérise autour du gabarit formé par les copolymères blocs et, après calcination, le SBA-15 est formé (figure 1.3). Notons que l'utilisation de longues chaînes polymères conduit à la situation présentée dans la figure 1.4 pour un copolymère composé d'oxyde de polyéthylène (PEO), hydrophile, et d'oxyde de polypropylène (PPO), hydrophobe : le copolymère forme une micelle avec le PPO qui se met en pelote et le PEO qui l'enveloppe. Le copolymère n'est pas complètement compact et des brins de PEO pendants sont entourés de solution. En augmentant la température, ces brins se regroupent avec ceux d'une autre micelle. Ceci conduit au final à plusieurs points : *i*) après calcination des brins de polymère restent dans la matrice de silice (modification de la chimie de surface) ; *ii*) si ces derniers partent avec la calcination, une microporosité est introduite au sein des parois des mésopores ; et *iii*) si la synthèse du matériau s'effectue à haute température, des connections (micropores) entre les pores principaux apparaissent [14–18]. Toutefois, ces micropores transverses influencent assez peu l'adsorption de fluide qui est pilotée par la porosité principale [19]. Ainsi, du fait de la voie de synthèse faisant apparaître une microporosité au sein des parois, les SBA-15 ont une rugosité de surface plus grande que celle des MCM-41 [20]. D'un point de vue fondamental, les MCM-41 et les SBA-15 sont de par la simplicité de leur géométrie, de leur morphologie et de leur topologie des matériaux de choix pour étudier les propriétés thermodynamiques et dynamiques d'un fluide en confinement anisotrope [11, 16, 21]. Au niveau de la chimie de surface, les nanopores de silice possèdent la double caractéristique hydrophile/hydrophobe (amphiphile) à leur surface [22]. Par exemple, les MCM-41 sortant du processus de calcination possèdent une densité de groupes hydroxyles à leur surface de 1.6 OH.nm^{-2} . Cette valeur est plus basse que celle obtenue pour une surface parfaitement hydroxylée ($\sim 8 \text{ OH.nm}^{-2}$). En fait, en dehors des

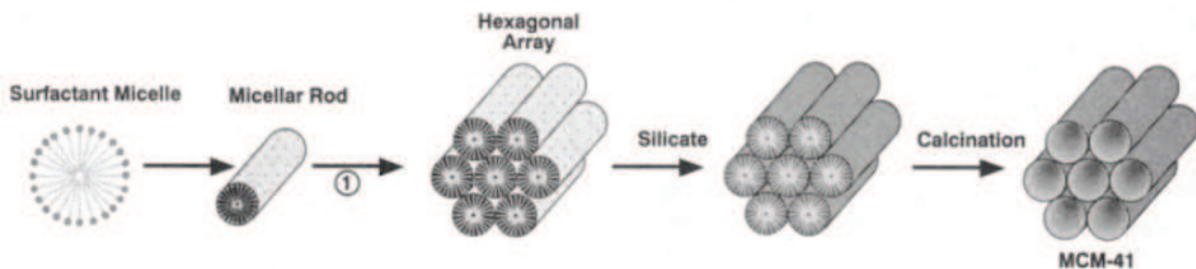


FIG. 1.1 – Schéma de synthèse d'un MCM-41 à partir d'un cristal liquide de micelles de tensio-actifs (d'après [5]).

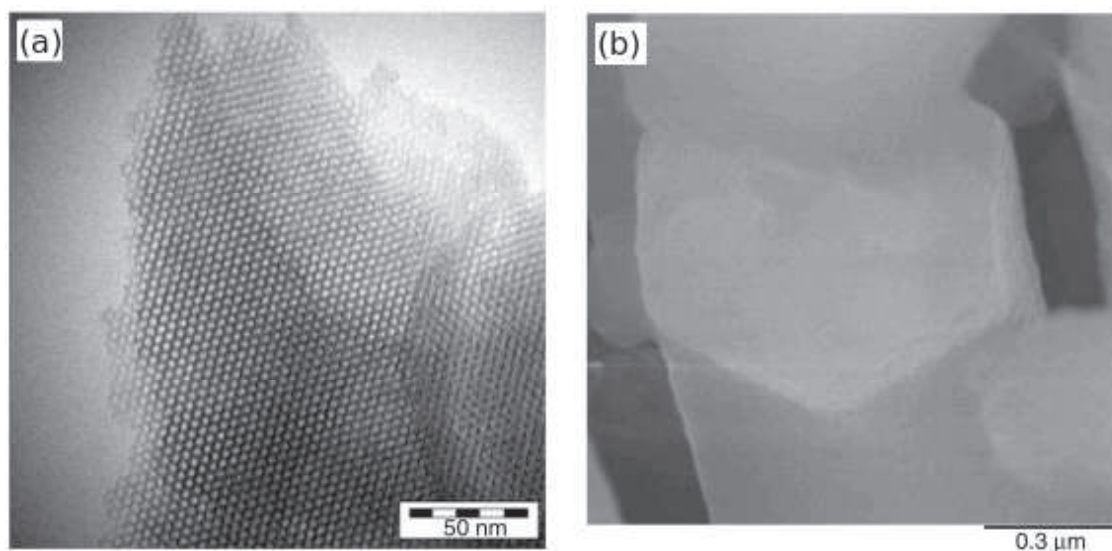


FIG. 1.2 – Micrographies a) au MET et b) au microscope électronique par réflexion d'un MCM-41 (d'après [9]).

groupes hydroxyles, la surface peut être considérée comme hydrophobe. Notons que mis à l'air libre cette valeur de la densité de groupes hydroxyles serait plus forte à cause de l'hydroxylation de la surface par les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère.

Synthèse et propriétés du Vycor

Le Vycor, produit par la société *Corning Incorporated*, compte parmi les CPG (Controlled Pore Glass) les plus connus et les plus utilisés pour étudier les propriétés des fluides confinés en milieu désordonné [23]. En effet, les CPG, originellement synthétisés et caractérisés par *Haller* [24, 25], et le Vycor ont une structure désordonnée [23]. Les applications principales qui ont motivés leur développement sont la chromatographie par exclusion de taille, la catalyse et les processus de séparation de phase [26, 27]. La matrice de silice amorphe du Vycor possède un réseau interconnecté de pores cylindriques irréguliers [8, 28] obtenu par la décomposition spinodale (limite de stabilité du mélange entraînant la séparation en deux phases liquides distinctes) d'un mélange liquide d'oxydes lors de sa trempe [10, 29]. La micrographie au microscope électronique à transmission (MET) d'une fine section d'un Vycor 7930 découpé à l'ultramicrotome [30] et la reconstruction numérique tridimensionnelle d'un Vycor de surface spécifique $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [31] illustrent bien ce réseau de pores interconnectés (figure 1.5). Comme pour les CPG [26], la synthèse du Vycor débute en chauffant à $\sim 1200^\circ\text{C}$ un mélange quaternaire d'oxydes (62.7% de SiO_2 , 26.9% de B_2O_3 , 6.6% de Na_2O et 3.5% d' Al_2O_3) [10] jusqu'à fonte et miscibilité des phases. Le mélange est ensuite brutalement refroidi jusqu'à la région spinodale située aux alentours de 700°C . Il y a alors démixion du mélange en deux phases : l'une riche en silice et l'autre riche en

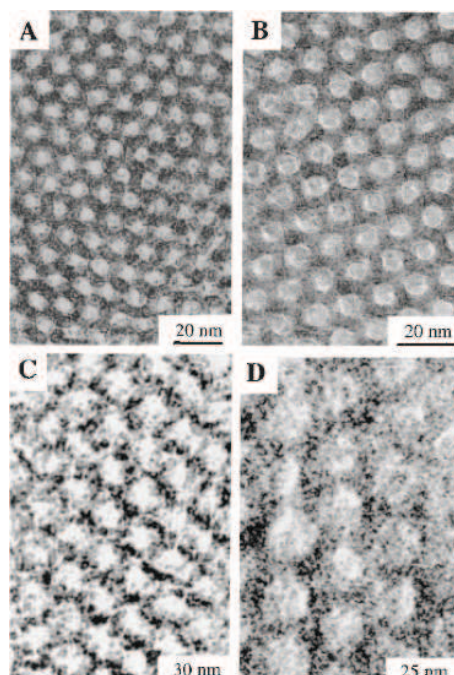


FIG. 1.3 – Micrographies au MET d'un SBA-15 calciné pour différente tailles de pores a) 60 Å, b) 89 Å, c) 200 Å et 260 Å (d'après [13]).

borosilicates interconnectée et formant des géométries irrégulières cylindriques qui constitueront après retrait de la phase la porosité du matériau. Plus le système reste à cette température, plus la séparation des phases est importante. Lorsque le diamètre de pore souhaité est atteint (correspondant à la phase d'oxyde de bore) le mélange est trempé jusqu'à la température ambiante pour former un verre. La phase interconnectée riche en borosilicates est par la suite retirée avec des solutions chaudes diluées d'acides pour former la porosité [26, 32]. Le squelette de silice restant est lentement amené à une température de recuit de $\sim 1200^\circ\text{C}$. Au final, le verre formé est composé de 96% de silice, 3% de B_2O_3 , 0.04% de Na_2O et moins de 1% d'alumine (Al_2O_3) et de

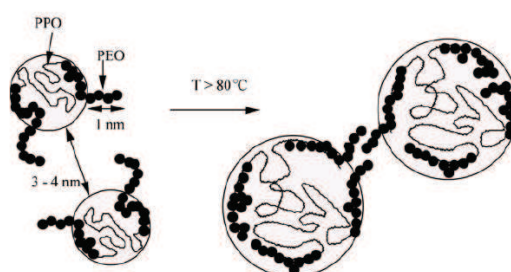


FIG. 1.4 – Représentation schématique de micelles de PPO-PEO et des effets de déshydratation en température dans un SBA-15 (d'après [14]).

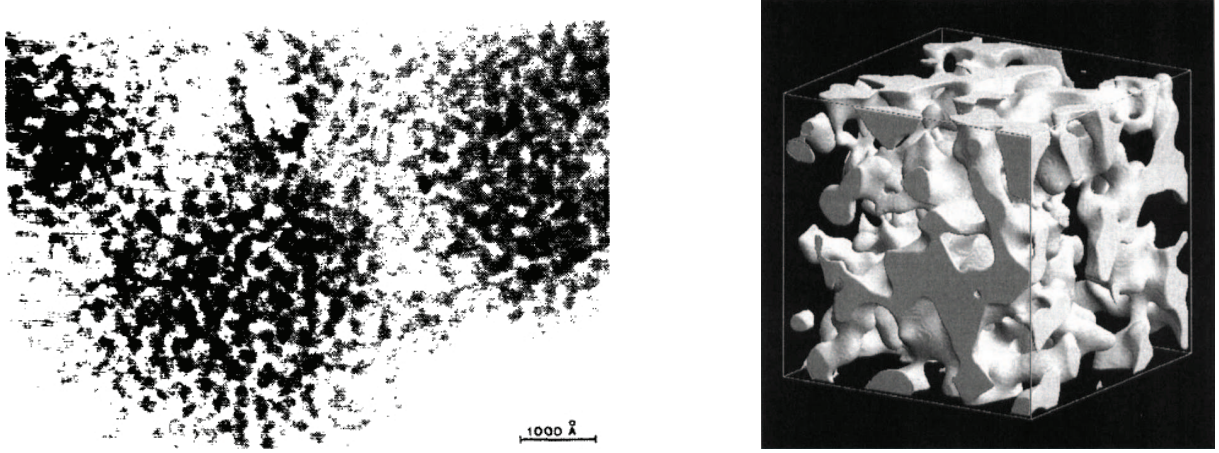


FIG. 1.5 – (gauche) Micrographie au microscope électronique à transmission d'une fine section d'un Vycor 7930 découpé à l'ultramicrotome (d'après [30]) ; (droite) Reconstruction numérique d'un Vycor de surface spécifique $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les zones blanches sur l'image constituent la porosité (d'après [31]).

zircon (ZrO_2) [33]. Sa densité est $\rho = 1.5 \text{ g.cm}^{-3}$ [33]. Généralement, la taille de pore dans le Vycor varie de 4 à 6 nm et, malgré leur forme cylindrique distordue, la distribution qui en résulte est fine ($\pm 20\%$) [29, 34]. La porosité du Vycor, de l'ordre de 28% [26, 35], est homogènement répartie dans la structure [30] et le réseau tortueux interconnecté qu'elle engendre en fait un matériau perméable [36]. De plus, la surface spécifique qui y est développée est de l'ordre de 90 à $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (déduit des analyses BET des isothermes d'adsorption à l'azote) [26, 35]. La surface a une rugosité qui ne semble pas dépasser des échelles de longueur supérieures à 2 nm où la structure moléculaire locale du matériau est observable [30]. Cette surface est fortement hydrophile [34] due à la présence de groupes hydroxyles polaires [37, 38] dont la densité surfacique est de $\rho_{OH} = 5\text{--}7 \text{ OH.nm}^{-2}$ [39, 40]. Notons que la chimie de surface est modifiable et permet de greffer différents types de groupes fonctionnels pour ajuster le caractère adsorbant du matériau. Saturé d'eau, les pores du Vycor ne se modifient pas mécaniquement [34], car, comme pour les CPG en général, le verre poreux a d'excellentes propriétés mécaniques [26]. Enfin, il peut être produit sous forme monolithique ou sous forme de poudre [41].

1.1.2 Les Silicates de Calcium Hydratés

Les silicates de calcium hydratés ou $C\text{-}S\text{-}H$ en notation cimentière, avec $C = \text{CaO}$, $S = \text{SiO}_2$ et $H = \text{H}_2\text{O}$, sont les principaux hydrates de la pâte de ciment et sont majoritairement responsables de leurs propriétés mécaniques [42]. Anhydre, le ciment est une poudre résultant de la cuisson d'un mélange d'argiles et de calcaire. La nomenclature, la production et la proportion des différentes phases dans le ciment anhydre et hydraté sont détaillées en annexe A. Pour obtenir le matériau final, de l'eau est ajoutée à la poudre anhydre (hydratation). Des réactions

chimiques pour chacune des phases qui composent le ciment surviennent. Elles engendrent, par ailleurs, un fort dégagement de chaleur. L'hydratation s'effectue par un mécanisme de dissolution-précipitation comme proposé par *Le Chatelier* en 1887. De plus, le durcissement du ciment (la prise) n'est pas instantanée. En effet, il faut attendre un laps de temps variant de quelques heures à quelques jours suivant la quantité considérée. Les mécanismes et la chronologie de l'hydratation sont décrits plus finement en annexe B. Après la prise, la pâte de ciment hydratée est un milieu poreux multi-échelle constitué principalement de *C-S-H*, de *Portlandite* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de grains de ciment non hydratés et de pores remplis d'eau interstitielle en équilibre avec les hydrates formés pendant la réaction d'hydratation.

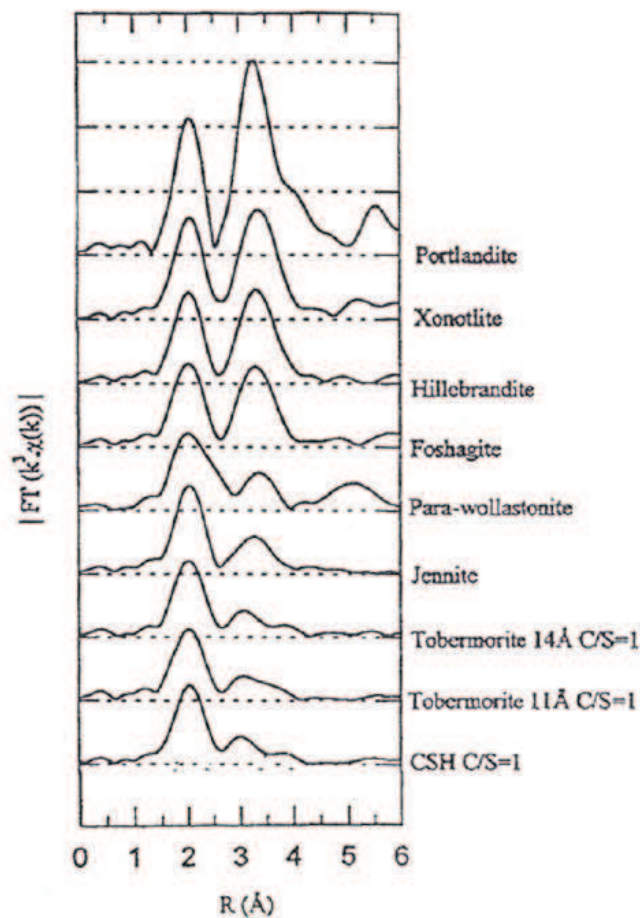


FIG. 1.6 – Pseudo-fonctions de distribution radiale autour des atomes de calcium déduites des spectres EXAFS (Extended X-Ray Adsorption Fine Structure) au seuil du calcium pour différents matériaux (d'après [43]).

A l'échelle de l'atome, les *C-S-H* se structurent en feuillets constitués d'une double couche octaédrique calcique comprise entre deux couches de tétraèdres de silice. Le premier modèle

reposant sur une structure silicatée fût proposé par *Taylor* en 1986 [44]. L'examen de la microstructure des *C-S-H* par spectroscopie *RMN* (Résonance Magnétique Nucléaire) du solide multinucléaire (pour les espèces ^{29}Si , ^{17}O et ^1H) [45, 46], spectroscopie infrarouge [47] et spectrométrie d'absorption X au seuil du calcium [43, 48] (figure 1.6) montre qu'elle est relativement proche de la tobermorite $14\text{ \AA}$ [43], un silicate de calcium hydraté cristallin [49]. En fait, il a été montré expérimentalement [49–52] par analyse de dispersion d'énergie des rayons X du *C-S-H* dans une pâte de ciment Portland âgée d'un jour à 3.5 années qu'il existe une variation du rapport Ca/Si allant de 1.2 à 2.3 pour une valeur moyenne de 1.7 environ (figure 1.7). Notons que cette variation dépend également du rapport massique eau sur ciment (E/C) pour lequel le ciment est hydraté [52]. Deux structures type de *C-S-H* existent [53, 54] : l'une de type to-

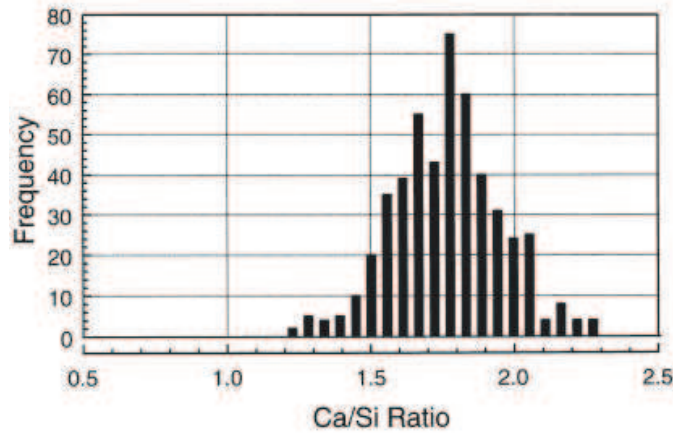


FIG. 1.7 – Histogramme des fréquences d'occurrence des différents rapports Ca/Si dans une pâte de *C-S-H* d'un ciment Portland âgée de 1 jour à 3.5 années (d'après [52]).

bermorite $C/S \leq 1$ (figure 1.8 (a)), l'autre de type jennite $C/S > 1$ (figure 1.8 (b)). Notons, d'une part, que cette dernière structure arrive tardivement dans le processus d'hydratation [55] et, d'autre part, qu'il existe d'autres minéraux qui ont une composition chimique similaire aux

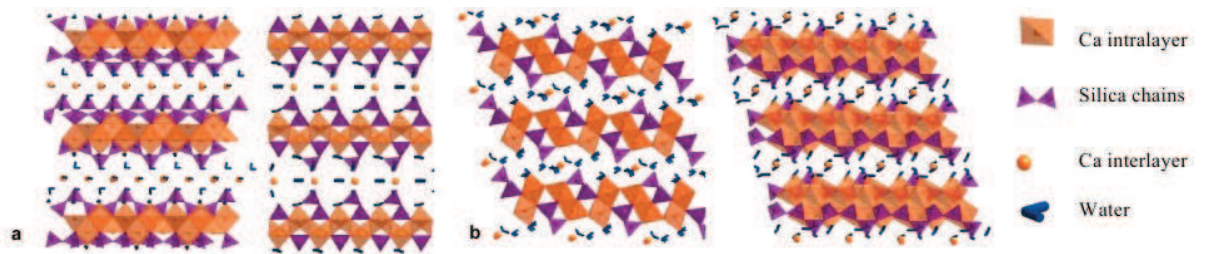


FIG. 1.8 – Exemples de cristaux de *C-S-H* (d'après [54]) : (a) tobermorite $14\text{ \AA}$ et (b) jennite. Les ions calcium interlamellaires sont représentés par des sphères oranges, les atomes de calcium intralamellaires par des polyèdres, les chaînes silicatées sont représentées par des polyèdres violets et enfin les molécules d'eau sont en bleu.

C-S-H. Cependant, ils diffèrent dans l'arrangement des atomes, par leur rapport Ca/Si et par le nombre de groupes hydroxyles (OH) et de molécules d'eau dans la structure [55].

La structure de type tobermorite étant la plus proche de celle des *C-S-H* [56], nous nous concentrons sur cette dernière dans la suite de cette partie. Il existe trois structures isomorphes de la tobermorite qui se distinguent par leur espace basal (distance entre les deux plans de base de deux feuillets premiers voisins) : 9.3 Å, 11 Å [57, 58] et 14 Å [59]. Notons que *i*) la structure à 14 Å se transforme en celle à 11 Å en chauffant le matériau de 60 à 100°C, et *ii*) en le chauffant ensuite pendant plusieurs heures à 300°C nous obtenons la structure à 9.3 Å [60]. Dans la littérature il existe deux modèles structuraux atomistiquement résolus de la tobermorite 11 Å : l'un dû à *Hamid* [57] et l'autre dû à *Merlino et al.* [58]. La structure et le schéma de liaison des chaînes silicatées différencient ces deux modèles [61]. En effet, la structure de couches indépendantes d'*Hamid* ($C/S = 1$) [57] considère des chaînes silicatées de type *dreierketten* où la périodicité des tétraèdres le long des chaînes est de trois (figure 1.9 (b)). Deux tétraèdres

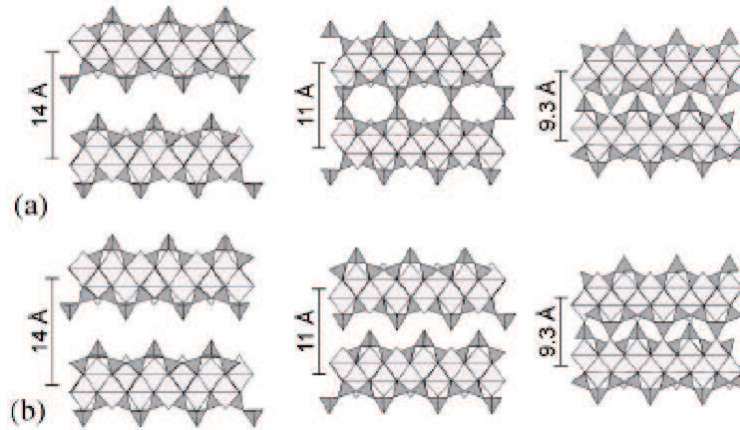


FIG. 1.9 – a) Représentation schématique des phases stables avec la diminution de l'espace basal et de la quantité de molécules d'eau adsorbées de la tobermorite 14 Å (chaînes simples de silice), 11 Å (chaînes doubles de silice) et 9 Å (chaînes simples de silice). b) Chemin métastable suggéré à partir de la tobermorite 14 Å chauffée. Une phase métastable de la tobermorite 11 Å est obtenue avec des chaînes simples de silice (d'après [59]).

adjacents de silice sont liés au même polyèdre d'oxyde de calcium par l'une de leurs arrêtes. Le troisième tétraèdre est orienté dans la direction opposée de la couche d'oxyde de calcium formant une liaison pendante dans la chaîne silicatée. Dans la structure parfaite de tobermorite, cette dernière est saturée par un atome d'hydrogène. Lorsque le rapport Ca/Si augmente, les atomes d'hydrogène sont ionisés et substitués par des ions calcium. Au contraire, la structure de *Merlino* ($C/S = 0.83$) [58] possède des chaînes silicatées de type wollastonite, c'est à dire qu'il existe des tétraèdres de silice chimiquement liés entre deux chaînes de silice se faisant face (figure 1.9 (a)). Ces ponts chimiques $Si-O-Si$ (iono-covalents) entre les feuillets génèrent des cavités analogues

à celles existantes dans les zéolithes contenant des molécules d'eau et des ions calcium [60]. A cause de ces ponts entre les feuillets, la structure est *a priori* rigide. Les paramètres de maille élémentaire des trois isomorphes de la tobermorite sont donnés dans l'annexe C. La structure de tobermorite 14 Å est composée des mêmes couches complexes de la tobermorite 11 Å. Toutefois, dans la phase stable, il n'existe pas de liaisons iono-covalentes entre les chaînes silicatées comme observé dans la tobermorite 11 Å (figure 1.9) [59].

Il existe deux grandes hypothèses quant à l'agencement des feuillets de *C-S-H* dans une pâte de ciment mûre. La première, développée par Powers [62], considère un gel de tobermorite. Les particules lamellaires de *C-S-H* se lient les unes aux autres pour former des briques élémentaires (de 100 à 200 Å de diamètre) de grande surface interne [49, 60, 63–66]. Expérimentalement, cette organisation s'observe par microscopie électronique à transmission (MET) où des stries parallèles représentatives des feuillets de *C-S-H* se distinguent clairement (figure 1.10). Ces domaines

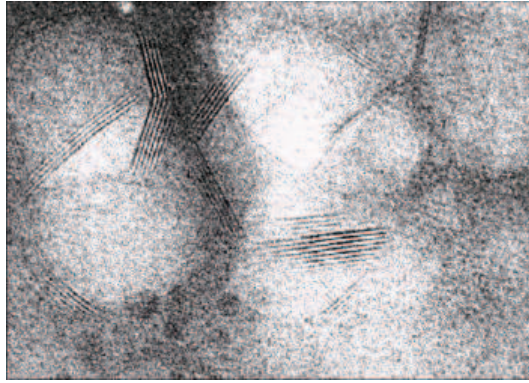


FIG. 1.10 – Micrographie au microscope électronique à transmission (MET) d'un *C-S-H* contenu dans une pâte de ciment Portland ordinaire [60]. Cette image a été réalisée par A. Baronnet au CINaM-CNRS à Marseille.

cristallins ainsi formés sont distants de 18 Å les uns des autres. Ils sont séparés par des pores de dimension inférieure à 4 Å accessibles qu'aux molécules d'eau. La cohésion du tout est obtenue grâce aux forces de *Van der Waals* et à la présence de liaisons chimiques agissant entre les différents domaines. La seconde hypothèse, développée par Feldman et Sereda [63, 67, 68] (figure 1.11) s'accorde avec la première sur l'assemblage des feuillets en briques élémentaires, mais diffère sur la forme et l'arrangement de ces blocs unités. L'eau fait partie intégrante de la structure et participe à la rigidité du système par des liaisons entre les feuillets. Trois types de molécules d'eau sont observés [69] (figure 1.11) : *i*) l'eau chimiquement liée, qui est constituée de l'eau hydroxylique (ions hydroxyles de la structure *C-S-H*) et de l'eau de constitution des hydrates située dans les espaces interfeuillets ; *ii*) l'eau adsorbée sur l'extérieur des feuillets de *C-S-H* (forces de *Van der Waals* et/ou électrostatiques) ; et *iii*) l'eau capillaire (ou eau libre) qui occupe le volume poreux au-delà de la couche d'eau adsorbée. Notons que l'eau capillaire et l'eau

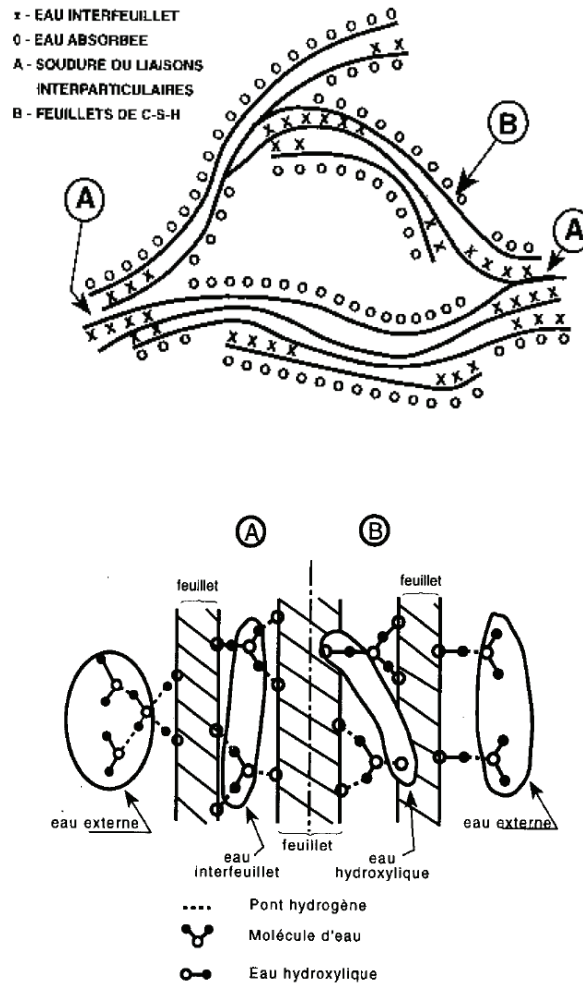


FIG. 1.11 – (haut) Modèle de *Feldman-Sereda* revue par *Sierra* [68]. Les croix représentent les molécules d'eau chimiquement liées prises dans l'espace interfeuillets. Les cercles représentent les molécules d'eau externes adsorbées. Sont indiqués par le repère *A* les soudures ou les liaisons interparticulaires. Sont indiqués par *B* les feuillets de *C-S-H*. (bas) Répartition possible (*A* ou *B*) de l'eau adsorbée ou de l'eau liée dans les feuillets de *C-S-H*.

adsorbée externe sont évaporables par séchage en étuve à 105 °C. Au contraire, l'eau de constitution et l'eau liée sont dites non-évaporables (si la température est inférieure ou égale à 105 °C). La cohésion dans cette hypothèse est vue comme étant due à la formation de liaisons iono-covalentes *Si-O-Si* et *Si-O-Ca-O-Si* entre les feuillets. Il existe cependant des faits contradictoires tels que la modification importante de l'espace interfeuillet au cours de la déshydratation [44], les propriétés mécaniques de poudres d'hydrates compactées comparables à celles d'une pâte initialement formée [67, 70] et l'accroissement de résistance des pâtes de ciment proportionnel à l'augmentation

de la surface spécifique [62]. En fait, la cohésion à l'origine des propriétés mécaniques et de la durabilité des ciments résulte de l'enchevêtrement des *C-S-H* lamellaires formés lors de l'hydratation, de l'existence de ponts de matières solides (cristallins) ou liquide (eau de constitution) et de forces superficielles (liaisons hydrogène ou de *Van der Waals*) [60, 69]. La contribution effective de chacune de ces forces de cohésion varie au cours du temps. Quoi qu'il en soit, le second modèle proposé est considéré comme le plus raisonnable et le plus proche de la réalité. La

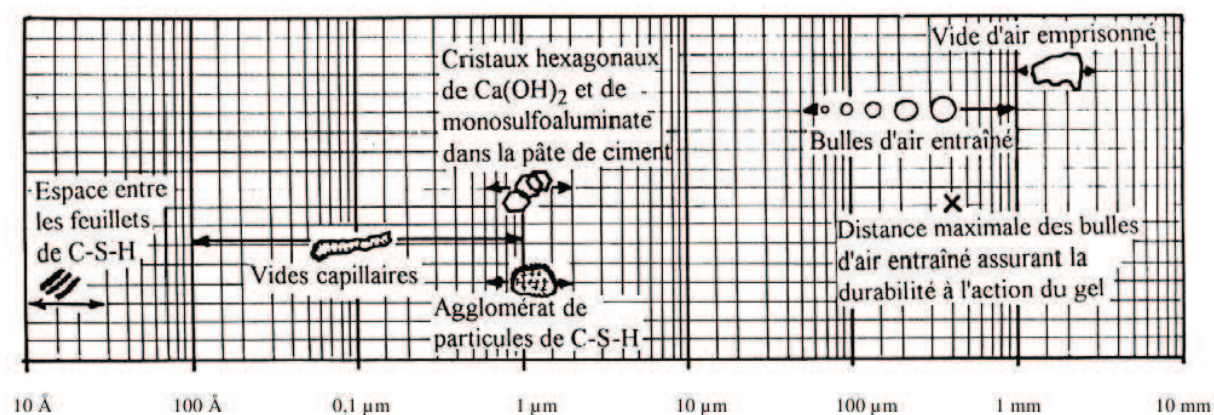


FIG. 1.12 – Différentes formes de porosité dans la pâte de ciment durcie (d'après [71, 72]).

pâte de ciment constitue, au final, un assemblage désordonné de briques élémentaires de quelques centaines d'angströms de diamètre en grains [64, 73, 74] avec une grande distribution de tailles de pores dont plusieurs types se distinguent [72] (figure 1.12) : *i*) les pores inter-feuillets (ou intra-cristallites) situés dans les briques élémentaires ; *ii*) les pores inter-cristallites, situés entre les briques élémentaires de *C-S-H* (quelques Å) ; *iii*) les pores capillaires, vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche, dont le volume décroît au cours de l'hydratation pour un rapport Eau/Ciment donné ; et *iv*) les inclusions d'air, provenant de l'emprisonnement de bulles d'air pendant le malaxage ou de l'entraînement par les adjuvants.

1.2 Généralités sur les propriétés de volume de l'eau et des solutions électrolytiques

Malgré la simplicité de sa composition, les propriétés physiques, thermodynamiques et chimiques de l'eau sont complexes. Certaines sont encore mal comprises. L'eau est un élément important, notamment en chimie et en biologie, abondamment étudié. Son rôle est critique dans les organismes vivants et la plupart des réactions chimiques terrestres [75]. Solvant substantiel en milieu naturel, c'est aussi l'une des rares matières à exister spontanément sous forme liquide, solide et gazeuse. L'eau est une molécule polaire : l'électronégativité forte de l'atome d'oxygène attire les électrons du nuage électronique de la molécule à lui, entraînant un excès de

charge (-2δ) et conduisant à un déficit de charge $(+\delta)$ sur les atomes d'hydrogène. La valeur expérimentale retenue par l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) du moment dipolaire de l'eau à l'état gazeux est de $1.85 D$. A l'état liquide et pour une température de $\sim 25^\circ\text{C}$ cette valeur augmente et devient $2.95 D$ [76, 77]. Dans la glace (état solide), le moment dipolaire est de $3.09 D$ [78]. Le rapport (ϵ_r) de la permittivité diélectrique de l'eau (ϵ), qui caractérise la réponse du milieu à un champ électrique, sur la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) donne la constante diélectrique. A l'état liquide, $\epsilon_r = 87.9$ à 0°C , $\epsilon_r = 78.4$ à 25°C et $\epsilon_r = 55.6$ à 100°C [79]. Ces valeurs élevées de la constante diélectrique et du moment dipolaire abaissent l'énergie de liaison électrostatique ($E = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{qq'}{r^2}$) conférant à l'eau ses propriétés solvantes, dissociantes et ionisantes [38, 80]. Enfin, le coefficient d'autodiffusion caractérisant la diffusion d'une molécule dans un milieu constitué de molécules identiques (milieu pur) est de $2.30 \times 10^5 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'eau à température ambiante [79].

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie interne de l'eau liquide est de $-41.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à température ambiante [81]. Son coefficient d'expansion thermique est de $2.53 \times 10^{-4} ^\circ\text{C}^{-1}$ [82]. Le diagramme définissant les différentes phases en température et en pression est décrit dans la figure 1.13. Les lignes de coexistence liquide-solide, liquide-vapeur et solide-vapeur se rejoignent au point triple : $T_t = 273.16 \text{ K}$ et $p_t = 611.657 \text{ Pa}$ (d'après l'IAPWS). Le point critique (référéncé C sur la figure 1.13) $T_c = 647.096 \text{ K}$, $p_c = 22.064 \text{ MPa}$ et $\rho_c = 322 \text{ kg.m}^{-3}$ est, quant à lui, situé sur la ligne de coexistence liquide-vapeur. Au delà de ce point, l'eau est supercritique. Le corps physique obtenu est alors ni liquide, ni gazeux. A l'état solide (glace), il existe 15 variétés

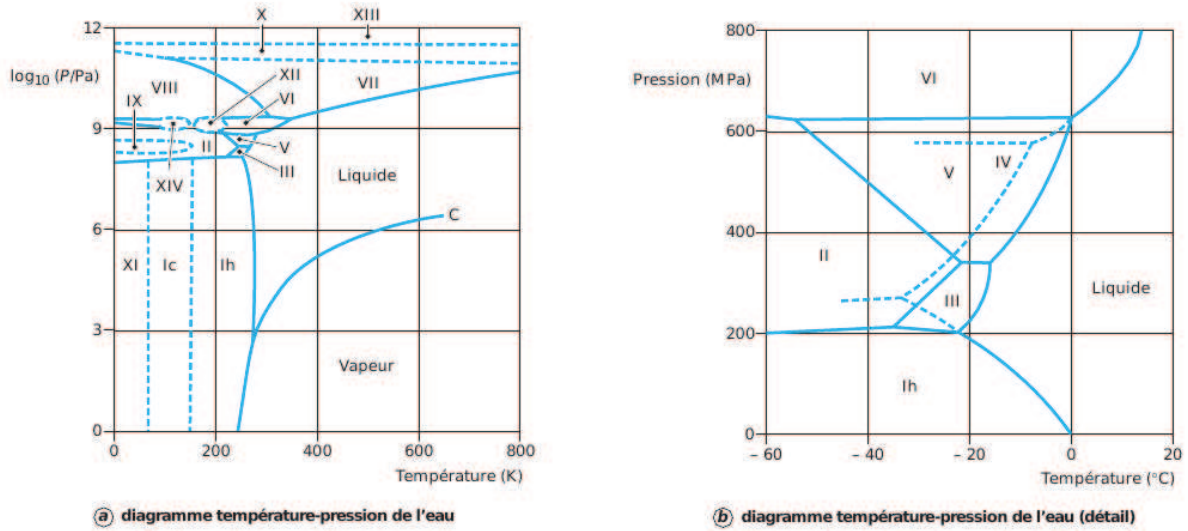


FIG. 1.13 – Diagramme de phases température-pression de l'eau montrant les domaines d'existence des variétés stables et métastables de la glace numérotées de I à XIV (d'après [83]).

cristallines (numérotées de I à XIV sur la figure 1.13). La phase I comprend elle-même deux

variétés : la glace hexagonale (I_h), qui est la plus stable aux conditions standards de pression ($\sim 10^5 Pa$) et la glace cubique (I_c). Il n'existe pas d'autres substances connues possédant une telle variété de formes dans sa phase cristalline [75]. La chaleur latente de fusion, qui est l'énergie qu'il faut fournir pour faire fondre la glace, est importante et de $334 J.g^{-1}$ ¹. Cette énergie est 80 fois plus grande que l'énergie nécessaire pour faire passer l'eau liquide de 0 à 1 °C, à savoir $4.2 J.g^{-1}$. Cette valeur élevée de la chaleur latente, qui est l'une des plus élevée qui soit, s'explique par l'arrangement spécifique des molécules d'eau dans le volume dû aux liaisons hydrogène.

En effet, contrairement à un liquide simple, les molécules d'eau sont liées les unes par rapport aux autres par l'intermédiaire de ponts appelés liaisons hydrogène se traduisant par des molécules d'eau pointant leurs atomes d'hydrogène vers les atomes d'oxygène des molécules voisines. Chaque molécule d'eau est à la fois donneuse et accepteuse de deux liaisons hydrogène [84]. Ces dernières imposent une contrainte orientationnelle sur les positions réciproques des molécules d'eau et sont d'intensité maximale lorsqu'elles sont linéaires [38]. Cette association des molécules entre elles forme un réseau tridimensionnel fort [80, 84] qui s'illustre bien dans la phase *I* de la glace avec une structure cristalline formée d'un arrangement tétraédrique de liaisons hydrogène expliquant la valeur élevée de la chaleur latente de la glace et sa grande résistance mécanique. Le maintien des molécules d'eau à distance par les ponts hydrogène fait que le volume solide est plus important que celui du liquide ; de ce fait, la densité de la glace est plus faible que celle du liquide. Lorsque la glace fond, des liaisons hydrogène sont rompues et la densité de l'eau croît. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que l'accroissement du volume dû à l'agitation thermique contrebalance la densification de l'eau liée aux destructions de liaisons hydrogène. L'eau liquide voit sa densité passer par un maximum à 3.984 °C et, au delà de cette température, l'ordre tétraédrique n'est plus que local [80]. A température ambiante, les mesures par diffusion de neutrons montrent qu'en moyenne chaque molécule d'eau dans le liquide possède 3.5 liaisons hydrogène [38]. La connectivité des différentes régions du liquide est assurée par les liaisons hydrogène. Le réseau tridimensionnel qu'elles constituent est modifié en permanence et les liaisons hydrogène cassées se reforment immédiatement [38]. La durée de vie de ces dernières est d'environ 1 *ps*. Celle d'un défaut dans le réseau formé est inférieur à 200 *fs* [38, 80]. Ainsi, contrairement au cas de la glace, il n'y a pas de structure persistant sur des temps longs dans l'eau liquide.

La présence d'une impureté quelconque dans l'eau perturbe sa structure en modifiant, au moins localement, le réseau de liaisons hydrogène et par là même les propriétés de l'eau liquide [80]. Par exemple, dans une solution aqueuse électrolytique, comme l'eau de mer qui est un mélange de molécules d'eau et de *NaCl*, la présence du sel modifie le point de gel. En effet, plus la concentration en sel dans l'eau est élevée, plus ce point est abaissé. Cela vient du pouvoir destructurant du chlorure de sodium [85], c'est-à-dire de sa capacité à perturber le réseau de

¹"Quand gèlent les lacs", E. Kierlik et J.-M. Courty, *Pour la Science*, <http://www.pourlascience.com>

liaisons hydrogène. Pour l'eau de la mer Méditerranée, dont la concentration en $NaCl$ est de $35g.L^{-1}$ environ, le point de gel se trouve à une température de $-2^{\circ}C$. En fait, dans une solution aqueuse électrolytique (composée d'eau et d'ions) la présence des ions conduit à trois situations en fonction de leur pouvoir polarisant défini comme le rapport z/r_i^2 (z et r_i étant respectivement la charge et le rayon de l'ion) : *i*) les ions à fort pouvoir polarisant (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , F^- , OH^-) brisent les liaisons hydrogène et organisent de nombreuses couches d'eau autour d'eux ; *ii*) les ions de pouvoir polarisant moyen (K^+ , Cs^+ , NO_3^-) modifient localement le réseau de liaisons hydrogène, mais n'ont que peu de molécules d'eau autour d'eux ; *iii*) les ions de faible pouvoir polarisant (ions hydrophobes) ne brisent pas les liaisons. Ils s'incorporent au sein du liquide, dont ils modifient l'architecture locale [80]. L'image classique de la solvation des ions prévoit une organisation des molécules d'eau autour des cations avec l'atome d'oxygène orienté vers l'ion, alors que ce sont les atomes d'hydrogène qui s'orientent vers les anions. Une telle orientation, qui perturbe le réseau de liaisons hydrogène, ne modifie pas significativement la dynamique rotationnelle des molécules d'eau au delà de la première sphère d'hydratation [38]. Par ailleurs, un soluté hydrophobe dans l'eau fait intervenir des forces qui causent l'agrégation des ions (effets entropiques de *Kauzmann*). En effet, l'eau autour d'un ion hydrophobe tend à s'organiser de manière à préserver l'intégrité du réseau de liaisons hydrogène (cage d'hydratation). Cela amène à une réduction des libertés de mouvement en rotation et en translation des molécules d'eau présentes dans la cage d'hydratation, ce qui conduit à une diminution de l'entropie. Lorsque deux ions hydrophobes et leurs cages d'hydratation respectives s'approchent l'un de l'autre, l'eau structurée dans la région entre les deux ions retourne dans le volume. Ainsi, l'entropie augmente et génère une force attractive entre les deux ions. Ces interactions hydrophobiques sont responsables de processus importants en biologie comme l'agrégation des lipides amphiphiliques en bicouches avec leur queue hydrophobe séparée des molécules d'eau par leur tête hydrophile [38].

1.3 Approches classiques du confinement dans les nanopores

Cette partie est dédiée aux approches thermodynamiques de la description du confinement d'un électrolyte aqueux. Ainsi, dans un premier temps, nous détaillons les effets sur les différents équilibres de phase et, dans un second temps, nous décrivons un électrolyte dans un pore par le biais des théories de champ moyen.

1.3.1 Thermodynamique des équilibres de phase : vers les effets de cryosuction

Liquide-gaz : équation de Kelvin Lorsque deux phases, 1 et 2, coexistent dans un même système, il existe une interface $\mathcal{S}$ qui les sépare. Chaque phase possède une pression qui lui est propre (p_1 et p_2). La différence de pression entre les deux phases ($\Delta p = p_1 - p_2$) induit une

force f_{12} qui s'applique sur l'interface $\mathcal{S}$. Par analogie avec un ballon de baudruche, où l'air en surpression par rapport au milieu extérieur vient tendre la surface en élastomère, cette force est à l'origine d'une tension dans l'interface entre la phase 1 et la phase 2 usuellement appelée tension superficielle ou tension de surface (figure 1.14) [86]. Elle peut s'exprimer soit en force par unité de longueur ($N.m^{-1}$) soit en énergie par unité de surface ($J.m^{-2}$). La tension de surface se note

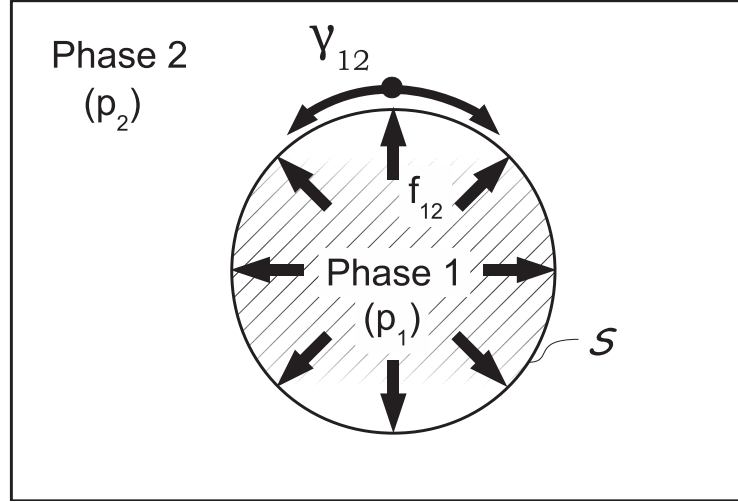


FIG. 1.14 – Schéma de la coexistence de deux phases (1 et 2) chacune caractérisée par sa propre pression (p_1 et p_2) à température constante. La tension de surface γ_{12} est la conséquence de la force appliquée sur l'interface due à la différence de pression entre les deux phases.

γ_{12} et se définit thermodynamiquement de la manière suivante :

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N,\epsilon} \quad (1.1)$$

où F , A , T , V , N , ϵ sont respectivement l'énergie libre de *Helmoltz*, l'aire de l'interface $\mathcal{S}$, la température, le volume, le nombre de particules et la déformation du système. L'équilibre de la coexistence des deux phases, obtenu lorsque l'énergie libre du système est minimum, à température constante s'écrit :

$$dF = -\Delta p dV + \gamma dA - S dT = 0 \Rightarrow \Delta p dV = \gamma dA. \quad (1.2)$$

De plus, le travail nécessaire pour augmenter l'aire de l'interface d'une quantité dA est $dW = \gamma dA$. Une goutte d'une phase 1 dans une phase 2 adopte à l'équilibre une géométrie sphérique de rayon r afin de minimiser son rapport *surface/volume*. Son élément d'aire et son élément de volume sont respectivement $dA = 8\pi r dr$ et $dV = 4\pi r^2 dr$. Le rapport dA/dV s'écrit comme $2/r$ et la relation (1.2) devient :

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{2\gamma_{12}}{r}. \quad (1.3)$$

Cette équation qui relie le rayon de courbure et la tension interfaciale à la différence de pression décrit un équilibre mécanique entre les deux phases. C'est la relation de *Young-Laplace* [86, 87].

Dans le cas d'une goutte de liquide entourée de sa phase vapeur, nous pouvons écrire $p_l - p_v = 2\gamma_{lv}/r$ avec p_l et p_v les pressions respectives de la phase liquide et de la phase vapeur. De plus, sur la ligne d'équilibre des phases, lorsque les deux phases coexistent, l'équilibre thermodynamique implique l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_l(p_l, T) = \mu_v(p_v, T)$, μ_l et μ_v étant, respectivement, les potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase gazeuse. Sous la forme différentielle, nous avons : $d\mu_l(p_l, T) = d\mu_v(p_v, T)$. Par ailleurs, pour une température donnée, la relation de *Gibbs-Duhem* est :

$$\bar{S}_l dT - \bar{V}_l dp_l + d\mu_l = 0 \quad (1.4)$$

pour la phase liquide et

$$\bar{S}_v dT - \bar{V}_v dp_v + d\mu_v = 0 \quad (1.5)$$

pour la phase gazeuse. $\bar{S}_l$, $\bar{S}_v$, $\bar{V}_l$ et $\bar{V}_v$ sont, respectivement, les entropies molaires et les volumes molaires de la phase liquide et de la phase gazeuse. L'égalité différentielle des potentiels chimiques permet d'écrire la relation (1.6) :

$$\bar{V}_v dp_v - \bar{V}_l dp_l = (\bar{S}_v - \bar{S}_l) dT. \quad (1.6)$$

Pour une température constante et en combinant la relation (1.6) avec la relation (1.3) dans sa forme différentielle ($dp_l - dp_v = d(2\gamma/r)$), nous obtenons :

$$dp_v \left(\frac{\bar{V}_v - \bar{V}_l}{\bar{V}_l} \right) = d \left(\frac{2\gamma_{lv}}{r} \right). \quad (1.7)$$

Les hypothèses conjuguées du gaz parfait pour la phase vapeur ($p_v \bar{V}_v = RT$), où R est la constante des gaz parfaits, et du volume molaire du liquide négligeable devant celui de la vapeur ($\bar{V}_v \gg \bar{V}_l$) permettent de réécrire la relation (1.7) comme :

$$\frac{dp_v}{p_v} = \frac{\bar{V}_l}{RT} d \left(\frac{2\gamma_{lv}}{r} \right). \quad (1.8)$$

L'intégration de cette équation s'effectue entre deux états (relation (1.9)) : le premier correspond à la coexistence du liquide et du gaz séparés par une interface plane (rayon de courbure $r = \infty$) ; la pression du gaz est celle de la pression de vapeur saturante P_0 ; le second état correspond à la goutte de liquide dans le gaz ; le rayon r de la goutte est fini et la pression de saturation vaut P .

$$\int_{P_0}^P \frac{dp_v}{p_v} = \frac{\bar{V}_l}{RT} \int_{\infty}^r d \left(\frac{2\gamma_{lv}}{r} \right) \quad (1.9)$$

Après intégration, nous obtenons la loi de *Kelvin* (equation (1.10)). Elle permet de prévoir la

modification de la pression de vapeur saturante d'un liquide lorsque l'interface liquide/vapeur n'est plus plane mais possède un rayon de courbure.

$$\frac{RT}{\bar{V}_l} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma_{lv}}{r} = p_l - p_v \quad (1.10)$$

Remarquons que cette dernière équation est écrite pour une goutte de liquide dans un gaz (processus de condensation). Dans le cas d'une bulle de gaz dans un liquide (processus d'évaporation), un signe moins apparaît en facteur du terme de droite. En confinement, l'équilibre entre une phase

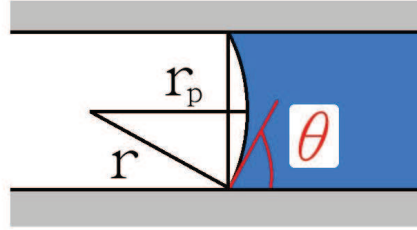


FIG. 1.15 – Schéma de l'équilibre liquide-vapeur dans un pore. La partie bleue représente le liquide et la partie blanche le gaz.

liquide (mouillante) et une phase gazeuse (non mouillante) décrit par la loi de *Kelvin* s'écrit en fonction du rayon d'entrée du pore r_p et de l'angle de mouillage θ (angle formé entre l'interface liquide-vapeur et le mur du pore) avec $r_p = r \cos\theta$ (figure 1.15).

$$\frac{RT}{\bar{V}_l} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r_p} = -(p_v - p_l) \quad (1.11)$$

La relation (1.11) intervient, par exemple, dans les expériences d'adsorption où à partir des pressions capillaires ($p_{cap} = p_v - p_l$) la fraction du volume poreux $S(r)$, constitué des pores de rayon d'entrée r_p , est calculée. Par ailleurs, l'équation de *Young-Laplace* permet une explication approximative du phénomène de remontée capillaire (remontée du liquide observée lorsqu'un tube capillaire est plongé verticalement dans un liquide). En effet, connaissant la différence de pression hydrostatique entre l'intérieur et l'extérieur du tube pour la vapeur et pour le liquide, la relation de *Young-Laplace* permet de déterminer la loi de *Jurin* :

$$p_l - p_v = \frac{2\gamma\cos\theta}{r_p} + (\rho_v - \rho_l)gh \quad \Rightarrow \quad h = \frac{2\gamma\cos\theta}{r_p g \Delta\rho} \text{ avec } \Delta\rho = \rho_l - \rho_v \quad (1.12)$$

où ρ , g et h sont respectivement la densité de la phase considérée, la constante de gravité et la hauteur de la remontée dans le capillaire par rapport à la surface libre.

Liquide-solide : équation de Gibbs-Thomson Dans le cas de la coexistence d'une phase liquide et d'une phase solide, nous pouvons, comme pour l'équilibre liquide-gaz, écrire l'égalité des potentiels chimiques $\mu_s(p_s, T) = \mu_l(p_l, T) \Rightarrow d\mu_s = d\mu_l$, où μ_s est le potentiel chimique de la phase solide. Pour un solide plongé dans son liquide (cas d'une pression hydrostatique), l'introduction des équations de *Gibbs-Duhem* appliquées à la phase solide et à la phase liquide dans l'égalité des potentiels chimiques donne :

$$\bar{V}_s dp_s - \bar{V}_l dp_l = (\bar{S}_s - \bar{S}_l) dT. \quad (1.13)$$

Dans le cas d'une pression appliquée uniquement sur le solide ($dp_l = 0$), la relation (1.13) s'intègre comme ci-dessous :

$$\int_{p_e}^{p_s} dp_s = \int_{T_m}^T \frac{(\bar{S}_s - \bar{S}_l)}{\bar{V}_s} dT \quad (1.14)$$

où T_m est la température de fusion du solide soumis à une pression d'équilibre $p_e = p_s = p_l$. L'entropie de fusion par unité de volume du solide s'écrit $\Delta S_{fv} = (\bar{S}_l - \bar{S}_s)/\bar{V}_s$. Pour de petites variations de température $\Delta T = T_m - T$, la relation (1.14) se réécrit en ne considérant que la variation au premier ordre en température [88].

$$p_s - p_l = \Delta S_{fv} \Delta T \quad (1.15)$$

Cette relation est appelée loi de *Thomson*. Elle décrit la variation de la température de fusion du solide avec la pression. En utilisant la relation de *Young-Laplace*, il est possible de relier le rayon de courbure de l'interface (r) et la tension de surface (γ_{sl}) à la température de fusion du solide.

$$p_s - p_l = \frac{2\gamma_{sl}}{r} = \Delta S_{fv} \Delta T \quad (1.16)$$

La relation 1.16 est appelée loi de *Gibbs-Thomson*. Elle prédit une modification de la température de fusion du solide inversement proportionnelle au rayon du solide. Pour des variations plus grandes en température (supérieures à la dizaine de Kelvin), il est montré [89] que le développement au premier ordre en température de la pression capillaire ($p_{cap} = p_v - p_l$) ne suffit plus (écart trop important par rapport à l'expression exacte de la pression capillaire) et il est nécessaire d'aller jusqu'au second ordre. La relation (1.16) devient alors :

$$p_s - p_l = \frac{2\gamma_{sl}}{r} = \Delta S_{fv} \Delta T - C_f \frac{\Delta T^2}{2T_m} \quad (1.17)$$

où C_f est la capacité calorifique entre le solide et le liquide par unité de volume de solide. En confinement, il existe une couche près de la surface qui est fortement perturbée par la proximité de cette dernière. Cette couche ne se solidifie pas comme dans le volume en condition de gel. Dans le cas de l'eau, des études expérimentales en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [17, 90–

92] et résonance magnétique nucléaire (RMN) [93, 94] ont permises l'évaluation de l'épaisseur de cette couche dans des silices hydrophiles et hydrophobes : $4 \leq e \leq 10 \text{ \AA}$. Pour les matrices cimentaires, il existe des relations empiriques permettant de déterminer l'épaisseur de la couche d'eau non gelable à la surface d'un substrat : $e = 19.7 \sqrt[3]{1/\Delta T} \text{ [\AA]}$ [89]. Telle quelle, la loi de *Gibbs-Thomson* établie dans le cadre de la thermodynamique classique ne prend pas en compte l'existence de cette couche. C'est ce qui explique l'écart observé à la loi de *Gibbs-Thomson* pour la détermination de la température de fusion d'agrégats d'argon confinés en dessous d'un rayon de pore de $30 \text{ \AA}$ [95]. La prise en compte de cette couche est donc primordiale pour avoir une bonne description des phénomènes de fusion/cristallisation en confinement. Une approche simple est de soustraire au rayon de l'interface l'épaisseur de la couche adsorbée fortement influencée par le substrat. De manière plus sophistiquée, il est possible à partir d'un modèle reposant sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité appliqué à la théorie de la mécanique statistique d'en déduire une loi de *Gibbs-Thomson* généralisée [11, 95] :

$$\Delta S_{fv} \Delta T = \frac{2\gamma_{sl}}{r} \left(1 + \frac{\xi}{r - 2\xi} \right) \quad (1.18)$$

où ξ est la longueur de corrélation des interactions atomiques. Cette nouvelle loi est correcte même pour des rayons de pore en dessous de $30 \text{ \AA}$.

Effets de cryosuccion La pâte de ciment, matériau poreux désordonné multi-échelle, saturée en eau est soumise à une détérioration de sa matrice lors de cycles de gel/dégel répétés. L'une des idées couramment admise est qu'en dessous du point de solidification de l'eau, l'expansion du volume associé applique une contrainte mécanique sur les murs du pore (forces de cristallisation). Au bout d'un certain nombre de cycles de gel/dégel, le matériau s'endommage remettant en cause sa durabilité. Par analogie, c'est l'image classique de la bouteille en verre remplie d'eau qui aurait été oubliée au congélateur (figure 1.16). L'expérience de *Beaudoin* et *McInnis* de 1974 [1] montre,



FIG. 1.16 – Image classique de la bouteille en verre remplie d'eau oubliée au congélateur (d'après un cours de *H. Van Damme* lors de l'école thématique "Physique, Chimie et Mécanique des Matériaux Cimentaires" à l'initiative de l'ATILH et du CNRS en 2003 à La Colle sur Loup).

par la saturation d'une pâte de ciment avec du benzène, qui au contraire de l'eau observe une diminution de son volume lors de sa solidification, un gonflement lorsque la température décroît et que le fluide se solidifie. Le comportement est le même qu'avec l'eau. Ce que cette expérience met en évidence est que nous ne pouvons pas attribuer la détérioration du matériau cimentaire qu'à la simple expansion du volume de l'eau lorsqu'elle gèle dans le pore. Il faut trouver une autre explication. Reconsidérons le réseau de pores interconnectés saturés en eau (figure 1.17).

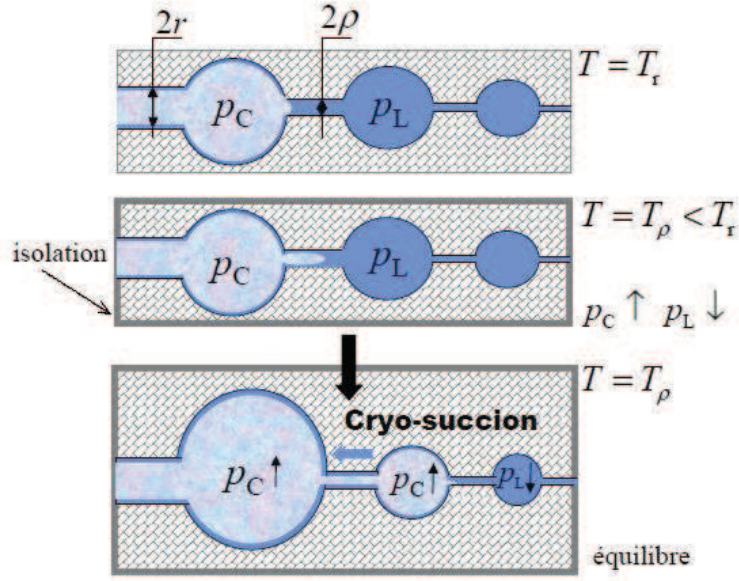


FIG. 1.17 – Schéma du gel dans une distribution désordonnée de pores interconnectés (d'après O. Coussy [96]).

Soit r le rayon d'entrée du canal donnant accès au premier pore et $\rho < r$ le rayon du canal connectant le premier et le second pores. La relation de *Gibbs-Thomson* (équation 1.16) donne une température de cristallisation T_r dans le canal d'entrée du pore. Cette modification de la température de cristallisation par rapport à celle de l'eau massive est liée à la différence de pression entre la glace et l'eau liquide. Si la température est au dessus de T_r , l'eau reste liquide dans le réseau de pores. En dessous de T_r , l'eau cristallise dans le canal d'entrée. Le premier pore est également envahi par la glace. Ensuite, si la température continue de diminuer jusqu'à atteindre $T_\rho < T_r$ ($\rho < r$), l'invasion du second canal par la glace s'opère. Un nouvel équilibre se crée où l'égalité des potentiels chimiques décrit par la loi de *Gibbs-Thomson* requiert que la différence de pression entre la glace et le liquide augmente. Dans un système clos tel que réalisé dans l'expérience de *Beaudoin* et *McInnis* [1], c'est la pression du liquide qui diminue et celle du cristal qui augmente. Dans ce dernier cas, l'augmentation est progressive et s'effectue par l'arrivée d'eau liquide provenant des pores non encore gelés *via* la fine couche de liquide physisorbée à la surface du pore qui garde un caractère liquide même en dessous du point de gel.

Il en résulte un gonflement total de la pâte de ciment qui explique bien les phénomènes observés dans l'expérience de *Beaudoin* et *McInnis*. Nous appelons ce phénomène de transport de matière lié au gel la *cryosuccion*. Notons que cet effet est également observable dans des systèmes ouverts tels que les sols si la pression du terrain n'est pas trop élevée et l'alimentation en eau continue.

1.3.2 Description d'un électrolyte confiné

Nous considérons deux surfaces planes chargées et sans structure apparente, se faisant face et baignant dans un électrolyte composé d'eau et d'ions. Ces derniers, s'ils compensent exactement la charge de surface sont aussi appelés contre-ions. Cela correspond à ce que nous trouvons dans le ciment, par exemple, et c'est dans cette configuration que nous nous plaçons dans la suite de cette partie. Le potentiel chimique relatif aux ions de l'espèce i peut alors s'écrire :

$$\mu_i = z_i e \psi + k_B T \ln \rho_i \quad (1.19)$$

où ψ est le potentiel électrostatique, ρ_i est le nombre de densité des ions de l'espèce i de valence z_i quelle que soit la position suivant x entre les deux surfaces, e est la charge de l'électron, k_B est la constante de *Boltzmann* et T est la température. Dans ce système, les contre-ions forment un nuage diffus, thermiquement activé, et globalement situé près des surfaces de charge opposée (à cause de la répulsion mutuelle entre les ions [97] et du fait qu'ils compensent la charge). Notons que ce n'est pas majoritairement dû au fait qu'ils sont attirés par les surfaces *via* les forces électrostatiques. Quoi qu'il en soit, cette region de contre-ions de charge opposée à celle de la surface écrante l'interaction coulombienne et est classiquement appelée la double couche électrique (figure 1.18). Elle est constituée d'ions liés à la surface, couche de *Stern*, et d'ions mobiles par rapport à cette même surface, couche diffuse. A l'équilibre, le potentiel chimique est uniforme et en considérant des ions ponctuels dans un continuum diélectrique, nous pouvons écrire à partir de la relation (1.19) la répartition des contre-ions suivant x par une distribution de *Boltzmann* (équation (1.20)).

$$\rho_i = \rho_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

Avec ρ_{i0} la densité en ions i à une distance infinie de la surface. Typiquement, c'est la densité en volume [98] que nous prenons comme étant celle du plan médian (plan situé à égale distance des surfaces planes de confinement). De plus, la relation de *Poisson* (équation (1.21)) lie le potentiel électrostatique ψ à la charge volumique locale ($z_i e \rho_i$) de chaque espèce i :

$$\Delta \psi = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e \rho_i \quad (1.21)$$

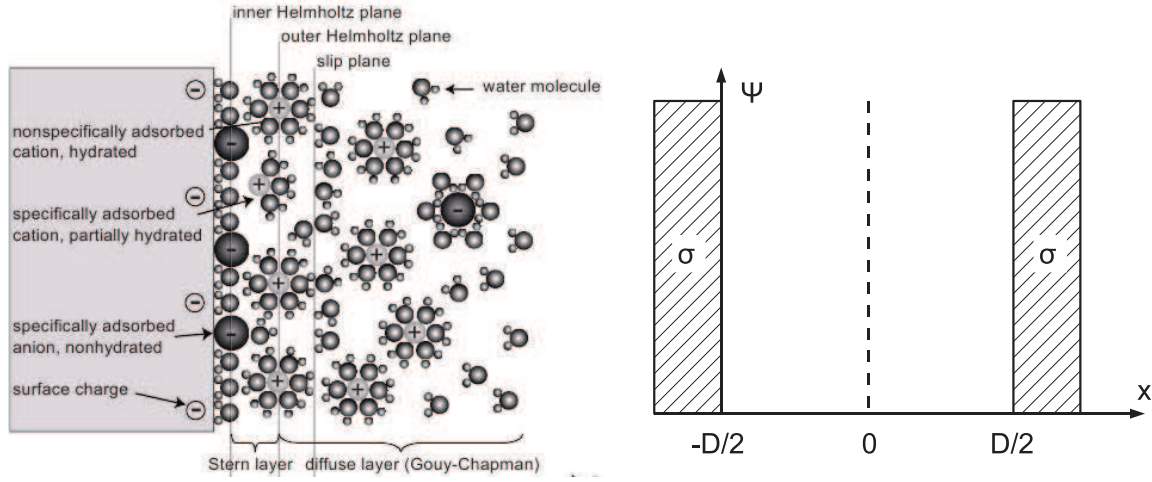


FIG. 1.18 – (Gauche) Schéma de la double couche électrique formée par des ions baignant dans de l'eau proche d'une surface chargée (d'après [98]). (Droite) Représentation schématique de l'espace interparticulaire unidimensionnel décrit dans l'approche champ moyen de *Poisson-Boltzmann*.

où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu. La combinaison des relations (1.20) et (1.21) donne l'équation de *Poisson-Boltzmann*, base de l'approche champ moyen développée ici. Sa forme dans un espace unidimensionnel est la suivante :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \sum_i \frac{z_i e \rho_{i0}}{\epsilon_r \epsilon_0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (1.22)$$

où x donne la position par rapport aux surfaces dans l'espace interparticulaire (figure 1.18). La solution de cette équation s'obtient en utilisant les conditions aux limites déterminées par *Gouy* [99] et *Chapman* [100] appliquées au cas de deux surfaces planes parallèles séparées d'une distance D (figure 1.18) : *i*) le champ électrique $E_0 = (\frac{d\psi}{dx})_0$ est nul par symétrie dans le plan médian et *ii*) l'électroneutralité impose que la charge totale dans l'espace interparticulaire est égale et de signe opposé à la charge de surface (σ_s). Résolue, la relation (1.22) donne accès au potentiel électrostatique ψ , au champ électrique $E = \partial\psi/\partial x$ et à la densité en ions ρ_i , à chaque position x de l'espace entre les deux surfaces. La détermination de cette dernière quantité s'effectue en prenant la différentielle de la relation (1.20) et en y introduisant l'équation (1.22).

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_i}{dx} &= -\frac{z_i e \rho_{i0}}{k_B T} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \left(\frac{d\psi}{dx}\right) \\ &= \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{k_B T} \left(\frac{d\psi}{dx}\right) \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) \\ &= \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2k_B T} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

La relation suivante se déduit alors :

$$\rho_{ix} - \rho_{i0} = \int_0^x d\rho_i = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2k_B T} \int_0^x d \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = + \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2k_B T} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x^2. \quad (1.24)$$

Finalement, cette dernière équation se réécrit comme :

$$\rho_{ix} = \rho_{i0} + \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2k_B T} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x^2 \quad (1.25)$$

où ρ_i est déterminé à une position x donnée en fonction de la densité en ions dans le plan médian ρ_{i0} et $(d\psi/dx)^2$ au point x . A l'aide de la relation (1.25), il est possible de déterminer la densité en ions à la surface, c'est-à-dire pour $x = D/2$ (relation (1.26)).

$$\rho_{is} = \rho_{i0} + \frac{\sigma_s^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \quad (1.26)$$

L'équation de *Poisson-Boltzmann* (équation (1.22)) permet classiquement de déterminer la pression entre des particules lamellaires élémentaires comme c'est le cas dans les argiles ou les ciments. Pour ce faire, nous partons de la définition thermodynamique de la pression qui la relie au potentiel chimique à chaque position x de l'espace interplan :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{x,T} = \sum_i \rho_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{x,T} \quad (1.27)$$

où le potentiel chimique est donné par la relation (1.19). Soit x' la position relative d'un plan par rapport à l'autre dans la direction perpendiculaire à la surface. A température constante, le changement de pression dans l'électrolyte à la position x lorsque deux plans initialement à l'infini ($x' = \infty$, où $P = 0$) sont amenés à une distance $x' = D/2$ s'écrit :

$$P_x = \int_{x'=D/2}^{x'=\infty} \left[\sum_i \rho_i z_i e \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x + \sum_i k_B T d\rho_{ix} \right] \quad (1.28)$$

L'équation de *Poisson* (relation (1.21)) et la relation mathématique suivante :

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)$$

permettent la réécriture de la relation (1.28) :

$$P_x(D) - P_x(\infty) = -\frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x(D)}^2 - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x(\infty)}^2 \right] + k_B T \left[\sum_i \rho_{ix}(D) - \sum_i \rho_{ix}(\infty) \right] \quad (1.29)$$

où l'indice x montre que la pression est déterminée à la position x quand les surfaces sont soit séparées d'une distance D , soit à l'infini. Dans ce dernier cas, nous savons que $P_x(\infty) = 0$. La pression (équation (1.29)) est constituée de deux termes [97]. Le premier est un carré précédé du signe moins, il est toujours négatif et, de ce fait, constitue une pression attractive. C'est la contribution énergétique du champ électrostatique. Le second terme est positif et constitue une pression repulsive (pression osmotique). Son origine est entropique puisqu'elle résulte de la réduction du nombre de configurations accessibles (répartition) avec le confinement des ions dans l'espace interlamellaire [42, 101]. De surcroît, à partir de la densité en ions (équation (1.25)), il est possible d'écrire :

$$\sum_i \rho_{xi} = \sum_i \rho_{mi} + \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2k_B T} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_x^2. \quad (1.30)$$

Cette relation est indépendante de D (même pour $D = \infty$) et $\sum_i \rho_{mi}$ représente la concentration totale en ions au plan médian. La combinaison des équations (1.29) et (1.30) conduit à :

$$P_x(D) = k_B T \left[\sum_i \rho_{mi}(D) - \sum_i \rho_{mi}(\infty) \right]. \quad (1.31)$$

La pression dans l'espace interlamellaire agissant sur les ions et les surfaces est uniforme (indépendante de la position x). De plus, elle ne dépend que de la concentration en ions. Finalement, la pression se rapporte à l'excès d'ions présents dans le plan médian par rapport à l'infini (dans le volume). La pression totale positive est relative à des forces répulsives. Pour des matériaux lamellaires tels que le ciment, l'approche champ moyen de *Poisson-Boltzmann* où seules les forces électrostatiques sont décrites ne suffit pas à expliquer la cohésion mesurée expérimentalement par nanoindentation. En effet, l'approche *Poisson-Boltzmann* repose sur le fait qu'en moyenne les deux moitiés du système sont symétriques, or ce n'est pas le cas pour la très grande majorité des configurations instantanées. De plus, elle ignore les corrélations entre les ions et les fluctuations de concentrations ioniques qui peuvent pourtant conduire à des forces électrostatiques attractives fortes [60].

Le modèle DLVO (*Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek* [102, 103]) tient une place primordiale en science des colloïdes (milieu où les particules sont suffisamment petites pour qu'il soit homogène). C'est une extension à l'approche champ moyen de *Poisson-Boltzmann* où des forces de *Van der Waals* [97] sont ajoutées aux forces électrostatiques. À la différence de ces dernières, elles sont indépendantes des variations de pH et de la concentration en ions de l'électrolyte [98]. Le potentiel découlant des forces de *Van der Waals* s'écrit aux petites distances et entre deux surfaces planes comme : $W(D) = -A/(12\pi D^2)$. La pression résultante, $P(D) = A/(6\pi D^3)$, est attractive et régie par la constante de *Hamaker* $A = \pi^2 C^* \rho^2$. C^* est la constante de dispersion du potentiel interatomique (les deux corps en interaction sont constitués d'une seule et même espèce d'atomes). Aux courtes distances, l'attraction due aux forces de *Van der Waals* excède

toujours la répulsion liée à la double couche. En effet, elles évoluent comme une loi de puissance ($W(D) \propto -D^{-n}$) alors que l'énergie d'interaction liée à la double couche reste finie ou évolue beaucoup plus lentement lorsque $D \rightarrow 0$ [97]. Toutefois, même si le bilan est attractif, l'intensité des forces de *Van der Waals* est beaucoup trop faible [42] pour prétendre décrire la cohésion d'un matériau tel que le ciment.

Les simulations *Monte-Carlo* du modèle *primitif anisotrope* de la mécanique statistique dans les travaux de *Pellenq, Gmira et al.* [60, 61, 104] permettent de dépasser le niveau d'approximation de champ moyen. Le système est presque aussi simple que dans l'approche *Poisson-Boltzmann* (figure 1.19). En effet, les murs sont des plans infinis sans structure atomique (représentatifs des feuillets de *C-S-H*) séparés d'une distance D et sont caractérisés par une densité de charge surfacique σ . Ils sont séparés par un milieu à constante diélectrique relative élevée, celle de l'eau liquide ($\epsilon_r = 78$), dans lequel baignent des ions (dans le cas du ciment ce sont les ions divalents Ca^{2+}) ayant un volume propre non négligeable et une charge (q_i). Les simulations sont

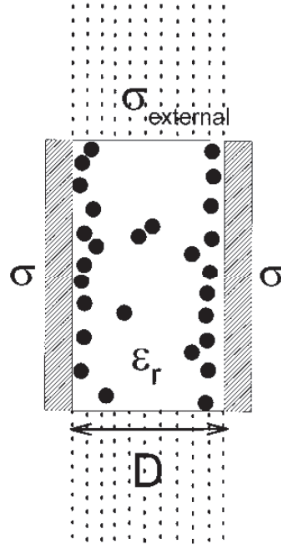


FIG. 1.19 – Schéma du modèle primitif anisotrope avec D la distance interplan, σ la densité de charge de surfacique, ϵ_r la constante diélectrique relative du milieu séparant les plans dans lequel baignent les ions de volume propre non négligeable (points noirs).

effectuées dans l'ensemble canonique (nombre de particules (N), volume (V) et température (T) constants) afin de déterminer la composante perpendiculaire aux plans infinis du tenseur de pression (équation 1.32).

$$P_{totale}(D) = P_{elec}(D) + P_{contact}(D) + P_{idéale}(D) \quad (1.32)$$

Trois termes interviennent dans cette composante de la pression : *i*) le terme électrostatique

($P_{elec}(D)$) qui prend en compte les interactions ion-ion, ion-feuillet et feuillet-feuillet ; *ii*) le terme de contact $P_{contact}(D)$ qui rend compte des corrélations stériques et *iii*) le terme idéal $P_{idéale}(D)$ correspondant à la pression osmotique induite par le confinement des ions. Notons qu'une pression positive correspond à un système gonflant alors qu'une pression négative indique un système cohésif. Dans la simulation, en relaxant le système, la distance interlamellaire évolue afin de retrouver l'équilibre mécanique ($P_{totale} = 0$). La figure 1.20 donne le tracé de la pression en fonction de la distance interlamellaire D . Deux résultats sont remarquables [60]. Le premier

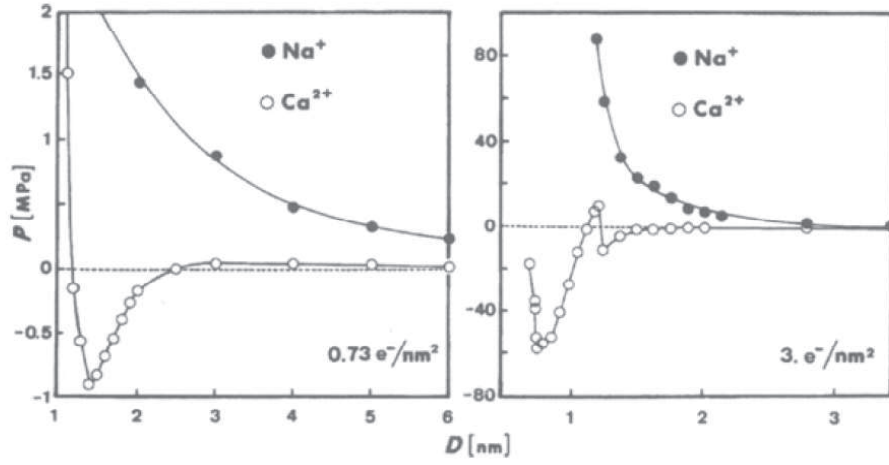


FIG. 1.20 – Tracé de la pression déduite des résultats du modèle primitif anisotrope en fonction de la distance interlamellaire (D) pour deux espèces d'ions, Na^+ et Ca^{2+} . Deux densités de charges de surface ont été considérées : $\sigma = -0.73 \text{ e}^-/\text{nm}^2$, soit $\sigma = -0.12 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ (gauche) caractéristique des argiles smectites telles que la Montmorillonite et $-3 \text{ e}^-/\text{nm}^2$, soit $\sigma = -0.48 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ (droite) caractéristique des *C-S-H* de type tobermorite.

montre que la pression ionique totale est toujours répulsive avec des contre-ions Na^+ et ce même pour des densités de charge élevées. Ainsi, les corrélations ioniques sont négligeables pour de petits ions monovalents baignant dans de l'eau. Pour des densités de charge de surface modérées, les valeurs de pression sont en bon accord avec l'approche champ moyen de *Poisson-Boltzmann*. Le second résultat montre que pour des ions divalents Ca^{2+} il existe plusieurs puits de pression lorsque la distance interlamellaire varie. Pour une densité de charge de surface correspondant à la montmorillonite ($\sigma \sim -0.12 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$), la profondeur du puits est de l'ordre de -1 MPa pour une distance de séparation de $14 \text{ \AA}$. Pour une densité de charge de $\sigma \sim -0.48 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ correspondant à la charge théorique d'un *C-S-H* lamellaire avec tous les groupes hydroxyles (OH) des chaînes silicatées ionisées ($Ca/Si = 1$) la profondeur du puits de pression est de -60 MPa pour une séparation de $7 \text{ \AA}$. Notons que cette dernière valeur est plus grande d'un ordre de grandeur que la pression due aux interactions de *Van der Waals* à la même distance. De plus, le comportement mécanique est défini en fonction de la densité de charge surfacique des feuillets [42]. Pour des

densités faibles, les corrélations électrostatiques et de contact ion-ion sont négligeables devant les forces répulsives. Pour des densités élevées, les corrélations électrostatiques sont majoritaires et imposent le comportement mécanique au système. Enfin, les valeurs de pression osmotique du modèle primitif anisotrope sont en désaccord avec celles prédites dans l'approche champ moyen DLVO. Cela vient des corrélations ion-ion prises en compte dans les simulations Monte-Carlo du modèle primitif anisotrope. Pour un type d'ion donné dans un solvant donné, par exemple des ions Ca^{2+} dans de l'eau, il est possible d'établir une carte isobarique donnant l'évolution de la pression dans l'espace interlamellaire en fonction de la charge de surface (σ) et de la distance interlamellaire (figure 1.21). Dans ce cas, c'est pour une densité de charge voisine à celle du ciment que le comportement est le plus cohésif [42]. De plus, le profil de distribution des ions dans l'espace interlamellaire montre que la théorie de champ moyen DLVO s'applique bien pour les argiles, où la densité de charge de surface est faible de par la présence d'ions monovalents, mais est erroné pour les *C-S-H*, où la densité de charge de surface est bien plus forte (présence d'ions divalents). Malgré le degré de description supplémentaire du modèle *primitif anisotrope*

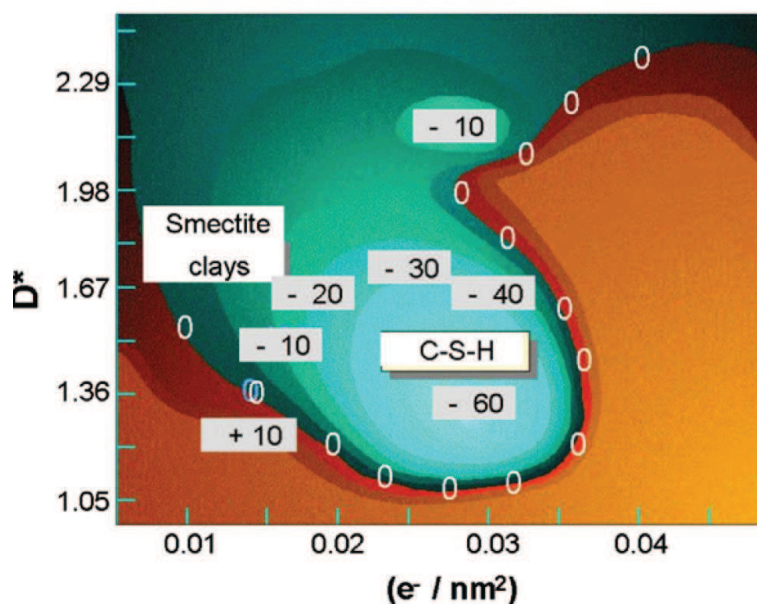


FIG. 1.21 – Carte isobarique de l'interaction entre deux particules négativement chargées se faisant face et séparées par de l'eau dans laquelle baignent des ions. Les pressions (en bar) sont répulsives lorsqu'elles sont de signe positif et attractives lorsqu'elles sont de signe négatif. L'abscisse sur cette figure représente la densité de charge de surface et est exprimée en $e.nm^{-2}$, sachant que $1 e.nm^{-2} \sim 0.16 C.m^{-2}$. L'ordonnée est exprimée en distance interlamellaire réduite $D^* = D/d$, où d est le diamètre de l'ion calcium hydraté. La ligne de pression nulle correspond à la position d'équilibre du système (d'après [60]).

par rapport à la théorie de champ moyen *Poisson-Boltzmann*, il ne décrit pas correctement les propriétés élastiques du ciment. En effet, expérimentalement le module de *Young* des hydrates

de ciment est de l'ordre de $20 < E < 30 \text{ GPa}$, ce qui est cent fois supérieur aux résultats obtenus dans le cadre du modèle *primitif anisotrope* en simulation Monte-Carlo reposant sur des forces attractives ayant pour origine les corrélations ioniques. Cette disparité dans la description du module de *Young* montre que ce modèle ne fournit pas l'explication complète de la cohésion des ciments. Il manque une information. Ainsi, les hypothèses restent trop simplificatrices voire erronées. En effet, trois aspects importants sont négligés : *i)* le solvant est décrit comme un continuum diélectrique dont la constante associée est égale à celle de la phase massique ($\epsilon_r = 78$) ; cette approximation, valable dans le domaine des grandes distances interlamellaires, ne l'est plus à courte distance de par la structuration des molécules d'eau au voisinage des feuillets ; *ii)* les feuillets sont considérés comme des plans infinis sans structure atomique, or, elle pourrait très bien jouer un rôle dans la cohésion ; et *iii)* l'hydratation des ions calcium de l'espace interlamellaire des ciments ne se fait peut être pas de la même façon que dans les argiles. Néanmoins, le modèle *primitif anisotrope* reste valable pour de grandes distances interlamellaires [42].

1.4 État de l'art sur les propriétés nanoscopiques de l'eau et des solutions électrolytiques confinées

Dans la nature, l'eau confinée ou à proximité d'une surface constitue un système couramment rencontré. C'est un élément important et abondamment étudié en géologie, en biologie, en physique, en chimie et dans les systèmes industriels. Par exemple, son rôle est critique dans les organismes vivants, la plupart des réactions chimiques terrestres, l'hydratation et la réactivité des surfaces minérales en environnements naturels et la stabilité des tissus en dessous du point de cristallisation de la glace [75, 105]. Dans les procédés industriels, les solutions aqueuses électrolytiques confinées ou interfaciales sont cruciales avec des applications allant de la nanofiltration, la catalyse, la séparation de phase à la durabilité des bétons [38, 88, 106, 107]. D'un point de vue fondamental, l'eau vicinale et l'eau confinée présentent des propriétés singulières par rapport au comportement de l'eau massique [29, 107, 108]. En conséquence, de nombreux travaux expérimentaux [7–9, 32, 33, 41, 80, 109–144] et de simulation [22, 27, 34, 37, 39, 75, 105, 145–199] ont été effectués pour comprendre les effets de confinement et de forces de surfaces sur sa thermodynamique et sa dynamique. Parmi ces études, beaucoup ont portées sur l'eau confinée dans des silices nanoporeuses avec une géométrie de pore simple telle que les pores fentes [146, 148, 153, 154, 156], les pores cylindriques [27, 147, 149–151, 158, 159, 191] ou les réseaux poreux désordonnés tels que le Vycor [39, 126, 128, 131, 144, 145, 200]. Les solutions aqueuses électrolytiques ont aussi été étudiées dans les matériaux nanoporeux [201–206], les argiles [207–209] et les pâtes de ciment [140, 210–215]. Si, pour de grandes distances, les interactions entre deux surfaces confinantes peuvent être décrites par les théories continues de champ moyen (vues précédemment), en revanche, aux courtes distances (quelques diamètres moléculaires), la nature discrète du solvant devient cruciale et l'intensité des forces entre les surfaces diffèrent de ce que prédisent les théories

de champ moyen [84]. Le but de cette partie est, par conséquent, d'effectuer un bref état de l'art de ce nous savons sur les propriétés physiques, thermodynamiques, structurales et dynamiques de l'eau confinée dans les nanopores.

1.4.1 Propriétés physiques et affinité avec la surface

Tout fluide confiné se comporte différemment par rapport au volume du fait de la présence des murs et de la taille finie du pore suivant une ou plusieurs dimensions [10, 29, 75]. L'eau dont le comportement collectif est complexe [183] fait de même. Certaines de ses propriétés physiques sont changées en géométrie confinée comme par exemple la valeur du moment dipolaire. Des calculs *ab initio* de molécules d'eau contenues dans des systèmes poreux hydrophobes tels que les zéolithes siliciques [216, 217] ou les nanotubes de carbone [218] montrent une réduction de 10% de la valeur du dipôle par rapport à la phase liquide massive. Des résultats de simulation en Dynamique Moléculaire de molécules d'eau décrites par le potentiel SPC-FQ, un modèle rigide et polarisable, en confinement dans une zéolithe hydrophile montrent un comportement similaire [219]. De plus, le taux d'hydratation, c'est à dire le nombre de molécules d'eau présentes dans la porosité, joue sur la valeur de ce moment dipolaire [217, 219]. Par ailleurs, des simulations en dynamique moléculaire montrent une décroissance de 50 % de la constante diélectrique de l'eau confinée dans une cavité de 12 Å de diamètre et sans interaction électrostatique avec la surface. De plus, les mouvements internes de l'eau comme l'étirement des liaisons *OH* sont très sensibles à l'environnement local [84]. Un autre paramètre qui détermine le comportement physique de l'eau en confinement est son affinité avec la surface. De manière intuitive, une surface hydrophile (hydrophobe) attire les molécules d'eau plus (moins) fortement que l'attraction mutuelle et est capable (incapable) de former des liaisons hydrogène fortes avec l'eau. L'affinité de l'eau avec une surface hydrophile (hydrophobe) est donc forte (faible). Toutefois, l'interaction de l'eau avec la surface n'est pas simplement reliée au nombre et à l'intensité des liaisons hydrogène, mais dépend aussi de nombreux facteurs comme la rigidité des groupes de surface capables de former les liaisons hydrogène et de leur répartition (densité et arrangement local) [84].

1.4.2 Thermodynamique

L'affinité entre la surface et l'eau est thermodynamiquement exprimée en terme de tension interfaciale γ_{ls} . Quand cette quantité est négative (positive), c'est à dire quand l'augmentation (la diminution) de l'interface entre l'eau et la surface diminue l'énergie du système, la surface est hydrophile (hydrophobe) [84]. Des simulations d'eau confinée dans des nanotubes hydrophiles et hydrophobes montrent que la tension de surface et la pression sont plus fortes dans les pores hydrophiles à cause des interactions coulombiennes avec le mur [163]. Proche de surfaces fortement hydrophiles, comme dans le cas du Vycor, il y a une forte adsorption d'eau aux basses pressions [27]. Au contraire, proche de surfaces hydrophobes, telles que pour les carbones micro-

poreux, la quantité d'eau adsorbée est négligeable pour les mêmes gammes de pressions [220]. De plus, dans les nanotubes de carbone, le remplissage par des molécules d'eau est un processus fortement coopératif avec la coexistence possible d'états remplis et vides [221]. Par ailleurs, le remplissage dans ce type de système est sensible aux variations de polarité de la surface [222]. Dans un pore fente de silice hydrophobe, un film d'eau formé devient thermodynamiquement instable en réduisant la distance entre les surfaces favorisant la phase vapeur (effets de démouillage des surfaces) [223]. En fait, la nature de la phase formée (solide, liquide, gaz) à une température donnée varie en fonction de la pression et de la distance interplan [167]. Dans un confinement tridimensionnel tel que les cages de zéolithes siliciques, l'hydrophilicité de la surface joue aussi un rôle essentiel sur le remplissage des nanopores [160].

Le remplissage n'est pas toujours réversible et la façon dont le pore se remplit peut être différente de celle dont le pore se vide. En effet, des travaux expérimentaux [224–227], théoriques [228–232] et de simulations moléculaires [233–235] montrent l'existence d'une discontinuité dans l'isotherme d'adsorption, qui correspond au phénomène de condensation capillaire (remplissage soudain de la porosité pour une pression inférieure à la pression de vapeur saturante volumique), en dessous d'une température appelée température critique de condensation capillaire T_{cc} . Au dessus de cette dernière, l'adsorption et la désorption du fluide dans le pore s'effectuent de manière réversible et continue. Par ailleurs, un autre travail théorique [220] récent sur l'adsorption de l'eau dans des pores fentes et des nanotubes de carbone, avec une taille caractéristique de quelques nanomètres, montre qu'il existe une température, appelée température critique d'hystérésis T_{ch} , en dessous de laquelle l'évaporation capillaire (vidage soudain du pore) ne s'effectue pas à la même pression induisant une boucle d'hystérésis. Cette température (T_{ch}) augmente lorsque la taille du pore augmente [236]. La condensation capillaire apparaît dans les mésopores quelle que soit la nature du substrat (hydrophile ou hydrophobe) [36, 39, 127, 162, 200, 220, 223, 236, 237]. La boucle d'hystérésis, la condensation capillaire ainsi que leur dépendance en température s'observe par exemple dans les silices poreuses comme le Vycor [188, 238]. L'adsorption d'eau s'effectue en couches successives. La chimie mais aussi la topologie et la rugosité des surfaces jouent un rôle sur les mécanismes d'adsorption et de désorption. Par exemple, une plus grande quantité de molécules d'eau adsorbée aux basses pressions comparativement à des surfaces planes est observée dans le Vycor où les défauts et les courbures de surface sont importants [39, 145]. Dans une argile lamellaire telle que la montmorillonite, les cations jouent un rôle critique sur l'adsorption d'eau dans les espaces interlamellaires [207]. Ces effets de taille de pore, de morphologie, de topologie, de rugosité et de chimie de surface sont aussi observés pour l'adsorption et la désorption de fluides simples confinés dans de la silice [16, 21, 40, 239–242].

L'eau en confinement présente une densité quelques pourcents plus basse que l'eau en volume [33, 238] et, ce, même en présence d'ions (K^+) dans une solution confinée entre deux surfaces de mica [175]. De plus, expérimentalement, la capacité calorifique à pression constante

(C_p) de l'eau confinée dans un réseau interconnecté de pores augmente avec le confinement à $T = 280\text{ K}$ [33]. Même si les capacités calorifiques de l'eau confinée et de l'eau en volume présentent toutes les deux un large minimum lorsque la température décroît (même comportement), en confinement le large minimum est décalé par rapport au volume vers les plus hautes températures [33]. Contrairement à la capacité calorifique C_p qui augmente dû à la réduction de la densité du fluide en confinement, l'enthalpie et l'entropie de l'eau confinée diminuent. La diminution de l'enthalpie est attribuée à une décroissance moyenne de l'enthalpie de fusion suggérant que la structure de l'eau confinée diffère de la structure de l'eau en volume (modification du réseau de liaisons hydrogène) [33]. Par ailleurs, l'étude de l'hydratation des MCM-41 par calorimétrie montre que l'adsorption capillaire est pilotée par l'enthalpie de mélange de l'eau avec le substrat définie comme la différence entre l'enthalpie d'adsorption et l'enthalpie de condensation de l'eau [243]. Le produit de l'entropie de mélange associée et de la température caractérise l'effet entropique. Il est négatif, ce qui est représentatif d'une augmentation de l'ordre dans le système comparativement au volume [243]. Ces effets entropiques et enthalpiques peuvent s'expliquer par un mécanisme d'hydratation incluant la présence de petites cavités adjacentes à la surface du pore.

1.4.3 Structure et forces de solvation

L'eau liquide voit sa structure significativement modifiée en présence d'une surface solide [33, 80, 244]. De fortes oscillations de densité sont observées dans les premières couches d'eau adsorbées (deux ou trois diamètres moléculaires) et, ce, indépendamment du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface [27, 29, 34, 146, 147, 149–151, 153, 154, 156, 163, 170, 191, 238]. Au delà de ces couches de surface, l'eau reprend son comportement de volume [147, 245]. La longueur de déplétion de la couche, représentant la distance où la densité du fluide est réduite par rapport au volume, dans un environnement hydrophobe diminue lorsque le rayon de courbure de la surface augmente [84]. Si les propriétés de cette couche, comme l'orientation des molécules d'eau, sont relativement insensibles à la pression, augmenter la température élargit l'épaisseur de la couche de déplétion et l'éloigne de la surface [84, 167, 223]. Généralement, l'épaisseur de la couche de déplétion peut dépendre de la présence de gaz dissous, de la température, de la pression, du potentiel chimique du liquide et du pH [84]. Proche des surfaces hydrophiles, la structure et la position des couches d'eau est insensible à la pression [223]. Notons que cette organisation en couches proche de la surface est observée pour d'autres liquides comme le CO_2 ou l'argon [75, 246, 247]. Pour des pores fentes, la stratification du fluide est accrue lorsque la distance de séparation des murs ne dépasse pas 7 diamètres moléculaires réhaussant la viscosité effective [248–253], les temps de relaxation et les temps de résidence [34, 150, 151] des liquides. En effet, aux distances intermurs considérées, les surfaces sont assez proches pour qu'il y ait un recouvrement des fluctuations de densité de l'eau induit par les murs rigides [107]. La topologie

et la rugosité des surfaces influent aussi sur l'organisation des molécules d'eau [153] et plus généralement sur celle d'un liquide [16, 239–242]. Ainsi, par rapport à des surfaces planes de silice où des boucles hexagonales de molécules d'eau sont observées (nombre de coordination de 3), une structuration proche des surfaces en chaînes (nombre de coordination de 2) est identifiée dans le Vycor [39, 145]. La nature du substrat [105], son hétérogénéité énergétique [80] et sa chimie de surface modifiant l'affinité avec l'eau [80, 130, 153, 154, 156], comme la variation de groupements silanols à la surface d'une silice poreuse, ont également leur importance sur l'organisation de cette eau vicinale. Par ailleurs, un ordre transverse piloté par la surface atomistiquement structurée est aussi possible, cette dernière opérant comme un modèle pour les couches de fluide adjacentes [84]. Par exemple, des simulations en dynamique moléculaire montrent dans des pores fentes d'or que l'arrangement de l'eau vicinale est dépendant de la structure atomique des murs [199]. En présence de surfaces hétérogènes amphiphiliques [22], possédant à la fois le caractère hydrophile et hydrophobe, ou pour certains degrés de confinement dans des nanocanaux hydrophobes [176] des profils de densité inhomogènes sont observés avec la présence possible de cavités dans les zones hydrophobes.

La présence d'une discontinuité comme un mur n'induit pas seulement des oscillations locales de la densité, mais aussi des effets sur la distribution orientationnelle des molécules et sur le réseau de liaisons hydrogène [84, 149, 151, 158, 244]. Ce dernier est fortement distordu proche de la surface suggérant que les couches d'eau vicinales ont une structure différente par rapport au volume. La balance entre les liaisons hydrogène liant les molécules entre elles et celles qui lient les molécules et la surface gouverne la conformation et la densité du liquide à l'interface [84]. Dans le Vycor, même si le facteur de structure de l'eau confinée à complète hydratation est similaire à celui du volume pris à la même température [254] les liaisons hydrogènes sont étirées et les angles sont distordus proche des surfaces [200, 238]. Cet effet est également observé dans les MCM-41 et les MCM-48 avec, toutefois, un décalage en température [41]. De plus, l'eau vicinale possède un désordre orientationnel et une diminution du nombre de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau [147, 163]. Dans un environnement hydrophobe, la réduction du nombre de liaisons hydrogène, allant jusqu'à 10 % dans des pores plans de graphite [255], est due aux contraintes géométriques (effets de volume exclu) [163, 165, 168]. En effet, l'arrangement tétraédrique des molécules d'eau proche de la surface est gêné par les variations de la densité locale. Ainsi, à remplissage complet dans une zéolithe silicique hydrophobe, le taux moyen de liaisons hydrogène par molécules d'eau est d'environ 2.3 [162]. Dans un environnement hydrophile, tels que des canaux de silice de taille similaire à ceux du Vycor [149], la diminution de liaisons hydrogène dans le fluide est liée à la création de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la surface. De plus, proche de surfaces de silice planes avec une large densité de groupes hydroxyles, une orientation des liaisons *OH* des molécules d'eau perpendiculairement à la surface est observée dans la première couche [153]. Quant aux propriétés de la seconde couche, elles sont fortement

dépendantes de celles de la première couche *via* le réseau de liaisons hydrogène. Lorsque les surfaces internes de confinement dans le pore fente sont les faces (001) de la brucite ($Mg(OH)_2$), l'influence forte du substrat sur la structure de l'eau vicinale est retrouvée [198]. Deux liaisons hydrogène sont formées avec les atomes de la surface, l'une avec un oxygène et l'autre avec un hydrogène. Les molécules d'eau limitées en position et en orientation dans la première couche s'arrangent en un réseau bidimensionnel hexagonal parallèlement à la surface de brucite reflétant sa structure de surface. En s'éloignant de cette dernière, l'environnement local change et l'ordre translationnel et orientationnel retrouve les caractéristiques de l'eau en volume. La formation de liaisons hydrogène n'est pas isotrope. Dans de petits canaux, il existe une direction privilégiée le long de l'axe de la cavité (chaînes) [197]. Par exemple, cette organisation particulière est observée dans des nanotubes de carbones où le maintien de la chaîne est assuré par des liaisons hydrogène fortes [256]. de plus, l'orientation des molécules d'eau dans ces chaînes s'effectue collectivement et un ordre dans l'agencement de leurs moments dipolaires est observé. Lorsque le degré de confinement diminue l'eau retrouve ses propriétés de volume [142]. La présence d'ions dans l'eau confinée, comme le potassium (K^+) entre deux surfaces de mica, modifie fortement la structure et le réseau de liaisons hydrogène de l'eau vicinale comparé à une surface de silice complètement hydroxylée [245]. En fait, cela produit une interaction ion-ion qui a le même effet que l'interaction eau-mur sur le réseau de liaisons hydrogène [257]. De surcroît, des simulations en dynamique moléculaire d'électrolytes confinés dans des nanotubes de carbone montrent que des ions de petite taille comme Na^+ ou F^- sont hydratés de manière significative alors que pour des ions de grande taille comme Cl^- , Br^- et I^- des effets stériques et hydrophobiques sont observés repoussant ces ions dans des régions où la densité de l'eau est faible [205]. Enfin, le pH joue également un rôle sur l'organisation de l'eau à l'interface [84]. Par exemple, proche d'une surface de quartz, si pour une solution confinée à bas pH des liaisons hydrogène sont formées avec les groupes $SiOH$ de la surface non chargée, un pH élevé, induisant une ionisation des groupes $SiOH$ et s'accompagnant de l'apparition d'une charge de surface, entraîne un changement dans l'orientation des molécules d'eau (dipôle pointant vers le substrat) dû au champ électrique intense de la surface [84].

Ces couches vicinales plus ou moins ordonnées de molécules d'eau peuvent être considérées comme des couches de solvation de la paroi du substrat [107]. Les forces de solvation résultantes du changement de structure du liquide induit par les deux surfaces oscillent en les approchant l'une de l'autre [84, 107, 197]. Ce phénomène est également observé en simulations Monte-Carlo dans les films minces de liquides simples comme l'argon [258] et complexes comme les alcanes [259–262]. Lorsque les couches de solvation des deux murs en présence se recouvrent (distance de séparation de quelques diamètres moléculaires) les oscillations de densité de l'eau se propageant de la surface opposée peuvent interférer de manière constructive ou destructive amenant à des forces de solvation attractives ou répulsives entre les deux murs [84]. Des si-

mulations Monte-Carlo [236] dans des nanopores fentes de carbone retrouvent ce comportement oscillant de la pression de solvation en fonction de la distance des murs. Les pics attractifs correspondent à une distance mur-mur où les molécules d'eau ne peuvent pas former un nombre de couches fini, alors que les pics répulsifs correspondent à une séparation où il y a un nombre de couches d'eau fini formées et stabilisées par les liaisons hydrogène intercouches. Par ailleurs, le travail de *Lum et al.* [263] montre un phénomène d'hydratation clairement dépendant du rayon de courbure de la surface au contact avec l'eau laissant penser que la rugosité microscopique des surfaces joue un rôle prépondérant dans l'interprétation des forces de solvation. Notons que pour un pore fente correspondant à deux surfaces parallèles distantes de H et contenant un film d'eau de tension de surface γ , la pression d'hydratation $p_h = -(\partial\gamma/\partial H)_{\mu,T}$ est une définition possible de l'hydrophilicité ou de l'hydrophobicité indépendante de la nature du soluté ou du solide [84]. Le critère bien connu d'hydrophilicité/hydrophobicité reposant sur l'angle de contact surestime l'hydrophilicité de la surface comparé au critère reposant sur la pression d'hydratation [84]. Expérimentalement, la mesure de ces forces de solvation s'effectue avec un appareil à forces de surfaces (SFA) ou avec un microscope à force atomique (AFM).

Finalement, comme mis en évidence par les mesures expérimentales de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [35, 114, 117, 264], de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [264], de diffusion de neutrons [254, 264–266] et de diffraction aux rayons X [8] d'eau confinée dans la silice poreuse, il existe deux espèces de molécules dans l'espace poral : la première correspond à l'eau liée qui interagit fortement avec la surface ; ce sont ces molécules d'eau qui sont responsables des fortes oscillations de densité et de la perturbation du réseau de liaisons hydrogène ; et la seconde correspond à l'eau libre qui interagit avec elle-même et qui n'est pas ou peu influencée par la présence de la surface du pore. Cette perturbation de l'eau vicinale est observée dans les nanopores des pâtes de ciment durcies [210] et les argiles hydratées telles que la Na-vermiculite [143]. Enfin, les expériences de calorimétrie et de spectroscopie montrent que l'eau confinée dans les pores du gel de ciment se comporte de la même manière que l'eau à la surface d'un pore de zéolithe ou de Vycor [210].

1.4.4 Dynamique

Le confinement de l'eau diminue de manière significative sa dynamique par rapport au volume [34, 142]. Dans certains cas, elle observe un comportement similaire à la dynamique d'un liquide vitrifié [75, 150]. Deux régimes dynamiques ont été observés dans les nanopores : l'un correspondant aux molécules d'eau vicinales (liées), et l'autre aux molécules d'eau libre [34, 36, 191]. C'est proche des surfaces que la dynamique de l'eau est la plus basse [27, 142, 267]. Dans la silice hydrophile, une transition entre un régime Brownien et non-Brownien en approchant de la surface du substrat est observée en accord avec les résultats trouvés sur l'eau au contact des protéines [151]. Cette affectation de la dynamique est imputable à la nature chimique et/ou à la

structure de la surface [142, 268].

Par exemple, dans des pores fentes apolaires et hydrophobes de β -cristobalite, des simulations [268] montrent que la dynamique de l'eau vicinale est lente, conséquence de la structure de la surface qui imprime son organisation à l'eau qui s'arrange dans une structure de type glace. Au contraire, en présence de surfaces hydrophiles, la dynamique interfaciale lente résulte de la présence d'eau dense et désordonnée formant des liaisons hydrogène fortes avec les groupes silanols de la surface. Dans les silices sol-gel, la dynamique la plus rapide expérimentalement observée concerne les pores hydrophobes comparativement aux pores hydrophiles [142]. De plus, au centre de pores de 1 à 5 nm de largeur environ, même si elle n'est pas influencée par la nature de la surface, la dynamique de l'eau est inhibée par rapport au volume. Par ailleurs, proche de surfaces de β -cristobalite un découplage de la dynamique rotationnelle et de la dynamique translationnelle est observé [156, 268]. En effet, l'influence de la surface sur la dynamique rotationnelle s'effectue sur une zone de 5 Å alors qu'elle est de 10 Å pour la dynamique translationnelle. De surcroît, ce découplage se traduit par une réduction drastique de cette dernière et un comportement similaire par rapport à l'eau massique pour cette première [268]. Le découplage est d'autant plus fort que la polarité de la surface, dépendante de la densité de groupes hydroxyles à la surface, est forte, c'est à dire que la surface est hydrophile. Suivant le degré de confinement, la mobilité en rotation peut aussi être altérée [244, 269]. Ainsi, dans une zéolithe naturelle hydrophile telle que la bikitaite où les contre-ions en dehors de la matrice d'alumino-silicates sont des ions lithium (Li^+) le confinement est fort amenant les molécules d'eau à former des chaînes. Des simulations en dynamique moléculaire dans ces matériaux [194] montrent qu'elles ne tournent pratiquement qu'autour des deux liaisons hydrogène qu'elles forment avec les molécules voisines en dessous de 420 K. Les temps de relaxation de ces mouvements de rotation autour des liaisons hydrogène ont un comportement Arrhénien, dépendant de la température (comme trouvé expérimentalement). En augmentant la température, le nombre de molécules d'eau possédant une seule liaison hydrogène augmente, l'autre se brisant à cause de ses mouvements de rotation, pour arriver à une moyenne d'une liaison hydrogène par molécule d'eau à 800 K. De plus, un processus diffusif en file indienne est observé sur les temps caractéristiques de la simulation : les molécules ne se dépassent jamais même à hautes températures. Ce même type de transport est observé dans des simulations d'eau confinée dans des nanotubes de carbone [270]. Notons, aussi, que la flexibilité de la matrice dans ce même système gêne le transport de l'eau en augmentant l'énergie de barrière relatif à ce type de mouvement [271]. Dans l'oxyde de graphite qui est un matériau hydrophile, une étude expérimentale [269] montre que la dynamique rotationnelle d'une monocouche d'eau dans l'espace lamellaire est dépendante du taux d'hydratation et de la température. Dans le Vycor cette affectation de la dynamique se traduit par une diminution d'un ordre de grandeur du coefficient d'autodiffusion par rapport au volume et par une valeur du coefficient d'expansion thermique environ 2 à 3 fois plus grande [106]. Cette réduction de la dynamique dans les silices

hydrophiles est expérimentalement observée, comme le montre l'étude de l'eau confinée dans les MCM-41 par diffusion de neutrons à $T = 200\text{--}300\text{ K}$: les mouvements translationnels des molécules d'eau sont réduits par rapport au volume et cette mobilité est d'autant plus faible que la taille de pore diminue [127]. La tortuosité, qui traduit les variations de sections et d'inclinaisons du pore, est un paramètre décrivant les effets inertiels produits dans le pore entre le fluide et le matériau poreux et, de ce fait, l'affectation de la dynamique du fluide dans le pore. Ainsi, dans le Vycor où la tortuosité des pore est grande, une réduction de 30 % en moyenne du coefficient d'autodiffusion a été observé en simulations par dynamique moléculaire [106]. Par ailleurs, des simulations d'eau confinée dans des micropores cylindriques montrent que le transport de molécules d'eau est rapide, plus élevé que dans le volume, et dominé par la couche de surface si les surfaces sont non polaires, alors qu'en présence de surfaces polaires, le transport se fait essentiellement par le centre du pore et est diminué par rapport à la valeur en volume du liquide [37]. D'autres simulations d'eau confinée dans des nanotubes hydrophiles et hydrophobes montrent que la mobilité des molécules d'eau parallèlement aux surfaces dans la région centrale du nanotube est plus grande que celle du volume [163]. La mobilité de l'eau dans ces pores est anisotrope. Expérimentalement, il a été montré dans la silice que cette dernière est dépendante de la géométrie de confinement. Ainsi, une étude [177] sur les propriétés de transport et la distribution des molécules d'eau confinées dans des nanopores hydrophobes cylindriques et plans montre que la diffusion dans le canal cylindrique est plus faible que dans le pore fente et la viscosité plus grande. La diffusivité décroît lorsque la taille de pore diminue [176]. La température et la densité de molécules d'eau affectent aussi significativement la viscosité et la diffusivité dans ces nanopores [177]. Enfin, dans des petits canaux de graphite, le temps de résidence des molécules d'eau est plus important proche des surfaces [255].

L'étude par simulation moléculaire d'eau et de sels dissous, tels que NaCl ou CaCl_2 , confinés dans le Vycor montre que la présence des sels n'affectent pas significativement l'épaisseur, les propriétés structurales et les propriétés dynamiques de la couche fortement adsorbée [106]. Cependant, un autre travail par simulation de dynamique moléculaire montre que la présence d'ions comme le potassium (K^+) dans l'eau confinée entre deux surfaces de mica diminue fortement la diffusion de l'eau car l'hydrophilicité augmente [175]. Egalement, de récents résultats de dynamique moléculaire d'électrolytes confinés dans des nanotubes de carbone de diamètres de 1 à 3 nm montrent un ralentissement, indépendamment de la nature des ions considérés, de la dynamique des molécules d'eau et des ions comparativement à la solution en volume et à l'interface eau-air [205]. Utilisé comme membrane, avec un arrangement hexagonal des nanotubes de carbone de diamètre avoisinant le nanomètre, séparant de l'eau pure d'une solution saline, Kalra *et al.* [272] montrent en simulations par dynamique moléculaire, d'une part, que la force osmotique est le moteur du flux d'eau à travers les canaux de la membrane et, d'autre part, que le flux est sans frictions (faibles interactions avec la surface) et limité par la barrière d'éner-

gie à l'entrée et à la sortie du pore. Le débit de l'eau à travers ces canaux est facilité par les propriétés uniques de l'eau et la faible polarité des parois des nanotubes de carbone [222]. Ces derniers expliquent aussi le transport ionique à travers ces canaux membranaires [222]. Une autre étude [273] montre que pour des canaux subnanométriques la barrière d'énergie est grande pour les ions à l'entrée des nanotubes et qu'elle est fortement atténuée lorsque la taille du canal est supérieure à 1 nm . Expérimentalement, l'étude des hydrates de ciment, qui possèdent des contre-ions calcium (Ca^{2+}) pour compenser la charge de surface des briques élémentaires, va dans le même sens que le ralentissement observé dans le travail de *Cazade et al.* [205] puisqu'une forte réduction des mouvements des molécules d'eau par rapport au volume est observé [211, 214]. Par ailleurs, il y a plusieurs types d'eau confinée dans les matériaux cimentaires (plusieurs environnements) avec un seuil de mobilité (moment à partir duquel l'eau se meut dans le pore) différent. Notons que différents environnements sont aussi observés dans des argiles telles que la Na-vermiculite où une distribution des temps de relaxation est observée [143]. Les expériences de spectroscopie de neutrons à echo de spin montrent une diffusion locale des molécules d'eau dans les pores du gel de ciment de l'ordre de celle obtenue pour l'eau en surfusion. Elle est aussi plus lente que celle existante dans les pores capillaires mesurant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres [211, 212]. En fait, l'eau confinée dans les petits pores du gel de la pâte de ciment a des propriétés très similaires à l'eau interfaciale dans les zéolithes (série des Y), le Vycor et les protéines [140]. Au contraire, dans un confinement planaire tel qu'observé dans la montmorillonite, qui est une argile lamellaire, les cations comme Na^+ facilitent la mobilité des molécules d'eau intercouches : ceci explique pourquoi les déplacements sont encore possibles aux plus basses températures [207]. De plus, dans les argiles, il y a un échange d'eau et d'ions entre les espaces interlamellaires et la microporosité [274]. Dans un confinement tridimensionnel tel que nous le trouvons dans les zéolithes, qui sont des alumino-silicates cristallins à surfaces chargées compensées par des contre-ions (généralement Na^+ et Ca^{2+}), les mouvements de libration (balancement de la molécule autour des trois axes de son repère propre) et de rotation des molécules d'eau sont fortement affectés par la densité de charge des cations alors que la charge anionique de la matrice a un impact moindre [183, 275]. Ce dernier point est appuyé par une étude expérimentale d'eau confinée dans des micelles inversées où il est observé que si l'interface joue un rôle dominant sur la dynamique du fluide, sa nature chimique (neutre ou ionique) joue, quant à elle, un rôle secondaire [276].

Enfin, la viscosité effective, obtenue à l'aide d'un appareil à forces de surfaces (SFA) à température ambiante, d'un électrolyte aqueux confiné à des films d'épaisseur plus grande que $2\text{--}3\text{ nm}$ est supérieure, quoique du même ordre de grandeur, à la valeur en volume du liquide [107, 122, 123]. La nature hydrophile ou hydrophobe de la surface de confinement n'influe que très peu sur la limite supérieure de la viscosité effective suggérant que l'observation est uniquement dépendante des propriétés du fluide [123]. A ce degré de confinement, l'eau ne se

solidifie pas (démontré par l'absence de divergence de la viscosité) car les surfaces de confinement suppriment la formation de liaisons hydrogène généralement associées au gel du fluide [122, 123]. Des résultats au microscope à force atomique (AFM) montrent que la dynamique du système n'est pas seulement déterminée par la pression interfaciale mais plus significativement par les effets de solvation dépendants de l'exacte séparation entre la pointe et la surface de mica (réduction de la dynamique du système lorsque la distance pointe-substrat est réduite) [107]. Par ailleurs, des simulations en dynamique moléculaire montrent qu'entre des murs "plans" d'or la viscosité et les propriétés de friction de l'eau sont fortement influencées par l'épaisseur du fluide confiné [199]. Entre deux surfaces planes hydrophiles modèles, des contraintes de cisaillement apparaissent orthogonalement à la surface du pore dans un film d'eau fortement confiné alors que transversalement le caractère du fluide est celui du volume (mobilité des molécules d'eau proche de celle du volume) [187].

1.4.5 Comportement à basse température, gel et fusion

En confinement dans une matrice poreuse, l'eau liée à la surface garde une structure liquide aux basses températures même lorsqu'au centre du pore l'eau libre a cristallisé [29]. Cette différence de comportement entre les deux espèces d'eau lorsque la température diminue s'observe aussi dans les argiles hydratées de type Na-vermiculites [143]. Le gel et la fusion de l'eau libre, qui ont une cinétique lente dans le Vycor, n'apparaissent pas à la même température [33], le seuil de fusion (température à partir de laquelle la glace fond) étant plus bas que le seuil de cristallisation (température à partir de laquelle l'eau se solidifie). Dans les MCM-41 où les pores sont indépendants les uns des autres, seul une petite hystérèse est observée au gel/dégel suggérant que l'hystérèse large observée par ailleurs dans des mésopores conventionnels vient de l'interconnexion des pores (réseau) [7]. Notons que ce décalage entre fusion et solidification dans le pore est également dû à des effets de blocage apparaissant lorsque le diamètre du pore varie (présence de constriction par exemple). De plus, la température de gel au coeur du pore, dépendante de sa taille, survient à une température inférieure à celle du volume. Cet effet est montré dans une étude par diffraction de neutrons de la structure de l'eau confinée dans les MCM-41 et MCM-48 [41]. Cette diminution du point de gel de l'eau au centre du pore est en accord avec la relation de *Gibbs-Thomson* en considérant comme rayon de pore $R - t$ (t étant l'épaisseur du film non gelé à la surface) [29]. Cette même relation montre qu'en présence d'une distribution de taille de pores, la transition de phase liquide-glace s'effectue sur une plage de températures élargie [33]. Les études par diffraction de rayons X (XRD) de l'eau confinée dans les MCM-41 et les SBA-15 montre que le gel de l'eau liée, près des murs du pore, est un processus continu s'effectuant sur une large gamme de température et, ce, indépendamment de la taille du pore [7, 8, 119]. C'est donc un effet de surface plus que de confinement. Par exemple, modifier la chimie de surface en variant la densité de groupes hydroxyles à la surface des MCM-41 influe sur la température

de gel de cette couche [118]. Par ailleurs, le gel de l'eau libre dans un réseau de pores indépendants tel que les MCM-41 donne lieu à la nucléation frustrée d'un grain monocristallin [33, 120] pouvant comporter des défauts [41]. En effet, l'eau liée isole l'eau du centre du pore des effets de nucléation hétérogène [7]. Dans un réseau de pores interconnectés, comme dans le Vycor ou les silices sol-gel, des polycristaux de glace défectueux provenant du désordre introduit dans le réseau de liaisons hydrogène sont formés [33, 120]. Des études expérimentales montrent pour des pores de silice (sol-gel, Vycor, MCM-41 et SBA-15) que l'eau confinée se structure soit dans sa phase cubique (I_c) [7–9, 41, 75, 117, 119, 254] soit dans sa phase hexagonale (I_h) [8, 120, 121]. Notons que dans certains cas de la glace amorphe est observée [41, 193]. Le type de glace formé est dépendant de la géométrie du pore et de la surface de confinement [120]. Enfin, une étude sur la coexistence d'eau et de glace dans les ciments montre que l'enthalpie de fusion de l'eau est de $\Delta H_f = 749 \text{ J.g}^{-1}$ ($\Delta H_f^{volume} = 333.4 \text{ J.g}^{-1}$ à $T = 273.15 \text{ K}$ et $P = 101.325 \text{ kPa}$ [277]) et la tension de surface est $\gamma_{sl} = 0.13 \text{ J.m}^{-2}$ (valeur approchée sur la base d'un modèle liquide-gaz où $\gamma_{lg} = 0.0756 \text{ J.m}^{-2}$ à $T = 273 \text{ K}$) [114, 278].

D'un point de vue fondamental, l'étude de l'eau confinée aux basses températures est intéressante puisqu'elle permet d'explorer des régions où l'eau est encore liquide (eau surfondue) alors que dans le volume elle a déjà cristallisé [108, 279]. De ce fait, l'exploration du "no man's land" de l'eau est possible. Par exemple, dans les MCM-41 l'eau reste liquide jusqu'à 100°C en dessous de son point de gel en volume. Dans le Vycor, il est possible d'obtenir de l'eau surfondue, mais pas sur la gamme de température attendue pour la taille de pore considérée à cause de la présence de larges surfaces hydrophiles favorisant la nucléation de la glace [254]. Ce comportement, permet entre autres d'étudier la transition liquide-liquide inaccessible expérimentalement pour l'eau en volume puisque pour la température considérée $T \sim 227 \text{ K}$ elle est déjà dans un état cristallin (glace hexagonale) [108, 140, 213, 214, 279]. L'eau confinée passe d'un liquide haute densité à un liquide basse densité [140]. Cette transition s'accompagne d'un changement dans la dynamique de l'eau comme observé par diffusion quasi élastique de neutrons dans le confinement tridimensionnellement conféré par une pâte de ciment Portland [213–215]. En effet, le temps de relaxation translationnel passe d'un comportement super-arrhénien, typique d'un liquide fragile, à arrhénien, typique d'un liquide fort [213, 214, 279]. Ce type de comportement est classique d'un liquide vitrifié. De plus, à la transition liquide-liquide, un pic de dégagement de chaleur (caractéristique d'un processus exothermique) est aussi observé en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [213]. Des simulations en dynamique moléculaire ont montré que ce changement de dynamique est une propriété intrinsèque de l'eau en volume et que ce n'est pas lié à un effet de confinement [213, 215]. Cette température de transition liquide-liquide est 10 à 30% supérieure à la température de transition vitreuse calorimétrique de l'eau en volume $T_g \sim 190 \text{ K}$ [213]. Un tel comportement de l'eau se retrouve dans les silices mésoporeuses de MCM-41 [127] et dans des argiles de type Na-vermiculite où des mesures diélectriques montrent la présence de

plusieurs processus de relaxation [143, 279, 280]. Le temps de relaxation moyen des molécules d'eau correspond à un comportement arrhénien aux températures allant de 125 à 215 K et non-arrhénien aux plus hautes températures. Cette transition s'explique par la formation d'un réseau de liaison hydrogène qui modifie le système à deux couches d'eau en un réseau fort d'un verre aux basses températures [280]. Notons que dans la Na-vermiculite, la cristallisation de l'eau est inhibée grâce au confinement géométrique et à la présence des ions Na^+ . Enfin, dans d'autres travaux expérimentaux sur les MCM-41 [111, 112], deux températures de transition bien définies sont observées : l'une à 222 K liée à une ou plusieurs transitions à haute température qui est dépendante de la taille du pore, l'autre à 209 K indépendante de la taille du pore. Cette dernière est réversible et continue et correspond à 65 % de la quantité totale de molécules d'eau contenue dans le matériau poreux. Il s'agit de l'eau interfaciale située entre la matrice et la glace dans une couche d'épaisseur estimée à $5.4 \pm 1 \text{ \AA}$ (pour des pores cylindriques) [112].

La température n'est pas le seul paramètre thermodynamique ayant une conséquence sur le gel et le dégel de l'eau en confinement. En effet, à température ambiante, la variation de la pression normale relative à la distance entre les deux surfaces de confinement provoque le gel ou le dégel d'une monocouche et d'une bicouche d'eau liquide [75]. Au delà de deux couches moléculaires, la phase solide ne peut être stabilisée à température ambiante [75]. Par exemple, des résultats de simulation montrent que le gel d'une monocouche et d'une bicouche d'eau dans des nanopores hydrophobes plans apparaît en augmentant la pression normale au mur [29, 171]. La bicouche de glace formée est caractérisée par la présence d'un réseau de liaisons hydrogène. Chaque couche forme un réseau hexagonal distordu. Dans des nanotubes de carbone (de 1.1 à 1.4 nm), une nouvelle phase de la glace (non observée dans le volume) a été obtenue : une transition de phase du premier ordre entre la glace I_h et la glace heptagonale et une transition de phase continue entre la glace carrée et la glace pentagonale ont également été observées [29, 171]. Cela provient des courbes de forces de solvation qui sont discontinues au gel et au dégel d'eau confinée dans des murs hydrophobes et montrent une hystérèse large (manifestation d'une transition liquide-phase bicouche amorphe dans un confinement hydrophobe). Dans le talc qui est aussi un matériau hydrophobe, de la glace bidimensionnelle à haute pression est observée à température ambiante, la stabilisation de la phase s'effectuant par le biais de liaisons hydrogène faibles [105]. Dans la glace bidimensionnelle formée, les molécules d'eau sont structurées dans un arrangement plan hexagonal reflétant la structure sous-jacente du substrat avec deux sous-couches dans la direction normale à la surface du pore. La fusion par décompression apparaît avec la migration de molécules d'eau dans des sites interstitiels au centre des hexagones formés par les molécules d'eau et par la présence d'éventuelles zones vides et remplies [105]. Par ailleurs, des simulations Monte-Carlo Grand Canonique [186] d'une monocouche d'eau confinée dans un pore fente hydrophile font aussi apparaître de l'eau solide ou liquide en fonction de la distance intermurs. Notons que des effets de cisaillement sont observés dans la monocouche d'eau liquide

ou solide avec la limite d'élasticité la plus large dans le cas du solide (glace). Au delà de la limite d'élasticité, la monocouche cristalline fond laissant place à un fluide dont les propriétés diffèrent grandement du volume [186]. En présence d'ions comme le potassium (K^+) dans de l'eau confinée entre deux surfaces de mica, des simulations de dynamique moléculaire montrent qu'augmenter le confinement du film tend à former une bicouche de glace où la densité est bien plus faible que la glace I_h dû à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène bien spécifique [175]. Expérimentalement, le film d'eau sur un tel substrat possède une limite d'élasticité indiquant une transition vers un état solide [281, 282] ou vitreux dans certains cas [283]. Le gel ou la solidification du fluide est privilégiée en confinement, car comparativement au volume l'entropie du fluide dans le pore est réduite (restriction de mouvements) conduisant à une différence d'énergie libre plus faible entre le solide et le fluide.

1.5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons vu les différentes matrices de confinement auxquelles nous nous intéressons dans ce travail, à savoir les silices mésoporeuses, telles que les MCM-41, les SBA-15 ou le Vycor, et les pâtes de ciment. Notamment, les silices poreuses évoquées sont considérées comme des matériaux modèles avec des pores de taille relativement homogène interconnectés ou non, utiles à la compréhension des phénomènes liés au confinement. Les pâtes de ciments sont, quant à elles, des matériaux dont la microstructure est plus complexe et qui possèdent une porosité multi-échelle. Dans ces matériaux, l'eau est à la fois partie intégrante de la structure de la matrice (eau constitutive) et à la fois un fluide confiné. Des contre-ions compensant la charge de surface du matériau sont également présents.

Nous avons vu, dans un second temps, que l'eau était un liquide aux propriétés physiques particulières qui se distingue des fluides simples. Nous pouvons citer en particulier la richesse de ses différentes phases solides. Nous avons vu que son comportement pouvait en grande partie s'expliquer grâce à la présence des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau qui forment un réseau que ce soit aussi bien dans la phase liquide que dans la phase solide. Dans le premier cas, ce réseau bien qu'éphémère avec des durées de vie des liaisons hydrogène courtes structure le liquide au moins localement et connecte les différentes régions entre elles. Dans le second cas, le réseau de liaisons hydrogène est plus stable et conduit en fonction des conditions thermodynamiques et de l'arrangement des molécules entre elles à différentes phases solides. Enfin, la présence d'impuretés, telles que des ions ou une interface, perturbe ce réseau de liaisons hydrogène et peut conduire l'eau liquide à se comporter différemment.

Dans un troisième temps, nous avons abordé les approches classiques du confinement d'un liquide et d'un électrolyte. Ainsi, nous avons montré la dépendance de l'équilibre mécanique avec le rayon de courbure de l'interface entre deux phases *via* la relation de *Young-Laplace*. Nous

avons aussi montré comment cette équation se modifie en confinement. De plus, nous avons vu que la relation de *Kelvin* et la relation de *Gibbs-Thomson* reliaient le rayon de courbure de l'interface entre deux phases à, respectivement, la variation de la pression de vapeur saturante et la variation de la température de fusion. Pour cette deuxième relation, nous avons discuté les effets de cryosuccion qui en découlent dans une porosité désordonnée telle que rencontrée dans les pâtes de ciment. Enfin, nous avons exposé les modèles classiques d'un électrolyte en situation de confinement avec la théorie de *Poisson-Boltzmann*, son extension par le modèle DLVO ainsi qu'avec l'introduction de forces de corrélation ioniques (simulations Monte-Carlo avec le modèle *primitif anisotrope*). Dans ces approches, l'eau (solvant) est considérée comme un continuum. Les ions ont leurs maxima de densité proches des surfaces. Tout cela représente bien les choses pour des distances de confinement assez élevées, mais devient inadéquat lorsque quelques nanomètres seulement séparent les murs du pore. En effet, à ces distances, la prise en compte de la nature discrète de l'eau (solvant) est nécessaire.

Enfin, dans un quatrième temps, nous avons effectué un bref état de l'art de l'eau et d'un électrolyte aqueux confinés à l'échelle nanoscopique. Nous avons vu que le comportement physique de l'eau était modifié avec, par exemple, une variation de son moment dipolaire et de sa constante diélectrique. De plus, le remplissage des pores en fonction du degré de confinement peut varier en passant de discontinu à continu en dessous d'une température appelée température critique de condensation capillaire. De surcroît, en dessous de cette température, ce même remplissage n'est pas réversible et présente une boucle d'hystérésis caractéristique de la présence d'états métastables pour une certaine gamme de pressions. D'un point de vue structure, nous avons vu que proche de la surface le fluide confiné voit sa densité (oscillations) et sa structure (réseau de liaisons hydrogène) fortement perturbées sur une distance de quelques diamètres moléculaires. Les effets dus à l'affinité de l'eau avec la surface et la présence d'ions ont été décrits. La dynamique de l'eau est aussi fortement perturbée en confinement avec des conséquences sur sa diffusivité et sa viscosité. Enfin, le comportement aux basses températures et notamment le gel et le dégel de l'eau montrent que si au centre du pore elle peut cristalliser à des températures bien en deçà de celles du volume la couche d'eau proche de la surface du pore ne cristallise pas. Enfin, la température n'est pas le seul paramètre pour faire cristalliser de l'eau dans un pore, les effets de pression normale à la surface de confinement jouent aussi un rôle.

Chapitre 2

Méthodes : de la mécanique statistique à la simulation numérique classique

Dans ce chapitre, nous abordons, dans une première partie, les principaux formalismes permettant la description microscopique d'un système composé de N atomes ou molécules. Dans une seconde partie, nous faisons le point sur quelques éléments de mécanique statistique, théorie qui permet de relier des grandeurs macroscopiques à l'équilibre, telles que la température ou la pression, aux propriétés microscopiques (position, vitesse) des particules, atomes ou molécules considérées. Ceci fournit les clefs nécessaires à la compréhension des fondements des méthodes de simulation utilisées dans ce travail, que nous exposons dans une troisième partie pour le Monte-Carlo Grand Canonique et dans une quatrième partie pour la Dynamique Moléculaire. La cinquième partie décrit les potentiels d'interaction entre les différentes espèces du système permettant au final de déterminer son énergie potentielle. Enfin, dans une sixième partie, nous détaillons les différents modèles de pore que nous avons considérés.

2.1 Mécanique classique : vers une approche Hamiltonienne

Pour décrire l'évolution spatio-temporelle d'un système de N atomes ou molécules, le vecteur position $\vec{r}_i$ et le vecteur impulsion $\vec{p}_i = m\dot{\vec{r}}_i = m\vec{v}_i$ ($\vec{v}_i$ étant le vecteur vitesse) appliqué au centre de masse de chaque particule sont employés. Pour un système classique non relativiste, l'équation de *Newton* (équation (2.1)) donne l'évolution du système dans le temps.

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i = -\vec{\nabla}U_i \quad (2.1)$$

Notons que le terme de droite dans la relation (2.1) exprime le fait que la résultante des forces $\vec{F}_i$ agissant sur une particule i dérive de son énergie potentielle U_i . Connaissant l'état du système au temps t_0 , la loi d'évolution de *Newton* permet de connaître son état pour n'importe quel

autre temps t_1 (fonctionne bien sur un temps très court $t_1 = t_0 + \delta t$). Avec cette approche, les positions et les impulsions des particules sont connues précisément, ce qui est une approximation forte vis à vis du principe d'incertitude de *Heisenberg* (impossibilité de connaître avec exactitude positions et vitesses des particules simultanément) [284]. De plus, ni les effets quantiques, ni les effets relativistes ne sont pris en compte [285]. Ceci est rendu possible en raison du fait que pour une longueur d'onde thermique de *de Broglie* ($\Lambda = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$ avec h , m , k_B et T étant respectivement la constante de *Planck*, la masse de la particule considérée, la constante de *Boltzmann* et la température) très inférieure à la longueur caractéristique de la particule (sa taille) alors la mécanique classique de *Newton* peut s'appliquer. Sinon, une description quantique de la mécanique statistique est nécessaire. Dans notre cas, nous étudions de l'eau et des ions (en particulier des ions calcium) en situation de confinement. La mécanique classique s'applique puisqu'à température ambiante ($T = 300\text{ K}$) $\Lambda_{H_2O} \approx 0.24\text{ \AA}$ et $\Lambda_{Ca} \approx 0.16\text{ \AA}$ pour des tailles caractéristiques de l'ordre de $2\text{--}3\text{ \AA}$. Négliger les effets quantiques et les effets relativistes permet une simplification importante consistant à découpler la contribution provenant du mouvement thermique (partie cinétique de l'énergie) de la contribution due aux interactions entre les particules (partie potentielle de l'énergie). Enfin, la forme des équations du mouvement dans le formalisme Newtonien (équation (2.1)) est, d'une part, dépendante du système de coordonnées et, d'autre part, peu appropriées pour la description de systèmes comprenant un grand nombre de particules. Il existe des formulations générales (indépendantes du système de coordonnées) adéquates pour décrire l'évolution spatio-temporelle d'un système à N particules. Il s'agit des formulations Lagrangiennes et Hamiltoniennes.

Le formalisme Lagrangien est bien plus fondamental que le formalisme Newtonien dans le sens où le second est un cas particulier du premier [286]. Ici, l'obtention des équations du mouvement s'effectue à partir d'une quantité, le Lagrangien $L(q_k, \dot{q}_k)$, écrite en fonction des coordonnées généralisées q_k (variables fondamentales descriptives du système) et de leur dérivée par rapport au temps $\dot{q}_k$ (avec $k = 1, \dots, n$). Contrairement au formalisme Newtonien reposant sur les forces agissant sur le système, le formalisme Lagrangien s'écrit en fonction de l'énergie potentielle totale U et de l'énergie cinétique totale K du système (équation 2.2).

$$L(q_k, \dot{q}_k) = K(\dot{q}_k) - U(q_k) \quad (2.2)$$

Par ailleurs, le Lagrangien intégré par rapport au temps donne l'Action :

$$S(q_k) = \int_{t_0}^t L(q_k(t), \dot{q}_k(t), t) dt \quad (2.3)$$

où t_0 est l'instant initial. L'Action est représentative du vrai chemin suivi par le système. Le principe de *Hamilton* impose que $S(q_k)$ soit stationnaire. Ainsi, $S(q_k)$ perturbé au premier ordre est nulle ($\delta S = 0$). Ce dernier point constitue le principe de moindre action qui établit que

parmi tous les chemins possibles, le chemin physique est celui qui minimise l'Action et de ce fait l'énergie. Cela permet d'écrire les équations du mouvement de *Lagrange* (équation (2.4)).

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0 \quad \text{avec } k = 1, \dots, n \quad (2.4)$$

Cette dernière relation permet d'obtenir n équations différentielles du second ordre [286]. L'intérêt des équations de *Lagrange* est que leur forme est indépendante du système de coordonnées rendant les équations du mouvement plus faciles à écrire que dans le formalisme Newtonien [284]. Si nous revenons à notre système de N particules, connaissant son état initial, son état pour n'importe quel autre instant est déterminé grâce aux $3N$ équations de *Lagrange* et aux $6N$ q_k et $\dot{q}_k$ coordonnées initiales. Le problème du formalisme Lagrangien est qu'il introduit des équations différentielles du second ordre. De plus, il est mal adapté aux théories de la mécanique quantique et de la mécanique statistique.

L'approche avec le formalisme Hamiltonien, à la différence du formalisme Lagrangien, est écrite en fonction des moments généralisés $p_k = \partial L / \partial \dot{q}_k$ et des coordonnées généralisées associées q_k . L'Hamiltonien, décrit l'énergie totale du système (équation (2.5)).

$$H(q_k, p_k) = K(p_k) + U(q_k) \quad (2.5)$$

Les équations du mouvement s'écrivent alors :

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}_k \quad \frac{\partial H}{\partial q_k} = -\dot{p}_k \quad \text{avec } k = 1, \dots, 3N. \quad (2.6)$$

Ce formalisme conduit à $6N$ équations différentielles du premier ordre. Comme l'Hamiltonien est étroitement lié à l'énergie totale du système et que cette dernière quantité est fondamentale en mécanique quantique et en mécanique statistique, le formalisme Hamiltonien est de ce fait le plus adapté pour ces théories.

2.2 Mécanique statistique

2.2.1 Principe, limite classique et mesure de l'information statistique

Expérimentalement, pour étudier les propriétés d'équilibre d'un système, les grandeurs macroscopiques, telles que la température ou la pression, sont mesurées. Ces grandeurs ont un lien non trivial avec l'état microscopique de ce même système. La mécanique statistique se charge, à partir de l'analyse probabiliste des fluctuations instantanées autour de l'équilibre thermodynamique des états microscopiques, de remonter aux propriétés macroscopiques. L'ensemble de ces états accessibles décrits par leurs positions et leurs moments forment en mécanique statistique

classique un continuum à $6N$ dimensions appelé espace des phases (Γ) [287].

D'un point de vue quantique, une particule libre est représentée par la fonction d'onde qui lui est associée. Cette dernière occupe un volume spatial v accessible. De plus, pour un état i donné, le volume correspondant dans l'espace réciproque (espace des $\vec{k}$) est : $(2\pi)^3/v$. Le volume correspondant à l'impulsion $\vec{p} = h/(2\pi) \vec{k}$ s'écrit dans l'espace des $\vec{p}$: h^3/v . Remis dans l'espace des phases (Γ), le volume occupé pour un état de particule est : $v \times h^3/v = h^3$. Notons que *i)* ce résultat peut être étendu à une particule partiellement localisée où le volume d'un état quantique correspond toujours à h^3 et *ii)* que pour des états quantiques uniformément répartis dans l'espace des phases leur densité est égale à $1/h^3$. En se plaçant dans la limite classique de la mécanique statistique, toute sommation discrète sur les états accessibles se remplace par une intégrale sur l'espace des phases [86] :

$$\sum_i \Rightarrow \frac{1}{h^3} \int d\Gamma \quad \text{avec } d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (2.7)$$

le terme en $1/h^3$ permettant de rendre compatible la mécanique statistique avec la mécanique classique.

Macroscopiquement, seules quelques variables sont nécessaires pour décrire un système. Par exemple, un gaz est complètement défini par sa pression, son volume et sa température. Microscopiquement, le système est défini par ses $6N$ variables de position et de moment. Lors du passage du microscopique au macroscopique, une perte d'information est observée. Cependant, elle est compensée par la réalisation de moyennes sur les états microscopiques. Cette perte d'information statistique est déterminée à partir de l'entropie statistique introduite par *Boltzmann* :

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i) \quad (2.8)$$

où k_B et P_i sont respectivement la constante de *Boltzmann* et la probabilité d'occupation d'un état i .

2.2.2 Moyenne temporelle, moyenne d'ensemble et hypothèse ergodique

Les grandeurs physiques macroscopiques telles que la température, la pression, l'énergie ou l'aimantation dépendent d'un point de vue microscopique des positions et des moments que composent les N particules de ce système. Or, à cause de la température, les particules lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique sont en mouvement incessant. Cette agitation est à l'origine pour une grandeur physique quelconque $A(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t))$ de ses fluctuations instantanées, où $\vec{r}^N(t)$ et $\vec{p}^N(t)$ représentent l'ensemble des positions et des moments associés des particules du système dans le temps [288]. Expérimentalement, la grandeur physique macroscopique

mesurée est une moyenne sur le temps, nous parlons ici de *moyenne temporelle*. L'échantillonnage s'effectue sur une période τ assez longue afin que les propriétés du système soient indépendantes de l'instant initial, c'est-à-dire sur un temps nécessaire pour que le système se redistribue au hasard [86]. Ainsi, la valeur moyenne tend vers la vraie valeur de $A_{observable}$ (relation (2.9)) :

$$\bar{A}_{temps} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)) dt \quad (2.9)$$

où t_0 représente l'instant initial de la mesure. Il existe une autre approche, celle de *Boltzmann* et *Gibbs*, conceptuellement différente de la précédente, permettant d'estimer une grandeur physique macroscopique du système à l'équilibre thermodynamique [86, 288]. En effet, la mécanique statistique permet de substituer un système évoluant dans le temps par un ensemble représentatif de répliques simultanées de ce système préparées dans le même état microscopique. Ces répliques sont semblables et distribuées sur tous les états accessibles [86]. Si ces répliques, à un instant donné t , présentent toutes des valeurs différentes de la grandeur à mesurer $A_{observable}$, leur moyenne (moyenne d'ensemble) tend vers la moyenne mesurée dans le temps pour un nombre assez grand de répliques. C'est l'*hypothèse ergodique*, l'un des axiomes fondamentaux en mécanique statistique, qui se traduit par la relation (2.10) en considérant un nombre de configurations et un temps d'échantillonnage infinis [284, 288, 289].

$$A_{observable} = \bar{A}_{temps} = \langle A_{ensemble} \rangle \quad (2.10)$$

La *moyenne d'ensemble* s'écrit à nombre de particules, volume et température constants comme dans l'équation (2.11).

$$\langle A_{ensemble} \rangle = \frac{\int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N A(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \exp[-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]}{\int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp[-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]} \quad (2.11)$$

Cette relation faisant apparaître des intégrales doubles devrait, en fait, en avoir $6N$ correspondant aux $6N$ positions et moments des particules [288].

2.2.3 Les ensembles thermodynamiques usuels

En thermodynamique statistique, un ensemble thermodynamique se définit comme l'ensemble de tous les états microscopiques d'un système compatible avec les contraintes. L'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique et l'ensemble grand canonique sont parmi les plus utilisés en simulation numérique. Nous les développons dans la suite de cette partie.

Ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique est représentatif d'un système isolé de l'extérieur. En effet, ce système est clos et ne permet pas l'échange de matière, l'échange de travail et l'échange de chaleur. Les paramètres extérieurs caractérisant cet ensemble sont l'énergie interne E , le nombre de particules N et le volume V du système. Seuls les états i d'énergie E_i telle que $E < E_i < E + \delta E$ sont accessibles (δE est l'incertitude sur l'énergie macroscopique mesurée du système). Le nombre de complexion ($\Omega(E)$), donnant le nombre total des états microscopiques possibles du système, joue dans l'ensemble microcanonique le rôle de fonction de partition :

$$\Omega(N, V, E) \equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \delta[H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - E]. \quad (2.12)$$

Suivant la définition de la moyenne d'ensemble, l'énergie interne d'un système de N particules indiscernables dans l'ensemble microcanonique est donnée par :

$$U(N, V, E) \equiv \frac{1}{N! h^{3N} \Omega(N, V, E)} \int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \delta[H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - E] U(\vec{r}^N, \vec{p}^N). \quad (2.13)$$

Par ailleurs, le postulat fondamental de la mécanique statistique pose que pour un système isolé, macroscopiquement à l'équilibre, tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables. Ainsi, pour un état i donné relatif à une énergie $E < E_i < E + \delta E$ sa probabilité d'occupation est $P_i(E_i) = 1/\Omega(E)$. L'entropie associée à cet ensemble où la distribution des états est microcanonique est d'après l'équation (2.8) la suivante :

$$S = -k_B \Omega(E) \left[\frac{1}{\Omega(E)} \ln \left(\frac{1}{\Omega(E)} \right) \right] = k_B \ln \Omega(E). \quad (2.14)$$

Ensemble canonique

L'ensemble canonique est l'ensemble statistique où le nombre de particules N , le volume V et la température T sont fixés. Il est représentatif d'un système fermé S sans échange de matière ni de travail avec le milieu extérieur mais en contact thermique avec un réservoir d'énergie R . L'ensemble $G = \{\text{système} + \text{réservoir}\}$ est isolé et conduit à une distribution d'états microcanonique [86]. Le réservoir et le système sont faiblement couplés de sorte que leurs énergies sont considérées comme additives ($E = E_S + E_R$). Par ailleurs, le réservoir est beaucoup plus gros que le système ($E_R \gg E_S$) de manière à ce que l'état du système influe très peu sur la distribution statistique du réservoir [290]. Ainsi, le réservoir se comporte comme un thermostat pour le système lui garantissant le maintien de sa température.

Considérons un état i d'énergie E_i du système S et α d'énergie E_α du réservoir R . Un état de l'ensemble $G = \{\text{système} + \text{réservoir}\}$ est caractérisé par les indices (i, α) d'énergie $E_i + E_\alpha$. G étant isolé, les énergies associées aux états accessibles équiprobables, tels que définis dans l'ensemble

microcanonique, sont : $E < E_i + E_\alpha < E + \delta E$ avec $E_i \ll E_\alpha$. Considérant des systèmes faiblement couplés, le nombre d'états accessibles d'énergie E_i du système G est : $\Omega_G(E_i) = \Omega_S(E_i) \times \Omega_R(E - E_i)$. Sachant que les états du système S ont la même énergie, la probabilité P_i pour que le système soit dans l'état i est :

$$P_i = \frac{\Omega_G(E_i)}{\Omega_G(E)} = \frac{\Omega_G(E_i)}{\sum_i \Omega_G(E_i)} = \frac{\Omega_R(E - E_i)}{\sum_i \Omega_R(E - E_i)}. \quad (2.15)$$

L'influence du système S étant négligeable sur le réservoir R , l'énergie E_i reste petite devant E . Par conséquent, nous pouvons effectuer le développement limité de l'entropie du réservoir $S_R(E - E_i)$ au voisinage de E :

$$S_R(E - E_i) = S_R(E) - E_i \frac{\partial S_R(E)}{\partial E} + \frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2 S_R(E)}{\partial E^2} + O((E - E_i)^3). \quad (2.16)$$

La température microcanonique T du réservoir est définie comme : $1/T = \partial S_R(E)/\partial E$. La relation (2.16) s'écrit alors :

$$S_R(E - E_i) = S_R(E) - \frac{E_i}{T} + \frac{E_i^2}{2} \frac{\partial(1/T)}{\partial E} + O((E - E_i)^3). \quad (2.17)$$

Sous la forme microcanonique, l'entropie du réservoir prend aussi la forme suivante : $S_R(E - E_i) = k_B \ln \Omega_R(E - E_i)$. En combinant cette dernière expression avec la relation (2.17) prise seulement au premier ordre, nous obtenons :

$$\Omega_R(E - E_i) = \exp\left(\frac{S_R(E - E_i)}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{S_R(E)}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right). \quad (2.18)$$

La probabilité P_i pour que le système soit dans l'état i est donc :

$$P_i(E_i) = \frac{\exp\left(\frac{S_R(E)}{k_B}\right) \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp\left(\frac{S_R(E)}{k_B}\right) \exp(-\beta E_i)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (2.19)$$

où $\exp(S_R(E)/k_B)$ est un terme constant et $\beta = 1/(k_B T)$. La relation (2.19) est appelée *distribution canonique* et est représentative d'un système en équilibre avec un thermostat. $\exp(-\beta E_i)$ est le facteur de *Boltzmann*. La température est définie de l'extérieur comme une contrainte appliquée au système. Par conséquent, l'énergie fluctue librement et n'est plus constante [86]. La fonction de partition de l'ensemble canonique s'écrit :

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp(-\beta E_i). \quad (2.20)$$

Dans la limite classique cette fonction de partition pour des particules indiscernables devient :

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp(-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) \quad (2.21)$$

avec $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ l'Hamiltonien caractérisant ces N particules (relation 2.5). Suivant la définition de la moyenne d'ensemble, une grandeur physique $A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ est déterminée comme dans la relation (2.22) :

$$A(N, V, T) \equiv \frac{1}{N! h^{3N} Q(N, V, T)} \int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp(-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) A(\vec{r}^N, \vec{p}^N). \quad (2.22)$$

Ensemble grand-canonique

L'ensemble grand canonique décrit un système ouvert où le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont constants. Dans cet ensemble, un système S est en contact avec un grand réservoir R avec lequel il échange non seulement de l'énergie (chaleur) mais aussi de la matière. Cet ensemble donne des informations sur le nombre de particules moyen dans un système en fonction des conditions externes. Par exemple, dans l'étude d'adsorption d'un fluide dans un matériau poreux, la quantité de matière adsorbée en fonction de la température et de la pression du réservoir avec lequel le matériau est en contact est une donnée très utile [289]. Par ailleurs, énergie et quantité de matière sont considérées comme des variables internes du système isolé $G = \{\text{système} + \text{réservoir}\}$. S et R sont faiblement couplés. Les volumes du système S et du réservoir R sont constants. L'énergie $E = E_i + E_\alpha$ (à δE près) et le nombre total de particules $N = N_i + N_\alpha$ de G sont fixés. De plus, la taille du réservoir R étant beaucoup plus grande que le système S , nous avons $E_i \ll E_\alpha$ et $N_i \ll N_\alpha$. Les états accessibles (i, α) de $G = \{\text{système} + \text{réservoir}\}$ sont tels que $E < E_i + E_\alpha < E + \delta E$ et $N_i + N_\alpha = N$. La probabilité P_i d'observer un état i du système est :

$$P_i = \frac{\Omega_G(E_i, N_i)}{\sum_i \Omega_G(E_i, N_i)} = \frac{\Omega_R(E - E_i, N - N_i)}{\sum_i \Omega_R(E - E_i, N - N_i)}. \quad (2.23)$$

Comme dans l'ensemble canonique, le nombre d'états accessibles du réservoir se relie à l'entropie microcanonique :

$$\Omega_R(E - E_i, N - N_i) = \exp\left(\frac{S_R(E - E_i, N - N_i)}{k_B}\right). \quad (2.24)$$

Nous effectuons un développement limité de $S_R(E - E_i, N - N_i)$ au premier ordre :

$$S_R(E - E_i, N - N_i) = S_R(E, N) - \left(\frac{\partial S_R}{\partial E}\right)_{N_\alpha} E_i - \left(\frac{\partial S_R}{\partial N}\right)_{E_\alpha} N_i \quad (2.25)$$

où $(\partial S_R / \partial E)_{N_\alpha} = 1/T$ et $(\partial S_R / \partial N)_{E_\alpha} = -\mu/T$, avec T la température et μ le potentiel chimique du grand réservoir. Considérant la relation (2.25), le nombre d'états accessibles du

système s'écrit alors :

$$\Omega_R(E - E_i, N - N_i) = \exp\left(\frac{S_R(E, N)}{k_B}\right) \times \exp\left(\frac{-E_i + \mu N_i}{k_B T}\right). \quad (2.26)$$

La probabilité P_i de trouver le système S dans l'état i devient :

$$P_i(E_i, N_i) = \frac{\exp(-\beta(E_i - \mu N_i))}{\sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i))} = \frac{\exp(-\beta(E_i - \mu N_i))}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (2.27)$$

où $\Xi(\mu, V, T)$ est la fonction de partition de l'ensemble grand canonique. Elle peut s'écrire à partir de la fonction de distribution canonique :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)) = \sum_i Q(N_i, V, T) \times \exp(\beta \mu)^{N_i}. \quad (2.28)$$

La relation (2.27) est appelée *distribution grand canonique* et est représentative d'un système en équilibre capable d'échanger de l'énergie et de la matière [86, 290]. Dans la limite classique et pour N particules indiscernables, cette fonction devient :

$$\Xi(\mu, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{N! h^{3N}} \int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp(-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)). \quad (2.29)$$

Suivant la définition de la moyenne d'ensemble, une grandeur physique $A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ est déterminée comme dans la relation (2.30).

$$A(\mu, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{N! h^{3N} \Xi(\mu, V, T)} \int \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp(-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) A(\vec{r}^N, \vec{p}^N). \quad (2.30)$$

Enfin, les propriétés thermodynamiques du système se retrouvent à partir de l'expression de la grande fonction de partition. Ainsi, nous pouvons montrer que le nombre moyen de particules et l'énergie interne du système sont donnés par :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(\mu, V, T)}{\partial \mu} \quad \text{et} \quad \langle U \rangle = - \frac{\partial \ln \Xi(\mu, V, T)}{\partial \beta}. \quad (2.31)$$

Nous pouvons également décrire les fluctuations statistiques du nombre de particules par :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu}. \quad (2.32)$$

Les équations (2.31) imposent par ailleurs la relation suivante :

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} = - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta \mu}. \quad (2.33)$$

De plus, sachant que $\langle N \rangle$ est une fonction de β et de μ et connaissant la relation (2.33), nous avons donc :

$$\frac{\partial \beta \mu}{\partial \beta} = \frac{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta}}{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu}} = -\frac{\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta \mu}}{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu}} = -\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle}. \quad (2.34)$$

Si le comportement du réservoir est celui d'un gaz parfait, son potentiel chimique μ et sa pression p sont reliés par l'expression :

$$\frac{\exp(\beta \mu)}{\Lambda^3} = \frac{p}{k_B T}. \quad (2.35)$$

L'introduction de cette relation dans l'égalité (2.34) permet d'obtenir une expression de l'enthalpie différentielle $\Delta \dot{h}$:

$$-\Delta \dot{h} = k_B \left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T} \right)_{\langle N \rangle} = k_B T - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle}. \quad (2.36)$$

Cette quantité donne la différence d'enthalpie entre deux états proches du système caractérisés par des triplets $(\langle N \rangle, \langle U \rangle, \mu)$. Pour l'adsorption d'un gaz sur une surface, nous pouvons définir une quantité, la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} , représentant l'opposé de l'enthalpie différentielle d'adsorption : $q_{st} = -\Delta \dot{h}$, qui décrit l'évolution de l'énergie interne du système en fonction de la quantité adsorbée.

2.3 La méthode Monte-Carlo

Est généralement appelé Monte-Carlo toute méthode qui calcule une valeur numérique par des procédés aléatoires (techniques probabilistes). En physique statistique, cette méthode permet d'évaluer les intégrales multidimensionnelles apparaissant dans le calcul de la moyenne d'ensemble d'une propriété physique donnée [291]. Dans une première partie, nous présentons la méthode Monte-Carlo avec échantillonnage par importance. Dans une seconde partie, le principe de l'algorithme de *Metropolis* reposant sur la chaîne de *Markov* appliqué à l'ensemble canonique est évoqué. Enfin, dans une troisième partie, nous exposons l'extension de l'algorithme de *Metropolis* à l'ensemble grand canonique.

2.3.1 Echantillonnage par importance

Pour bien comprendre l'idée d'échantillonnage par importance développée dans la méthode Monte-Carlo, nous nous reposons sur l'exemple de l'intégration numérique d'une fonction unidimensionnelle $f(x)$ pour $x \in [a, b]$:

$$I = \int_a^b f(x) dx. \quad (2.37)$$

Supposons une valeur y_0 qui est prise telle qu'elle encadre la fonction $f(x)$ sur l'intervalle $[a, b]$, soit $y_0 > f(x)$, $\forall x \in [a, b]$. De cette manière, l'air contenu sous la courbe $f(x)$, qui n'est rien d'autre que I , est proportionnelle à l'air formé par le rectangle qui l'encadre $I_0 = y_0 \times (b - a)$.

Conventionnellement, le calcul de I s'effectue par un maillage régulier de points (x_i, y_i) dans l'aire I_0 . Le nombre total de points ainsi formé est n . Si un point se trouve dans la surface I défini par $f(x)$, le nombre n_s augmente d'une unité. Pour un nombre assez grand de points n , l'intégrale I peut alors être estimée :

$$I = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_s}{n} \times I_0 \simeq \frac{n_s}{n} \times I_0. \quad (2.38)$$

Au lieu d'établir un maillage régulier de points (x_i, y_i) , il est possible de générer aléatoirement cet ensemble. Dans ce cas, n_s correspond au nombre de points qui se trouvent dans la surface I , le nombre de succès, et n correspond au nombre total d'essais. De la même manière que précédemment, la relation (2.38) permet d'estimer l'intégrale I . Cette dernière façon de calculer I est appelée méthode Monte-Carlo avec tirage par noir ou blanc [292]. Son inconvénient majeur est qu'elle converge très lentement, car il est nécessaire d'effectuer un très grand nombre d'essais pour que l'erreur par rapport à la valeur réelle soit satisfaisante. En fait, l'intégrale (2.37) peut se réécrire sous la forme :

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (2.39)$$

où $\langle f(x) \rangle$ est la moyenne non pondérée de $f(x)$ sur l'intervalle $[a, b]$. En prenant une distribution de probabilité uniforme de n points x_i sur l'intervalle $[a, b]$ et en calculant la valeur de la fonction pour chacun de ces points, une estimation de l'intégrale (2.37) est obtenue pour un n assez grand avec l'expression :

$$I_n = \frac{b - a}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (2.40)$$

Dans l'intervalle considéré la densité de probabilité est constante, toutes les valeurs de $f(x_i)$ sont équiprobables. Par ailleurs, l'échantillonnage est homogène signifiant que toutes les régions de l'intervalle $[a, b]$ sont uniformément visitée. Cette méthode est qualifiée de Monte-Carlo élémentaire (ou simple). La convergence est estimée à partir de la variance de la somme I_n :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (f(x_i) - \langle f(x_i) \rangle)(f(x_j) - \langle f(x_j) \rangle) = \frac{1}{n} (\langle f(x)^2 \rangle - \langle f(x) \rangle^2). \quad (2.41)$$

Bien qu'améliorée par rapport au tirage par noir ou blanc, la convergence avec une dépendance en $1/n$ reste assez lente surtout si la fonction f est fortement inhomogène. En effet, l'échantillonnage des régions où $f(x)$ est faible est trop important comparé à celles où $f(x)$ est élevé. Un remède à cela est d'utiliser une distribution aléatoire de nombres x_i non uniforme qui sonde mieux les régions de l'intervalle $[a, b]$ où les valeurs de f sont significatives. Pour ce faire, une densité de probabilité non uniforme $\rho(x)$ reproduisant le comportement de $f(x)$ et intégrable analytiquement est considérée. Par ailleurs, cette distribution est choisie normée sur l'intervalle

$[a, b]$:

$$\int_a^b \rho(x) dx = 1. \quad (2.42)$$

L'intégrale (2.37) se réécrit sous la forme :

$$I = \int_a^b \frac{f(x)}{\rho(x)} \rho(x) dx. \quad (2.43)$$

Pour $\rho(x)$ toujours positif, il nous est possible de poser $du = \rho(x)dx$ avec $u(a) = a$ et $u(b) = b$ (changement de variable). Nous avons alors :

$$I = \int_a^b \frac{f(x(u))}{\rho(x(u))} du \quad (2.44)$$

et l'estimation de l'intégrale 2.44 s'écrivant à partir de la valeur moyenne de $f(x)$ elle-même moyenne de la fonction $\frac{f(x(u))}{\rho(x(u))}$ pondérée par $\rho(x(u))$ est donnée par :

$$I \simeq \frac{b-a}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x(u_i))}{\rho(x(u_i))} \quad (2.45)$$

avec n assez grand. Comme dans la méthode élémentaire, la variance :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \left(\left\langle \left(\frac{f(x(u))}{\rho(x(u))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f(x(u))}{\rho(x(u))} \right\rangle^2 \right) \quad (2.46)$$

est dépendante de $1/n$. Cependant, l'écart type qui lui est associé est considérablement réduit [289, 291]. Cette méthode appelée *échantillonnage par importance* est bien plus efficace que la méthode élémentaire tout en gardant une meilleure précision par rapport à la méthode par tirage par noir ou blanc. Néanmoins, tout dépend ici du choix de $\rho(x)$. En effet, en prenant $\rho(x)$ proportionnel à $f(x)$, rendant le rapport $f(x)/\rho(x)$ constant, la variance s'annule. Toutefois, c'est un cas idéal et rendu possible qu'à une seule dimension. Pour des intégrales de dimensions supérieures, le changement de variable fait intervenir la valeur absolue d'un jacobien [291]. Il est de ce fait difficile de trouver intuitivement le bon changement à effectuer pour obtenir une fonction $\rho(x)$ satisfaisante. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ensembles statistiques de la thermodynamique où il faudrait trouver une transformation qui permettrait de générer des points dans l'espace des phases avec une densité de probabilité ρ proportionnelle au facteur de *Boltzmann* [289]. En fait, une condition nécessaire, mais non suffisante, serait de connaître analytiquement la fonction de partition du système quantité qui *a priori* ne peut être déterminée directement sauf dans certains modèles simples comme le modèle d'*Ising* ou le modèle BET. En effet, il faudrait sonder tout l'espace des phases. Finalement, même si la méthode d'échantillonnage par importance n'est pas utilisée telle qu'elle dans nos simulations, elle en montre bien la

philosophie qui est d'explorer les régions qui nous intéressent.

2.3.2 Algorithme de Metropolis : application à l'ensemble canonique

Le plus souvent en mécanique statistique ce n'est pas la fonction de partition elle-même qui nous intéresse, mais la valeur moyenne d'une grandeur physique A . En se plaçant dans l'ensemble canonique, à nombre de particules N , volume V et température T constants, nous avons vu que cette dernière s'écrit (relation 2.22) comme une intégrale multidimensionnelle de l'espace ($6N$ dimensions). Nous avons également vu que l'Hamiltonien $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ du système est la somme de l'énergie cinétique $K(\vec{p}^N)$ et de l'énergie potentielle $U(\vec{r}^N)$. Par ailleurs, à l'équilibre les propriétés physiques d'un système ne dépendent pas explicitement des quantités de mouvement. Dans l'approximation classique, il est ainsi possible de distinguer les intégrales de position des intégrales sur les impulsions. La fonction de partition $Q(N, V, T)$ devient alors :

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &\equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) \int d\vec{p}^N \exp(-\beta K(\vec{p}^N)) \\ &\equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) \int d\vec{p}^N \exp\left(-\beta \frac{(\vec{p}^N)^2}{2m}\right). \end{aligned} \quad (2.47)$$

À l'équilibre, nous pouvons montrer que l'intégrale sur les impulsions donne $(2m\pi/\beta)^{3N/2}$ avec m la masse d'une particule et h la constante de Planck. Sachant que la longueur d'onde thermique de de Broglie est définie comme $\Lambda = \sqrt{\beta h^2 / 2m\pi}$, nous avons :

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(\vec{r}^N)) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Z'(N, V, T) \quad (2.48)$$

avec $Z'(N, V, T)$ l'intégrale des configurations. De la même manière, la moyenne de la grandeur physique à l'équilibre s'écrit comme :

$$A(N, V, T) = \int d\vec{r}^N \frac{\exp(-\beta U(\vec{r}^N))}{Z'(N, V, T)} A(\vec{r}^N) = \int d\vec{r}^N \rho(\vec{r}^N) A(\vec{r}^N) \quad (2.49)$$

où $\rho(\vec{r}^N)$ est la densité de probabilité. Nous avons vu dans la partie précédente qu'en général il n'était pas possible de calculer analytiquement la fonction de partition. Il en va de même pour l'intégrale des configurations. Afin d'outrepasser cette difficulté fondamentale, la méthode Monte-Carlo avec échantillonnage par importance est utilisée. Tout l'enjeu est d'établir l'ensemble d'états i distribués suivant la densité de probabilité $\rho(\vec{r}^N)$.

Un des moyens de le faire est de générer l'ensemble d'états i à partir d'une chaîne de *Markov* qui repose sur le principe de la marche aléatoire. Chaque pas est décorrélé de son passé (perte de mémoire) et ne dépend que de son état précédent ($i-1$). De ce fait, la chaîne de *Markov* répond à ces deux conditions : *i*) le résultat de chaque pas est seulement dépendant du pas précédent et

ii) chaque pas appartient à un ensemble de résultats possibles [288]. Nous appelons $\pi(i \rightarrow j)$ la probabilité de transition permettant d'aller d'un état i vers un état j . Si M est le nombre total d'états accessibles du système, l'ensemble des valeurs $\pi(i \rightarrow j)$ sont les coefficients de la matrice de transition π (ou matrice de transfert) de dimension $M \times M$. C'est une matrice stochastique qui répond à la condition de normalisation :

$$\sum_i \pi(i \rightarrow j) = 1. \quad (2.50)$$

Lorsqu'il est atteint, l'équilibre ne doit pas être rompu. Autrement dit, pour un état stationnaire, le nombre de déplacements acceptés à partir d'un état i vers tous les autres états j égale le nombre de déplacements acceptés conduisant à l'état i en quittant tous les autres états j [289, 292]. Ainsi :

$$\sum_i \rho_i \pi(i \rightarrow j) = \sum_j \rho_j \pi(j \rightarrow i) \quad (2.51)$$

où ρ_i est la probabilité d'être dans l'état i . En pratique, une condition plus sévère est imposée avec un nombre moyen de déplacements acceptés à partir d'un quelconque état i vers n'importe quel état j égal au nombre moyen de déplacements inverses. C'est la condition de microréversibilité (ou de bilan détaillé) ; la probabilité de passage de l'état i à l'état j est la même que celle qui permet de passer de j à i :

$$\rho_i \pi(i \rightarrow j) = \rho_j \pi(j \rightarrow i). \quad (2.52)$$

Il existe plusieurs formes possibles de la matrice de transition pouvant satisfaire la relation (2.52). En pratique, $\pi(i \rightarrow j)$ est construite en prenant en compte les deux étapes d'un pas Monte-Carlo. La première est un essai effectué pour aller de l'état i à l'état j où la matrice de transition permettant la réalisation de cet essai est notée $\alpha(i \rightarrow j)$. Cette dernière est appelée la matrice de base de la chaîne de *Markov* [289]. La seconde étape, consiste à choisir si le pas effectué de l'état i à l'état j est accepté ou non, avec $acc(i \rightarrow j)$ la probabilité d'accepter un tel essai. En conséquence, la probabilité de transition s'écrit :

$$\pi(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j) \times acc(i \rightarrow j). \quad (2.53)$$

Dans l'algorithme de *Metropolis* original, la matrice α est symétrique car il n'y a aucune raison de favoriser un sens de déplacement ($\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$). Par conséquent, la condition de microréversibilité (2.52) devient :

$$\rho_i acc(i \rightarrow j) = \rho_j acc(j \rightarrow i). \quad (2.54)$$

Considérant la densité de probabilité définie pour l'ensemble canonique et la relation (2.54), la

probabilité d'acceptance $acc(i \rightarrow j)$ s'écrit indépendamment de l'intégrale des configurations :

$$\frac{acc(i \rightarrow j)}{acc(j \rightarrow i)} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \exp(-\beta(U_j - U_i)). \quad (2.55)$$

Pour satisfaire la condition établie dans la relation (2.55), il existe plusieurs choix pour la probabilité d'acceptance $acc(i \rightarrow j)$. Le choix de *Metropolis et al.* [293] pour échantillonner l'espace des configurations [289] fut le suivant :

$$\begin{aligned} acc(i \rightarrow j) &= \frac{\rho_j}{\rho_i} & \text{si } \rho_j < \rho_i \\ &= 1 & \text{si } \rho_j \geq \rho_i. \end{aligned} \quad (2.56)$$

La probabilité de transition pour passer d'un état i à un état j devient donc :

$$\begin{aligned} \pi(i \rightarrow j) &= \alpha(i \rightarrow j) & \text{si } \rho_j \geq \rho_i \\ &= \alpha(i \rightarrow j) \frac{\rho_j}{\rho_i} & \text{si } \rho_j < \rho_i \\ \pi(i \rightarrow i) &= 1 - \sum_{j \neq i} \pi(i \rightarrow j). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Notons qu'en dehors de la condition de symétrie sur la matrice α , elle n'a pas été spécifiée laissant une grande variété de choix sur les essais Monte-Carlo [289]. La suite Markovienne d'états ainsi élaborée converge *a priori* vers une population d'états représentative de l'état d'équilibre du système. En pratique, la génération de cette chaîne est obtenue grâce à l'algorithme de *Metropolis*

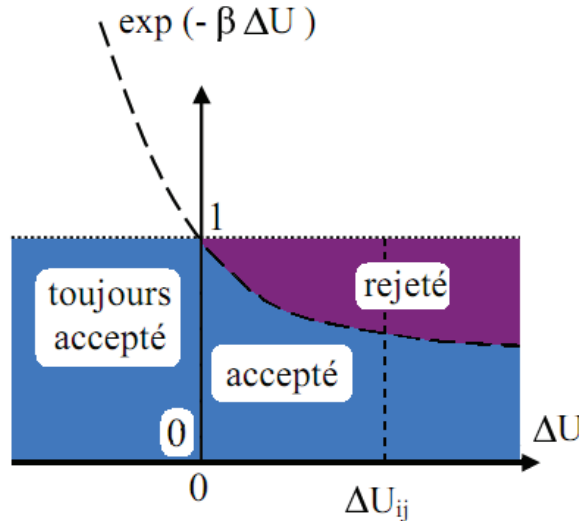


FIG. 2.1 – Schéma de la probabilité d'acceptation du passage d'un état i à un état j dans l'algorithme de *Metropolis* (d'après [292]).

qui se présente de la manière suivante (figure 2.1) :

1. Calcul de l'énergie U_i de la configuration initiale,
2. choix aléatoire d'une molécule du système,
3. application d'un déplacement,
4. calcul de l'énergie U_j de la configuration nouvellement obtenue,
5. acceptation du déplacement avec la probabilité :

$$acc(i \rightarrow j) = \min[1, \exp\{-\beta(U_j - U_i)\}]. \quad (2.58)$$

Sachant que $acc(i \rightarrow j) = \min[1, \gamma]$ signifie que la configuration finale j sera acceptée si le terme γ est supérieur à un nombre choisi aléatoirement dans l'intervalle $[0, 1]$.

Il reste à définir la matrice de base α de la chaîne de *Markov* pour le passage d'une configuration i à une configuration j . En présence de molécules rigides deux types de déplacement au hasard peuvent être effectués : soit une translation, soit une rotation. Dans le premier cas, le passage d'un état à un autre s'effectue en réalisant un déplacement maximum δr d'une ou plusieurs molécules (en fonction du système étudié et afin d'avoir un échantillonnage efficace) :

$$\begin{aligned} x_j &= x_i + (2\xi_x - 1) \delta r \\ y_j &= y_i + (2\xi_y - 1) \delta r \\ z_j &= z_i + (2\xi_z - 1) \delta r \end{aligned} \quad (2.59)$$

où ξ_x , ξ_y et ξ_z sont trois nombres aléatoires dont la valeur est comprise dans l'intervalle $[0, 1]$. Dans le second cas, le passage d'un état à un autre s'effectue en réalisant une rotation d'angle maximum δa de la molécule autour de son centre de masse. Les variations d'angle suivant les trois angles d'Euler ψ , θ et ϕ sont alors :

$$\begin{aligned} d\psi &= (2\xi_\psi - 1) \delta a \\ d\theta &= (2\xi_\theta - 1) \delta a \\ d\phi &= (2\xi_\phi - 1) \delta a \end{aligned} \quad (2.60)$$

où ξ_ψ , ξ_θ et ξ_ϕ sont trois nombres aléatoires dont la valeur est comprise dans l'intervalle $[0, 1]$. La configuration finale du système est obtenue grâce à la matrice de rotation qui est appliquée

aux coordonnées de la molécule sélectionnée :

$$\begin{pmatrix} x_j \\ y_j \\ z_j \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos\phi \cos\psi - \sin\phi \cos\theta \sin\psi & \sin\phi \cos\psi + \cos\phi \cos\theta \sin\psi & \sin\theta \sin\psi \\ -\cos\phi \sin\psi - \sin\phi \cos\theta \cos\psi & -\sin\phi \sin\psi + \cos\phi \cos\theta \cos\psi & \sin\theta \cos\psi \\ \sin\phi \sin\theta & -\cos\phi \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{A}}} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

Au final, δr et δa sont choisis de telle sorte qu'entre 40 et 60% des pas Monte-Carlo tentés sont acceptés. Ce critère de choix est empirique et peut être remplacé par un autre plus rigoureux qui consiste à minimiser la variance ($\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$) de la grandeur physique pour laquelle la moyenne est déterminée $\langle A \rangle$ [292]. Enfin, les cellules, ou boîtes de simulation, utilisées dans ces méthodes

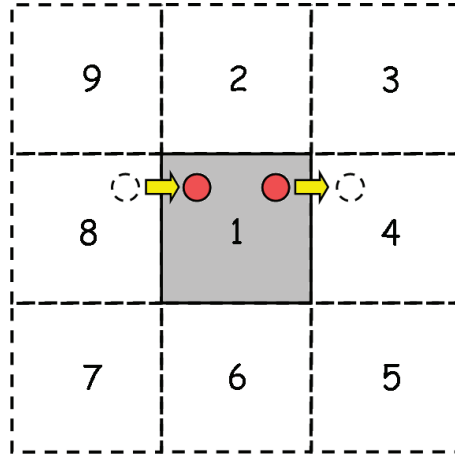


FIG. 2.2 – Schéma des conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation est référencée 1 alors que les boîtes images sont référencées 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9. Quand un atome sort des limites de la cellule ($1 \rightarrow 4$) sont image dans la cellule image opposée entre dans la cellule ($8 \rightarrow 1$).

sont de taille finie. Afin de limiter les effets de bords, des conditions aux limites périodiques sont appliquées (figure 2.2). De cette manière, chaque cellule est répliquée dans les trois dimensions de l'espace tout en gardant la même position relative pour chaque particule. Si un pas de rotation ou de translation déplace un centre atomique en dehors des limites de la cellule initiale, son image appartenant à la boîte image opposée est alors déplacée à l'intérieur de la cellule initiale. Le nombre total de particules ne change pas dans la boîte de simulation.

2.3.3 Vers des simulations dans l'ensemble grand canonique

L'ensemble grand canonique est représentatif d'un système ouvert, de volume constant V , en équilibre avec un réservoir infini de particules (atomes ou molécules) qui impose sa température T et son potentiel chimique μ au système. Cet ensemble, où des échanges de particules sont autorisés entre le système et le réservoir, est adapté pour la simulation de phénomènes d'adsorption. La

réalisation de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique s'effectue grâce à un algorithme de *Metropolis* modifié qui engendre des états de la chaîne de *Markov* conduisant à des fluctuations de l'énergie et du nombre de particules. Tout comme dans l'ensemble canonique, nous travaillons avec la partie configurationnelle de la fonction de partition du système :

$$\Xi(\mu, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int d\vec{r}^N \exp[-\beta U(\vec{r}^N)]. \quad (2.62)$$

Par ailleurs, la densité de probabilité (facteur de *Boltzmann*) d'une configuration dans l'état i avec N_i particules est :

$$\rho_i(\vec{r}^{N_i}) = \frac{\exp(-\beta (U_i(\vec{r}^{N_i}) - \mu N_i) - \ln(N_i!) - 3N_i \ln \Lambda + N_i \ln V)}{\Xi(\mu, V, T)}. \quad (2.63)$$

Les chaînes de *Markov* des ensembles canonique et grand canonique sont semblables même si deux nouvelles étapes sont incluses dans ce dernier cas pour engendrer des états du système avec un nombre de particules différent. Ainsi, le passage d'un état i vers un état j s'accompagne d'un déplacement (translation ou rotation), d'une création ou d'une destruction de particule. La matrice de passage change et vérifie les propriétés de symétrie évoquées plus haut (relation (2.52)) en imposant que la probabilité de tenter de créer une particule est identique à celle de tenter d'en détruire une [289]. Un déplacement de particule s'effectue de la même manière que dans l'ensemble canonique avec la probabilité d'acceptance suivante :

$$acc(i \rightarrow j) = \min[1, \exp\{-\beta(U_j - U_i)\}]. \quad (2.64)$$

Pour la création, nous passons d'un état i à N_i particules à un état j à $N_j = N_i + 1$ particules. La probabilité d'acceptance qui en résulte est :

$$acc(i \rightarrow j) = \min\left[1, \frac{V}{\Lambda^3 N_j} \exp\{\beta(\mu - U_j + U_i)\}\right]. \quad (2.65)$$

Par ailleurs, l'activité chimique se définit comme :

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} = \beta f \quad (2.66)$$

où f est la fugacité, c'est-à-dire la pression qu'aurait la phase gazeuse au même potentiel chimique si elle était parfaite (gaz parfait). Elle se détermine simplement à partir des coefficients du viriel. La probabilité d'acceptance peut alors se réécrire :

$$acc(i \rightarrow j) = \min\left[1, \frac{zV}{N_j} \exp\{-\beta(U_j - U_i)\}\right]. \quad (2.67)$$

L'équilibre thermodynamique entre la phase adsorbée et la phase gazeuse du réservoir conduit à l'égalité des potentiels chimiques. En considérant la phase gazeuse comme parfaite (valable *a priori* pour le réservoir et des températures basses par rapport à la température critique), nous avons alors $f = p$ et l'activité chimique devient : $z = \beta p$. De manière analogue, la destruction c'est à dire le passage d'un état i à N_i particules à un état j à $N_j = N_i - 1$ particules s'effectue avec la probabilité d'acceptance :

$$\begin{aligned} acc(i \rightarrow j) &= \min \left[1, \frac{\Lambda^3 N_i}{V} \exp\{-\beta(\mu + U_j - U_i)\} \right] \\ &= \min \left[1, \frac{N_i}{zV} \exp\{-\beta(U_j - U_i)\} \right]. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Dans cet ensemble, l'équilibre thermodynamique est atteint (convergence de la simulation) lorsque l'énergie interne du système oscille autour de sa valeur moyenne et que les taux d'insertions et de destructions réussies sont égaux.

2.4 La Dynamique Moléculaire

Une propriété intrinsèque des simulations Monte-Carlo est que la dynamique "réelle" du système n'est pas considérée, n'offrant pas accès aux grandeurs physiques dynamiques du système [291]. Pour un système défini à partir d'un Hamiltonien classique, il est possible de résoudre les équations de mouvement pour l'ensemble des atomes et/ou molécules. En effet, c'est le principe de la dynamique moléculaire qui consiste à engendrer les trajectoires possibles d'un ensemble fini de particules en intégrant de façon numérique les équations classiques du mouvement [294]. Dans une première partie, nous montrons comment intégrer ces équations. Dans une seconde partie, nous abordons les méthodes pour prendre en compte la dynamique rotationnelle de molécules rigides. Enfin, dans une troisième partie, nous étudions l'utilisation de thermostats en dynamique moléculaire.

2.4.1 Intégration des équations du mouvement (discrétisation)

Les algorithmes d'intégration utilisés en dynamique moléculaire reposent pour une majorité d'entre eux sur des méthodes de différences finies. Le principe est de discrétiser par rapport au temps les équations différentielles du premier ou du second ordre afin d'obtenir, à partir de données antérieures, des informations de précision suffisante à un instant donné. Ce sont des méthodes standards pour la résolution d'équations différentielles [286, 291]. Est considéré comme un bon intégrateur, un algorithme qui nécessite un effort de calcul minimum. Il faut de plus qu'il soit stable pour permettre l'utilisation de pas de temps assez grands, qu'il ait une bonne précision et qu'il conserve l'énergie et le moment total du système. Par ailleurs, il faut que l'intégrateur soit réversible par rapport au temps et qu'il soit symplectique, c'est à dire qu'il

conserve l'énergie de l'Hamiltonien. Enfin, le volume de l'espace des phases doit être conservé. L'ensemble des algorithmes de dynamique moléculaire reposent sur le développement en série de *Taylor* de la position r prise au temps $t + \delta t$:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \dot{\vec{r}}(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{\vec{r}}(t) + \frac{\delta t^3}{3!} \dddot{\vec{r}}(t) + O(\delta t^4) \quad (2.69)$$

Dans la relation (2.69), nous identifions la vitesse (ou l'impulsion) $\vec{v}(t) = \vec{p}(t)/m = \dot{\vec{r}}(t)$ et l'accélération $\vec{a}(t) = \vec{F}(t)/m = \ddot{\vec{r}}(t)$, ce qui nous permet d'écrire :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \frac{\vec{p}(t)}{m} + \frac{\delta t^2}{2!} \frac{\vec{F}(t)}{m} + \frac{\delta t^3}{3!} \ddot{\vec{r}}(t) + O(\delta t^4) \quad (2.70)$$

De la même manière, nous pouvons écrire le développement de la position au temps $t - \delta t$:

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \frac{\vec{p}(t)}{m} + \frac{\delta t^2}{2!} \frac{\vec{F}(t)}{m} - \frac{\delta t^3}{3!} \ddot{\vec{r}}(t) + O(\delta t^4) \quad (2.71)$$

En additionnant les relations (2.70) et (2.71), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \delta t) + \vec{r}(t - \delta t) &= 2\vec{r}(t) + \delta t^2 \frac{\vec{F}(t)}{m} + O(\delta t^4) \\ \vec{r}(t + \delta t) &= 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\vec{F}(t)}{m} + O(\delta t^4) \end{aligned} \quad (2.72)$$

Cette dernière relation montre, d'une part, que le calcul des nouvelles positions s'effectue avec une précision de l'ordre de δt^4 et, d'autre part, que la réactualisation des positions, en somme le calcul de la trajectoire, s'effectue sans le besoin des vitesses. Cependant, cette dernière quantité est nécessaire pour l'estimation de l'énergie cinétique du système. En fait, la vitesse peut être déterminée *via* la relation suivante :

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{p}(t)}{m} = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.73)$$

avec une précision de l'ordre de δt^2 . Une meilleure précision de la vitesse peut s'obtenir en prenant en compte des termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement en série de *Taylor*. Cependant, cela ne fait qu'accentuer le problème déjà présent dans l'équation (2.73) où la connaissance de la vitesse au temps t ne peut se faire que lorsque la position au temps $t + \delta t$ est connue. Par ailleurs, dans la relation (2.72) les termes $\vec{r}(t + \delta t)$ et $\vec{r}(t - \delta t)$ jouent un rôle complètement symétrique ce qui dénote d'une réversibilité par rapport au temps. De plus, l'avance de la position par rapport au temps s'effectue en une seule fois contrairement à d'autres algorithmes comme le prédicteur-correcteur de *Gear* [295, 296]. Enfin, à la configuration de départ, il n'y a pas d'informations sur les positions antérieures ce qui amène à la question suivante : comment commencer ? En fait,

l'approximation simple présentée ci-dessous constitue un bon compromis :

$$\vec{r}(t_0 - \delta t) = \vec{r}(t_0) - \vec{v}(t_0)\delta t. \quad (2.74)$$

Les positions antérieures sont reconstruites à partir des positions et vitesses de l'instant initial. L'algorithme décrit ci-dessus est l'algorithme de *Verlet*. Historiquement, il fut l'un des premiers introduit dans les méthodes de dynamique moléculaire et est encore aujourd'hui largement utilisé de par sa simplicité et sa bonne efficacité [286, 289]. Cependant, la manipulation des vitesses est faite de façon maladroite et des imprécisions numériques sont introduites par le fondement même de l'algorithme [297]. En effet, dans la relation (2.72) des termes d'ordre 2 ($O(\delta t^2)$) sont additionnés à une différence de plus gros termes ($O(\delta t^0)$) pour générer la trajectoire. Par ailleurs, la vitesse n'est contrôlée qu'à la fin du pas de temps ($t + \delta t$) ce qui rend l'algorithme de *Verlet* difficile à mettre en place avec un ensemble statistique. Afin de pallier ces déficiences, une alternative a été proposée *via* l'algorithme *Leapfrog* (saute-mouton). Il repose sur le principe suivant : les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions pour des intervalles de temps entiers [291]. De la sorte, les vitesses pour les temps $t + \delta t/2$ et $t - \delta t/2$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) &= \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t)}{\delta t} \\ \vec{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) &= \frac{\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t)}{\delta t} \end{aligned} \quad (2.75)$$

nous obtenons alors les positions aux instants $t + \delta t$ et $t - \delta t$.

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t \\ \vec{r}(t - \delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right)\delta t \end{aligned} \quad (2.76)$$

En introduisant ces dernières équations dans la relation (2.72), nous avons une équation permettant la réactualisation de la vitesse.

$$\vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \delta t \frac{\vec{F}(t)}{m} + O(\delta t^3) \quad (2.77)$$

Ce formalisme est mathématiquement équivalent à celui de *Verlet* pour le calcul de la trajectoire puisqu'il repose sur la relation (2.72). Les valeurs des vitesses aux temps demi-entiers sont perçues comme des intermédiaires de calcul. Toutefois, l'algorithme *Leapfrog* diffère de *Verlet* dans la détermination des grandeurs thermodynamiques. En effet, comme vitesses et positions ne sont pas calculées au même instant, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique ne sont pas définies au même moment. Dès lors, l'énergie totale du système ne peut être calculée directement [286, 289, 291].

Une des solutions est de déterminer les vitesses pour des temps entiers à partir de celles obtenues pour des temps demi-entiers.

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{v}(t + \delta t/2) + \vec{v}(t - \delta t/2)}{2} \quad (2.78)$$

A l’instant initial, les vitesses antérieures sont définies par la relation suivante :

$$\vec{v}(t_0 - \delta t) = \vec{v}(t_0) - \frac{\vec{F}(t_0)}{2m} \delta t. \quad (2.79)$$

C’est ce dernier algorithme que nous utilisons dans notre travail. Notons, enfin, qu’il existe de meilleurs algorithmes reposant sur l’approche rigoureuse du formalisme de *Liouville* qui conservent le volume de l’espace des phases et, de ce fait, l’énergie du système Hamiltonien [289, 291]. Leur précision est plus grande en pas de temps diminuant l’erreur sur la dynamique du système. Toutefois, ils introduisent les dérivées des forces et sont, par conséquent, coûteux en temps de calcul.

2.4.2 Intégration des équations rotationnelles du mouvement

Les molécules fondamentales de la boîte de simulation interagissent *via* des forces intra- et intermoléculaires qui sont en principe indiscernables et d’égale importance. Cependant, il arrive parfois que les forces agissant à l’intérieur des molécules soient au moins d’un ordre de grandeur supérieur à celles qui agissent entre les molécules. Classiquement, la vibration des liaisons interatomiques est si élevée qu’elle nécessite un pas de temps très court pour résoudre les équations du mouvement. De manière courante, ce type de problème est résolu en considérant les liaisons et les angles de liaison intramoléculaires comme fixes par rapport au pas de temps considéré dans la dynamique. Ainsi, les molécules de la boîte de simulation sont traitées comme des corps rigides non sphériques. Cette approximation a permis le développement de potentiels rigides en simulation comme pour l’eau [81, 298, 299], le benzène [300–302] ou les xylènes [303, 304].

Les molécules considérées étant des entités rigides, il est naturel de séparer, comme en mécanique classique, les mouvements translationnels des mouvements rotationnels. L’énergie cinétique correspondante est une somme de deux termes :

$$K(\vec{p}^N, \vec{\omega}^N) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_i \frac{I_i}{2} \vec{\omega}_i^2 \quad (2.80)$$

où I_i et $\vec{\omega}_i$ sont respectivement le moment d’inertie par rapport à l’axe de rotation de la particule i et son vecteur vitesse angulaire. En fait, les mouvements de rotation sont gouvernés par le couple $\vec{\tau}_i$ autour du centre de masse. En considérant les forces d’interaction $\vec{F}_{ia}$ agissant sur les sites a

de position $\vec{r}_{ia}$ dans la molécule, le couple s'écrit alors de la manière suivante :

$$\vec{\tau}_i = \sum_a (\vec{r}_{ia} - \vec{r}_i) \times \vec{F}_{ia} = \sum_a \vec{d}_{ia} \times \vec{F}_{ia} \quad (2.81)$$

avec $\vec{d}_{ia}$ la position relative du site a de la molécule i par rapport à son centre de masse. Remarquons, d'une part, que le couple entre dans les équations rotationnelles du mouvement de la même façon que les forces entrent dans les équations translationnelles. D'autre part, le couple est écrit dans la relation (2.81) dans son repère propre, c'est à dire le système d'axe relié au solide en rotation. Pour un corps rigide, il existe une relation permettant le passage du repère propre au solide, généralement le repère principal d'inertie (là où la matrice d'inertie est diagonale) au repère de référence (système d'axes fixes) : c'est la matrice de rotation $\underline{\underline{A}}$ définie dans la relation (2.61). Elle est écrite en fonction des angles d'Euler ψ , θ et ϕ . Par ailleurs, le couple $\vec{\tau}_i$ s'écrit aussi en fonction du moment angulaire $\vec{l}_i = \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i = I_i \vec{\omega}_i$, produit vectoriel de la vitesse angulaire et du moment d'inertie : $\vec{\tau}_i = \dot{\vec{l}}_i$. Bien que plus commode lorsqu'il est exprimé dans son repère de référence avec cette dernière écriture, il est plus avantageux d'exprimer le couple dans son repère propre (en utilisant les propriétés de la dérivée d'un vecteur par rapport au temps). Nous avons alors :

$$\begin{aligned} \dot{\vec{l}}_i &= \vec{\tau}_i \\ \dot{\vec{l}}_i^p + \vec{\omega}_i^p \times \vec{l}_i^p &= \vec{\tau}_i^p. \end{aligned} \quad (2.82)$$

La relation (2.82) permet d'exprimer les composantes de la vitesse angulaire dans le repère propre :

$$\begin{cases} \dot{\omega}_x^p = \frac{\tau_x^p}{I_{xx}} + \left(\frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \right) \omega_y^p \omega_z^p \\ \dot{\omega}_y^p = \frac{\tau_y^p}{I_{yy}} + \left(\frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \right) \omega_z^p \omega_x^p \\ \dot{\omega}_z^p = \frac{\tau_z^p}{I_{zz}} + \left(\frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \right) \omega_x^p \omega_y^p \end{cases} \quad (2.83)$$

où I_{xx} , I_{yy} et I_{zz} sont les moments principaux d'inertie. La matrice de rotation permet d'exprimer le couple, initialement défini dans le repère de référence, et la vitesse angulaire de la particule i dans les différents repères :

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_i^p &= \underline{\underline{A}} \cdot \vec{\tau}_i \\ \vec{\omega}_i &= \underline{\underline{A}}^{-1} \cdot \vec{\omega}^p = \underline{\underline{A}}^T \cdot \vec{\omega}^p \end{aligned} \quad (2.84)$$

sachant que l'inverse de $\underline{\underline{A}}$ est également sa transposée. Il reste à déterminer les équations rotationnelles du mouvement s'appliquant à chaque particule i . Elles peuvent, comme suit, s'écrire à

partir des angles d'*Euler* :

$$\begin{cases} \dot{\phi}_i = -\omega_{x_i} \frac{\sin\phi_i \cos\theta_i}{\sin\theta_i} + \omega_{y_i} \frac{\cos\phi_i \cos\theta_i}{\sin\theta_i} + \omega_{z_i} \\ \dot{\theta}_i = \omega_{x_i} \cos\phi_i + \omega_{y_i} \sin\phi_i \\ \dot{\psi}_i = \omega_{x_i} \frac{\sin\phi_i}{\sin\theta_i} - \omega_{y_i} \frac{\cos\phi_i}{\sin\theta_i} \end{cases} \quad (2.85)$$

Comme pour les équations translationnelles du mouvement, ces équations se résolvent par un schéma de discrétisation. Cependant, même si le mouvement moléculaire ne s'en trouve pas affecté, la présence d'un terme en $\sin\theta$ aux dénominateurs implique que lorsque θ approche de la valeur $0 [\pi]$ les valeurs de $\dot{\phi}$ et de $\dot{\psi}$ divergent : ϕ et ψ sont dégénérés [286]. Une solution pourrait être de réduire le pas de temps afin de compenser la variation rapide de ces quantités proche des valeurs critiques. Cependant, cela n'est pas adéquate et coûte très cher en temps de calcul. En fait, l'utilisation de trois variables indépendantes ne permet pas d'obtenir des équations du mouvement sans singularités. Une manière élégante de s'affranchir de ce problème, suggérée par *D. J. Evans* dans les années 1970, est d'utiliser les quatre paramètres constituant le quaternion comme coordonnées généralisées [305]. Ce dernier est un outil mathématique à quatre composantes permettant de représenter l'orientation de la molécule et les transformations géométriques qui lui sont associées. Sa forme est complexe et s'écrit à partir de quatre composantes réelles dans la base canonique $(\vec{e}, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$:

$$\vec{Q} = q_0 \vec{e} + q_1 \vec{i} + q_2 \vec{j} + q_3 \vec{k}. \quad (2.86)$$

La composante $q_0 \vec{e}$ est appelée *partie réelle* et $q_1 \vec{i} + q_2 \vec{j} + q_3 \vec{k}$ est la *partie imaginaire* (ou partie pure). q_1 , q_2 et q_3 sont souvent associés aux trois éléments constitutifs d'un vecteur [286]. Les composantes du quaternion peuvent s'écrire en fonction des angles d'*Euler* :

$$\begin{cases} q_0 = \cos(\theta/2) \cdot \cos((\phi + \psi)/2) \\ q_1 = \sin(\theta/2) \cdot \cos((\phi - \psi)/2) \\ q_2 = \sin(\theta/2) \cdot \sin((\phi - \psi)/2) \\ q_3 = \cos(\theta/2) \cdot \sin((\phi + \psi)/2) \end{cases} \quad (2.87)$$

Par ailleurs, ces quatre composantes sont reliées par la relation algébrique suivante :

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1. \quad (2.88)$$

La matrice de rotation devient alors :

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1 q_2 - q_0 q_3) & 2(q_1 q_3 + q_0 q_2) \\ 2(q_1 q_2 + q_0 q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2 q_3 + q_0 q_1) \\ 2(q_1 q_3 - q_0 q_2) & 2(q_2 q_3 - q_0 q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

et les équations du mouvement s'écrivent :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix}}_{\dot{\vec{Q}}_i} = \frac{1}{2} \underbrace{\begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{B_i}}} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ \omega_{x_i}^p \\ \omega_{y_i}^p \\ \omega_{z_i}^p \end{pmatrix}}_{\vec{\omega}_i^p} \quad (2.90)$$

avec $\vec{\omega}_i^p$ le vecteur vitesse angulaire étendu. L'algorithme d'intégration *leapfrog* ne s'applique pas directement car la dérivée par rapport au temps du quaternion $\dot{\vec{Q}}$ apparaissant dans la relation (2.90) ne dépend pas seulement des vitesses angulaires mais aussi de $\vec{Q}$ lui même [286]. Le schéma d'intégration doit être modifié. La methode repose sur les valeurs stockées du moment angulaire $\vec{l}_i(t - \delta t/2)$, de $\vec{Q}_i(t)$ et du couple $\vec{\tau}_i(t)$ de chaque particule i dans le repère de référence. Dans un premier temps, les moments cinétiques sont actualisés *via* la relation suivante :

$$\vec{l}_i(t) = \vec{l}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2} \vec{\tau}_i(t) \quad (2.91)$$

Ils sont ensuite utilisés pour déterminer les vitesses angulaires au temps t dans le repère propre et par voie de conséquence la dérivée par rapport au temps du quaternion $\dot{\vec{Q}}_i(t)$ avec l'équation (2.90). Puis, $\vec{Q}_i(t + \delta t/2)$ est estimé :

$$\vec{Q}_i(t + \delta t/2) = \vec{Q}_i(t) + \frac{\delta t}{2} \dot{\vec{Q}}_i(t) \quad (2.92)$$

Ensuite, $\dot{\vec{Q}}_i(t + \delta t/2)$ est calculé au temps demi-entier. Le moment angulaire :

$$\vec{l}_i(t + \delta t/2) = \vec{l}_i(t - \delta t/2) + \delta t \vec{\tau}_i(t) \quad (2.93)$$

et le quaternion :

$$\vec{Q}_i(t + \delta t) = \vec{Q}_i(t) + \delta t \dot{\vec{Q}}_i(t + \delta t/2) \quad (2.94)$$

sont actualisés. Dans des programmes de simulation tels que la version 2.19 de *DL_POLY* [306], pour une implémentation *Leapfrog*, c'est l'algorithme des quaternions implicites de *Fincham* (FIQA) [307] qui est utilisé. Dans ce cas, ce sont les vitesses angulaires qui sont initialement actualisées au lieu des moments angulaires.

$$\vec{\omega}_i^p(t + \delta t/2) = \vec{\omega}_i^p(t - \delta t/2) + \delta t \underline{\underline{I}}^{-1} \vec{\tau}_i^p(t) \quad (2.95)$$

avec $\underline{\underline{I}}$ la matrice d'inertie. Puis, les nouveaux quaternions sont calculés par la relation suivante :

$$\vec{Q}_i(t + \delta t) = \vec{Q}_i(t) + \frac{\delta t}{2}(\underline{\underline{B}}_i(\vec{Q}_i(t))\vec{\omega}_i(t) + \underline{\underline{B}}_i(\vec{Q}_i(t + \delta t))\vec{\omega}_i(t + \delta t)) \quad (2.96)$$

avec un schéma itératif initialisé par :

$$\vec{Q}_i(t + \delta t) = \vec{Q}_i(t) + \delta t \underline{\underline{B}}_i(\vec{Q}_i(t))\vec{\omega}_i(t) \quad (2.97)$$

Trois ou quatre boucles d'itérations sont généralement nécessaires pour satisfaire la contrainte sur les quaternions : $\|\vec{Q}_i(t + \delta t)\| = 1$.

2.4.3 Thermostats

En dehors de l'ensemble microcanonique qui est l'ensemble naturel de la dynamique moléculaire et où le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E sont constants, nous avons généralement besoin que le système soit couplé à un thermostat pour maintenir la température autour d'une valeur moyenne pendant la simulation. Concrètement, le contrôle de la température s'effectue en agissant sur les positions $\vec{r}^N$ et les impulsions $\vec{p}^N$. Pour l'ensemble canonique, il existe trois principaux moyens de le faire : *i)* en appliquant une contrainte ; *ii)* en effectuant un couplage stochastique avec un bain de température ; ou *iii)* en agissant sur les équations de mouvement à partir d'un Hamiltonien modifié. Dans le premier cas, le but est de rendre l'énergie cinétique constante en réajustant les vitesses par rapport à une température de référence (thermostat de *Berendsen* par exemple). Ce sont les méthodes isocinétiques qui conduisent généralement à des équations de mouvement non réversibles et dont le problème récurrent est que l'ensemble canonique n'est pas exactement reproduit. Dans le second cas, nous pouvons citer, par exemple, le thermostat d'*Andersen* où le couplage avec le bain thermique est représenté par des forces stochastiques impulsives agissant occasionnellement sur des particules aléatoirement choisies. Ces dernières se voient attribuer une vitesse dont la valeur est déterminée à partir d'une distribution de *Maxwell-Boltzmann* correspondant à la température désirée. Ce thermostat génère une distribution canonique donnant de bons résultats pour les propriétés indépendantes du temps. Cependant, les forces stochastiques détruisent la dynamique de la simulation. De ce fait, l'utilisation de ce thermostat est risquée pour la détermination de propriétés dynamiques. Dans le troisième cas, les équations du mouvement sont modifiées en introduisant un degré de liberté s supplémentaire représentatif du bain thermique avec lequel le système est couplé. Ici aussi, un réservoir de chaleur contrôle la température du système avec lequel il interagit. La température fluctue autour d'une valeur de référence. L'échange de température s'effectue par le biais d'un transfert d'énergie cinétique. C'est la méthode initialement proposée par *Nosé* [308, 309] où deux jeux de variables sont considérés : les réelles $\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}$ et les virtuelles $\{\vec{\pi}_i, \vec{\rho}_i\}$. Ces dernières sont

obtenues grâce à la transformation de *Sundman* [310] :

$$s = \frac{d\tau}{dt} \quad (2.98)$$

où τ est un temps virtuel, t est le temps réel et s le facteur d'échelle qui en résulte et qui est traité comme une variable dynamique. Le passage des variables virtuelles aux variables réelles s'effectue par les transformations suivantes :

$$\vec{p}_i = \vec{\pi}_i s \quad \text{et} \quad \vec{r}_i = \vec{\rho}_i. \quad (2.99)$$

Une masse effective M_s lie la variable spatiale unidimensionnelle s à son impulsion. L'Hamiltonien exprimé en coordonnées virtuelles s'écrit alors :

$$\mathcal{H}^* = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\pi}_i^2}{2m_i s^2} + U(\vec{\rho}^N) + \frac{\pi_s^2}{2M_s} + \frac{g}{\beta} \ln s \quad (2.100)$$

où $g = 3N + 1$ est le nombre de degrés de liberté du système composé de N particules libres. La relation (2.100) conduit à une densité de probabilité dans l'espace des phases correspondant à l'ensemble canonique. Les équations du mouvement qui découlent de l'Hamiltonien décrit ci-dessus sont les suivantes :

$$\frac{\partial \vec{\rho}_i}{\partial \tau} = \frac{\vec{\pi}_i}{s^2} \quad (2.101)$$

$$\frac{\partial \vec{\pi}_i}{\partial \tau} = \frac{\partial U(\vec{\rho}^N)}{\partial \vec{\rho}_i} \quad (2.102)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \tau} = \frac{\pi_s}{M_s} \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial \pi_s}{\partial \tau} = \frac{1}{s^3} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\pi}_i^2}{m_i} - \frac{g}{\beta s} \quad (2.104)$$

Ces équations peuvent être exprimées en fonction des variables réelles. Dans ce cas, *Hoover* [311] a montré que les équations peuvent être simplifiées en introduisant un coefficient de friction $\xi = \partial s / \partial t = s p_s / M_s$ avec p_s l'impulsion réelle connectée au bain thermique :

$$\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.105)$$

$$\frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = \frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} - \xi \vec{p}_i \quad (2.106)$$

$$\frac{\partial \ln s}{\partial t} = \xi \quad (2.107)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{1}{M_s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - \frac{g}{\beta} \right) \quad (2.108)$$

Ces relations constituent le thermostat de *Nosé-Hoover*. Pendant la simulation, s varie et par conséquent le vrai pas de temps aussi. De plus, une petite valeur de la masse effective entraîne une petite inertie du bain thermique, c'est à dire des fluctuations de température rapides, et peut dans certains cas nécessiter une diminution du pas de temps. Au contraire, une grande valeur de la masse effective correspond à une grande inertie du bain thermique et entraîne des fluctuations de température lentes. Comme pour tous les thermostats, celui de *Nosé-Hoover* a une influence sur les propriétés dynamiques, mais qui, comparé aux autres thermostats évoqués, est moindre.

2.5 Les potentiels d'interactions atomiques

Nous nous intéressons dans cette étude à la physisorption d'eau dans des pores nanométriques. Ainsi, les interactions intermoléculaires mises en jeu sont faibles par rapport à celles impliquées lors de la chimisorption. De plus, il est possible pour le fluide confiné de séparer les contributions venant des interactions fluide/substrat des contributions venant des interactions fluide/fluide. Ces deux contributions n'évoluent pas de la même manière et peuvent être modélisées par des potentiels différents. Par conséquent, nous exposons dans une première partie le potentiel permettant de décrire l'interaction fluide/substrat et dans une seconde partie celui correspondant à l'interaction fluide/fluide. Dans tous les cas, il existe un terme d'interaction électrostatique. Dans une troisième partie, nous abordons donc la sommation d'*Ewald* qui permet de prendre en compte ce terme.

2.5.1 Interactions fluide/substrat : modèle PN-TrAZ

L'interaction de l'eau avec le substrat est caractérisée dans nos simulations par le potentiel PN-TrAZ (*Pellenq Nicholson - Transferable Adsorption in Zeolites*) développé pour l'adsorption dans les zéolithes [312] ou les verres poreux de silice [23]. Nous avons choisi ce potentiel pour sa bonne transférabilité dans le cas de l'eau [39, 145, 202] et de l'azote dans les silices poreuses [40]. Ce potentiel est constitué d'une somme de termes attractifs et répulsifs à deux corps comprenant une contribution électrostatique, la polarisation, la dispersion et la répulsion des espèces en présence. Chacun de ces termes évolue en fonction de la distance interatomique.

Aux courtes distances les nuages électroniques entre deux atomes ou molécules s'interpénètrent (recouvrement des orbitales atomiques ou moléculaires). Ainsi, les électrons de l'atome B ont tendance à occuper une partie des états quantiques de l'atome A déjà occupés par les électrons de A et vice-versa. Or, le principe de *Pauli* empêche l'occupation multiple des états [313]. Les nuages électroniques ne peuvent s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des

états quantiques inoccupés d'énergie plus élevée. Ce mécanisme tend à augmenter l'énergie du système et apporte une contribution répulsive à l'interaction. La théorie quantique des perturbations indépendante du temps couplée à une expansion multipolaire devient rapidement erronée aux petites distances [314] et ne peut être utilisée pour représenter cet effet. Un modèle empirique est, par conséquent, utilisé pour tenir compte de cette répulsion. Sachant que les fonctions d'onde sont de forme exponentielle décroissante avec la distance dans le vide, leur recouvrement (origine de la répulsion) peut raisonnablement s'approximer par une forme analytique également exponentielle :

$$U_{rep}^{AA} = A^{AA} e^{-b^{AA} r^{AA}} \quad (2.109)$$

où A^{AA} et b^{AA} sont les paramètres de répulsion entre deux atomes A et r^{AA} est la distance interatomique. En présence d'atomes de nature différente, un atome A et un atome B , *Böhm* et *Ahlrichs* ont établi des règles de combinaison pour déterminer les paramètres de répulsion à partir de ceux obtenus entre atomes identiques [315] :

$$A^{AB} = \sqrt{A^{AA} A^{BB}} \quad \text{et} \quad b^{AB} = \frac{2 b^{AA} b^{BB}}{b^{AA} + b^{BB}}. \quad (2.110)$$

Aux grandes distances, l'énergie d'interaction totale est très supérieure à l'énergie d'échange électronique, ce qui permet de négliger le recouvrement des orbitales atomiques ou moléculaires. Par conséquent, il est possible de déterminer la partie attractive de l'interaction entre deux atomes A et B dans les états respectifs m_A et m_B à partir de la théorie quantique des perturbations. L'Hamiltonien non perturbé de ce système s'écrit : $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_0^A + \hat{\mathcal{H}}_0^B$. De plus, la nature de l'interaction entre les électrons de deux particules est d'origine coulombienne :

$$\hat{\mathcal{W}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i^A q_j^B}{r_{ij}} \quad (2.111)$$

où r_{ij} est la distance entre la $i^{ème}$ charge q_i^A de l'atome A et la $j^{ème}$ charge q_j^B de l'atome B . Par ailleurs, nous supposons que la distances entre les deux atomes est large comparativement à leur dimension respective. $\hat{\mathcal{W}}$ est appelé opérateur de perturbation et permet d'écrire l'Hamiltonien du système perturbé de la manière suivante : $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{W}}$. Les fonctions d'onde non perturbées de A et de B dans leurs états m_A et m_B , $|m_A\rangle$ et $|m_B\rangle$, sont les fonctions propres d'énergies associées $E_{m_A}^0$ et $E_{m_B}^0$ de leur Hamiltonien respectif $\hat{\mathcal{H}}_0^A$ et $\hat{\mathcal{H}}_0^B$ et leurs produits $|m_A m_B\rangle$ sont les fonctions propres d'énergies associées $E_{m_A, m_B}^0 = E_{m_A}^0 + E_{m_B}^0$ de $\hat{\mathcal{H}}_0$. En présence de la perturbation $\hat{\mathcal{W}}$ et en accord avec la théorie, les fonctions propres de l'Hamiltonien perturbé $\hat{\mathcal{H}}$ s'écrivent au premier ordre comme :

$$|\psi_{m_A, m_B}\rangle = |m_A m_B\rangle + \sum_{\substack{p_A, p_B \\ (p_A, p_B) \neq (m_A, m_B)}} \frac{\langle p_A p_B | \hat{\mathcal{W}} | m_A m_B \rangle}{E_{m_A} + E_{m_B} - E_{p_A} - E_{p_B}} |p_A p_B\rangle \quad (2.112)$$

où p_A et p_B sont respectivement tous les autres états quantiques possibles des atomes libres A et B . Toutes les fonctions d'ondes $|p_A p_B\rangle$ sont des vecteurs propres de $\hat{\mathcal{H}}_0$ et sont toutes différentes des fonctions d'ondes de l'état fondamental $|m_A m_B\rangle$. L'énergie perturbée écrite au second ordre donne alors :

$$E_{m_A, m_B} = E_{m_A, m_B}^0 + \underbrace{\langle m_A m_B | \hat{\mathcal{W}} | m_A m_B \rangle}_{E^1} + \underbrace{\sum_{\substack{p_A, p_B \\ (p_A, p_B) \neq (m_A, m_B)}} \frac{|\langle p_A p_B | \hat{\mathcal{W}} | m_A m_B \rangle|^2}{E_{m_A} + E_{m_B} - E_{p_A} - E_{p_B}}}_{E^2} \quad (2.113)$$

où le terme énergétique du premier ordre E^1 représente l'interaction électrostatique et le terme du second ordre E^2 peut être séparé en deux contributions : la polarisation et la dispersion. Le premier, qui traduit la réponse du nuage électronique d'une particule au champ induit par les particules qui l'entourent, correspond aux termes de la somme où $(p_A \neq m_A, p_B = m_B)$ pour la contribution de la particule A (U_{pol}^A) et $(p_A = m_A, p_B \neq m_B)$ pour la contribution de la particule B (U_{pol}^B). Le terme de polarisation total s'écrit :

$$U_{pol} = U_{pol}^A + U_{pol}^B = \sum_{\substack{p_A \neq m_A, \\ p_B = m_B}} \frac{|\langle p_A m_B | \hat{\mathcal{W}} | m_A m_B \rangle|^2}{E_{m_A} - E_{p_A}} + \sum_{\substack{p_A = m_A, \\ p_B \neq m_B}} \frac{|\langle m_A p_B | \hat{\mathcal{W}} | m_A m_B \rangle|^2}{E_{m_B} - E_{p_B}} \quad (2.114)$$

avec $E_{m_A} - E_{p_A} < 0$ et $E_{m_B} - E_{p_B} < 0$ montrant que le terme de polarisation est attractif. La seconde contribution, la dispersion (U_{disp}), correspond aux termes de la somme dans E^2 où $(p_A \neq m_A, p_B \neq m_B)$ donnant :

$$U_{disp} = \sum_{p_A \neq m_A, p_B \neq m_B} \frac{|\langle p_A p_B | \hat{\mathcal{W}} | m_A m_B \rangle|^2}{E_{m_A} + E_{m_B} - E_{p_A} - E_{p_B}} \quad (2.115)$$

et provient des éléments de matrice non-diagonaux de $\hat{\mathcal{W}}$ pour chaque vecteur propre. De la même manière que pour le terme de polarisation, l'énergie liée aux interactions de dispersion est négative pour un système dans lequel chaque particule est dans son état fondamental. Enfin, ce terme de dispersion émerge des fluctuations instantanées des nuages électroniques des particules en présence créant des dipôles instantanés attractifs.

Les états excités sont donc associés à la déformation par rapport à l'état fondamental de la distribution de charges. Afin de les exprimer dans des grandeurs mesurables, l'opérateur de perturbation $\hat{\mathcal{W}}$ est développé en multipôles. Pour ce faire, la distance r_{ij} qui est la distance entre la $i^{ème}$ charge q_i^A de la particule A et la $j^{ème}$ charge q_j^B de la particule B est exprimée en fonction de R_{AB} , la distance entre le centre de la particule A et le centre de la particule B , r_{ia} , la distance entre le centre de la particule A et la $i^{ème}$ charge q_i^A , et r_{jb} , la distance entre le

centre de la particule B et la $j^{\text{ème}}$ charge q_j^B .

$$\vec{r}_{ij} = \vec{R}_{AB} + \vec{r}_{ia} + \vec{r}_{jb} \quad (2.116)$$

Notons que l'expansion multipolaire ne peut se faire que si la distance R_{AB} est suffisamment grande par rapport à r_{ia} et r_{jb} telle que $R_{AB} \gg r_{ia}$ et $R_{AB} \gg r_{jb}$. L'opérateur de perturbation peut alors s'écrire :

$$\hat{\mathcal{W}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i^A q_j^B}{r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i^A q_j^B}{|\vec{R}_{AB} + \vec{r}_{ia} + \vec{r}_{jb}|}. \quad (2.117)$$

Par ailleurs, nous pouvons définir les champs ϕ_i^A et ϕ_i^B tels que :

$$\phi_i^A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j^B}{r_{ij}} \quad \phi_j^B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i^A}{r_{ij}} \quad (2.118)$$

permettant de réécrire l'opérateur de perturbation de la manière suivante :

$$\hat{\mathcal{W}} = \sum_i \phi_i^A q_i^A = \sum_j \phi_j^B q_j^B. \quad (2.119)$$

Dans le cadre de cette approximation nous posons que les champs ϕ_i^A (resp. ϕ_i^B) ressentis par toutes les charges i (resp. j) de la particule A (resp. B) sont identiques $\phi_i^A = \phi^A$ ($\phi_j^B = \phi^B$) conduisant à considérer le vecteur $\vec{R}_{AB} + \vec{r}_{jb}$ (resp. $\vec{R}_{AB} + \vec{r}_{ia}$) au lieu de $\vec{r}_{ij}$. Nous pouvons, de plus, effectuer un développement de *Taylor* de ϕ^B en $\vec{R}_{AB} \sim \vec{r}_{ij}$:

$$\phi^B \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i q_i^A (R_{AB}^{-1} + r_{ia}^\alpha (\nabla_\alpha R_{AB}^{-1})_{r_{ia}^\alpha=0} + \frac{1}{2} r_{ia}^\alpha r_{ia}^\beta (\nabla_\alpha \nabla_\beta R_{AB}^{-1})_{r_{ia}^\alpha=0, r_{ia}^\beta=0} + \dots) \quad (2.120)$$

où α et β représentent les différentes combinaisons de x , y ou z . De surcroît, connaissant la définition des moments multipolaires :

$$q^A = \sum_i q_i^A \quad \mu_\alpha^A = \sum_i q_i^A r_{ia}^\alpha \quad \theta_{\alpha\beta}^A = \sum_i q_i^A r_{ia}^\alpha r_{ia}^\beta \quad (2.121)$$

où q^A , μ_α^A et $\theta_{\alpha\beta}^A$ sont respectivement la charge, le moment dipolaire et le moment quadrupolaire et la forme du tenseur de couplage multipolaire :

$$T_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \dots \nabla_\nu R_{AB}^{-1} \quad (2.122)$$

il nous est alors possible d'écrire le champs ϕ^B de la manière suivante :

$$\phi^B = Tq^A - T_\alpha \mu_\alpha^A + \frac{1}{3} T_{\alpha\beta} \theta_{\alpha\beta}^A. \quad (2.123)$$

Introduit dans le développement limité à l'ordre 2 de l'opérateur de perturbation $\hat{\mathcal{W}}$, nous obtenons au final :

$$\hat{\mathcal{W}} = Tq^A q^B - T_\alpha (q^A \mu_\alpha^B - q^B \mu_\alpha^A) + T_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{3} q^B \theta_{\alpha\beta}^A + \frac{1}{3} q^A \theta_{\alpha\beta}^B - \mu_\alpha^A \mu_\beta^B \right). \quad (2.124)$$

De cette manière, il nous est possible de réexprimer le potentiel de polarisation limité au premier ordre du développement multipolaire comme :

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^A E_B^2 - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^B E_A^2 \quad (2.125)$$

où $\alpha_{\alpha\beta}^A$ représente la polarisabilité de la particule A et E_B la norme du champ statique induit par la particule B . Par ailleurs, l'expansion multipolaire du terme de dispersion pour deux particules prises dans leur état fondamental et séparées d'une distance r s'écrit :

$$U_{disp}^{AB} = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad (2.126)$$

où C_6 , C_8 et C_{10} sont respectivement les interactions dipôle-dipôle, les interactions quadrupôle-dipôle et les interactions octopôle-dipôle et quadrupôle-quadrupôle. Les hypothèses du traitement quantique perturbatif font que le développement limité aboutissant au terme dispersif (relation (2.126)) n'est valide que pour des distances assez grandes, où le recouvrement des fonctions d'ondes est négligeable. Aux courtes distances, ce n'est plus vrai et la relation (2.126) n'est plus valide. Afin, de pallier ce problème *Tang* et *Toennies* [316] ont montré qu'il est possible d'introduire devant chaque terme dispersif une fonction d'atténuation qui les éteint progressivement lorsque la distance séparant deux atomes diminue :

$$U_{disp}^{AB} = \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (2.127)$$

où les C_{2n} et les f_{2n} sont, respectivement, les coefficients de dispersion et les fonctions d'atténuation dont la forme est définie par :

$$f_{2n} = 1 - \sum_{m=0}^{2n} \left[\frac{(b^{ij} r_{ij})^m}{m!} \right] e^{-b^{ij} r_{ij}}. \quad (2.128)$$

Ces fonctions sont toujours positives. Elles tendent vers 1 aux distances suffisamment grandes où le recouvrement des fonctions d'onde est négligeable (figure 2.3) et sont inférieures à 1 aux

distances où le recouvrement des fonctions d'ondes ne peut plus être négligé.

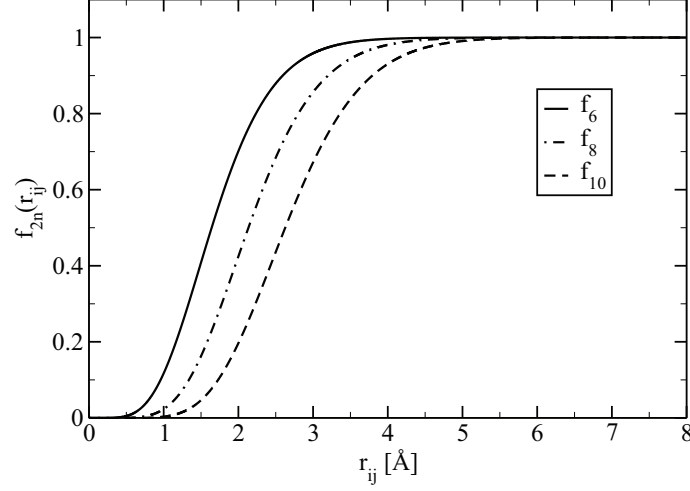


FIG. 2.3 – Forme des fonctions d'atténuation f_{2n} pour l'interaction d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau avec un atome d'oxygène d'un mur de silice.

Enfin, le terme électrostatique s'ajoute aux autres contributions définies ci-dessus. Nous verrons dans une des parties qui suit un moyen de prendre en compte ce dernier. Au final, le potentiel PN-TrAZ, décrivant les interactions entre le fluide adsorbé et le substrat, pour le $k^{\text{ème}}$ atome d'une molécule A à la position i en interaction avec les N_{sub} atomes du substrat dans la boîte de simulation s'écrit en unités atomiques ($a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$, $Ha = 4.359744 \times 10^{-18} \text{ J}$ donnant $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$, $e^2 = 1$ et $\hbar^2 = 1$) de la manière suivante :

$$U_{k \in A}^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} + \frac{q_k q_j}{r_{ij}} \right] - \frac{1}{2} \alpha_k \vec{E}_i^2. \quad (2.129)$$

Notons que les forces qui dérivent de ce potentiel sont décrites dans l'annexe D.

TAB. 2.1 – Paramètres PN-TrAZ pour l'eau, les ions et la silice.

	Eau			Ions			Silice	
Nature	O_w	H_w	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	Si	O_s	H_s
$q(e)$	-0.82	0.41	2	1	-1	2	-1	+0.5
$A(Ha)$	247.7	1.338	1167.655	6.987	1.964	6163.4	1543.5	1.338
$b(a_0^{-1})$	2.075	2.11	3.9	2.042	1.647	2.395	2.19	2.11
$\alpha(a_0^3)$	7.56	2.665	3.193	1.002	19.98	2.36	8.03	2.25
N_{eff}	4.476	0.414	4.106	3.455	7.550	1.52	4.656	0.324

TAB. 2.2 – Paramètres PN-TrAZ pour l'eau, les ions et le $C-S-H$.

	Eau		Ion	feuillet ($C-S-H$)		
Nature	O_w	H_w	Ca_w	Si	O_s	Ca_s
$q(e)$	-0.82	0.41	1.7	2.25	-1.37	1.66
$A(Ha)$	247.7	1.338	1167.655	6163.4	1543.5	1167.655
$b(a_0^{-1})$	2.075	2.11	3.9	2.395	2.19	3.9
$\alpha(a_0^3)$	7.56	2.665	3.193	2.36	8.03	3.193
N_{eff}	4.476	0.414	4.406	1.279	5.029	4.446

TAB. 2.3 – Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel PN-TrAZ pour de l'eau et des ions en interaction avec de la silice. Les règles de combinaisons de *Böhm* et *Ahlrichs* sont utilisées pour les interactions répulsives.

Espèces de la solution	Espèces de la silice	$C_6(Ha a_0^6)$	$C_8(Ha a_0^8)$	$C_{10}(Ha a_0^{10})$	$A(Ha)$	$b(a_0^{-1})$
Hw	O	8.3157	151.22	2668.6	45.444	2.149
Hw	Si	2.4874	32.919	—	90.811	2.243
Hw	H	1.7340	22.983	—	1.338	2.11
Ow	O	34.850	735.319	13540.4	618.3	2.131
Ow	Si	10.513	172.72	—	1235.5	2.223
Ow	H	6.4843	116.27	—	18.2	2.092
Ca^{2+}	O	17.5207	266.6935	4878.0932	1342.4883	2.805
Ca^{2+}	Si	5.3211	65.6643	987.5146	2682.67	2.968
Na^+	O	6.5175	84.2387	1620.8252	103.8475	2.113
Na^+	Si	1.9917	20.3139	284.7197	207.5166	2.204
Cl^-	O	81.8561	1732.7239	45779.9613	55.0575	1.8797
Cl^-	Si	24.6517	445.8518	11042.2114	110.0205	1.9514

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au comportement d'un fluide composé d'eau et d'ions confiné dans de la silice ou du $C-S-H$. Si pour l'interaction eau-silice les paramètres sont donnés dans la littérature [200], ce n'est pas le cas des interactions eau- $C-S-H$, ions-silice et ions- $C-S-H$. Dans ce cas, nous utilisons la procédure établie par *Pellenq* et *Nicholson* [312, 317] qui, à partir de la charge, de la polarisabilité et du nombre effectif d'électrons pour chaque atome donne les paramètres dispersifs du potentiel. Les tableaux 2.1 et 2.2 donnent les différents paramètres physiques nécessaires des espèces contenues dans les systèmes respectifs de silice amorphe et de $C-S-H$ pour déterminer les paramètres croisés donnés dans les tableaux 2.3 et 2.4. Notons que les charges partielles pour les espèces contenues dans les murs de $C-S-H$ ont été estimées à partir des charges de *Mulliken* [55]. L'utilisation du potentiel PN-TrAZ dans la simulation en Monte-Carlo Grand Canonique est coûteux en temps de calcul. Pour augmenter la rapidité du calcul,

TAB. 2.4 – Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel PN-TrAZ pour de l'eau et des ions en interaction avec des feuillets de *C-S-H*. Les règles de combinaisons de *Böhm* et *Ahlrichs* sont utilisées pour les interactions répulsives.

Espèces de la solution	Espèces du <i>C-S-H</i>	$C_6(Ha a_0^6)$	$C_8(Ha a_0^8)$	$C_{10}(Ha a_0^{10})$	$A(Ha)$	$b(a_0^{-1})$
<i>Hw</i>	<i>O</i>	8.42454	133.47826	4167.60651	45.4445	2.14926
<i>Hw</i>	<i>Si</i>	2.41564	31.44501	964.78805	90.81095	2.22355
<i>Hw</i>	<i>Ca_s</i>	3.76233	65.42294	1983.43517	39.52622	2.73844
<i>Ow</i>	<i>O</i>	35.52585	603.04867	20551.93111	618.32431	2.13095
<i>Ow</i>	<i>Si</i>	10.06864	145.36364	4673.83238	1235.58657	2.22355
<i>Ow</i>	<i>Ca_s</i>	16.86420	298.70228	9846.27427	537.79928	2.70879
<i>Ca_w</i>	<i>O</i>	18.18528	255.19655	5305.36012	1342.48836	2.80494
<i>Ca_w</i>	<i>Si</i>	5.11535	59.62811	957.11413	2682.67083	2.96760
<i>Ca_w</i>	<i>Ca_s</i>	9.00248	130.19478	1657.92589	1167.65467	3.90003

nous considérons le substrat comme fixe (rigide). Cette hypothèse permet de calculer à l'avance le potentiel d'interaction de chaque espèce du fluide confiné (molécules d'eau et ions) avec le substrat en chaque point d'une grille. Le potentiel est ensuite reconstruit dans la simulation par interpolation linéaire de ces grilles dans chaque direction de l'espace. Pour un pas de grille assez petit, de l'ordre de 0.1σ avec σ la taille de la molécule, l'erreur sur l'estimation du potentiel d'interaction est généralement faible.

En ce qui concerne les simulation de dynamique moléculaire où le code *DL_POLY Molecular Simulation Package* a été employé, l'utilisation du potentiel PN-TrAZ n'est pas possible, car il est non disponible. Afin de pallier ce problème nous avons ajusté avec un potentiel *Lennard-Jones* ($n-m$), dont la forme est donnée dans la relation (2.130), les courbes d'évolution du potentiel PN-TrAZ en fonction de la distance pour deux espèces atomiques.

$$U_{k \in A}^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \frac{E_0}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r_{kj}} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r_{kj}} \right)^m \right] \quad (2.130)$$

Où E_0 correspond à la profondeur du puits de potentiel et r_0 à la distance entre deux particules lorsque $U_{k \in A}^i = 0$. n et m sont les valeurs de la puissance pour les termes de répulsion et de dispersion. La figure 2.4 montre l'ajustement des courbes d'interaction entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et les espèces d'un substrat de silice hydroxylée. La différence d'énergie entre les deux potentiels est inférieure à 2% et les fonctions de distribution radiale (non montrées) entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau montrent que la structure du fluide à l'intérieur de la porosité est la même pour les deux jeux de potentiel d'interaction. Les paramètres du potentiel *Lennard-Jones* ($n-m$) pour toutes les espèces dans le pore sont répertoriés dans les tableaux 2.5

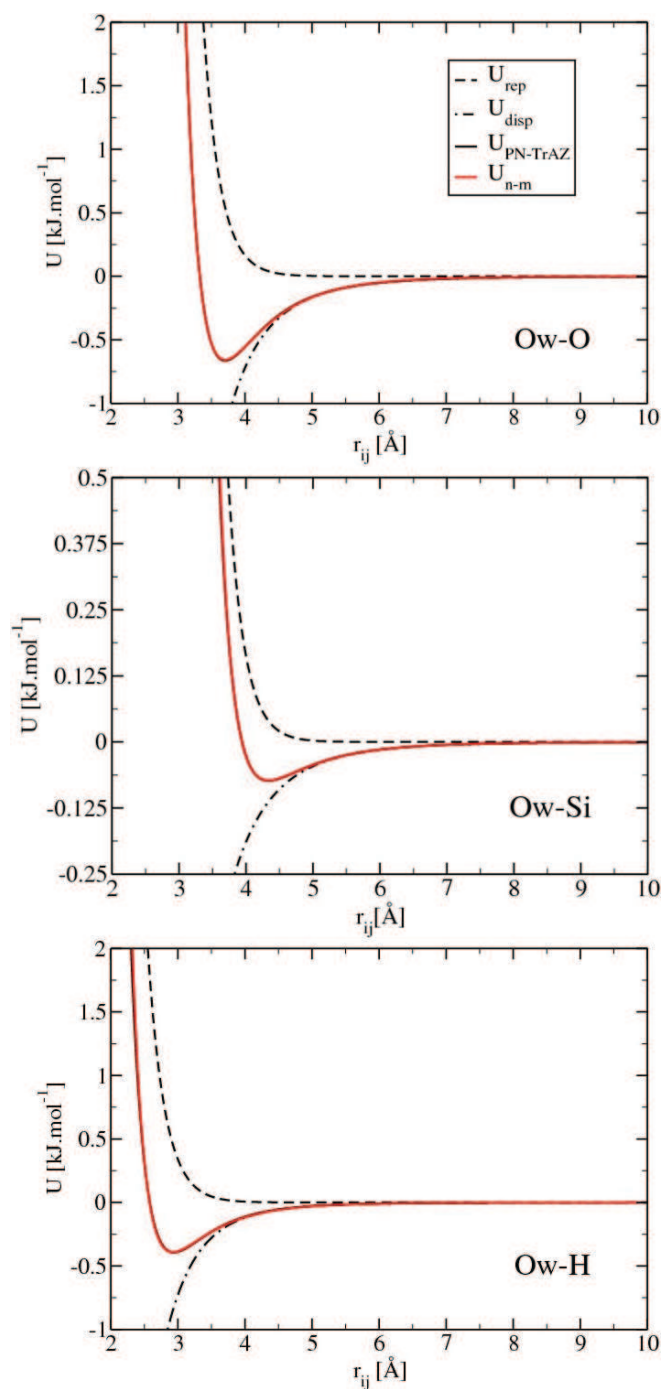


FIG. 2.4 – Ajustement (ligne rouge) du potentiel PN-TrAZ (ligne noire) par le potentiel *Lennard-Jones* ($n-m$) pour un atome d'oxygène d'une molécule d'eau en interaction avec le substrat de silice hydroxylée. Les courbes en pointillés noirs représentent la partie répulsive du potentiel PN-TrAZ et les courbes en traits mixtes la partie dispersive.

et 2.6.

TAB. 2.5 – Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel *Lennard-Jones* (n - m) pour de l'eau et des ions en interaction avec de la silice.

Espèces de la solution	Espèces de la silice	$E_0 \times 10^{-4} (Ha)$	$r_0 (a_0)$	n	m
Hw	O	1.810	5.7243	8.25792	8.25791
Hw	Si	0.134	7.2049	13.2725	6.71192
Hw	H	1.861	3.9646	6.32666	6.32705
Ow	O	2.507	6.9991	11.6132	7.28875
Ow	Si	0.278	8.1989	15.4967	6.58589
Ow	H	1.493	5.5304	7.85993	7.85989
Ca^{2+}	O	10.028	5.0433	10.3521	7.93894
Ca^{2+}	Si	1.1724	5.8617	14.7799	6.84728

TAB. 2.6 – Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel *Lennard-Jones* (n - m) pour de l'eau et des ions en interaction avec des feuillets de *C-S-H*.

Espèces de la solution	Espèces du <i>C-S-H</i>	$E_0 \times 10^{-4} (Ha)$	$r_0 (a_0)$	n	m
Hw	O	1.970	5.6602	8.21669	8.21697
Hw	Si	0.151	7.1040	7.01886	12.7945
Hw	Ca_s	43.795	3.0481	7.02004	6.95923
Ow	O	2.564	6.9767	11.8295	7.20474
Ow	Si	0.283	8.1633	15.2893	6.74811
Ow	Ca_s	27.449	4.3560	8.57418	8.57417
Ca_w	O	11.130	4.9906	10.7853	7.68319
Ca_w	Si	1.117	5.8757	14.793	6.87792
Ca_w	Ca_s	1065.199	2.1758	6.85959	6.86106

2.5.2 Interactions fluide/fluide

Dans nos systèmes, le fluide confiné comporte des molécules d'eau, en grande majorité, et des ions. Parmi le grand nombre de potentiels classiques rapportés dans la littérature pour les molécules d'eau (cf. annexe E et référence [79]) nous avons utilisé le potentiel *SPC* [298] qui est l'un des plus simple. Dans ce modèle, la longueur des liaisons OH est de $r_{OH} = 1 \text{ \AA}$ et l'angle entre les liaisons est de $\theta = 109.47^\circ$. Il possède trois centres de charge et un centre de

Lennard-Jones porté par l'atome d'oxygène :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.131)$$

où r_{ij} est la distance entre deux centres d'interaction, σ_{ij} est la distance minimale entre deux particules, obtenue lorsque $U_{LJ}(r_{ij}) = 0$, et ϵ_{ij} est le puits d'interaction entre deux centres, minimum de $U_{LJ}(r_{ij})$. Le potentiel *SPC* est rigide et non polarisable, à savoir que nous ne considérons pas d'interactions intramoléculaires, et, de ce fait, pas de déformations intramoléculaires, et pas de déformations du nuage électronique de la molécule en fonction de son environnement. L'interaction entre les charges partielles des atomes des molécules d'eau s'effectue *via* la sommation d'*Ewald*. De la même manière, les ions sont décrits par une sphère de *Lennard-Jones* et une charge partielle. Leurs paramètres sont extraits du travail de *Koneshan et al.* [318]. Lorsque deux atomes de nature différente sont en interaction, les paramètres du potentiel sont déduits à partir des règles de mélange de *Lorentz-Berthelot* :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad \text{et} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (2.132)$$

Les paramètres et les charges de chacune des espèces présentes dans le fluide sont répertoriés dans le tableau 2.7.

TAB. 2.7 – Charges et paramètres *Lennard-Jones* pour les espèces du fluide.

Espèces	$\sigma (a_0)$	$\epsilon \times 10^{-4} (Ha)$	$q (e)$
<i>Ow</i>	5.98	2.4757	-0.82
<i>Hw</i>	-	-	0.41
<i>Ca</i> ²⁺	5.71	1.9867	2
<i>Na</i> ⁺	5.44	1.9867	1
<i>Cl</i> ⁻	7.15	1.9867	-1

2.5.3 Potentiel électrostatique : sommation d'Ewald

Classiquement, l'interaction entre les charges ponctuelles partielles portées par chaque atome du système étudié est déterminée par le potentiel coulombien de forme :

$$U_{Coulomb} = \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} \phi(r_{ia}) \quad (2.133)$$

où le terme $\phi(r_{ia})$ est le potentiel électrostatique ressenti par le site a de la molécule i et ns est le nombre de centres de charge présents dans la molécule. Pour un système périodique, la forme

de $\phi(r_{ia})$ est :

$$\phi(r_{ia}) = \sum_{|\vec{n}| \geq 0}^{\infty} {}' \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} \frac{z_{jb}}{|\vec{r}_{ia,jb} + \vec{n}|}. \quad (2.134)$$

La somme sur $\vec{n}$ s'effectue sur tous les points du réseau triclinique ($\vec{n} = n_x \vec{a} + n_y \vec{b} + n_z \vec{c}$ avec n_x, n_y et n_z des entiers). De plus, le signe *prime* signifie que la condition $i = j$ est omise lorsque $\vec{n} = \vec{0}$. Ecrite de la sorte, la somme du potentiel Coulombien varie rapidement aux courtes distances et converge lentement à longue portée [288]. En effet, prises séparément, les sommes des termes positifs et des termes négatifs de cette série divergent. C'est l'ordre dans lequel sont pris en compte les termes qui conditionne la convergence : le potentiel Coulombien a une convergence conditionnelle. Pour pallier ce problème, il existe en simulation numérique plusieurs façons de procéder avec les méthodes de troncature (troncature sphérique, champ de réaction généralisé [286], somme de *Wolf* [319], etc), qui apportent dans certains cas des artefacts de simulation, ou, de manière plus rigoureuse, la somme d'*Ewald* [286, 289]. Dans ce travail, nous utilisons cette dernière méthode qui est la plus couramment employée dans les travaux de simulation numérique et que nous explicitons dans la présente partie. Par ailleurs, elle prend en compte les conditions aux limites périodiques pour un système dans son ensemble électriquement neutre : $\sum_i z_i = 0$. La somme d'*Ewald* fût originellement développée pour étudier les cristaux ioniques [286]. Elle permet, d'une part, de retranscrire les interactions à longue distance en sommant les énergies d'interaction de chaque charge de la cellule initiale avec toutes les images périodiques des autres charges et, d'autre part, d'améliorer la convergence de la série initiale en la convertissant en deux séries convergeant chacune plus rapidement selon le principe suivant :

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r}. \quad (2.135)$$

Le but est de trouver une fonction $f(r)$ qui s'accorde *i)* avec les variations rapides de $\frac{1}{r}$ aux petits r et *ii)* avec la lente décroissance aux r lointains. Concrètement, cela se traduit dans la somme d'*Ewald* par une série dans l'espace réel pour considérer les interactions dans et proche de la cellule unité et une série dans l'espace réciproque pour les interactions avec les autres cellules. Pour arriver à ce résultat, l'expression (2.133) est réécrite en introduisant autour de chaque centre de charge a de chaque molécule i un terme de distribution de charge (charge diffuse) de même quantité que la charge ponctuelle z_{ia} et de signe opposé. De cette façon, la charge totale du *nuage* ainsi ajouté annule complètement la charge z_{ia} (figure 2.5). Dans ce cas, le potentiel électrostatique créé par le site a de la molécule i vient exclusivement de la fraction de charge z_{ia} non écrantée. L'effet ressenti par cette fraction de charge tend rapidement vers 0 avec la distance. La décroissance est d'autant plus rapide que le choix de la forme fonctionnelle de la distribution de charge est judicieux. Un comparatif des fonctions convenant potentiellement à ce que nous recherchons a été effectué dans les années 1980 par Heyes [320]. La forme la plus

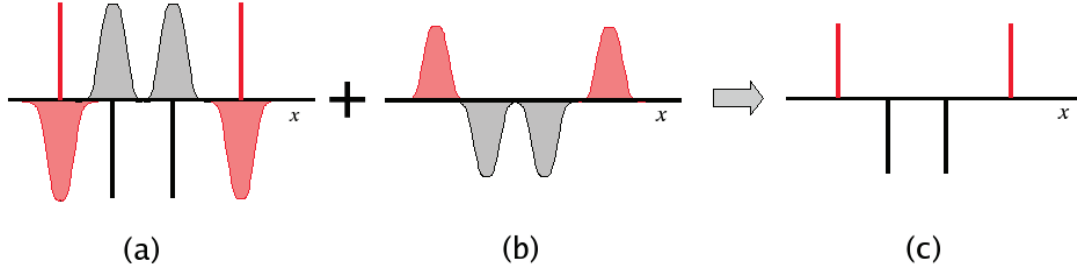


FIG. 2.5 – Principe de la sommation d'Ewald : (a) Contrebalancement des charges ponctuelles par des gaussiennes de charges opposées ; (b) Annulation des gaussiennes ; (c) Quantité de charge restant au final (charges ponctuelles).

généralement employée et, par la même occasion, celle qui fût originellement utilisée par *Ewald* est une distribution gaussienne :

$$\rho_{Gauss}(\vec{r}) = -z_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha r^2} \quad (2.136)$$

où la largeur de la gaussienne est $\sqrt{2/\alpha}$ et le choix de α s'effectue en fonction du système étudié. Nous avons dans notre cas suivi la relation empirique donné dans le manuel de *DL_POLY* qui est : $\alpha = 6.4/l_{min}$ avec l_{min} la longueur du plus petit côté de la boîte triclinique considérée. Notons qu'il existe des méthodes plus fines pour déterminer le meilleur α possible pour un nombre de points k donné suivant une direction donnée [321].

Le terme de l'espace réciproque (ou de *Fourier*) mentionné ci-dessus, est déterminé en calculant le potentiel électrostatique au point r_{ia} dû à la distribution de charge $\rho_1(\vec{r})$ qui consiste en une somme périodique de gaussiennes.

$$\rho_1(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} z_{jb} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha |\vec{r} - (r_{jb} + \vec{n})|^2} \quad (2.137)$$

Le potentiel électrostatique $\phi_1(\vec{r})$ créé par cette distribution de charge se calcule avec l'équation de *Poisson* écrite dans l'espace réel (relation (2.138)) et réciproque (relation (2.139)).

$$-\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = 4\pi \rho_1(\vec{r}) \quad (2.138)$$

$$k^2 \phi_1(\vec{k}) = 4\pi \rho_1(\vec{k}) \quad (2.139)$$

Sachant que la densité de charge dans l'espace réciproque n'est autre que la transformée de

Fourier de la densité de charge dans l'espace réel, nous avons :

$$\begin{aligned}\rho_1(\vec{k}) &= \int_V e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int_V e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} z_{jb} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha|\vec{r}-(\vec{r}_{jb}+\vec{n})|^2} d\vec{r}.\end{aligned}\quad (2.140)$$

Dans la relation (2.140), la somme sur tous les points du réseau triclinique (somme sur $\vec{n}$) ainsi que l'intégrale sur le volume du système peuvent se substituer par une intégrale sur tout l'espace permettant la simplification suivante :

$$\begin{aligned}\rho_1(\vec{k}) &= \int_{\text{espace}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} z_{jb} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_{jb}|^2} d\vec{r} \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} z_{jb} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{jb}} e^{-k^2/4\alpha}.\end{aligned}\quad (2.141)$$

En insérant l'équation (2.141) dans la relation (2.139), nous avons :

$$\phi_1(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} z_{jb} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{jb}} e^{-k^2/4\alpha}.\quad (2.142)$$

Notons, d'une part, que cette expression n'est valable que pour $\vec{k} \neq \vec{0}$ et, d'autre part, que le terme correspondant à $\vec{k} = \vec{0}$ est négligeable [289]. Dans l'espace réel, le potentiel électrostatique s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\phi_1(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \phi_1(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} \frac{4\pi z_{jb}}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_{jb})} e^{-k^2/4\alpha}\end{aligned}\quad (2.143)$$

Cette opération effectuée, il est possible de déterminer la contribution à l'énergie potentielle de $\phi_1(\vec{r})$ en utilisant l'équation (2.133).

$$\begin{aligned}U_{Coulomb} &\equiv \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} \phi_1(\vec{r}_{ia}) \\ &= \frac{1}{2V(4\pi\epsilon_0)} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{a,b=1}^{ns} z_{ia} z_{jb} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_{ia}-\vec{r}_{jb})}\end{aligned}\quad (2.144)$$

La relation (2.144) présente un produit de sommes identiques qui peut se simplifier de la manière

suivante :

$$U_{Coulomb} = \frac{1}{2V(4\pi\epsilon_0)} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ia}} \right|^2. \quad (2.145)$$

L'ajout de gaussiennes écrantant la charge et, de ce fait, permettant qu'elle soit moins ressentie à longue portée doit être corrigé. Pour ce faire, il faut soustraire au potentiel déterminé dans la relation (2.145) le terme $\frac{1}{2}z_{ia}\phi_{auto}(\vec{r}_{ia})$ qui peut être interprété comme l'interaction non physique de la charge z_{ia} avec sa propre gaussienne (auto-interaction de la charge). La distribution de charge en excès est :

$$\rho_{Gauss}(\vec{r}) = z_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha r^2} \quad (2.146)$$

et le potentiel électrostatique dû à cette distribution de charge se détermine à partir de la relation de *Poisson* qui considérant la symétrie sphérique du nuage de charge gaussien peut s'écrire comme suit :

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{Gauss}(r). \quad (2.147)$$

Une première intégration partielle permet d'obtenir le terme :

$$-\frac{\partial r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r} = \int_{\infty}^r 4\pi r \rho_{Gauss}(r) dr \quad (2.148)$$

et après développement nous avons :

$$-\frac{\partial r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r} = 2z_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_r^{\infty} (-2\alpha r) e^{-\alpha r^2} dr = -2z_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha r^2}. \quad (2.149)$$

La seconde intégration partielle donne :

$$r \phi_{Gauss}(r) = 2z_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^r e^{-\alpha r^2} dr \quad (2.150)$$

et sachant que la fonction d'erreur se définit comme $\text{erf}(x) = \int_0^x \exp(-u) du$, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\phi_{Gauss}(r) = \frac{z_{ia}}{r} \text{erf}(\sqrt{\alpha} r). \quad (2.151)$$

La partie erronée de l'énergie potentielle est $\phi_{Gauss}(r)$ pris en $r = 0$:

$$\phi_{Gauss}(r = 0) = 2z_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (2.152)$$

Finalement, la quantité d'énergie non physique à enlever au terme d'énergie coulombien exprimé

dans la relation (2.145) est :

$$U_{auto} = \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} \phi_{auto}(r_{ia}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia}^2. \quad (2.153)$$

Notons que ce terme est indépendant de la configuration des molécules.

En fin de compte, l'énergie électrostatique inhérente à une charge ponctuelle écrantée par sa distribution de charge gaussienne (calcul des interactions électrostatiques locales dans l'espace réel) se détermine en utilisant le résultat obtenu dans la relation (2.151). Ainsi, les interactions à courte distance d'une charge ponctuelle entourée par une distribution de charge gaussienne de signe opposé s'écrivent :

$$\phi_{ecran}(r) = \frac{z_{ia}}{r} - \frac{z_{ia}}{r} \text{erf}(\sqrt{\alpha}r) = \frac{z_{ia}}{r} \text{erfc}(\sqrt{\alpha}r) \quad (2.154)$$

sachant que $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$ est le complément de la fonction erreur. La contribution à l'énergie potentielle des interactions coulombiennes écrantées s'écrit alors :

$$U_{ecran} = \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{ns} \sum_{b=1}^{ns} z_{ia} z_{jb} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha}r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}}. \quad (2.155)$$

Par ailleurs, en présence de molécules, il faut soustraire la partie du potentiel électrostatique d'auto-interaction intramoléculaire, c'est à dire la partie d'énergie qui représente les interactions entre centres de charge d'une même molécule. Concrètement, nous soustrayons le potentiel électrostatique de la relation (2.151) sur tous les centres de charge :

$$\phi_{Gauss}(r_{ia,ib}) = \sum_{b=a+1}^{ns} \frac{z_{ib}}{r_{ia,ib}} \text{erf}(\sqrt{\alpha}r_{ia,ib}). \quad (2.156)$$

La contribution à l'énergie potentielle qui en résulte est :

$$U_{intra} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns-1} \sum_{b=a+1}^{ns} z_{ia} z_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha}r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}}. \quad (2.157)$$

Enfin, pour prendre en compte le milieu entourant les boîtes de simulation (la boîte réelle plus les boîtes images) une dernière correction est à prendre en compte. Pour une permittivité relative de 1 (le système total est dans le vide, isolant) la correction suivante est ajoutée au terme énergétique :

$$U_{surf} = \frac{2\pi}{3V(4\pi\epsilon_0)} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} r_{ia} \right|^2. \quad (2.158)$$

Finalement, la forme du potentiel électrostatique totale dans la somme d'*Ewald* s'écrit pour des molécules comme la somme des quatre termes décrits dans les relations (2.145), (2.153), (2.155) et (2.157).

$$\begin{aligned}
U_{Coulomb}^{total} = & \frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{ns} \sum_{b=1}^{ns} z_{ia} z_{jb} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}} \\
& + \frac{1}{2V(4\pi\epsilon_0)} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ia}} \right|^2 \\
& - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia}^2 \\
& - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns-1} \sum_{b=a+1}^{ns} z_{ia} z_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}} \\
& + \frac{2\pi}{3V(4\pi\epsilon_0)} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} z_{ia} r_{ia} \right|^2
\end{aligned} \tag{2.159}$$

Numériquement nous utilisons dans notre code de calcul Monte-Carlo la relation (2.159) écrite dans le système d'unités atomiques. De cette manière, les coordonnées des sites d'interaction sont divisées par $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$ et les énergies sont en Hartree ($Ha = 4.359744 \times 10^{-18} J$). L'avantage majeur d'un tel système d'unités est que des termes comme la charge élémentaire e et le préfacteur $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ sont normalisés (égaux à 1). En définitive, considérant la charge totale d'un site (z) comme le produit de la charge élémentaire (e) par la quantité de charge (q) soit $z = q * e$, le potentiel total en unités atomiques s'écrit :

$$\begin{aligned}
U_{Coulomb}^{total} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{ns} \sum_{b=1}^{ns} q_{ia} q_{jb} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}} \\
& + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} q_{ia} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ia}} \right|^2 \\
& - \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} q_{ia}^2 \\
& - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns-1} \sum_{b=a+1}^{ns} q_{ia} q_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}} \\
& + \frac{2\pi}{3V} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{ns} q_{ia} r_{ia} \right|^2.
\end{aligned} \tag{2.160}$$

Les forces qui dérivent de ce potentiel sont décrites dans l'annexe F.

2.6 Préparation des substrats

2.6.1 Silice amorphe nanoporeuse

La préparation des pores fente de silice s'effectue à partir d'un bloc de silice de la phase cristalline idéale β -cristobalite. Les atomes d'oxygène et de silicium des murs du pore sont ainsi extraits de systèmes de dimensions $4 \times 4 \times 2$ fois la cellule primitive pour les pores de largeur $H = 10$ et $20 \text{ \AA}$ et $8 \times 8 \times 2$ fois la cellule primitive pour le pore de largeur $H = 40 \text{ \AA}$. La boîte orthorhombique contenant les atomes est de $28.48 \times 28.48 \times 14.46 \text{ \AA}^3$ ou de $56.96 \times 56.96 \times 14.46 \text{ \AA}^3$. La face (001) du substrat est sélectionnée pour la surface interne de nos pores de silice. Ensuite, les atomes de silicium dans un environnement tétraédrique incomplet sont enlevés afin d'éviter qu'ils aient des liaisons pendantes (non saturées). Cette étape peut introduire des atomes d'oxygène avec deux liaisons pendantes qui sont aussi retirés. La porosité est créée en écartant les murs de 10, 20 et $40 \text{ \AA}$ l'un de l'autre. Pour obtenir un substrat avec des surfaces internes complètement hydroxylées, nous avons saturé les liaisons pendantes des atomes d'oxygène de surface par des atomes d'hydrogène placés à une distance de $1 \text{ \AA}$ de ceux-ci et perpendiculairement à la surface. La densité de groupes hydroxyles ainsi obtenue sur la face (001) de la β -cristobalite est de $\rho_{OH} \sim 0.078 \text{ \AA}^{-2}$, une valeur qui est proche de celles trouvées expérimentalement pour les verres poreux de silice hydrophile tels que le Vycor [238, 322]. L'amorphisation du système est obtenue par la méthode décrite dans la référence [239] qui consiste à appliquer un déplacement aléatoire maximum de $\pm 0.35 \text{ \AA}$ pour chaque atome du mur du pore dans les trois directions de l'espace. La surface hydrophile de silice ainsi réalisée n'est pas aussi réaliste que celles obtenues par les méthodes de recuit simulé ou les algorithmes de coupure [323]. En effet, ces dernières méthodes prennent en compte la présence des défauts ponctuels usuels tels que les lacunes ou les atomes interstitiels qui ne sont pas présents dans la méthode utilisée ici. Cependant, elle permet une description des surfaces de silice avec des propriétés importantes telles que l'électroneutralité et une densité de groupes hydroxyles similaires à un matériau hydrophile réel [239]. Par ailleurs, le désordre thermique pour les atomes dans le mur est bien reproduit à l'aide du déplacement des atomes. Une configuration d'un pore fente de silice amorphe de $H = 20 \text{ \AA}$ de large est montrée sur la figure 2.6. Le système ainsi représenté est contenu dans une boîte orthorhombique de dimensions $28.48 \times 28.48 \times 34.46 \text{ \AA}^3$. Dans le but de s'approcher de la réalité des matériaux cimentaires, nous avons par la suite construit des substrats de silice nanoporeuse avec des surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} . Dans ce cas, les liaisons oxygène pendantes aux surfaces ne sont plus saturées avec des atomes d'hydrogène. Il en résulte une charge de surface de $\sigma = -0.6 C.m^{-2}$. Cette valeur est élevée et proche de celle de la tobermorite ($Ca/Si = 1$) avec $\sigma = -0.5 C.m^{-2}$ qui est un minéral analogue au *C-S-H* ($Ca/Si = 1.7$) [65]. De plus, la charge de surface est 3 à 5 fois plus grande que celles trouvées dans les argiles naturelles comme la montmorillonite ou la vermiculite [324]. Par ailleurs, l'électroneutralité de la boîte de simulation dans nos systèmes est assurée par la présence de contre-ions Ca^{2+} compensant

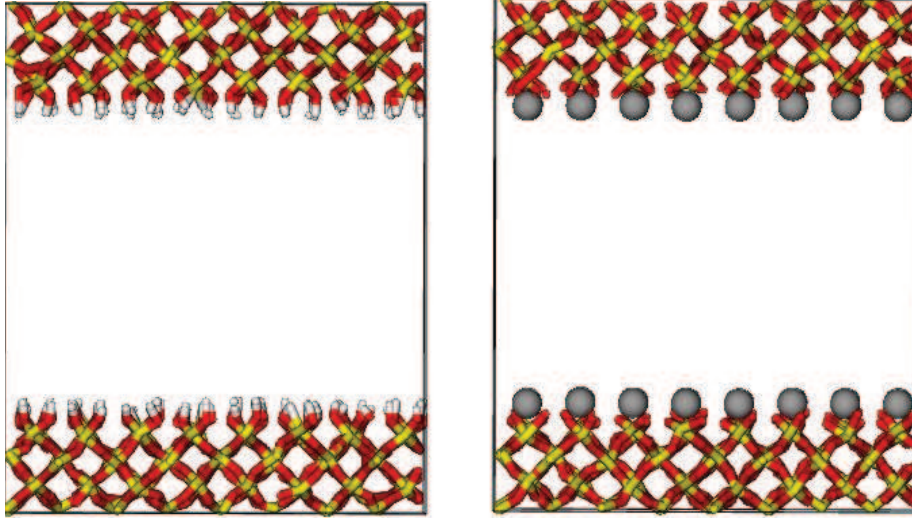


FIG. 2.6 – (Gauche) Image d'un pore fente de silice amorphe hydroxylée de taille $H = 20 \text{ \AA}$. (Droite) Image d'un pore fente de silice amorphe avec des contre-ions Ca^{2+} de taille $H = 20 \text{ \AA}$. Les dimensions des boîtes sont $28.48 \times 28.48 \times 34.46 \text{ \AA}^3$. Les segments rouge et jaune correspondent aux liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes de silicium et les segments rouge et blanc correspondent aux liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Les disques argentés correspondent aux ions Ca^{2+} .

la charge négative engendrée par les liaisons oxygène pendantes aux surfaces. Sachant qu'une liaison pendante contribue à la charge globale de $-0.5e$, un ion Ca^{2+} contrebalance la charge de quatre liaisons non saturées. Au cours de la simulation Monte-Carlo Grand Canonique, les ions Ca^{2+} sont mobiles et traités de manière canonique, à savoir, nous n'autorisons pas de création ou de destruction d'ions dans le but de maintenir l'électroneutralité du système. L'indépendance de la configuration initiale pour la position de ces ions dans l'espace poral a été testée en préparant deux systèmes : l'un où les ions sont placés proches de la surface, au barycentre des liaisons pendantes qu'ils compensent, et l'autre où les ions sont placés aléatoirement dans l'espace poral. Aucune différence majeure n'est observée entre les deux configurations sur les données de sortie des simulations. Une configuration d'un pore fente de silice amorphe de $H = 20 \text{ \AA}$ de large avec des contre-ions Ca^{2+} est montrée sur la figure 2.6.

2.6.2 Tobermorite défectueuse

L'un des éléments clef pour concevoir un modèle moléculaire de $C-S-H$ est le rapport calcium sur silicium (C/S) [325]. En effet, comme mis en évidence expérimentalement [50, 51], l'analyse de la dispersion d'énergie des rayons X du $C-S-H$ dans une pâte de ciment Portland agée d'un jour à 3.5 années montre une variation du rapport C/S allant de 1.2 à 2.3 pour une valeur moyenne de 1.7. Notons que cette variation dépend également du rapport massique eau sur ciment (E/C) pour lequel le ciment est hydraté [52]. Des informations quantitatives à partir

d'études par résonance magnétique nucléaire (NMR) du ^{29}Si [326, 327] montrent la fraction de Si impliquée dans les différentes connectivités des tétraèdres de silice. De la sorte, ces études ont montré que le dimère et le pentamère de silice sont les espèces les plus présentes dans le $C\text{-}S\text{-}H$. Pour construire un modèle cohérent avec les données expérimentales, le point de départ du travail de *Pellenq et al.* [325] a été une cellule monoclinique de tobermorite 11 Å de formule $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Elle a été répétée 4, 2 et 1 fois suivant les axes respectifs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. De cette manière, deux feuillets de tobermorite sont présents dans la cellule. Le rapport C/S de cette configuration initiale est de 1. L'électroneutralité du système avec un tel rapport n'est pas assuré et il est nécessaire d'introduire des ions calcium intercouches afin de ramener la charge totale du système à 0. Les défauts dans les chaînes silicatées des feuillets de tobermorite sont ensuite introduits en enlevant des groupes SiO_2 (neutres) et en respectant les résultats expérimentaux de ^{29}Si RMN [45, 327]. Le résultat de cette procédure d'implantation des défauts donne une structure défectueuse de tobermorite comprenant 13% d'atomes de silicium formant des monomères de silice, 67% d'atomes de silicium situés en bout de chaîne et 20% d'atomes de silicium situés en milieu de chaîne. Le rapport C/S de la structure finale est de 1.65. Cette procédure est effectuée sans tenir compte de la présence de groupes hydroxyles dans la structure afin d'obtenir un rapport C/S raisonnable tout en restant électriquement neutre [49]. La structure est par la suite relaxée à $T = 0\text{ K}$ en effectuant une minimisation de l'énergie classique. Puis, l'adsorption de molécules d'eau est simulée par le biais de calculs Monte-Carlo Grand Canonique à $T = 300\text{ K}$. Lorsque l'équilibre est atteint, la densité du système est de 2.56 g.cm^{-3} , ce qui est proche de la valeur expérimentale (2.6 g.cm^{-3}) des $C\text{-}S\text{-}H$ obtenue par diffusion de neutrons [65]. Notons que les molécules d'eau s'adsorbent dans les régions inter- et intralamellaires. Dans ce dernier cas, l'eau est considérée comme faisant partie intégrante de la structure. Au final, la composition du modèle de $C\text{-}S\text{-}H$ hydraté ainsi construit est $(\text{CaO})_{1.65}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.75}$, ce qui est en accord avec la composition expérimentale obtenue par diffusion de neutrons $(\text{CaO})_{1.70}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.8}$ [65].

D'un point de vue structural, il y a une très bonne concordance entre les simulations sur le modèle de $C\text{-}S\text{-}H$ et les fonctions de corrélation de paire totale du calcium extraites des données expérimentales d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), des diffractogrammes aux rayons X, et du spectre d'absorption infrarouge. L'information importante extraite du croisement de ces données est que le gel de $C\text{-}S\text{-}H$ présente un état vitreux aux courtes distances (lié à une forte déformation de la structure interne des feuillets) et des caractéristiques du cristal aux plus longues distances (lié à l'espacement interlamellaire) [325]. Cette idée est appuyée par la réduction de cristallinité observée par rapport à la Tobermorite 11 Å dans le diffractogramme de rayons X. D'un point de vue mécanique, les propriétés du modèle de $C\text{-}S\text{-}H$ sont comparées *via* l'application de deux modèles de micromécanique aux résultats expérimentaux de nanoindentation. Le premier modèle est celui de *Mori-Tanaka* [328] et le second est une approche granulaire auto-cohérente [329]. C'est le modèle auto-cohérent qui décrit le mieux les

points expérimentaux sur toute la gamme de compacité des *C-S-H*, le modèle de *Mori-Tanaka* ne fournissant des prédictions raisonnables qu'aux larges compacités [325]. De plus, la combinaison des constantes élastiques *via* la démarche de *Reuss-Voigt-Hill* permet l'estimation du module de compressibilité ($K_{RVH} = 49 \text{ GPa}$), du module de cisaillement ($G_{RVH} = 23 \text{ GPa}$), du module de *Young* ($E_{RVH} = 59.7 \text{ GPa}$) et du coefficient de Poisson ($\nu_{RVH} = 0.3$). Ces valeurs sont en accord raisonnable avec les données expérimentales [54].

La préparation de nos pores de *C-S-H* s'effectue sur la base d'une cellule unité triclinique composée de deux feuillets dont les caractéristiques sont les suivantes : $a = 13.31 \text{ Å}$, $b = 29.52 \text{ Å}$, $c = 23.69 \text{ Å}$, $\alpha = 92.02^\circ$, $\beta = 88.52^\circ$, $\gamma = 123.58^\circ$. Notons que la charge de surface dans ce modèle est de $\sigma \approx -0.73 \text{ C.m}^{-2}$. A partir de cette cellule unité, nous créons les murs de nos pores en la démultipliant suivant les trois directions de l'espace : $2 \times 1 \times 1$ pour $H = 10 \text{ Å}$ et $4 \times 2 \times 1$ pour $H = 20$ et 40 Å . Ensuite, les murs sont espacés de $H = 10, 20$ ou 40 Å en fonction de la porosité souhaitée. Une configuration d'un pore fente de tobermorite défectueuse, modèle de *C-S-H*, de $H = 20 \text{ Å}$ de large est montrée dans la figure 2.7.

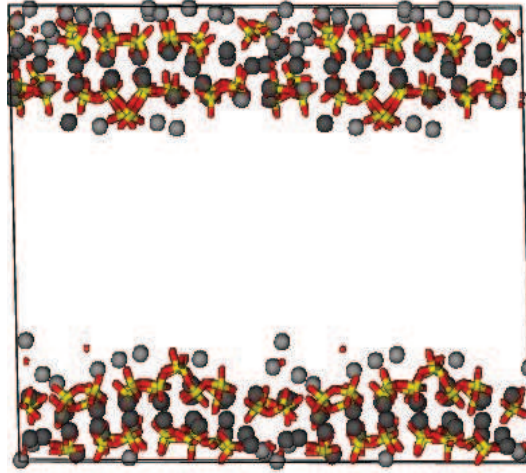


FIG. 2.7 – Image d'un pore fente de tobermorite défectueuse, modèle de *C-S-H*, de taille $H = 20 \text{ Å}$. Les dimensions de la boîte sont $53.23 \times 59.04 \times 43.69 \text{ Å}^3$. Les segments rouge et jaune correspondent aux liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes de silicium. Les disques argentés correspondent aux ions calcium hydraté. Les disques gris correspondent aux ions calcium de constitution du feuillet.

2.7 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les outils de mécanique classique et de mécanique statistique nécessaires à l'élaboration et à la compréhension des techniques de simulation utilisées dans ce

travail, à savoir le Monte-Carlo Grand Canonique et la Dynamique Moléculaire. Nous avons vu que cette première technique consistait à générer un ensemble de configurations à partir d'une chaîne de *Markov via* l'algorithme de *Metropolis* sur lesquelles nous effectuons des moyennes d'ensembles pour caractériser la propriété physique A voulue. Nous avons écrit notre propre code de calcul pour ces simulations. Il supporte les boîtes tricliniques et a été validé avec les fonctions de distribution radiale de l'eau. Dans la seconde technique, l'approche est différente dans le sens où nous nous servons des équations classiques du mouvement pour générer une trajectoire possible du système. Il existe plusieurs façons d'intégrer ces équations, celle que nous avons retenu dans notre travail est l'algorithme *Leapfrog*. Par ailleurs, du fait de l'utilisation de molécules d'eau rigides la technologie des quaternions a été employée pour intégrer les équations rotationnelles du mouvement. Nous avons vu qu'en dehors de l'ensemble microcanonique, l'application d'un thermostat était nécessaire pour maintenir la température autour d'une valeur moyenne. Plusieurs approches sont disponibles avec plus ou moins d'effets sur la dynamique des molécules du système. Dans notre cas, nous avons utilisé le thermostat de *Nosé-Hoover* dont l'influence sur la dynamique est la plus faible.

Ensuite, nous avons détaillé les potentiels d'interaction fluide/substrat et fluide/fluide utilisés dans ce travail. Nous avons vu que les termes de dispersion et de répulsion contenus dans ces potentiels prenaient leur fondement dans la théorie quantique. Par ailleurs, nous avons montré comment prendre en compte la longue portée du potentiel électrostatique par le biais de la sommation d'*Ewald*.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre était consacrée à la description des systèmes que nous avons utilisé dans ce travail. Nous sommes parti d'un pore fente de silice dont les surfaces sont complètement hydroxylées. Nous l'avons complexifié avec l'ajout d'une charge de surface, liaisons oxygène pendantes de surface non saturées, compensée par des contre-ions Ca^{2+} pour se rapprocher de la réalité des matériaux cimentaires. Enfin, nous avons considéré le modèle de *C-S-H* développé récemment.

Chapitre 3

Résultats : thermodynamique et structure de l'eau et des ions confinés

Ce chapitre est dédié à l'analyse des propriétés thermodynamiques et structurales à température ambiante ($T = 300\text{ K}$) de l'eau ou d'un électrolyte en situation de confinement. Nous avons considéré les systèmes modèles de matériaux tels que les MCM-41, les verres poreux ou les *C-S-H*, présentés dans le chapitre 2. Pour ce faire, nous avons utilisé notre code de calcul Monte-Carlo Grand Canonique pour obtenir l'équilibre des potentiels chimiques entre nos différents systèmes et le grand réservoir. Nous montrons, dans une première partie, les isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau obtenues sur nos systèmes d'étude. L'évolution des chaleurs isostériques d'adsorption caractéristiques des différents substrats est ensuite analysée ainsi que la structure du fluide confiné.

3.1 Thermodynamique : isothermes d'adsorption

Les figures 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4 présentent les isothermes d'adsorption simulées de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les pores fente de silice hydroxylée, de silice avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} et du *C-S-H* pour des tailles de pores variant de $H = 10$ à 40 Å . La quantité d'eau adsorbée est, d'une part, normalisée par le nombre total de molécules d'eau adsorbées N_0 et, d'autre part, donnée en fonction de la pression partielle P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'eau. Dans le cas du modèle *SPC* à $T = 300\text{ K}$: $P_0 = 4400\text{ Pa}$ [330]. Notons que pour illustrer le mécanisme de remplissage dans nos nanopores, nous avons représenté dans les figures 3.5, 3.6 et 3.7 les pores fente de, respectivement, silice amorphe avec des surfaces hydroxylées, silice amorphe avec charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} et *C-S-H* pour plusieurs pressions et plusieurs tailles de pores. Pour les systèmes de $H = 20$ et 40 Å et pour le pore de silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 10\text{ Å}$ les isothermes d'adsorption se conforment à l'image classique de la condensation capillaire. En effet, la quantité adsorbée

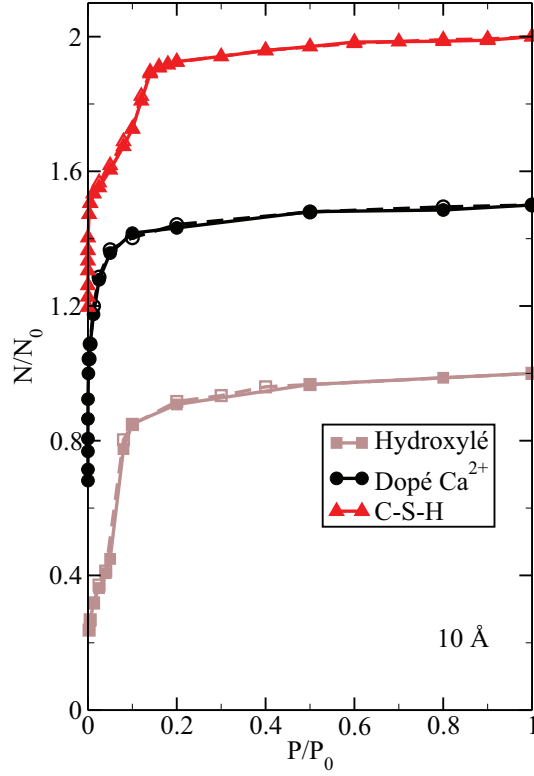


FIG. 3.1 – Isothermes d’adsorption et de désorption de l’eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs), notée *dopé Ca^{2+}* , et de *C-S-H* (triangles rouges) pour une taille de pore de $H = 10\text{ Å}$. Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de $+0.5$ suivant l’axe des ordonnées.

augmente de manière continue dans un régime d’adsorption en multicouches jusqu’à ce qu’un saut apparaisse dû à la condensation du fluide dans le pore. De plus, quelles que soient la nature et la taille du pore considérées, nos résultats de simulation révèlent un caractère hydrophile fort du substrat avec une quantité de molécules d’eau à basse pression augmentant rapidement avec l’accroissement de la pression. Pour les silices hydroxylées, ce résultat est attendu en raison de la forte densité de groupes silanols ($\rho_{OH} = 0.078\text{ Å}^{-2}$) à la surface du pore. Dans le cas des silices avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} et pour le *C-S-H*, la quantité de molécules d’eau adsorbée est plus grande que pour les pores de silice amorphe à surface hydroxylée. Cela montre que la présence d’ions et d’une charge de surface rend le substrat encore plus hydrophile que le pore de silice hydroxylée et, ce, même pour des densités de groupes silanols de surface élevées. Par ailleurs, du fait de la large quantité d’ions calcium dans le *C-S-H*, ce sont les isothermes pour ce système qui enregistrent la plus large quantité de molécules d’eau adsorbée à basse pression confirmant que les hydrates cimentaires sont des environnements *super hydrophiles*. La condensation capillaire, qui se produit lorsque les films adsorbés aux surfaces

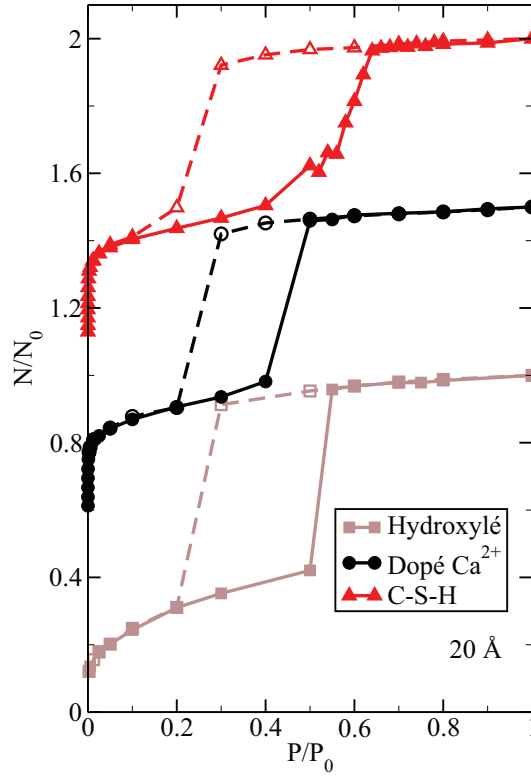


FIG. 3.2 – Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs), notée *dopé Ca^{2+}* , et de *C-S-H* (triangles rouges) pour une taille de pore de $H = 20\text{ Å}$. Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de $+0.5$ suivant l'axe des ordonnées.

deviennent instables (cf. figures 3.5, 3.6 et 3.7), survient en dessous de la pression de vapeur saturante ($P_0 = 4400\text{ Pa}$). Les valeurs de pression relative de condensation capillaire (P_{cc}) sont répertoriées dans le tableau 3.1. Notons aussi que, du fait que les simulations pour les pores

TAB. 3.1 – Valeurs de la pression de condensation capillaire P_{cc} dans les systèmes de silice amorphe à surfaces hydroxylées (noté *SiO_2 hydroxylé*), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté *SiO_2 dopé Ca^{2+}*) et de *C-S-H*. Les résultats sont donnés pour des tailles de pores allant de 10 à 40 Å.

Taille de pore H (Å)	P_{cc} (P_0)		
	<i>SiO_2 hydroxylé</i>	<i>SiO_2 dopé Ca^{2+}</i>	<i>C-S-H</i>
10	0.05	—	—
20	0.50	0.40	~ 0.40
40	~ 0.80	~ 0.80	—

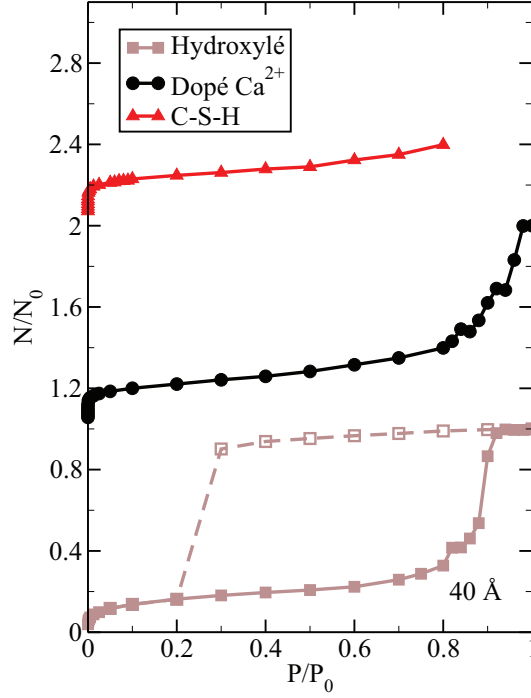


FIG. 3.3 – Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs), notée *dopé Ca^{2+}* , et de *C-S-H* (triangles rouges) pour une taille de pore de $H = 40\text{ Å}$. Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de +1 suivant l'axe des ordonnées.

de $H = 40\text{ Å}$ et pour le pore de *C-S-H* de $H = 20\text{ Å}$ nécessitent de longs temps de simulation (grand nombre de molécules : $2000 < N_{H_2O} < 5000$), tous les points à l'équilibre (entre 0.5 et $0.65 P_0$ pour le *C-S-H* de $H = 20\text{ Å}$ et entre 0.8 et $0.98 P_0$ pour les systèmes de $H = 40\text{ Å}$) de ces isothermes n'ont pu être obtenus. Par ailleurs, si pour le plus grand pore des substrats de silice amorphe ($H = 40\text{ Å}$) les pressions de condensation capillaire semblent être assez proches, un décalage vers un plus bas P_{cc} pour le substrat avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} est observé pour $H = 20\text{ Å}$. Ces résultats suggèrent que pour les plus grands pores la chimie de surface a, au final, peu d'influence sur la valeur de P_{cc} alors qu'elle en a une pour des pores d'une taille inférieure ou égale à $H = 20\text{ Å}$. De surcroît, dans cette dernière taille de pore, les condensations capillaires pour le *C-S-H* et pour la silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre ions Ca^{2+} surviennent pratiquement aux mêmes pressions montrant que notre modèle de silice comme approximation d'une texture de ciment est bon, à la taille considérée, pour décrire l'adsorption d'eau dans les nanopores. La présence d'une rugosité de surface beaucoup plus marquée que dans le système de silice amorphe n'influe finalement pas, ici, de manière déterminante sur pression de condensation capillaire. Notons, cependant, que les travaux de *Coasne et al.* sur l'adsorption de fluides simples (argon et xénon) dans des pores de

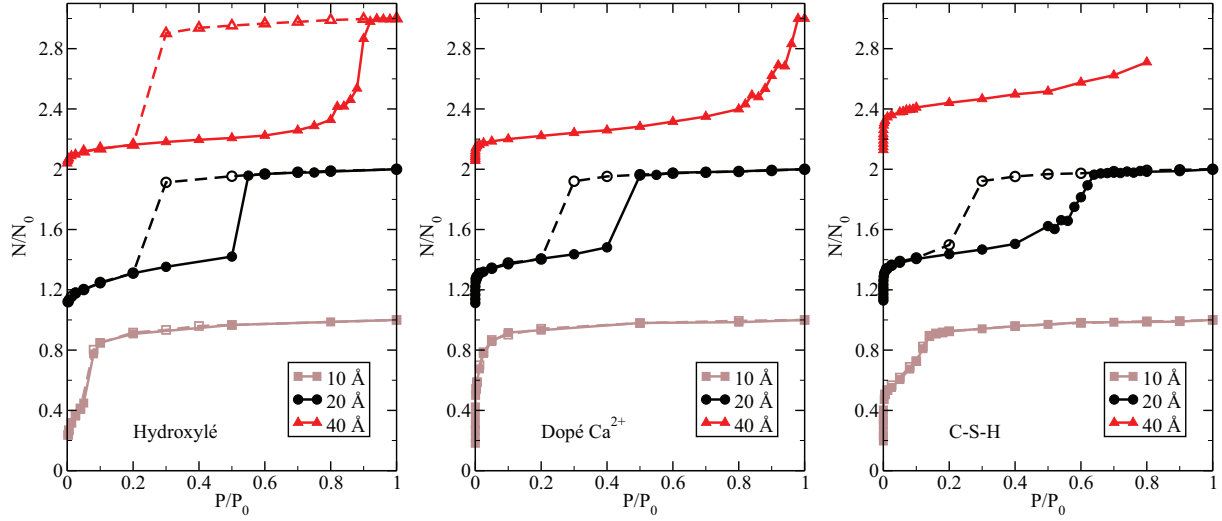


FIG. 3.4 – Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (droite), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (milieu), notée *dopé Ca^{2+}* , et de *C-S-H* (gauche), pour plusieurs tailles de pores : $H = 10\text{ Å}$ (carrés beiges), $H = 20\text{ Å}$ (ronds noirs) et $H = 40\text{ Å}$ (triangles rouges). Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de +1 suivant l'axe des ordonnées.

silice avec différents états de surface [16] ont montrés que la rugosité de surface pouvait avoir une influence sur pression de condensation capillaire. Concernant la pression d'évaporation capillaire, qui est de $P_{ec} = 0.25 P_0$ pour les nanopores de $H = 20$ et 40 Å , elle se situe à une pression bien plus basse que la pression de condensation capillaire de telle sorte qu'une large boucle d'hystérésis est observée dans ces pores. Comme nos pores sont de taille infinie suivant les directions x et y (conditions aux limites périodiques), le fluide ne peut s'évaporer à l'équilibre. Le pore se vide d'un seul coup à travers un processus de cavitation consistant en la germination spontanée de bulles de gaz dans le fluide [241, 331–335]. Ce processus est un artefact de simulation. Il ne reproduit pas le comportement expérimental dans lequel, à cause du contact entre le fluide confiné et la phase gazeuse à l'entrée du pore, l'évaporation se produit à l'équilibre à travers le déplacement continu d'un ménisque demi-cylindrique (la courbure de l'interface liquide-gaz) à l'intérieur du pore. Pour les pores de taille $H = 10\text{ Å}$, la charge de surface affecte aussi l'isotherme d'adsorption. Ainsi, lorsque la condensation capillaire est observée dans les nanopores de silice hydroxylée (saut dans la quantité adsorbée), le remplissage des pores de $H = 10\text{ Å}$ avec une charge de surface (silice amorphe et *C-S-H*) s'effectue de manière continue et réversible. L'hystérèse entre condensation et évaporation est supprimée à cause du fort confinement et de la forte affinité entre le substrat et l'eau. La forme de l'isotherme pour le pore de silice avec les contre-ions Ca^{2+} est caractéristique du remplissage de petits pores tels que nous pouvons en trouver dans les zéolithes hydrophiles (alumino-silicates avec contre-ions dans leurs cavités) [162, 216]. Ce

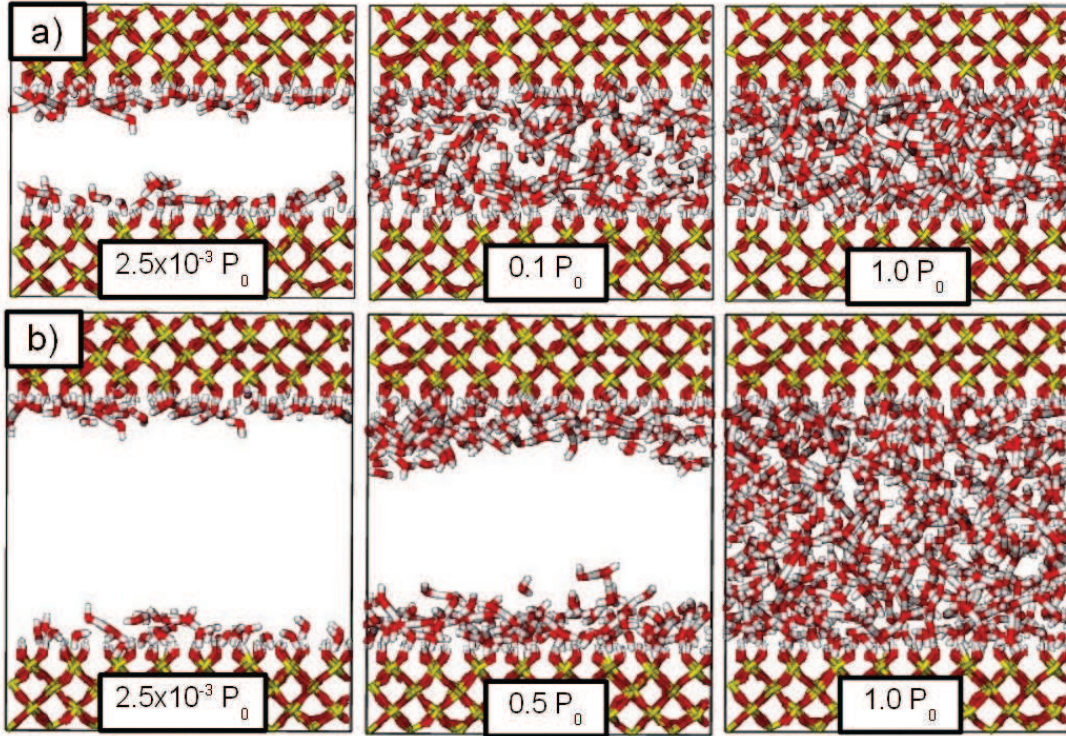


FIG. 3.5 – Configurations moléculaires typiques d'eau confinée dans des nanopores de silice amorphe avec des surfaces hydroxylées à $T = 300\text{ K}$ pour différentes pressions dans le pore et différentes tailles : (a) $H = 10\text{ Å}$ et (b) $H = 20\text{ Å}$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les segments rouges et blancs sont les liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Les tailles de boîte sont respectivement de $28.48 \times 28.48 \times 24.46\text{ Å}^3$ pour $H = 10\text{ Å}$ et $28.48 \times 28.48 \times 34.46\text{ Å}^3$ pour $H = 20\text{ Å}$.

changement de comportement dans l'isotherme d'adsorption et de désorption entre les surfaces hydroxylées et les surfaces silice-ions Ca^{2+} est dû à la présence de ces derniers qui aident à la germination de la phase d'eau liquide (solvatation). Ainsi, les ions attirent les molécules d'eau d'une manière similaire aux contre-ions dans les argiles, matériaux qui seraient hydrophobes autrement. Par ailleurs, pour cette même taille de pore ($H = 10\text{ Å}$), la différence observée dans les isothermes entre la silice avec contre-ions Ca^{2+} et le modèle de $C\text{-}S\text{-}H$ vient de la présence dans ce dernier système d'une microporosité des murs du pore et d'une rugosité de surface non négligeables. En ce sens, le modèle de $C\text{-}S\text{-}H$ a une porosité mixte (micro- et mésoporeuse), le remplissage de la nanotexture s'effectuant en premier (voir image des pores aux faibles pressions de la figure 3.7). En effet, il existe des sites d'adsorption forts pour les molécules d'eau dans ces systèmes du fait qu'elles font partie intégrante de leur composition. Lors du remplissage, les

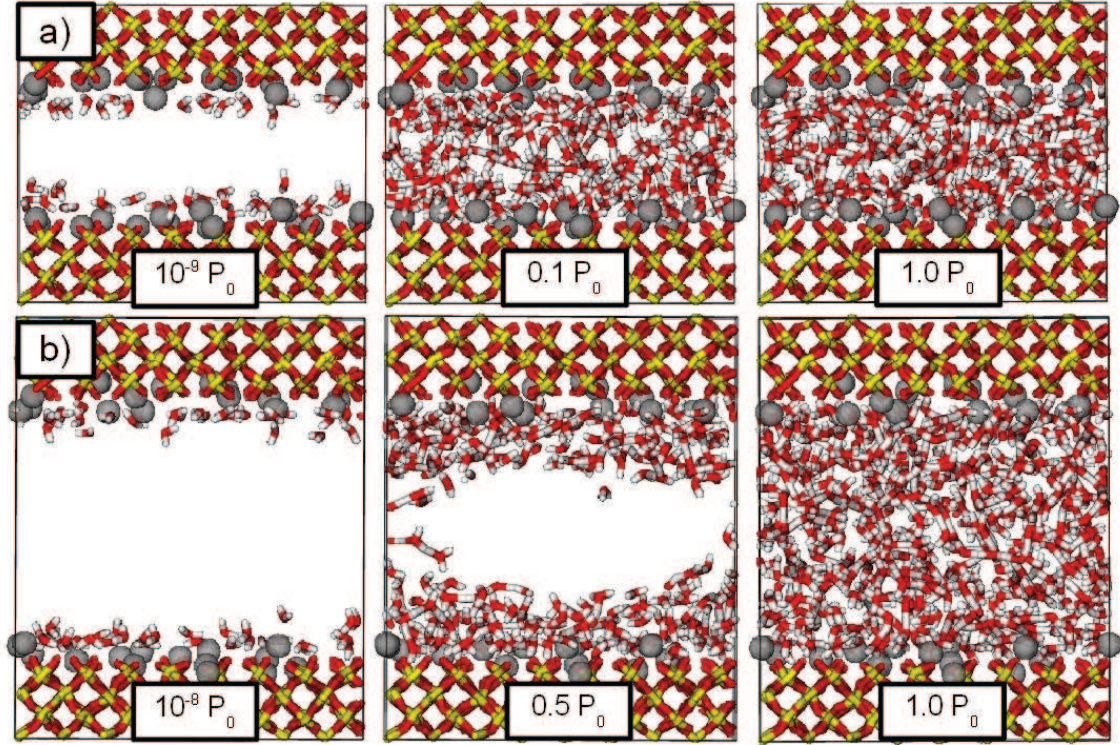


FIG. 3.6 – Configurations moléculaires typiques d'eau confinée dans des nanopores de silice avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} à $T = 300\text{ K}$ pour différentes pressions dans le pore et différentes tailles : (a) $H = 10\text{ Å}$ et (b) $H = 20\text{ Å}$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les sphères argentées sont les contre-ions calcium qui compensent la charge négative de la surface générée par les liaisons laissées pendantes des atomes d'oxygène. Les segments rouges et blancs sont les liaisons OH des molécules d'eau adsorbées. Les tailles de boîte sont respectivement de $28.48 \times 28.48 \times 24.46\text{ Å}^3$ pour $H = 10\text{ Å}$ et $28.48 \times 28.48 \times 34.46\text{ Å}^3$ pour $H = 20\text{ Å}$.

molécules s'adsorbent dans les sites énergétiques les plus forts localisés dans les cavités des murs (microporosité) à faible pression. Puis, lorsqu'ils sont tous remplis, les molécules s'adsorbent aux surfaces, dans le mésopore, dans des sites énergétiques de moins en moins forts jusqu'à son remplissage complet. La rugosité, quant à elle, joue sur le taux de remplissage (augmente la quantité adsorbée) [16]. De surcroît, l'irréversibilité du processus d'adsorption dans les pores de $H = 20$ et 40 Å et la réversibilité dans les pores de $H = 10\text{ Å}$ peut s'expliquer à partir du concept de température critique de condensation capillaire (T_{cc}), c'est-à-dire la température au delà de laquelle l'isotherme devient réversible et continue (cf. chapitre 1). En effet, $T_{cc}(H)$ est

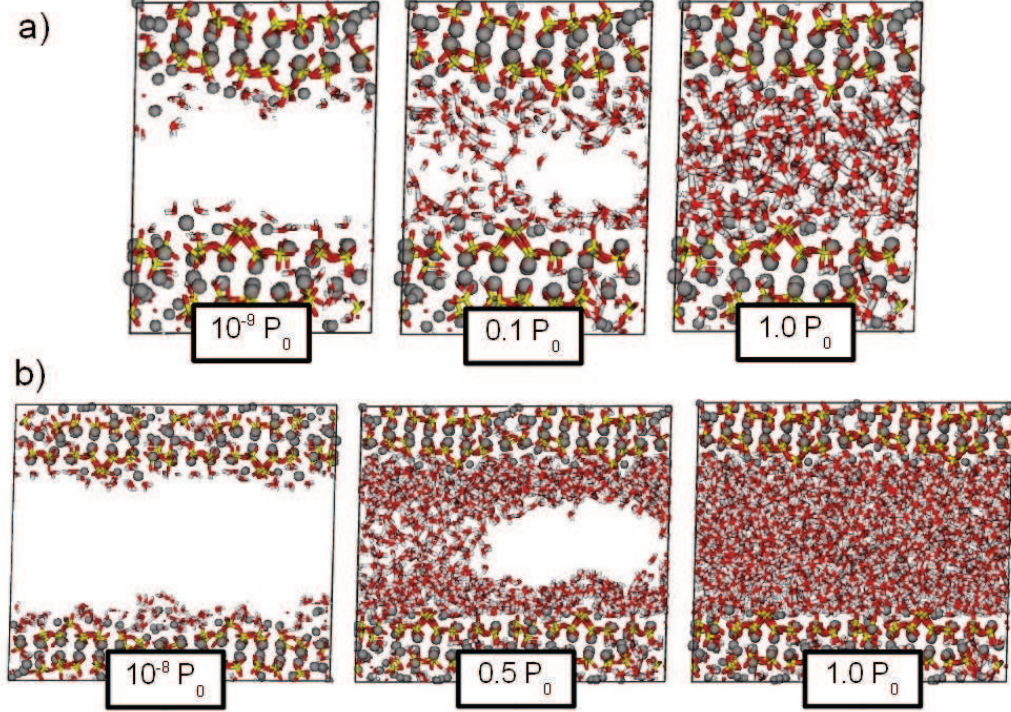


FIG. 3.7 – Configurations moléculaires typiques d'eau confinée dans des nanopores de *C-S-H* à $T = 300\text{ K}$ pour différentes pressions dans le pore et différentes tailles : (a) $H = 10\text{ Å}$ et (b) $H = 20\text{ Å}$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les sphères argentées sont les contre-ions calcium qui compensent la charge négative de la surface générée par les liaisons laissées pendantes des atomes d'oxygène. Les segments rouges et blancs sont les liaisons *OH* des molécules d'eau adsorbées. Les tailles de boîte sont respectivement de $\{a = 26.62\text{ Å} ; b = 29.52\text{ Å} ; c = 33.69\text{ Å} ; \alpha = 92.02^\circ ; \beta = 88.52^\circ ; \gamma = 123.58^\circ\}$ pour $H = 10\text{ Å}$ et $\{a = 53.23\text{ Å} ; b = 59.04\text{ Å} ; c = 43.69\text{ Å} ; \alpha = 92.02^\circ ; \beta = 88.52^\circ ; \gamma = 123.58^\circ\}$ pour $H = 20\text{ Å}$.

dépendante de la distance inter-murs H dans un pore fente suivant la relation [229, 336] :

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \frac{T_c - T_{cc}}{T_c} \approx \frac{2\sigma}{H} \quad (3.1)$$

où T_c est la température critique du liquide non confiné et σ le diamètre moléculaire de ce même liquide. Pour le modèle d'eau SPC, $T_c = 593.8\text{ K}$ [337] et $\sigma = 3.166\text{ Å}$. Par conséquent, pour une température donnée, ici $T = 300\text{ K}$, le tableau 3.2 montre que les isothermes d'adsorption pour les petits pores sont réversibles ($T > T_{cc}(H)$) alors que celles pour les pores plus larges ($H = 20$ et 40 Å) sont irréversibles ($T < T_{cc}(H)$). L'existence de cette hystérèse amène donc l'apparition de deux branches distinctes métastables dans les isothermes. Si pour l'adsorption

TAB. 3.2 – Estimation de la température critique de condensation capillaire à l'aide de la relation (3.1) pour les trois tailles de pores considérées : $H = 10, 20$ et $40 \text{ \AA}$.

$H [\text{\AA}]$	10	20	40
$T_{cc} [K]$	218	406	500

l'origine de cette métastabilité est physique, du coté de la désorption cela est dû à un artefact dont l'origine vient du manque d'une connection directe entre notre système et le grand réservoir. Par conséquent, l'équation de *Kelvin* (relation 1.10) établie dans le chapitre 1 :

$$\frac{RT}{\bar{V}_l} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma_{lv}}{r} = p_l - p_v \quad (3.2)$$

où $\bar{V}_l$ et r sont, respectivement, le volume molaire et le rayon du ménisque formé dans le pore, qui suppose l'équilibre thermodynamique, ne peut être appliquée directement sur nos systèmes. Pour cela, il faudrait, en effet, déduire la pression de coexistence liquide-gaz à l'équilibre par une intégration thermodynamique (cf. les travaux de *Puibasset et al.* [238]). Cependant, nous savons dans notre cas que la pression d'équilibre liquide-vapeur est située entre la pression de condensation et la pression d'évaporation capillaire : $P_{ec} < P_{eq} < P_{cc}$. En première approximation, nous pouvons donc supposer que cette pression d'équilibre liquide-vapeur est située à équidistance des deux pressions caractéristiques : $P_{eq} = (P_{ec} + P_{cc})/2$. Nous faisons de même pour déterminer le nombre moyen de molécules d'eau $\langle N \rangle$ et l'épaisseur moyenne $\bar{e}$ de la couche adsorbée. Cette dernière est estimée à partir des profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau à la distance où la densité devient nulle dans le pore. La tension de surface liquide-vapeur utilisée dans cette approche est celle donnée à $T = 25^\circ\text{C}$ par l'*IAPWS* dans une note¹ de 1994 : $\gamma_{lv} = 71.98 \text{ mJ.m}^{-2}$. Enfin, considérant le ménisque comme demi-cylindrique, la taille du pore estimée par la loi de *Kelvin* est : $H_{Kelvin} = 2r$. Les valeurs de H que nous avons obtenues sont reportées dans le tableau 3.3. Nous remarquons, tout d'abord, que les plus grands écarts par rapport aux valeurs théoriques sont observés dans les deux plus petites porosités du système de silice amorphe avec des surfaces hydroxylées. Dans ces pores ($H = 10$ et $20 \text{ \AA}$), la différence importante est attribuée à notre hypothèse de départ, $P_{eq} = (P_{cc} + P_{ec})/2$, qui n'est pas valide pour ces systèmes, car elle estime la pression d'équilibre trop loin de la vraie valeur. Pour le reste des systèmes étudiés, l'erreur par rapport à la valeur théorique ne dépasse pas 12.2%, montrant que l'estimation grossière que nous avons fait de la pression d'équilibre liquide-vapeur n'est pas trop mauvaise et permet l'application de la loi de *Kelvin* pour la détermination de la taille de nos pores. Notons tout de même que le très bon accord observé dans le cas du *C-S-H* est à prendre avec précaution, dans le sens où nous avons pris indistinctement les molécules de

¹<http://www.iapws.org>

TAB. 3.3 – Estimation de la taille de pore de nos substrats de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$ par la relation de *Kelvin*. H_{sim} représente la taille réelle de notre système et H_{Kelvin} l'estimation par le biais de la relation de *Kelvin* (équation 1.10).

Nature	SiO_2 hydroxylé			SiO_2 dopé Ca^{2+}	$C-S-H$
H_{sim} [Å]	10	20	40	20	20
$\bar{e}$ [Å]	4.70	5.00	6.33	5.30	8.7
V [Å ³]	7624.44	8111.10	41042.19	8597.77	42632.72
$\langle N \rangle$	128.7	202.4	1062.1	253.5	1206.0
$P_{eq}(P_0)$	0.05	0.35	0.5	0.3	0.3
H_{Kelvin} [Å]	13.75	26.50	35.14	19.59	20.42
ΔH [%]	37.5	32.8	12.2	2.0	2.10

la microporosité et de la couche adsorbée, ce qui a pour conséquence de surestimer la densité de la couche adsorbée.

Ensuite, il existe des lois semi-empiriques telles que celle dérivant de la théorie de *Frenkel*, *Halsey* et *Hill* [338–340] (FHH) qui permettent de déterminer l'épaisseur e de la couche adsorbée en fonction de la pression partielle P/P_0 dans un milieu mésoporeux :

$$e(P/P_0) = \sigma \left[\frac{-\alpha}{\ln(P/P_0)} \right]^{1/n} \quad (3.3)$$

où σ est le diamètre de l'atome adsorbé. Dans ce travail, nous avons pris σ égal à la valeur du paramètre de *Lennard-Jones* de l'oxygène dans le potentiel SPC, soit $\sigma = 3.166$ Å. α est le paramètre d'interaction d'un atome adsorbé avec l'ensemble des atomes du substrat ($U(r) = -\alpha/r^3$). Il est dépendant de la quantité $C_6 = 4\epsilon\sigma^6$ formée par les paramètres de *Lennard-Jones* et de la densité du substrat. Sa valeur modifie pour un n donné l'épaisseur du film adsorbé. Enfin, l'exposant n indique l'importance des interactions adsorbat-substrat. La valeur théorique de n pour un substrat plan est de 3 et pour des substrats non planaires sa valeur varie, généralement, entre 2 et 3. Dans cette approche, l'évolution de l'épaisseur e du film est supposée continue, ce qui est le cas dans nos système d'étude. Par ailleurs, la forme de cette loi implique une divergence non physique de l'épaisseur du film pour des hautes pressions, conséquence de l'hypothèse considérant le substrat comme un milieu continu. La figure 3.8 donne l'évolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative P/P_0 et l'ajustement par la loi semi-empirique (3.3) dans nos différents systèmes. Les paramètres d'ajustement sont, quant à eux, donnés dans le tableau 3.4. Nous remarquons, dans un premier temps, que la loi FHH ajuste correctement les données obtenues pour l'ensemble de nos systèmes montrant que le remplissage est bien continu. Concernant le terme α , comme attendu, une variation avec le changement de chimie de surface et

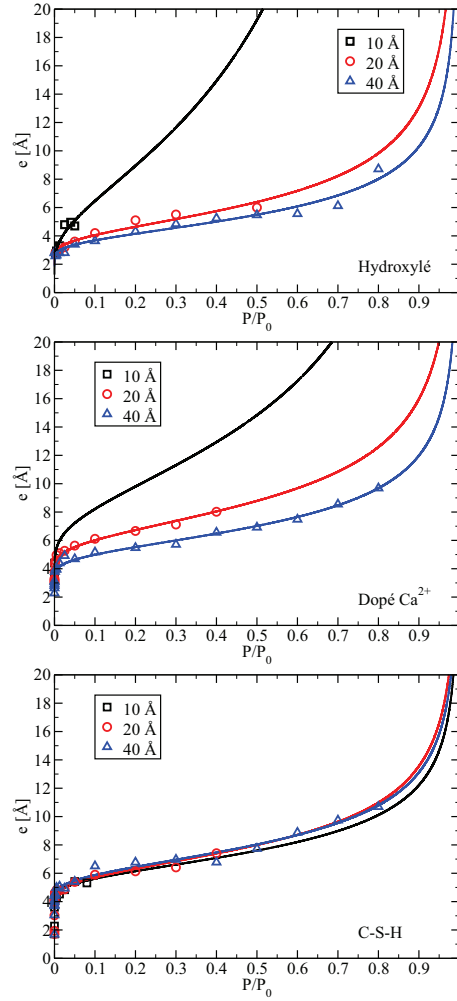


FIG. 3.8 – Evolution de l'épaisseur e de la couche d'eau adsorbée en fonction de la pression partielle P/P_0 à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (milieu), notée *dopé* Ca^{2+} , et de *C-S-H* (bas), pour plusieurs tailles de pores : $H = 10\text{ Å}$ (carrés noirs), $H = 20\text{ Å}$ (ronds rouges) et $H = 40\text{ Å}$ (triangles bleus). Les lignes pleines représentent les ajustements respectifs des points par la loi semi-empirique (3.3).

l'augmentation de l'hydrophilicité dans le pore est observée. En effet, dans le système à surface hydroxylée, sa valeur est de l'ordre de $\sim 4\text{ K.Å}^3$ alors qu'elle est de $\sim 15\text{ K.Å}^3$ dans le système de silice à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de $\sim 20\text{ K.Å}^3$ dans le *C-S-H*. Pour ces deux derniers systèmes, les valeurs élevées de α montrent qu'il y a une interaction plus forte avec le substrat (caractère plus hydrophile des systèmes avec une charge de surface). Par ailleurs, l'exposant n caractérisant l'importance des interactions adsorbat-substrat augmente avec l'hydrophilicité. Ainsi, les plus grandes valeurs observées sont dans le système de *C-S-H* où les interactions des molécules d'eau avec le substrat sont les plus fortes. De plus, si n varie

TAB. 3.4 – Paramètres d’ajustement par la loi semi-empirique (3.3) de l’évolution de l’épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression partielle P/P_0 pour les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$.

Nature	SiO_2 hydroxylé			SiO_2 dopé Ca^{2+}			$C-S-H$		
H [Å]	10	20	40	10	20	40	10	20	40
α [$K \cdot \text{\AA}^3$]	5.05	4.41	3.62	15.96	17.32	22.32	11.43	18.89	24.76
n	1.10	2.63	3.00	2.03	3.15	3.52	3.97	3.57	3.84

fortement avec la taille de pore dans la silice à surface hydroxylée, son amplitude de variation diminue avec l’augmentation de l’hydrophilicité dans le pore (changement de chimie de surface) pour devenir stable quelle que soit la taille de pore dans le $C-S-H$. Remarquons aussi dans ce dernier cas que l’évolution de la couche adsorbée est similaire pour toutes les tailles de pores (cf. figure 3.8). Globalement, les valeurs de n varient entre 1 et 4 ce qui est plus large que ce qui est généralement observé ($2 < n < 3$) [2]. Notons, enfin, que l’épaisseur du film adsorbé à la surface de nos pores devrait logiquement augmenter avec la diminution de la température (gel).

Pour terminer, nous pouvons appliquer aux isothermes décrites dans les figures 3.1, 3.2 et 3.3 le modèle bien connu de *Brunauer, Emmett et Teller* (BET) [341] reposant sur l’approche statistique d’un gaz sur réseau :

$$\frac{P/P_0}{\langle N \rangle (1 - P/P_0)} = \frac{1}{N_{mc}C} + \frac{C-1}{N_{mc}C} P/P_0 \quad (3.4)$$

où N_{mc} est la capacité de la monocouche exprimée dans les même unités que N et $C = \exp((\epsilon - L)/k_B T)$ est relié à la différence entre la chaleur d’adsorption du substrat ϵ et la chaleur latente de fusion du volume L . Les deux hypothèses fortes de ce modèle sont, d’une part, que les interactions entre l’adsorbat et le substrat sont négligées dès la deuxième couche et, d’autre part, que les sites d’adsorption sont indépendants les uns des autres négligeant ainsi les interactions latérales entre les particules adsorbées (pas d’effets collectifs) [2]. En dépit de ces hypothèses simplificatrices qui ne correspondent pas à la réalité, le modèle BET est très utilisé, car il permet à partir des isothermes d’adsorption d’un matériau poreux d’estimer sa surface spécifique. En effet, le terme de gauche de la relation (3.4) permet, connaissant la quantité adsorbée à une pression relative donnée, de tracer les droites BET comme le montre la figure 3.9 dans le cas de nos systèmes. Remarquons que les domaines de validité du modèle BET sont dans les intervalles de pressions partielles P/P_0 de $[0; 0.05]$ pour les pores de $H = 10$ et $20 \text{ \AA}$ et de $[0; 0.1]$ pour $H = 40 \text{ \AA}$. L’ordonnée à l’origine y_0 et la pente Δ des droites BET permettent de déterminer N_{mc} et C de

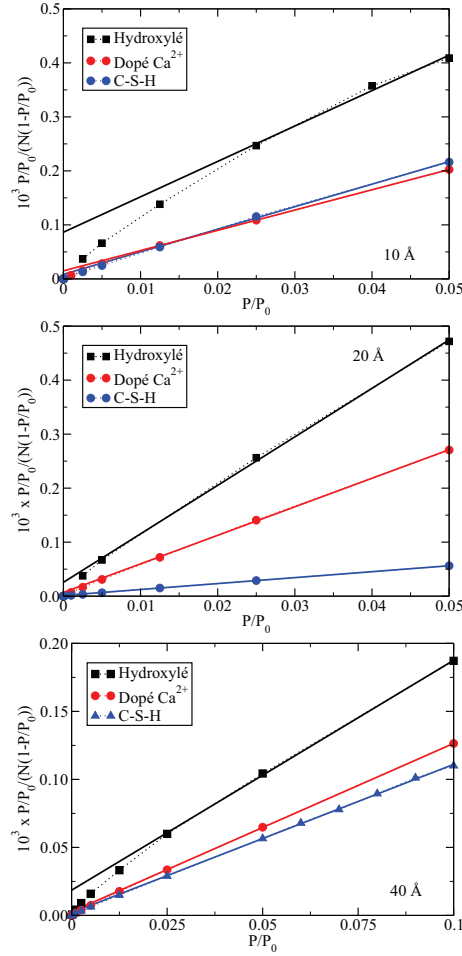


FIG. 3.9 – Droites BET obtenues à partir des isothermes d'adsorption à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés noirs), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds rouges), notée *dopé* Ca^{2+} , et de *C-S-H* (triangles bleus), pour plusieurs tailles de pores : $H = 10\text{ Å}$ (haut), $H = 20\text{ Å}$ (milieu) et $H = 40\text{ Å}$ (bas). Les lignes pleines représentent les régressions linéaires respectives des points par la loi semi-empirique (3.4).

la relation (3.4) de la manière suivante :

$$N_{mc} = \frac{1}{\Delta + y_0} \quad \text{et} \quad C = \frac{\Delta + y_0}{y_0}. \quad (3.5)$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 3.5. Par ailleurs, connaissant la masse d'une molécules d'eau (m_{H_2O}) et sa densité ($\rho_{H_2O} = 999.972\text{ kg.m}^{-3}$), il est possible d'estimer sa surface occupée par la relation :

$$a_m = f\left(\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.6)$$

TAB. 3.5 – Paramètres du modèle BET et estimation de la surface du pore pour les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$.

Nature	SiO_2 hydroxylé			SiO_2 dopé Ca^{2+}			$C-S-H$		
H [Å]	10	20	40	10	20	40	10	20	40
C	76.83	351.64	92.16	252.38	760.25	451.86	491.65	829.64	553.59
N_{mc}	151	111	585	265	189	806	239	908	915
S_{BET} [Å ²]	1450.3	1069.6	5636.2	2556.9	1820.5	7767.6	2303.4	8748.4	8815.3
S_{sim} [Å ²]	1622.2	1622.2	6488.9	1622.2	1622.2	6488.9	2620.3	10481.5	10481.5
ΔS [%]	10.6	34.1	13.1	57.6	12.2	19.7	12.1	16.5	15.9

où f est un facteur de compacité que nous prendrons, en première approximation, égal à 1 dans ce travail. De cette manière, l'eau a une surface occupée de : $a_m = 9.63$ Å. Combiné avec le nombre de molécules dans la monocouche N_{mc} précédemment déterminé avec les droites BET, il est de cette façon possible d'estimer la surface de nos pores fente. Nos résultats sont reportés dans le tableau 3.5 où ils sont comparés à la valeur réelle de la surface de nos systèmes. Notons pour les systèmes de $C-S-H$ que, d'une part, les surfaces de chacun des deux feuillets qui composent les murs des systèmes sont prises en compte et, d'autre part, que la surface liée à la microporité ne l'est pas. En moyenne l'erreur par rapport à la surface réelle de nos systèmes est de 24%, ce qui est important. De plus, la surface BET sous-estime la surface réelle dans les silices amorphes à surface hydroxylée et dans les $C-S-H$, alors qu'elle la surestime dans la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Nous pouvons expliquer cet écart important entre le modèle BET et nos systèmes par le fait que les hypothèses fondamentales formulées dans ce premier ne correspondent pas à ce que nous avons dans nos systèmes. Ainsi, nous ne pouvons négliger les interactions eau-substrat au delà de la première couche comme nous ne pouvons négliger les interactions eau-eau dans la première couche.

3.2 Thermodynamique : chaleur isostérique d'adsorption

Pour aller plus loin dans l'étude de la thermodynamique de l'eau confinée dans nos systèmes poreux, nous calculons la chaleur isostérique d'adsorption qui est l'opposée de l'enthalpie différentielle d'adsorption. Elle est établie à partir des fluctuations des contributions adsorbat/surface et adsorbat/adsorbat de l'énergie potentielle du système (U) et de la quantité de molécules d'eau adsorbée (N_{H_2O}) [342] :

$$q_{st} = RT - \frac{\langle UN_{H_2O} \rangle - \langle U \rangle \langle N_{H_2O} \rangle}{\langle N_{H_2O}^2 \rangle - \langle N_{H_2O} \rangle^2} \quad (3.7)$$

où T est la température et R la constante des gaz parfaits. Les figures 3.10 et 3.11 montrent les

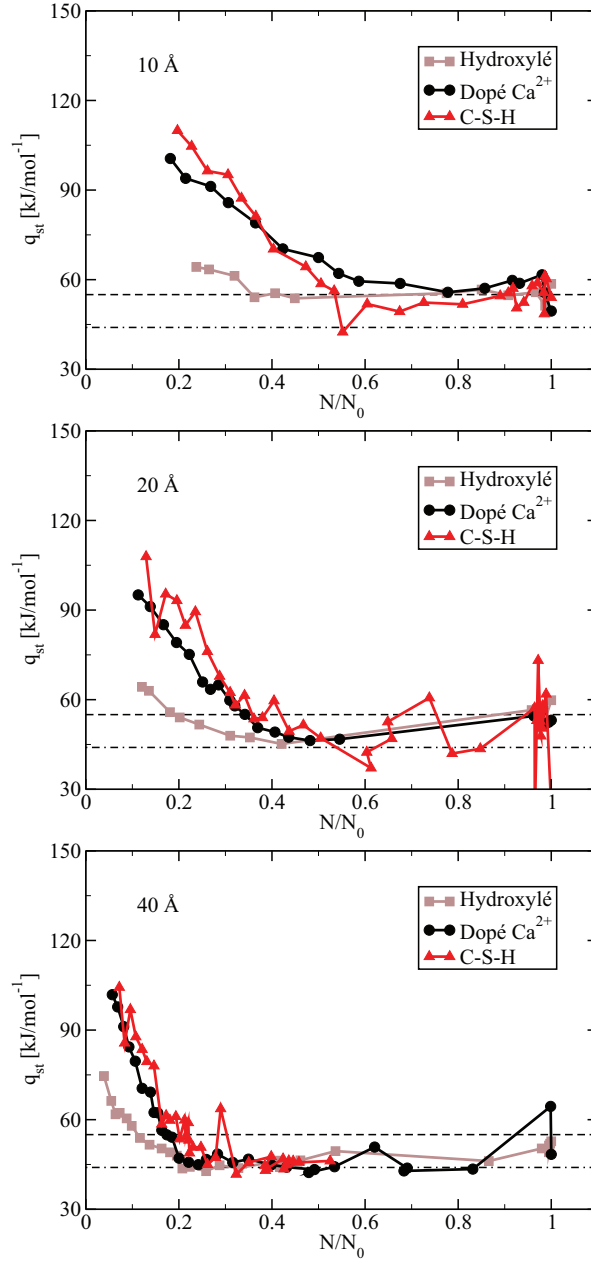


FIG. 3.10 – Chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) pour l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les mésopores de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs) et de $C-S-H$ (triangles rouges) pour différentes tailles de pores : (haut) $H = 10\text{ Å}$, (milieu) $H = 20\text{ Å}$ et (bas) $H = 40\text{ Å}$. Les quantités adsorbées sont normalisées par le nombre total de molécules (N_0) quand le pore est rempli. La ligne en pointillés mixtes noirs représente la valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau qui est de $\sim 44\text{ kJ.mol}^{-1}$. Les tirets noirs représentent la valeur du $q_{st} \sim 55\text{ kJ.mol}^{-1}$ atteinte aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées.

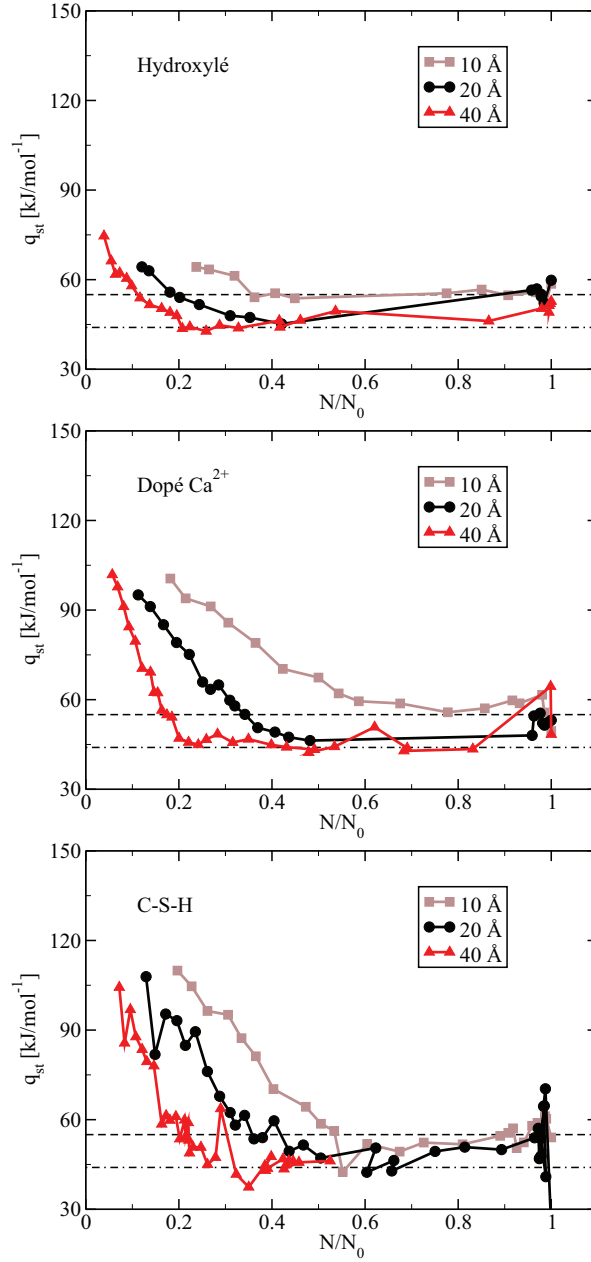


FIG. 3.11 – Chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) pour l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les mésopores de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (milieu) et le C-S-H (bas) pour différentes tailles de pores : (carrés beiges) $H = 10\text{ Å}$, (ronds noirs) $H = 20\text{ Å}$ et (triangles rouges) $H = 40\text{ Å}$. Les quantités adsorbées sont normalisées par le nombre total de molécules (N_0) quand le pore est rempli. La ligne en pointillés mixtes noirs représente la valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau qui est de $\sim 44\text{ kJ.mol}^{-1}$. Les tirets noirs représentent la valeur du $q_{st} \sim 55\text{ kJ.mol}^{-1}$ atteinte aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées.

chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) en fonction de la quantité de molécules d'eau adsorbée dans les nanopores de silice à surface hydroxylée, de silice à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de $C-S-H$ pour des tailles de pores de $H = 10, 20$ et $40 \text{ \AA}$. Comme attendu pour des surfaces énergétiquement hétérogènes, les chaleurs isostériques d'adsorption pour les différents systèmes décroissent continument avec l'augmentation de la quantité adsorbée. Pour les pores de silice à surface hydroxylée la chaleur isostérique d'adsorption tend aux faibles quantités adsorbées vers des valeurs de $\sim 70-75 \text{ kJ.mol}^{-1}$. C'est très proche des valeurs de simulation obtenues pour le Vycor ($q_{st} \sim 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [200]. Cela est dû aux paramètres d'interaction de l'eau avec la silice qui sont les mêmes et à la densité de groupes hydroxyles à la surface qui est similaire ($\rho_{OH} = 0.078 \text{ \AA}^{-2}$ pour nos systèmes contre $\rho_{OH} = 0.07 \text{ \AA}^{-2}$ pour le Vycor). Ces valeurs élevées de q_{st} correspondent aux sites d'adsorption forts à la surface de silice. Pour les pores de silice à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de $C-S-H$, les q_{st} tendent vers 120 kJ.mol^{-1} . D'une part, cette dernière valeur est en accord avec les valeurs observées dans les cavités de zéolithes contenant des ions Na^+ et/ou Ca^{2+} ($q_{st} \sim 90-125 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [219, 343]. D'autre part, les valeurs de q_{st} sont plus larges que les résultats pour la silice hydroxylée. Cela montre le comportement *super hydrophile* des pores de silice à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de $C-S-H$. Un tel comportement est dû aux fortes interactions coulombiennes de l'eau avec *i)* les sites d'adsorption de la surface chargée du substrat et *ii)* les contre-ions calcium situés proche de la surface. Pour les plus petits pores ($H = 10 \text{ \AA}$), le q_{st} tend continument vers une valeur proche de 55 kJ.mol^{-1} à fort taux d'adsorption. Cette valeur est supérieure à l'énergie interne de cohésion de l'eau en volume ($\sim 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Notons, pour le pore de silice hydroxylée de $H = 10 \text{ \AA}$, qu'un saut dans le q_{st} relatif à la condensation capillaire est observé. Pour les plus grands pores, $H = 20$ et $40 \text{ \AA}$, au seuil de la condensation capillaire, le q_{st} tend vers une valeur proche de l'énergie de cohésion de l'eau en volume, puis, augmente brutalement aux grandes quantités de molécules adsorbées jusqu'à $\sim 55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $H = 20 \text{ \AA}$ et $\sim 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $H = 40 \text{ \AA}$. Ces valeurs à remplissage complet montrent que même les molécules d'eau au centre du pore ressentent la perturbation induite par les surfaces. Enfin, la comparaison des q_{st} par taille de pore (figure 3.11) montre que plus la porosité est grande plus *i)* le q_{st} est petit à la même quantité relative adsorbée et *ii)* plus il tend rapidement vers la chaleur de liquéfaction de l'eau.

Afin d'aller plus loin dans l'explication de l'adsorption sur des surfaces non seulement très hydrophiles mais également énergétiquement hétérogènes, nous avons séparé les contributions énergétiques. En effet, il est possible de distinguer la quantité de chaleur isostérique provenant des interactions fluide-fluide (q_{st}^{ff}) de celle provenant des interactions fluide-solide (q_{st}^{fs}) :

$$q_{st}^{total} = q_{st}^{ff} + q_{st}^{fs} \quad (3.8)$$

où q_{st}^{ff} et q_{st}^{fs} sont définis comme suit :

$$q_{st}^{ff} = \frac{RT}{2} - \frac{\langle U_{ff} N_{H_2O} \rangle - \langle U_{ff} \rangle \langle N_{H_2O} \rangle}{\langle N_{H_2O}^2 \rangle - \langle N_{H_2O} \rangle^2} \quad \text{et} \quad q_{st}^{fs} = \frac{RT}{2} - \frac{\langle U_{fs} N_{H_2O} \rangle - \langle U_{fs} \rangle \langle N_{H_2O} \rangle}{\langle N_{H_2O}^2 \rangle - \langle N_{H_2O} \rangle^2}. \quad (3.9)$$

Les résultats sur les pores de silice amorphe sont montrés dans la figure 3.12. Notons que les pores de *C-S-H* ne sont pas montrés en raison de fluctuations trop grandes des différentes contributions rendant l'analyse des données difficiles. Pour les nanopores de silice à surface hydroxylée, q_{st}^{ff} augmente lorsque le nombre total de molécules d'eau dans le pore augmente. Ce résultat est dû à l'énergie potentielle liée aux interactions fluide-fluide qui croît quand le nombre de molécules d'eau augmente. La contribution fluide-substrat à la chaleur isostérique d'adsorption, quant à elle, diminue lorsque la quantité de molécules d'eau adsorbées augmente. Ceci s'explique par l'énergie potentielle liée aux interactions fluide-substrat qui décroît. En effet, lorsque de plus en plus de molécules d'eau s'adsorbent dans le pore, elles le font sur des sites de plus basses énergies comparativement aux premières adsorbées. De plus, comme attendu sur la base d'un raisonnement thermodynamique simple, la condensation capillaire du fluide dans le pore survient quand la quantité totale de la chaleur isostérique d'adsorption devient proche de la valeur de l'énergie interne de cohésion dans le volume, soit 44 kJ.mol^{-1} . D'un point de vue qualitatif, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le travail de *Yang et al.* [344] qui montrent que la condensation capillaire d'un fluide de *Lennard-Jones* dans des nanopores fente de silice amorphe survient lorsque les interactions fluide-fluide deviennent dominantes par rapport aux interactions fluide-substrat. Concernant le substrat de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , la contribution fluide-substrat à faible pression est inférieure à celle observée dans les nanopores fente de silice amorphe à surface hydroxylée. Cela peut laisser entendre que le substrat à surface chargée possède des sites d'adsorption moins forts que dans la silice hydroxylée. En fait, comme il sera montré dans l'étude de la structure du fluide par le biais des profils de densité, il s'avère que dans nos systèmes les ions calcium restent proches des surfaces du substrat occupant pour certains d'entre eux une partie des sites d'adsorption les plus forts laissant des sites de plus basses énergies aux molécules d'eau. Enfin, il est clair sur la figure 3.12 que le comportement de la contribution fluide-fluide dans les systèmes avec contre-ions calcium diffère nettement de celui obtenu dans la silice amorphe à surface hydroxylée. En fait, cela s'explique par la présence dans le fluide non plus des molécules d'eau seules mais aussi des ions compensateurs. Ainsi, distinctement, nous observons que l'interaction que ces derniers ont avec les molécules d'eau est d'intensité au moins égale à celle des sites d'adsorption eau-substrat les plus forts à bas taux de molécules adsorbées. Ceci complète l'image obtenue à partir des isothermes seules de l'action des ions compensateurs comme attracteurs de molécules d'eau dans la porosité rendant le substrat *super hydrophile*.

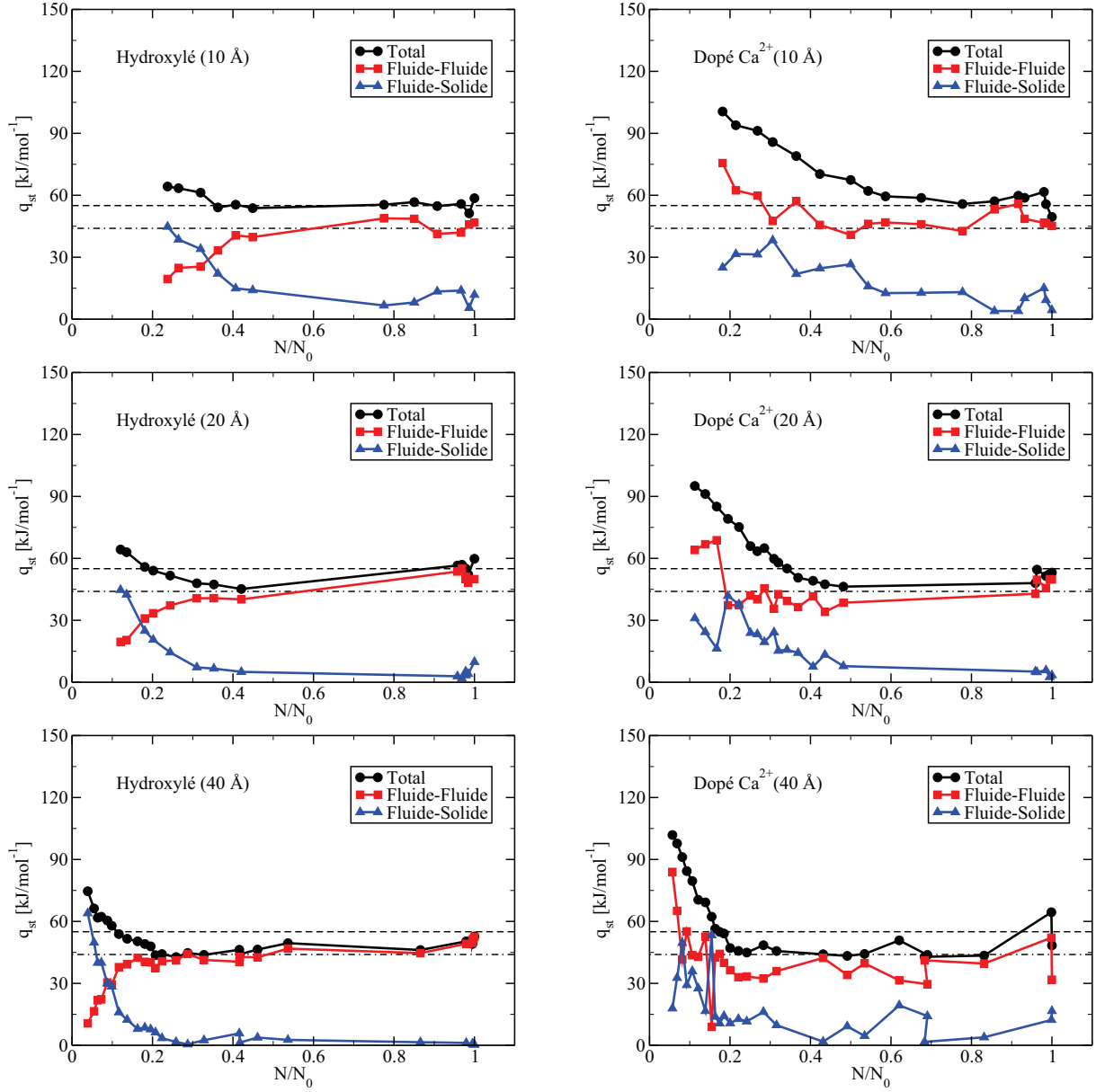


FIG. 3.12 – Contributions fluide-fluide et fluide-solide dans les chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) pour l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les mésopores de silice amorphe à surface hydroxylée (gauche) et de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (droite) pour différentes tailles de pores : (haut) $H = 10\text{ Å}$, (milieu) $H = 20\text{ Å}$ et (bas) $H = 40\text{ Å}$. Les ronds noirs indiquent la quantité totale du q_{st} , les carrés rouges la contribution fluide-fluide (q_{st}^{ff}) et les triangles bleus la contribution fluide-solide (q_{st}^{fs}). Les quantités adsorbées sont normalisées par le nombre total de molécules (N_0) quand le pore est rempli. La ligne en pointillés mixtes noirs représente la valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau qui est de $\sim 44\text{ kJ.mol}^{-1}$. Les tirets noirs représentent la valeur du $q_{st} \sim 55\text{ kJ.mol}^{-1}$ atteint aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées.

3.3 Structure : profils de densité

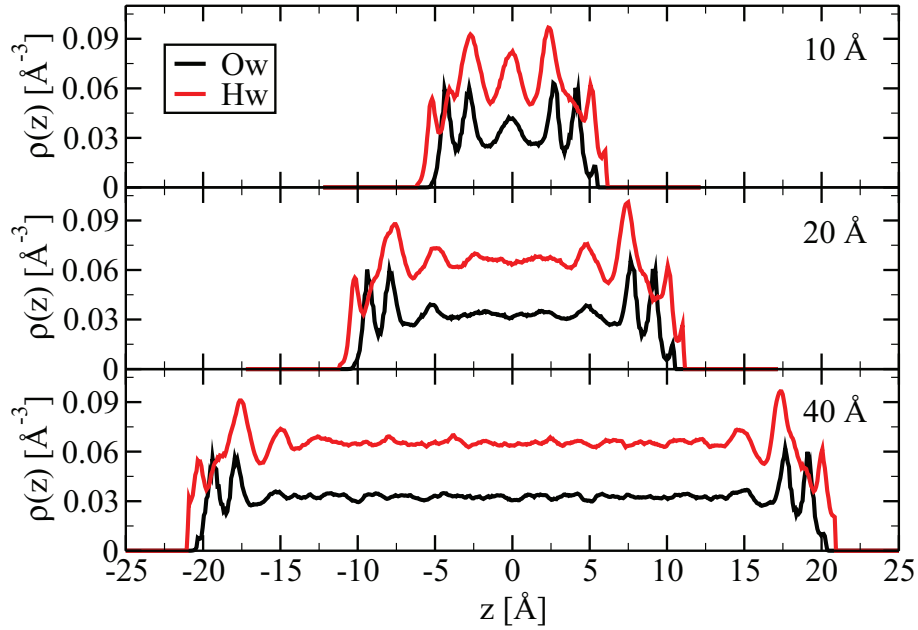


FIG. 3.13 – Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ et en situation de confinement dans des pores remplis (silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 10, 20$ et 40 Å).

Dans cette partie, nous restreignons l'étude de la structure du fluide au cas où le pore est rempli de liquide, c'est à dire lorsque $P = P_0$. Les profils de densité pour les atomes d'hydrogène et d'oxygène des molécules d'eau ainsi que les ions calcium sont tracés pour les silices hydroxylées, les silices à charge de surface et contre-ions calcium et le *C-S-H* dans les figures 3.13, 3.14 et 3.15. Pour chaque type de substrat, différentes tailles de pores sont considérées : $H = 10, 20$ et 40 Å . L'abscisse sur ces figures représente la position le long de l'axe z , direction normale à la surface du pore. $z = 0\text{ Å}$ correspond à la position au centre du pore. Quelle que soit la nature du pore, même si l'effet est moins important dans le système de *C-S-H*, des oscillations marquées sont observées dans les profils de densité pour les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène de l'eau, révélant la structuration forte de l'eau proche de nos différentes surfaces. Cette mise en couche du fluide proche d'une surface ou confiné dans un matériau poreux a été étudié en détail dans la littérature dans le cas de l'eau au voisinage de surfaces hydrophiles et hydrophobes [154, 236, 255, 345, 346] (voir la revue dans la référence [246]). De récentes études [347, 348] ont montré que les fortes oscillations de densité d'eau à l'interface d'un cristal de *NaCl* observées avec des champs de force classiques sont atténuées en simulations *ab initio*. Ainsi, la mise en couche observée en simulation moléculaire classique dans notre travail pourraient être surestimée. Cependant, ces études *ab initio* reposent sur la théorie quantique de la fonctionnelle

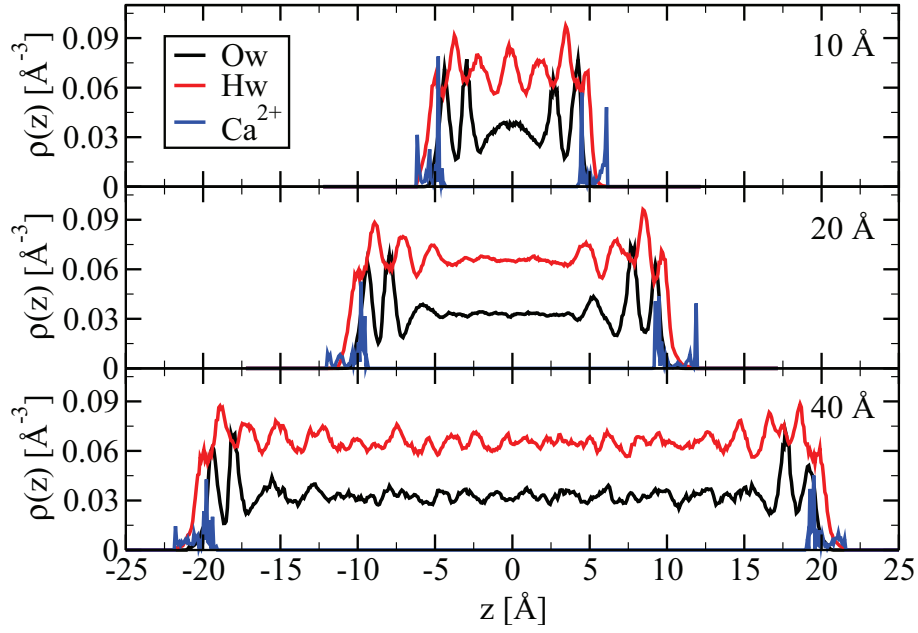


FIG. 3.14 – Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau ainsi que les ions Ca^{2+} (traits bleus) à $T = 300\text{ K}$ et en situation de confinement dans des pores remplis (silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} de $H = 10, 20$, et 20 Å).

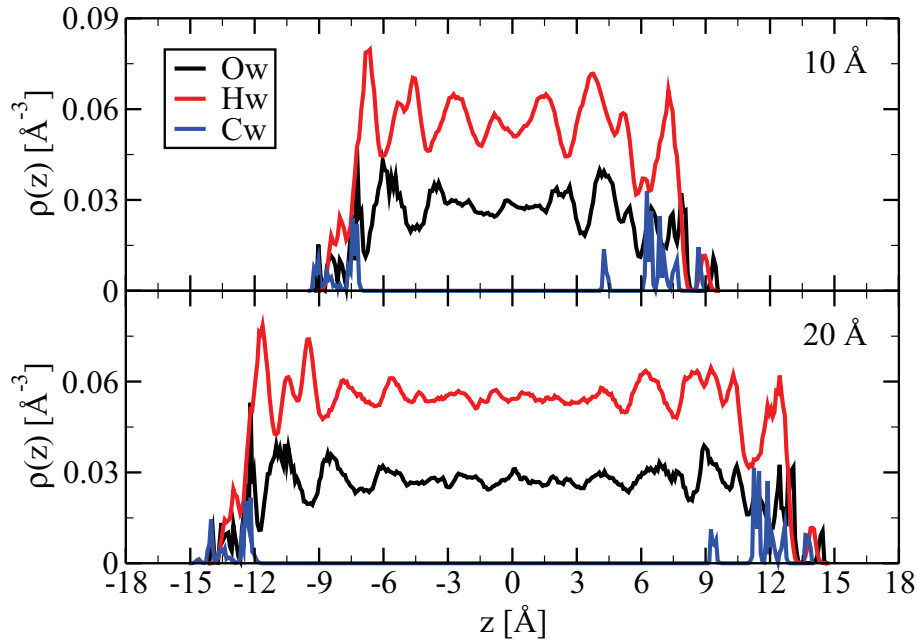


FIG. 3.15 – Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau ainsi que les ions calcium (C_w) solvatés (traits bleus) à $T = 300\text{ K}$ et en situation de confinement dans des pores remplis ($C\text{-}S\text{-}H$ de $H = 10$ et 20 Å).

de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient conjugué (GGA). Dans cette approche où la structure électronique est prise en compte les zones de densité électronique non homogènes sont favorisées ce qui tend à surestimer les longueurs de liaisons et les distances interatomiques. De ce fait, les distances entre les molécules d'eau sont plus grandes qu'elles ne devraient l'être, ce qui a pour conséquence de diminuer la densité du fluide. Ceci pourrait expliquer les fluctuations plus faibles de densité proche des surfaces. Des études complémentaires sont nécessaires pour clarifier ce point. De surcroît, les résultats sur nos systèmes montrent que ces oscillations sont marquées jusqu'à 8 Å des surfaces environ. Au delà de cette valeur, les oscillations de densité sont atténuées : les molécules d'eau retrouvent leur comportement de volume, c'est à dire une densité moyenne de $\rho_{H_2O} \sim 0.033 \text{ Å}^{-3}$ à $T = 300 \text{ K}$ (soit $\sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$). Notons que pour le *C-S-H* l'eau est $\sim 20\%$ moins dense au centre du pore que dans l'eau non confinée. Ces résultats, du moins pour les pores de silice hydroxylée, sont en accord avec ceux de *Argyris et al.* [154] où des oscillations de densité très prononcées d'eau adsorbée sont observées en dessous d'une distance de 8 Å des surfaces. Toujours pour ces substrats de silice hydroxylée, il est intéressant de noter que les molécules d'eau sont capables de s'adsorber entre les groupes hydroxyles (*OH*) de surface : la densité de molécules d'eau est non nulle dans le substrat dans un intervalle de 1.5 Å à partir de la surface, soit au delà de $|z| = 5, 10$ ou 20 Å suivant la taille du substrat. Par ailleurs, la position des pics dans les profils de densité des atomes d'oxygène et d'hydrogène suggère que les molécules d'eau s'orientent préférentiellement dans une configuration où une liaison *OH* de la molécule est tournée vers le substrat de silice et presque perpendiculaire par rapport à la surface de ce dernier. En effet, lorsque nous nous déplaçons du mur vers le centre du pore les deux premiers pics observés sont respectivement un pic de densité de l'hydrogène suivi d'un pic de densité de l'oxygène. La distance entre ces deux pics est $\sim 1 \text{ Å}$, ce qui correspond à la longueur de la liaison *OH* dans le modèle d'eau SPC. Le second pic dans les profils de densité des atomes d'hydrogène, situé à une distance de $\sim 0.25 \text{ Å}$ du premier, correspond au second hydrogène de la molécule d'eau adsorbée. Ainsi, considérant l'angle formé par les liaisons *OH* des molécules d'eau (109.47°) et la première liaison perpendiculaire à la surface du substrat, il est logique de retrouver ce second pic de densité de l'atome d'hydrogène à 0.25 Å du premier pic de densité de l'oxygène. Cette orientation particulière des molécules d'eau est illustrée dans la figure 3.16. Elle a également été observée dans d'autres travaux de dynamique moléculaire d'eau SPC/E adsorbée à la surface de silices cristallines de différentes densités de groupe hydroxyle [153–155, 268]. Dans le cas des systèmes avec une charge de surface, nous observons dans les profils de densité des ions calcium compensateurs qu'ils sont localisés proches des surfaces. Ainsi, pour la silice mésoporeuse nous avons $4 < |z_{ion}| < 6 \text{ Å}$ quand $H = 10 \text{ Å}$ et $9 < |z_{ion}| < 12 \text{ Å}$ quand $H = 20 \text{ Å}$ et pour le modèle de *C-S-H* $6 < |z_{ion}| < 9 \text{ Å}$ quand $H = 10 \text{ Å}$ et $11 < |z_{ion}| < 15 \text{ Å}$ quand $H = 20 \text{ Å}$. Dans les deux types de système, deux pics marqués sont observés dans les profils de densité des contre-ions. Le premier pic correspond à une population d'ions fortement physisorbés et faiblement solvatés (le plus proche de la surface). Le second pic correspond à des ions partiellement solvatés.

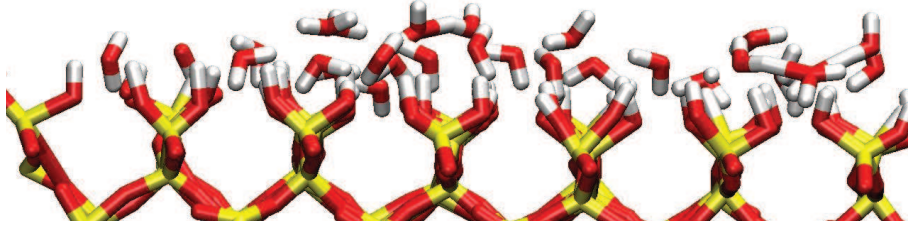


FIG. 3.16 – Image de la configuration de molécules d'eau situées au voisinage d'une surface de silice hydroxylée dans un pore de $H = 20 \text{ \AA}$ à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 2.5 \times 10^{-3} P_0$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les segments rouges et blancs sont les liaisons OH des molécules d'eau adsorbées et les groupes hydroxyles.

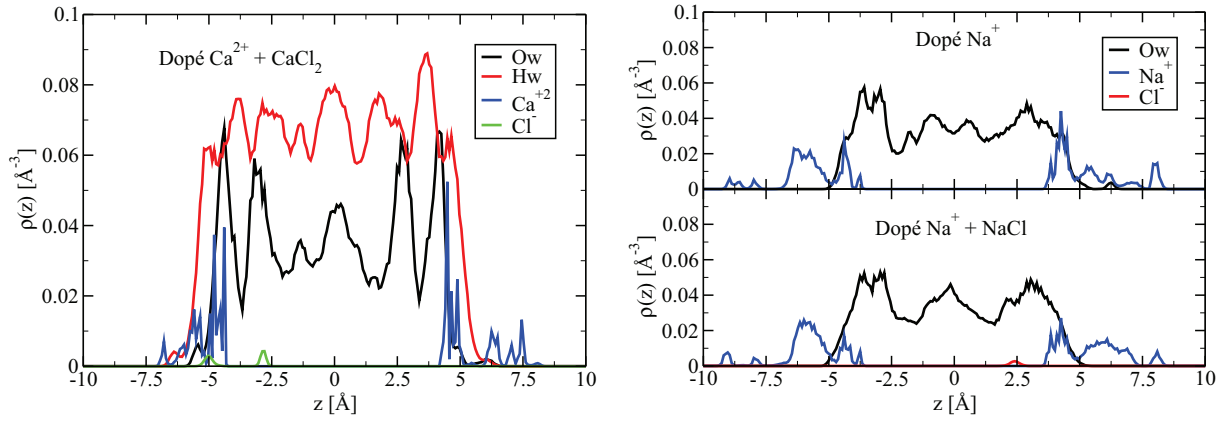


FIG. 3.17 – (Droite) Profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau (traits noirs), des ions Na^+ (traits bleus) et des ions Cl^- (traits rouges) à $T = 300 \text{ K}$ en situation de confinement dans un pore rempli ($P = P_0$) de silice à surface chargée compensée par des contre-ions Na^+ de $H = 10 \text{ \AA}$ (haut) et dans la même porosité avec un couple d'ions $NaCl$ en plus des ions compensateurs (bas). (Gauche) Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau, des ions Ca^{2+} (traits bleus) et des ions Cl^- (traits rouges) à $T = 300 \text{ K}$ en situation de confinement dans un pore de silice de $H = 10 \text{ \AA}$ à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , rempli d'eau ($P = P_0$) et possédant un couple d'ions $CaCl_2$ en plus des ions compensateurs.

Dans le modèle classique de la double couche électrique pour le description d'eau et d'ions au contact d'une surface chargée, ces deux pics d'ions, fortement physisorbés et partiellement solvatés, correspondent à la couche de *Stern* [98] (cf. figure 1.18). Ce résultat suggère donc qu'une description discrète d'eau (solvant) et d'ions en situation de confinement dans un mésopore ne permet pas de retrouver la couche diffuse comme déterminée dans le modèle de *Gouy-Chapman*. Autrement dit, aux charges de surfaces et aux tailles de pores considérées, le modèle de la double couche électrique est défaillant dans la description d'un électrolyte au voisinage d'une surface.

A ce résultat, il est possible d'émettre deux commentaires : le premier est que la position

des ions à ce degré de confinement est due à la valence de l'ion calcium (+2) et que ce résultat serait peut-être différent en présence d'ions monovalents tels que le sodium (Na^+); le second commentaire est que dans nos systèmes, nous nous contentons de compenser exactement la charge de surface, dans ce sens, nous ne sommes pas réellement en présence d'un électrolyte. Pour répondre au premier commentaire, nous avons effectué le même calcul sur un pore fente de silice amorphe avec des surfaces chargées de $H = 10$ et $20 \text{ \AA}$, mais avec des ions monovalents Na^+ . Pour respecter l'électroneutralité du système, il y a deux fois plus d'ions Na^+ que d'ions Ca^{2+} . Les profils de densité extraits de la simulation (figure 3.17 dans le cas du pore de $H = 10 \text{ \AA}$) montrent que, comme observé dans le système avec les contre-ions Ca^{2+} , les Na^+ restent proches de la surface de silice mésoporeuse. Notons que la présence d'ions compensateurs en plus grand nombre perturbe beaucoup plus la structure de l'eau dans le pore avec : *i*) les pics correspondant aux deux couches d'eau proches des surfaces moins bien définis en position et réduits en intensité ; *ii*) et le fluide au centre du pore non plus formé d'un seul pic correspondant à une couche moléculaire mais de trois plus faibles également en intensité. Par ailleurs, pour répondre au second commentaire, nous avons également effectué des simulations en ajoutant des ions, $CaCl_2$ ou $NaCl$ suivant le système, en plus des ions compensateurs de la charge de surface. Les résultats montrés dans la figure 3.17 pour les systèmes de $H = 10 \text{ \AA}$ avec contre-ions Na^+ et Ca^{2+} mettent clairement en évidence que la position des ions ne change pas même en présence d'ions supplémentaires. Notons que les ions en excès modifient la structure de l'eau. Par exemple, dans le pore de silice amorphe dont la charge de surface est compensée par des ions calcium, nous observons que l'introduction d'ions Cl^- dans la couche de surface (à $z = -5 \text{ \AA}$) perturbe les deux couches d'eau adsorbées en diminuant l'intensité des pics leur correspondant. De plus au centre du pore, des pics apparaissent en plus de celui situé en $z = 0$. Dans le cas des systèmes avec les ions sodium compensateurs, l'introduction d'ions en excès modifie la structure de l'eau et c'est au centre du pore que les changements sont les plus importants. En effet, les trois pics de densité disparaissent pour n'en former plus qu'un en $z \sim 0$. Ceci est dû, comme dans le cas précédent, à la présence du Cl^- .

Pour conclure, la couche diffuse de *Gouy-Chapman* où la densité des ions décroît exponentiellement en s'éloignant de la surface n'apparaît pas en situation de nanoconfinement. Par conséquent, si ce résultat se confirme, cela implique que les théories de type DLVO et de corrélations ioniques ne s'appliquent pas dans ces conditions où le caractère discret du solvant, l'eau, ne peut être négligé.

3.4 Structure : fonction de distribution radiale et nombre de solvation

Les fonctions de distribution radiale permettent d'obtenir une information sur l'environnement local des espèces d'un système. Elles donnent la probabilité de trouver à une distance r

donnée d'un atome un autre atome. C'est en fait la variation de la densité locale du système $\rho(r)$ par rapport à la densité moyenne du volume $\rho_0 = N/V$ (ou densité idéale) :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (3.10)$$

où N et V sont le nombre total d'atomes dans le système et le volume total du système. Une définition plus commode en simulation numérique est donnée par :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.11)$$

où les crochets signifient que c'est une moyenne d'ensemble sur tous les atomes. La figure 3.18 montre les fonctions de distribution radiale ($g(r)$) entre les ions calcium compensateurs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau dans les substrats de silice amorphe à surface chargée et de *C-S-H*. Les résultats sont comparés à la valeur du volume obtenue pour une solution aqueuse électrolytique de $CaCl_2$ de concentration $[CaCl_2] \approx 12.96 \text{ g.L}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$. Nous remarquons, tout d'abord, que les fonctions de distribution radiale en confinement ne tendent pas vers l'unité aux longues distances comme c'est normalement le cas dans un fluide. Ceci est dû à deux choses : d'une part, la difficulté de situer exactement la surface dans le pore nous amène à une simplification géométrique (plan défini par rapport à la position du dernier atome de la surface) qui sous-estime le volume total du pore, surestimant la densité moyenne ρ_0 , et, d'autre part, des effets de volume exclu proches des surfaces surestiment le volume local sondé, sous-estimant la densité locale. Toutefois, si l'intensité des $g(r)$ est affectée, la position des pics, elle, ne l'est pas nous permettant une analyse sur la structure de l'eau autour des ions. Dans la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , les positions des premier et second pics dans les deux tailles de pores ainsi que la position du premier minimum ne changent pas comparativement au volume. Cela montre que les distances intermoléculaires ne se modifient pas à courtes distances en situation de confinement. Dans le cas du *C-S-H*, même si minime, la position du premier pic est déplacée vers les plus longues distances et la position du second pic déplacée vers les plus courtes distances. Cette modification dans le *C-S-H* est due à la charge partielle différente (+1.7) portée par les ions calcium hydratés qui est 15% inférieure à la charge partielle utilisée pour obtenir le $g(r)$ dans le volume (+2). Ainsi, l'attraction entre charges étant moins forte pour les mêmes paramètres de dispersion-répulsion, il est logique d'observer un éloignement de ce premier pic.

Pour compléter cette image de l'organisation des molécules d'eau autour des ions calcium, nous avons calculé le nombre de solvation en intégrant le premier pic des fonctions de distri-

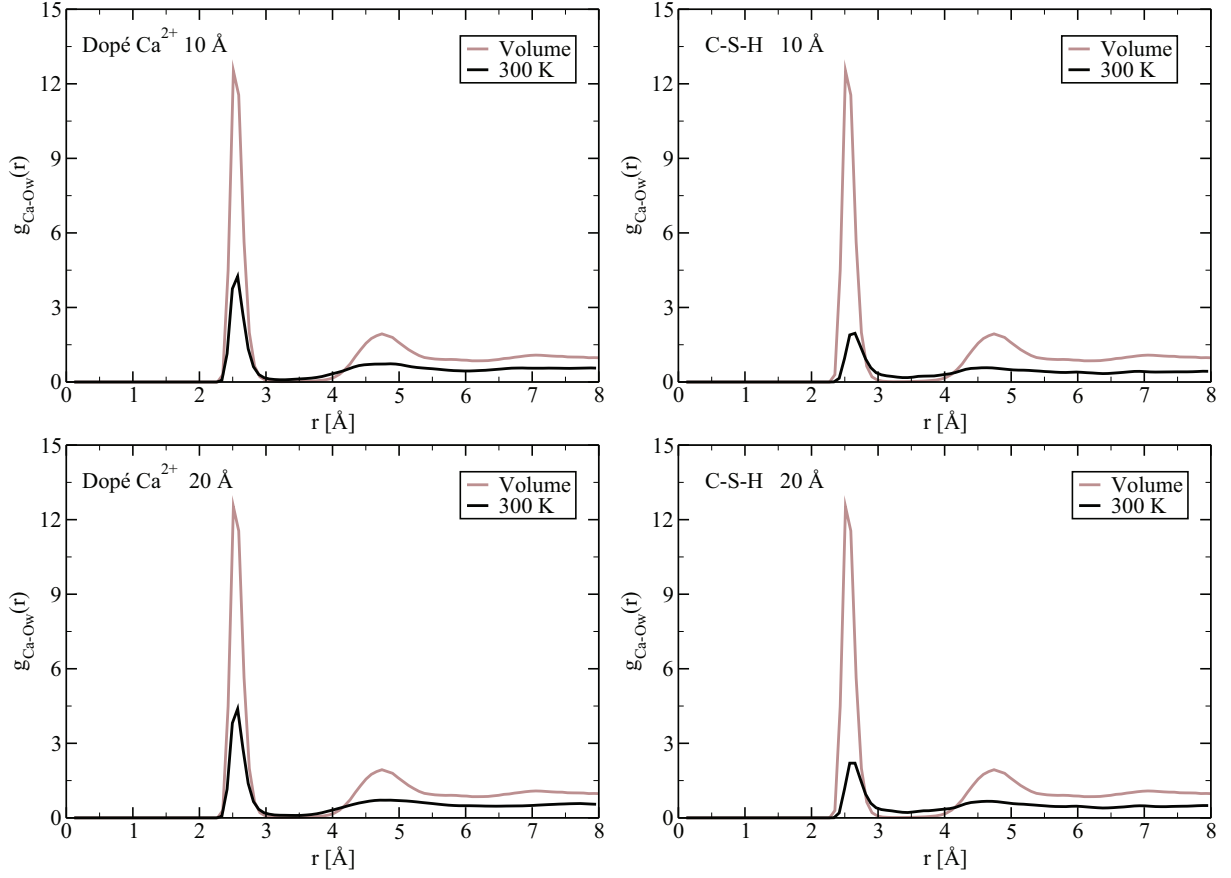


FIG. 3.18 – Fonctions de distribution radiale entre les ions calcium compensateurs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau tracées pour deux types de systèmes : des pores fente de silices amorphe avec des surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} (gauche), noté dopé Ca^{2+} , et de $C-S-H$ (droite). Deux tailles de pores sont étudiées, $H = 10 \text{ \AA}$ (haut) et $H = 20 \text{ \AA}$ (bas). Les résultats sont comparés à la fonction obtenue dans le volume pour une solution aqueuse électrolytique de $CaCl_2$ de concentration $[CaCl_2] \approx 12.96 \text{ g.L}^{-1}$.

bution radiale entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les ions calcium :

$$n_s(R) = \int_0^R \rho_{H_2O} \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \quad (3.12)$$

où ρ_{H_2O} est la densité moyenne de l'eau confinée et R la position du premier minimum dans la fonction $g(r)$. Le tableau 3.6 montre les nombres de solvation et la position R du premier minimum dans la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour les systèmes de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et les systèmes de $C-S-H$. Deux tailles de pores sont considérées : $H = 10$ et $20 \text{ \AA}$. Notons que seuls les ions présents dans la plus grande porosité (le mésopore) des substrats de $C-S-H$ sont pris en compte. Les résultats sont

comparés à la valeur volumique $n_s^{Ca} = 8.05$ obtenue pour une solution aqueuse électrolytique non confinée de $CaCl_2$ de concentration $[CaCl_2] \approx 12.96 \text{ g.L}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$. Cette valeur de référence est en accord avec celles observées dans d'autres travaux expérimentaux et de simulation ($6 < n_s^{Ca} < 10$) [318, 349]. En situation de confinement, $n_s(R)$ est moyenné sur tous les ions du système indépendamment de leur degré de solvation, c'est-à-dire sans prendre en compte le fait qu'ils soient fortement physisorbés ou non. La valeur obtenue ~ 3.3 est réduite par rapport au volume à cause des effets de volume exclu proches de la surface. En effet, nous avons vu dans les profils de densité que les ions sont localisés proches des murs du pore ce qui rend une partie de leur surface (celle en contact avec le mur) inaccessible aux molécules d'eau. Cette interprétation est supportée par le fait que la valeur $n_s(R)$ est relativement insensible à la taille de pore. Notons, par ailleurs, que pour des pores non planaires cette valeur serait différente à cause de la courbure de surface.

3.5 Structure : paramètre d'ordre S

En suivant de précédents travaux sur le benzène [350], nous avons étudié l'orientation des molécules d'eau à l'aide du paramètre d'ordre S suivant :

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \quad (3.13)$$

où les crochets signifient que le paramètre d'ordre est une moyenne obtenue sur chaque molécule d'eau contenue dans le système et sur l'ensemble des configurations Monte-Carlo engendrées à l'équilibre. θ représente l'angle entre les liaisons OH des molécules d'eau et le vecteur normal à la surface du pore fente. Lorsque $S \sim -0.5$, les liaisons OH des molécules d'eau sont orientées parallèlement à la surface de silice. Lorsque $S \sim 0$, les liaisons OH n'ont pas d'orientation particulière par rapport à la surface (désordonnées). Enfin, $S \sim 1$ indique que les liaisons OH sont perpendiculaires à la surface du pore fente. Dans notre travail, nous avons calculé une distribution de ce paramètre d'ordre S en fonction de la position des molécules d'eau par rapport à la surface

TAB. 3.6 – Nombres de solvation pour les ions calcium confinés dans le mésopore et pour le volume. R donne la position du premier minimum dans la fonction de distribution radiale $g(r)$.

Type	Taille de pore (H)	n_s^{Ca}	$R(\text{\AA})$
Volume	—	8.05	3.23
SiO_2 dopé Ca^{2+}	20 $\text{\AA}$	3.48	3.45
	10 $\text{\AA}$	3.29	3.29
$C-S-H$	20 $\text{\AA}$	3.22	3.45
	10 $\text{\AA}$	3.20	3.37

du substrat, c'est-à-dire le long de la direction normale z . Les figures 3.19 et 3.20 montrent les résultats pour les pores de, respectivement, $H = 10$ et $20 \text{ \AA}$. Globalement, l'orientation

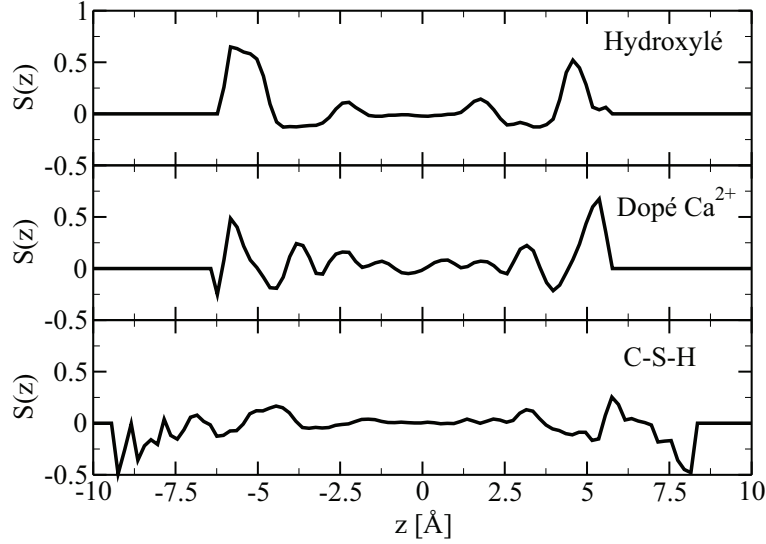


FIG. 3.19 – Distributions du paramètre d'ordre S en fonction de z distance par rapport à la surface du pore suivant sa normale pour des molécules d'eau à $T = 300 \text{ K}$ et à remplissage complet ($P = P_0$) dans un pore fente de largeur $H = 10 \text{ \AA}$. $z = 0$ correspond à la position au milieu du pore. Trois systèmes sont étudiés : (haut) silice amorphe à surface hydroxylée, (milieu) silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et (bas) C-S-H .

des molécules d'eau au voisinage de la surface dans les trois systèmes étudiés change. Proche des surfaces hydroxylées de silice amorphe, et, ce, pour les deux tailles de pores étudiées, nous retrouvons dans la distribution du paramètre d'ordre S l'orientation particulière déjà observée dans les profils de densité des molécules d'eau avec une liaison OH pointant vers le substrat. En effet, lorsque nous nous déplaçons de la surface vers le centre du pore, l'intensité du premier pic rencontré, à $|z| \approx 5 \text{ \AA}$ pour $H = 10 \text{ \AA}$ et $|z| \approx 10 \text{ \AA}$ pour $H = 20 \text{ \AA}$, est $S(z) \approx 0.5$. Cette valeur est reliée à deux populations de molécules d'eau : l'une correspondant à celles qui ont une liaison OH pointant vers la surface du substrat (molécule $M5$ de la figure 3.21), l'autre, correspondant aux molécules d'eau possédant deux liaisons OH tournées vers le substrat (molécule $M4$ de la figure 3.21). Ce premier pic dans la distribution du paramètre d'ordre S est suivi d'un puits de profondeur $S(z) \approx -0.125$ aux positions $|z| \approx 3.75 \text{ \AA}$ pour $H = 10 \text{ \AA}$ and $|z| \approx 8.75 \text{ \AA}$ pour $H = 20 \text{ \AA}$. Cette valeur, qui est proche de 0, indique qu'il n'existe pas d'orientation préférentielle distincte dans cette région de l'espace poral. En d'autres termes, au delà de la première couche adsorbée les molécules d'eau confinées adoptent un comportement de volume pour les deux tailles de pores considérées. Notons, que la distinction des différents types de molécules à la surface se retrouve de manière plus rigoureuse dans les distributions d'angles que font les liaisons OH des molécules d'eau dans la première couche adsorbée avec la direction normale à la surface

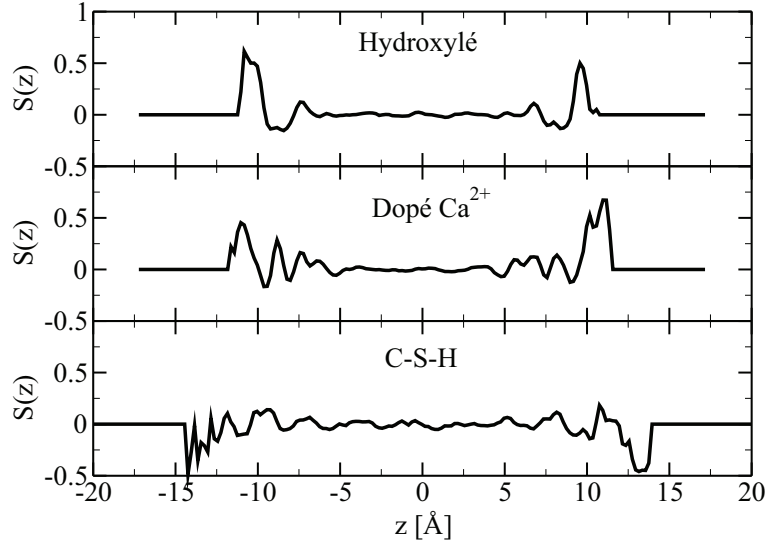


FIG. 3.20 – Distributions du paramètre d'ordre S en fonction de z distance par rapport à la surface du pore suivant sa direction normale pour des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ et à remplissage complet ($P = P_0$) dans un pore fente de largeur $H = 20\text{ Å}$. $z = 0$ correspond à la position au milieu du pore. Trois systèmes sont étudiés : (haut) silice amorphe à surface hydroxylée, (milieu) silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et (bas) $C-S-H$.

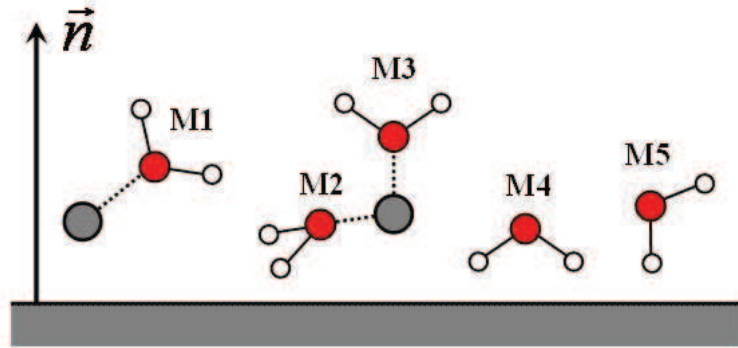


FIG. 3.21 – Schéma de l'orientation des molécules d'eau au voisinage d'une surface de silice hydroxylée ou à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Les molécules d'eau sont représentées par des disques rouges et blancs alors que les ions calcium sont représentés par des disques gris.

du pore $\vec{n}$ (figure 3.22). En effet, pour le système de silice amorphe hydroxylée, nous observons un premier pic à un angle d'environ 160° qui correspond aux OH des molécules d'eau presque perpendiculaires à la surface du pore (molécule $M5$ de la figure 3.21). Le second pic, centré autour d'un angle d'environ $80-85^\circ$, correspond à la deuxième liaison OH de la molécules $M5$ qui est pratiquement parallèle à la surface du pore. En plus de ces deux premiers pics, un troisième pic est observé aux alentours de 125° . Il est relié aux molécules d'eau possédant deux atomes

d'hydrogène pointés vers la surface du substrat (molécule *M4* de la figure 3.21).

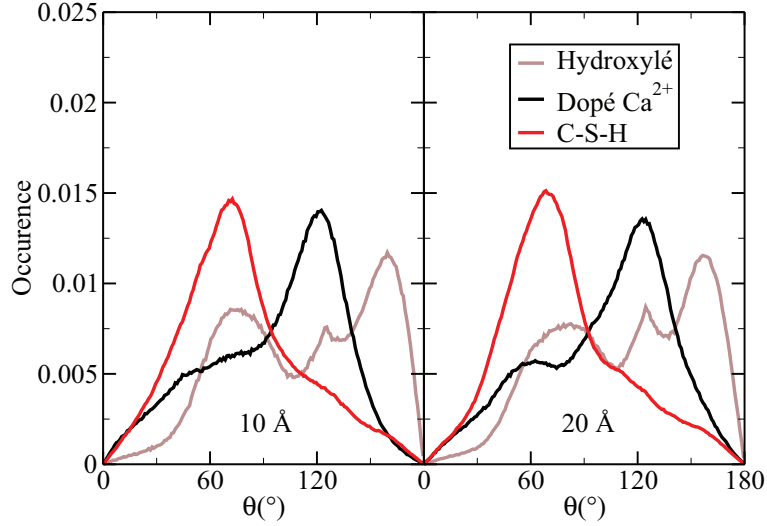


FIG. 3.22 – Distributions d'angles dans la première couche adsorbée à la surface du pore pour des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (lignes beiges), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes noirs), noté dopé Ca^{2+} , et de *C-S-H* (lignes rouges), pour deux tailles de pores : (gauche) $H = 10 \text{ Å}$ et (droite) $H = 20 \text{ Å}$.

Dans le cas du pore fente de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , l'organisation des molécules d'eau proche de la surface diffère du cas précédent. En effet, le premier pic observé dans les distributions du paramètre d'ordre S , situés à $5.5 < |z| < 5.9 \text{ Å}$ pour $H = 10 \text{ Å}$ et $11 < |z| < 11.5 \text{ Å}$ pour $H = 20 \text{ Å}$, correspond aux deux populations suivantes : *i*) la première regroupe les molécules d'eau pointant leurs deux atomes d'hydrogène vers la surface du substrat avec la possibilité que l'atome d'oxygène interagisse avec un ion Ca^{2+} (molécules *M2* et *M4* de la figure 3.21) ; *ii*) la seconde regroupe les molécules d'eau avec une liaison *OH* perpendiculaire à la surface (molécule *M5* de la figure 3.21). Il existe, par ailleurs, une troisième population qui vient solvater les ions physisorbés à la surface du pore. Cette dernière regroupe des molécules d'eau ayant une liaison *OH* pratiquement parallèle à la surface du pore et l'autre tournée dans la direction opposée à la surface du pore (molécule *M1* de la figure 3.21). Encore une fois, l'existence de ces populations est supportée par les distributions d'angles entre les liaisons *OH* des molécules d'eau et le vecteur normal à la surface du substrat $\vec{n}$ dans la première couche adsorbée (figure 3.22). En effet, les molécules du type *M2* et *M4* contribuent au pic observé à l'angle de 125° environ, les molécules *M5* contribuent à l'épaule situé à 160° et les molécules *M1* contribuent au pic et à l'épaule situés, respectivement, à 60° et 30° . Dans les distributions du paramètre d'ordre S , les valeurs maximales atteintes dans le pore fente de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} sont sensiblement les mêmes que dans le cas du pore fente de silice à surface hydroxylée. Cependant, nous remarquons que les positions des

pics sont déplacées vers la surface de silice. Cela s'explique de la manière suivante : dans le cas du pore avec les contre-ions Ca^{2+} , ces derniers remplacent chacun quatre atomes d'hydrogène et sont autorisés à se déplacer dans l'espace poral. Ainsi, l'organisation des molécules d'eau est plus libre à la surface permettant d'en être plus proche.

Pour le pore fente de *C-S-H*, la structure de l'eau est radicalement différente de ce que nous avons pu voir dans les systèmes précédents. En effet, nous observons que $S(z)$ n'a pas de pic marqué dans les valeurs positives. Par contre, la distribution tend vers $S(z) \sim -0.5$, signifiant que les liaisons *OH* des molécules d'eau sont pratiquement parallèles à la surface du pore. Ceci se retrouve dans les distributions d'angles avec la direction normale à la surface du pore où nous observons un pic bien marqué vers $\sim 70^\circ$. De plus, des épaulements sont observés vers $\sim 120^\circ$ et $\sim 160^\circ$, montrant l'existence de molécules d'eau ayant leurs deux atomes d'hydrogène pointés vers la surface du substrat (molécule *M4* de la figure 3.21) dans le premier cas et ayant une liaison *OH* pratiquement perpendiculaire à la surface du substrat et l'autre parallèle à cette dernière (molécule *M5* de la figure 3.21) dans le second cas. Remarquons, enfin, que nous ne considérons pas la relaxation des feuillets de *C-S-H* dans ce modèle au cours de la simulation. Ainsi, l'organisation particulière que nous avons des molécules d'eau au voisinage de la surface est donnée pour une configuration donnée du mur du pore. Néanmoins, celle-ci est représentative de la texture des *C-S-H*.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps cherché à comprendre comment se comporte thermodynamiquement de l'eau et des ions adsorbés dans des pores fente de silice amorphe ou de *C-S-H*. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau. Les informations importantes que nous en avons retirées sont que la manière dont se remplissent nos systèmes est dépendante de la chimie de surface en particulier pour la plus petite porosité étudiée. En effet, nous avons vu sur les substrats de silice amorphe la disparition d'une discontinuité dans l'isotherme en passant d'une surface saturée par des groupements hydroxyles à une surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Par ailleurs, nous avons vu l'effet d'une microporosité et d'une rugosité de surface non négligeable sur le remplissage. Dans les plus grandes porosités ces effets de chimie de surface agissent sur la valeur de la pression de condensation capillaire. Cela joue aussi sur le caractère hydrophile du substrat puisqu'une plus large quantité de molécules d'eau adsorbées est observée pour les pores avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Cet effet se retrouve dans les chaleurs isostériques d'adsorption avec une valeur qui tend, aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées, vers des énergies plus élevées comparativement à la silice hydroxylée. Pour le modèle de *C-S-H*, qui est le substrat le plus hydrophile que nous ayons considéré, la chimie et la rugosité de surface

jouent aussi un rôle sur le déplacement de la condensation capillaire vers les plus faibles valeurs de pression partielle. Ce dernier se comporte de manière similaire au substrat de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} dans le pore de $H = 20 \text{ \AA}$.

L'application des modèles classiques d'adsorption à nos données ont conduits à de plus ou moins bons résultats. Le modèle BET, par exemple, fournit une estimation modérée de la surface d'adsorption avec une erreur moyenne de 24%. La relation de *Kelvin*, de surcroît, donne aussi des résultats modérés pour les systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée sur l'estimation de la taille du pore avec un écart à la valeur réelle de 28% environ. Pour les systèmes à surface chargée, l'accord est bien meilleur (2%), même si pour le *C-S-H* il faut prendre le résultat avec précaution en raison de la surestimation de la densité de l'eau dans la couche adsorbée. Enfin, le modèle FHH ajuste bien nos résultats sur l'évolution de l'épaisseur du film adsorbé en fonction de la pression partielle P/P_0 . La variation du paramètre α , de plus, évolue comme attendu avec le changement de chimie de surface : il augmente lorsque l'hydrophilicité du système croît. Pour l'exposant n , les valeurs obtenues sur nos systèmes sont comprises entre 1 et 4, ce qui est une gamme bien plus large que celle généralement observée ($2 < n < 3$). Notons que le film d'eau liquide adsorbée à la surface devrait être plus épais dans nos pores en abaissant la température.

D'un point de vue structural, nous avons vu que l'eau était fortement perturbée sur une distance de $8 \text{ \AA}$ environ à l'approche des surfaces correspondant à deux/trois diamètres moléculaires en accord avec ce qui a déjà été observé dans la littérature. De plus, nous avons vu que la structure des molécules d'eau au voisinage des surfaces était dépendante de leur chimie. Ainsi, le positionnement et l'orientation des molécules d'eau n'est pas le même en présence de groupements hydroxyles ou de surfaces chargées compensées par des contre-ions calcium. Enfin, dans ce dernier cas, nous avons vu, que ce soit dans la silice amorphe ou dans le *C-S-H*, que les ions restent proches des surfaces avec une population fortement physisorbée et une population partiellement hydratée. Ces deux couches correspondent à la couche de *Stern* dans le modèle classique de la double couche électrique décrivant de l'eau et des ions près d'une surface chargée. Ce résultat, en contradiction directe avec la théorie classique champ moyen DLVO et la théorie de corrélations ioniques qui prédisent une couche diffuse au delà de la couche de *Stern*, montre que le caractère discret de l'eau (solvant) ne peut être négligé en situation de nanoconfinement. Si ce résultat est confirmé, alors cela indiquerait que les modèles classiques ne sont plus valide pour les tailles de pores et les charges de surfaces considérées. Notons que l'hydratation partielle des ions se retrouve dans les nombres de solvation dont la valeur est fortement diminuée par rapport au volume.

Finalement, ce chapitre portant sur la thermodynamique et la structure du fluide confiné montre qu'il existe une couche d'une épaisseur de deux à trois diamètres moléculaires dont la structure est fortement influencée par le mur du pore et dont le comportement est différent

de celui du volume. Dans le cadre de notre problématique, il devient maintenant intéressant de connaître comment se comporte cette couche d'eau à la surface du pore d'un point de vue dynamique et comment elle évolue en conditions de gel (diminution de la température).

Chapitre 4

Résultats : dynamique de l'eau et des ions confinés

Les résultats sur les propriétés dynamiques de l'eau ou d'un électrolyte confiné sont obtenus à l'aide de simulations de dynamique moléculaire classique effectuées dans l'ensemble canonique (NVT). Pour cela, nous avons utilisé la version 2.19 du programme *DL_POLY* [306]. Le pas de temps utilisé est $\delta t = 1\text{ fs}$ pour des trajectoires longues de 20 ns . Les configurations initiales sont obtenues à partir des configurations finales bien équilibrées à $P = P_0$ des simulations Monte-Carlo Grand Canonique. Ce travail sur la dynamique s'effectue donc sur des pores remplis. Dans une première partie, nous présentons nos résultats sur les déplacements quadratiques moyens dans le pore ainsi que les coefficients d'auto-diffusion associés. Dans une seconde partie, nous exposons les résultats sur les fonctions d'auto-corrélation temporelle traduisant l'échange des molécules d'eau entre la couche adsorbée à la surface et le centre du pore. Enfin, nous présentons un modèle développé par *Pierre Levitz* pour décrire ces fonctions d'auto-corrélation temporelle.

4.1 Déplacement quadratique moyen et coefficient d'auto-diffusion

Afin d'étudier la dynamique des molécules d'eau dans nos systèmes, nous avons calculé, à partir des trajectoires obtenues en dynamique moléculaire, les déplacements quadratiques moyens dans la direction normale à la surface du mur du pore ($MSD_z(t)$) et dans le plan parallèle à la surface du pore ($MSD_{xy}(t)$) :

$$MSD_z(t) = \langle |z(t) - z(0)|^2 \rangle \quad \text{et} \quad MSD_{xy}(t) = \langle |x(t) - x(0)|^2 + |y(t) - y(0)|^2 \rangle \quad (4.1)$$

où les crochets signifient que $MSD_z(t)$ et $MSD_{xy}(t)$ sont moyennés sur chaque molécule d'eau du système et sur un grand nombre de configurations. $(x(t), y(t), z(t))$ et $(x(0), y(0), z(0))$ sont

les coordonnées des centres de masse des molécules d'eau pris aux temps respectifs t et $t = 0$. La figure 4.1 montre les déplacements quadratiques moyens des molécules d'eau suivant la direction normale à la surface du pore z ($MSD_z(t)$) et dans le plan parallèle à la surface du pore ($MSD_{xy}(t)$). Pour toutes les tailles de pore, le déplacement quadratique moyen suivant la

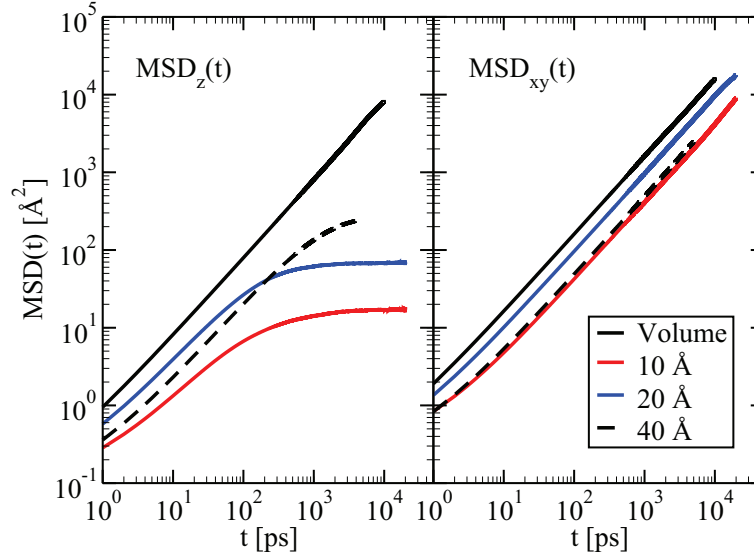


FIG. 4.1 – Déplacements quadratiques moyens (MSD) tracés en fonction du temps dans des pores fente de silice à surface hydroxylée de différentes tailles, $H = 10$ (lignes rouges), 20 (lignes bleues), et 40 Å (lignes vertes). À gauche, le MSD est tracé en ne considérant que les déplacements suivant la direction z alors qu'à droite ce sont les directions suivant x et y qui sont considérées.

direction z croît rapidement aux temps courts avant d'atteindre un plateau aux temps longs. Ce résultat montre qu'il n'existe pas de diffusion aux temps longs pour les molécules d'eau dans la direction perpendiculaire à la surface du pore. Cela provient de la taille finie de ce dernier. Pour les déplacements quadratiques moyens dans le plan parallèle à la surface du pore, aux temps courts $MSD_{xy}(t)$ évolue comme le carré du temps (non montré dans la figure 4.1). Au delà de ce régime dit balistique, $MSD_{xy}(t)$ varie comme une fonction linéaire du temps t avec une pente de 1 caractéristique du régime diffusif aux temps longs. De plus, les déplacements quadratiques moyens dans les pores de silice à surface hydroxylée sont inférieurs à la valeur pour l'eau non confinée (volume). Ce ralentissement des molécules d'eau en confinement s'explique par les interactions hydrophiles fortes qu'elles ont avec la surface hydroxylée du substrat. Quand la taille de pore augmente, le déplacement quadratique moyen tend vers la valeur du volume. En effet, les molécules d'eau du centre du pore, qui sont de plus en plus nombreuses, interagissent moins avec la surface et se comportent pratiquement comme dans le volume. Ce résultat est en accord avec de précédents travaux de fluides confinés dans des pores plans [351–354]. Dans le cas particulier de l'eau, *Argyris et al.* [155] observent un ralentissement des molécules d'eau confinées dans des pores de silice cristalline avec une densité de groupes silanol de surface de

$\rho_{OH} = 0.136 \text{ OH} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ce qui est presque deux fois plus grand que dans nos systèmes. Les mêmes auteurs ont, par ailleurs, construit des surfaces hétérogènes avec une densité moyenne de groupes silanol à la surface de $\rho_{OH} = 0.068 \text{ OH} \cdot \text{\AA}^{-2}$ en enlevant des atomes d'hydrogène de la surface. Dans ce dernier cas, où la densité de OH de surface est proche de ce que nous considérons dans nos systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée ($\rho_{OH} = 0.078 \text{ OH} \cdot \text{\AA}^{-2}$), la mobilité translationnelle de l'eau interfaciale croît en s'éloignant de la surface. Notons, enfin, que le déplacement quadratique moyen parallèlement à la surface dans le plus grand pore ($H = 40 \text{ \AA}$) évolue de manière surprenante dans le sens où nous nous attendons à ce qu'il soit situé entre le résultat pour le pore de $H = 20 \text{ \AA}$ et celui du volume (cf. figure 4.1). En effet, les surfaces de confinement étant très éloignées l'une de l'autre un grand nombre de molécules d'eau sont dans un environnement de volume. Or, ce n'est pas le cas, puisqu'il évolue presque comme dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$. Nous verrons dans l'étude des coefficients de diffusion associés à ces déplacements quadratiques moyens que ce n'est pas lié à un effet physique, mais plutôt à un artefact de simulation.

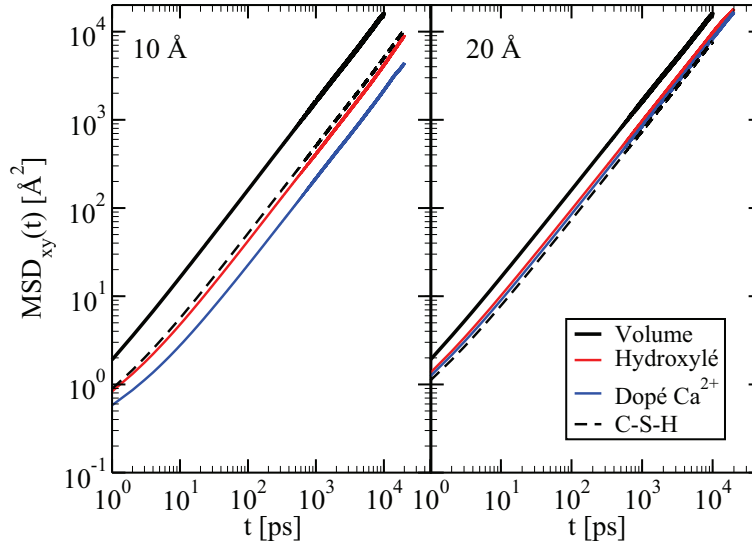


FIG. 4.2 – Déplacements quadratiques moyens (MSD) dans le plan parallèle à la surface du pore tracés en fonction du temps dans des pores fente de $H = 10 \text{ \AA}$ (gauche) et $20 \text{ \AA}$ (droite). Trois types de substrats sont considérés : silice amorphe à surface hydroxylée (lignes rouges), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes bleues) et $C-S-H$ (lignes en pointillés noirs).

La figure 4.2 montre l'effet de la chimie de surface sur les déplacements quadratiques moyens. Globalement, nous remarquons que l'ajout d'une charge de surface et de contre-ions calcium rend le pore plus hydrophile et ralentit donc la dynamique des molécules d'eau. Dans le plus grand pore ($H = 20 \text{ \AA}$), c'est pour le $C-S-H$ que nous observons la dynamique la plus lente. Cependant, pour cette taille de pore les différences sont assez faibles montrant que la chimie de

surface influe peu sur la dynamique de l'eau confinée. Au contraire, dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$, ce dernier paramètre a une influence non négligeable sur la dynamique des molécules d'eau. Ainsi, une différence forte est observée entre les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée et à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Notons que, de manière surprenante, le $MSD_{xy}(t)$ pour le substrat de $C-S-H$ se comporte comme le substrat de silice amorphe à surface hydroxylée. Comme l'hydrophilicité est la plus forte dans le $C-S-H$ (charge de surface élevée), nous nous attendons plutôt à ce que la dynamique soit la plus lente comparativement aux autres systèmes. En fait, cela s'explique par *i*) un pore de $C-S-H$ légèrement plus grand que les autres systèmes et *ii*) un comportement volumique des molécules d'eau sur un espace plus important que dans les deux autres porosités (voir les profils de densité figure 3.15 page 119 et les distributions du paramètre d'ordre $S(z)$ figure 3.19 page 126). Ainsi, la dynamique moyenne dans ce système est réhaussée.

Nous extrayons ensuite les coefficients d'auto-diffusion dans le plan parallèle à la surface du pore à partir de la pente aux temps longs de $MSD_{xy}(t)$ par l'intermédiaire de la relation d'*Einstein* à deux dimensions :

$$D^{\parallel} = \frac{1}{4} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |x(t) - x(0)|^2 + |y(t) - y(0)|^2 \rangle. \quad (4.2)$$

où $D^{\parallel}$ est le coefficient d'auto-diffusion dans le plan. Les crochets dans la relation (4.2) indiquent que la valeur est moyennée sur toutes les molécules présentes dans le système et sur un grand nombre de configurations. La diffusion est décrite comme une loi de puissance $f(t) = D^{\parallel} t^{\alpha}$. Pour $\alpha = 2$, le transport est dit balistique. Ce régime, qui se traduit par un comportement parabolique du MSD, apparaît généralement aux temps très courts, lorsque l'atome ou la molécule n'est pas encore entré en collision avec ses premiers voisins [355]. Puis vient le temps où la particule se heurte à la cage formée par ses proches voisins ; elle ne diffuse pas et se traduit par l'apparition d'un plateau dans le MSD. Au bout d'un temps suffisamment long, cette barrière de diffusion est franchie et les atomes se déplacent suivant une marche aléatoire. Dans ce dernier cas $\alpha = 1$, le transport est dit diffusif (au sens des lois de *Fick* [285]) et $D^{\parallel}$ donne le coefficient de diffusion. En dehors de ces valeurs de α , nous parlons de transport anormal : régimes sub-diffusif ($\alpha < 1$) et super-diffusif ($\alpha = 3$). Le tableau 4.1 regroupe les coefficients $D^{\parallel}$ obtenus pour un régime diffusif dans nos systèmes poreux pour différentes tailles de pores. Notons que les coefficients d'auto-diffusion sont écrits en fonction de la valeur volumique moyenne $D_0 = 4.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$. Cette valeur est 6% plus large que celle obtenue par *Mahoney et Jorgensen* [356], $D_0 = 3.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et 3% plus petite que celle obtenue par *Berendsen et al.* [81], $D_0 = 4.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces différences entre les coefficients de diffusion de l'eau en volume sont dues à des densités et des tailles de boîte qui ne sont pas exactement les mêmes dans les jeux de simulations. Pour toutes les tailles de pore considérées, $D^{\parallel}$ est toujours inférieur à la valeur volumique du coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Ce résultat est, encore une fois, dû au caractère

TAB. 4.1 – Coefficients d’auto-diffusion de l’eau confinée dans des pores fente de silice amorphe hydroxylée, de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de $C-S-H$. Les coefficients sont écrits en fonction de $D_0 = 4.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ la valeur volumique du coefficient d’auto-diffusion de l’eau à $P = P_0$ et $T = 300 \text{ K}$.

Type	Taille de pore (H)	$D^\parallel (D_0)$
SiO_2 hydroxylé	40 Å	0.29
	20 Å	0.58
	10 Å	0.25
SiO_2 dopé Ca^{2+}	20 Å	0.48
	10 Å	0.13
$C-S-H$	20 Å	0.44
	10 Å	0.30

hydrophile de nos systèmes qui ralentit les molécules d’eau en raison d’interactions fortes avec la surface du substrat. Ce résultat est aussi en accord avec le fait que l’auto-diffusion dans les nanopores de $H = 10 \text{ Å}$ est plus basse que celle dans les nanopores de $H = 20 \text{ Å}$. En effet, lorsque la taille de pore décroît, il y a une fraction plus large de molécules d’eau confinées qui interagissent avec la surface du substrat de telle manière que l’auto-diffusion s’en trouve diminuée. Pour la silice amorphe à surface hydroxylée les valeurs du coefficient d’auto-diffusion dans le pore de $H = 10 \text{ Å}$, $D^\parallel = 0.25 D_0$, et de $H = 20 \text{ Å}$, $D^\parallel = 0.58 D_0$, sont comparées à celles trouvées par *Castrillón et al.* [268] qui ont étudié les coefficients d’auto-diffusion pour de l’eau SPC/E confinée dans des nanopores de silice cristalline. Ces auteurs ont montré que les coefficients d’auto-diffusion dans les pores de $H = 10, 20$ et 40 Å sont, respectivement, $D^\parallel = 0.43 D_0$, $D^\parallel = 0.69 D_0$ et $D^\parallel = 0.91 D_0$. Ces valeurs sont plus larges que celles que nous trouvons dans nos simulations. En fait, pour les deux plus petites porosités, la différence majeure entre nos deux jeux de résultats est imputable aux surfaces de silice moins hydrophiles considérées dans le travail de *Castrillón et al.* En effet, ils considèrent la face (111) de la cristobalite avec une densité de groupes silanol de surface de $\rho_{OH} = 0.045 \text{ OH} \cdot \text{Å}^{-2}$ [223]. En conséquence, les molécules d’eau dans le travail de *Castrillón et al.* sont moins fortement physisorbées et, de ce fait, présentent une diffusivité plus large. Pour le pore de $H = 40 \text{ Å}$, l’écart important entre notre valeur et celle de *Castrillón et al.* est, mis à part l’effet d’hydrophilicité de la surface, dû à un artefact de simulation. En effet, en traçant les coefficients de diffusion en fonction de l’inverse de la distance inter-murs (figure 4.3), nous observons que les valeurs obtenues pour les deux plus petites porosités suivent une tendance similaire à celle des points obtenus par *Castrillón et al.* Par contre, pour le pore de $H = 40 \text{ Å}$, le point s’écarte de la tendance montrant que la valeur obtenue pour ce système est incorrecte. Par ailleurs, nous observons aussi dans nos systèmes de silice amorphe (tableau 4.1), à taille de pore identique, que l’auto-diffusion des molécules d’eau est ralentie en présence de surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} (caractère plus hydrophile) par rapport

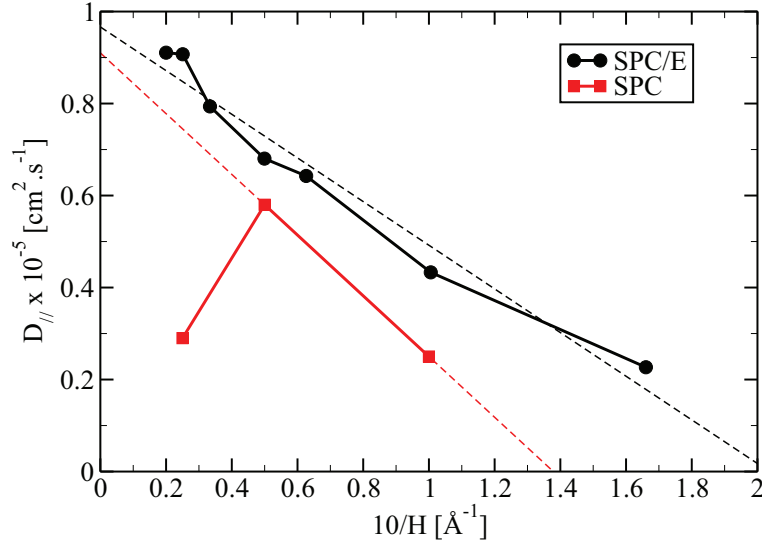


FIG. 4.3 – Coefficients d’auto-diffusion en fonction de l’inverse de la taille du pore pour les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 10, 20$ et $40 \text{ \AA}$ obtenus avec le potentiel SPC (carrés rouges). Les résultats sont comparés aux valeurs de simulation obtenues dans les travaux de *Castrillón et al.* avec le potentiel SPC/E (ronds noirs) [268].

aux surfaces hydroxylées. Enfin, dans le cas du *C-S-H* (le système le plus hydrophile en raison de son nombre important d’ions calcium), nous remarquons que si dans le pore de $H = 20 \text{ \AA}$ l’eau confinée possède la diffusivité la plus lente, ce n’est pas le cas dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$ où la diffusivité est proche de celle de l’eau confinée dans de la silice amorphe à surface hydroxylée. Encore une fois, ceci est dû à la taille du pore de *C-S-H* qui est légèrement plus grande (surfaces moins bien définies et porosité présente entre les feuillets de *C-S-H* dans le système de départ non comptée dans la construction du système) permettant à plus de molécules d’eau d’être dans un environnement de volume, ce qui augmente la diffusivité moyenne.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la dynamique des ions dans les systèmes à surfaces chargées *via* les déplacements quadratiques moyens obtenus sur les trois directions de l’espace avec la relation suivante :

$$MSD(t) = \langle |x(t) - x(0)|^2 + |y(t) - y(0)|^2 + |z(t) - z(0)|^2 \rangle \quad (4.3)$$

La figure 4.4 montre les résultats obtenus sur les systèmes de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de *C-S-H*. Nous observons que, quel que soit le système et quelle que soit la taille de pore, la dynamique des ions est très lente ($MSD(t) < 1 \text{ \AA}^2$ au bout de $t \sim 10 \text{ ns}$). En fait, dans nos systèmes, les ions restent autour de leur position d’équilibre. Ce résultat est en bon accord avec ce que nous avons déjà vu dans les profils de densité des ions (page 119) présentés dans le chapitre 3 où nous avons montré qu’ils restent proche de la surface

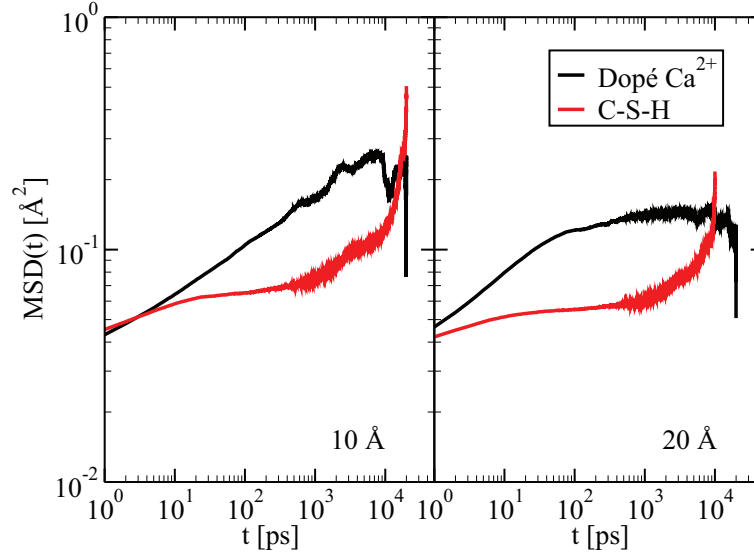


FIG. 4.4 – Déplacements quadratiques moyens (MSD) des ions calcium dans la porosité (trois directions de l'espace) tracés en fonction du temps dans les systèmes de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes noires) et de $C-S-H$ (lignes rouges). Deux tailles de pores sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ (gauche) et $H = 20 \text{ \AA}$ (droite).

de confinement tout au long de la simulation. De plus, des plateaux sont observés dans la plupart des $MSD(t)$ ($10 < t < 500 \text{ ps}$) montrant qu'après le régime balistique (évolution parabolique de $MSD(t)$) les ions se heurtent à la cage de solvation formée par les molécules d'eau proches voisines. Les temps de simulation considérés ne permettent pas d'observer un comportement diffusif des ions. Un autre résultat remarquable est que les déplacements quadratiques moyens des ions sont plus importants dans la plus petite porosité ($H = 10 \text{ \AA}$) suggérant que les couches adsorbées à la surface y sont moins stables que dans le pore de $H = 20 \text{ \AA}$. Ce dernier point s'interprète de la manière suivante : comme les surfaces de confinement sont plus proches, les ions ressentent plus fortement les corrélations ioniques de la surface opposée (répulsion ion-ion) et le déplacement autour de leur position d'équilibre est plus important.

Pour aller plus loin dans l'étude de la dynamique du fluide confiné, nous avons complété notre travail par une analyse couche par couche de la diffusivité des molécules d'eau. En effet, nous avons calculé les déplacements quadratiques moyens dans les deux premières couches adsorbées à la surface de nos substrats et dans le coeur du pore. Dans le premier cas, l'épaisseur de couche considérée est $e_{2C} \approx 4 \text{ \AA}$ en se reposant sur le second minimum des profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau. Les résultats pour les pores de $H = 10$ et $20 \text{ \AA}$ sont présentés dans la figure 4.5. Tout d'abord, nous observons, pour tous les systèmes étudiés et pour toutes les tailles de porosité, que les déplacements des molécules d'eau dans les deux premières couches adsorbées sont réduits par rapport à ceux des molécules au coeur du pore. Dans la plus petite

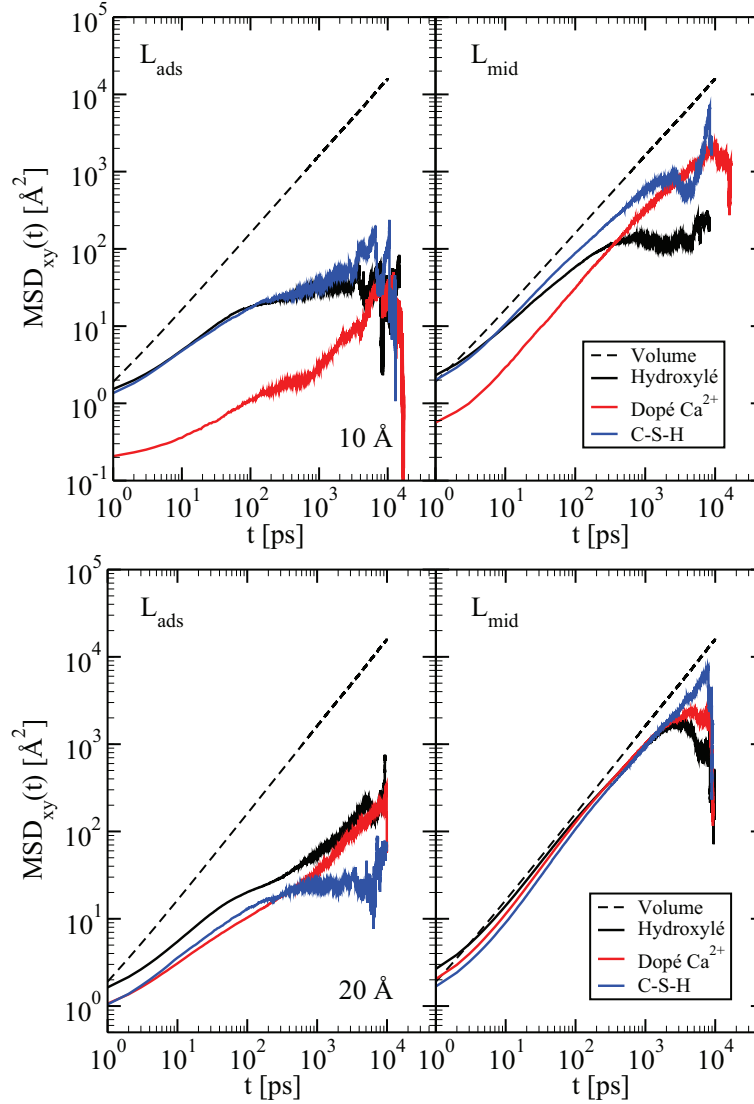


FIG. 4.5 – Déplacements quadratiques moyens (MSD) couche par couche dans le plan parallèle à la surface du pore, à $T = 300\text{ K}$ et $P = P_0$ tracés en fonction du temps dans des pores fente de silice amorphe à surface hydroxylée (lignes noires), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes rouges) et dans le *C-S-H* (lignes bleues). Les données sont comparées aux déplacements quadratiques moyens obtenus pour des molécules d'eau dans le volume (lignes en pointillés noirs). A droite sont représentés les MSD dans les deux premières couches adsorbées à la surface du pore (L_{ads}). A gauche, sont représentés les MSD dans le coeur du pore (L_{mid}). Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10\text{ Å}$ (figure du haut) et $H = 20\text{ Å}$ (figure du bas).

porosité, là où cet effet est le plus marqué, les molécules d'eau des deux premières couches du substrat de *C-S-H* se comportent, par ailleurs, de manière similaire à celles des deux premières couches du substrat de silice hydroxylée. Ce résultat est surprenant puisque le *C-S-H* possède

des ions calcium dans la porosité et une charge de surface importante. Nous nous attendons donc à ce que les molécules d'eau se comportent plus comme dans le pore de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Dans la première couche adsorbée un effet de cage est observé pour les molécules d'eau dans les trois systèmes : plateau dans le MSD à $t \sim 100 ps$. Au delà, pour la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} de $H = 10 \text{ \AA}$, bien que la dynamique des molécules d'eau soit très ralentie par rapport aux deux autres systèmes, il est possible d'extraire aux temps longs (pente de ~ 1 dans le MSD) un coefficient de diffusion : $D_{ads}^{\parallel} = 1.8 \times 10^{-3} D_0$. Il est également possible d'extraire pour ce même système un coefficient de diffusion pour les molécules d'eau situées au centre du pore : $D_{mid}^{\parallel} = 0.16 D_0$. Dans la plus grande taille de pore ($H = 20 \text{ \AA}$), le système *C-S-H* se comporte dans les deux premières couches adsorbées de manière similaire au système de silice amorphe avec une surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} aux temps courts ($< 200 ps$). Pour la silice amorphe un coefficient de diffusion peut-être extrait du système à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , $D_{ads}^{\parallel} = 1.86 \times 10^{-2} D_0$, et du système à surface hydroxylée, $D_{ads}^{\parallel} = 2.40 \times 10^{-2} D_0$. Notons ici encore l'effet des ions sur la dynamique des molécules d'eau dans ces couches proches du substrat qui ralentissent la dynamique de l'eau par rapport au substrat de silice hydroxylée. Les MSD au coeur du pore montrent un comportement dynamique de l'eau plus proche de celui du volume. La dynamique la plus rapide au centre du pore est obtenue pour le système de silice amorphe à surface hydroxylée alors que la dynamique la plus lente est obtenue pour le substrat de *C-S-H*. Un résultat qui est attendu. De plus, dans la silice amorphe le comportement des molécules d'eau est diffusif pour $10 < t < 100 ps$ avec une pente de $\alpha \sim 1$ donnant lieu aux coefficients de diffusion suivants : $D_{mid}^{\parallel} = 0.84 D_0$ pour des surfaces hydroxylées et $D_{mid}^{\parallel} = 0.54 D_0$ en présence de surfaces chargées et de contre-ions Ca^{2+} . Même au centre du pore la dynamique est plus rapide sans les ions. De manière intéressante, au delà de $t = 100 ps$ le comportement des molécules d'eau devient sub-diffusif ($\alpha < 1$). Cela s'interprète de la manière suivante : aux temps intermédiaires ($10 < t < 100 ps$) la molécule sort des deux couches adsorbées à la surface et diffuse au milieu du pore. Après $100 ps$, la molécule d'eau revient proche des surfaces attendant de pouvoir se réadsorber dans les deux couches. Entre le temps où la molécule d'eau arrive proche de la surface et le temps où elle se réadsorbe, la dynamique de l'eau est ralentie, c'est pourquoi nous observons ce comportement sub-diffusif.

4.2 Fonction d'auto-corrélation temporelle

Le transfert de molécules d'eau entre la couche adsorbée à la surface et le centre du pore est étudié dans cette partie à l'aide de la fonction d'auto-corrélation du temporelle [318, 357] :

$$G(\tau) = \langle \theta(t) \cdot \theta(t + \tau) \rangle \quad (4.4)$$

où $\theta(t)$ est la fonction de *Heaviside* : égale à 1 si la molécule d'eau se trouve dans la couche d'eau adsorbée à la surface du pore et 0 sinon. De cette manière, partant d'une molécule d'eau présente dans cette couche à la surface à un temps $\tau = 0$, $G(\tau)$ donne la probabilité que cette molécule y soit de nouveau au temps τ . Ainsi, la molécule d'eau considérée peut sortir de la couche adsorbée et y revenir plusieurs fois pendant cet intervalle de temps. Autrement dit, $G(\tau)$ donne la probabilité de "survie" d'une molécule à la surface pour un τ donné [358]. Notons que dans ce travail, nous ne faisons pas de distinction entre les deux surfaces du pore fente qui permettent deux mécanismes de réadsorption après le départ d'une molécule d'eau de la couche vicinale : *i*) la molécule d'eau fait une boucle dans le coeur du pore et revient s'adsorber dans la même couche ($\sim 80-95\%$ des molécules) et *ii*) la molécule d'eau traverse le pore et vient s'adsorber dans la surface opposée ($\sim 5-20\%$ des molécules). La figure 4.6 montre les fonctions d'auto-corrélation temporelle pour les trois systèmes étudiés et deux tailles de porosité : $H = 10 \text{ \AA}$ et $H = 20 \text{ \AA}$. Deux épaisseurs de couche (une et deux couches d'eau) sont également prises en compte sur la base du premier et du second minimum des profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau : $e_{1C} \approx 2.3 \text{ \AA}$ ($e_{1C} \approx 2 \text{ \AA}$ pour le *C-S-H*) et $e_{2C} \approx 4 \text{ \AA}$. Comme attendu, la fonction d'auto-corrélation temporelle $G(\tau)$ décroît avec τ montrant que le transfert de molécules d'eau entre les premières couches adsorbées et le centre du pore n'est pas négligeable. En ne considérant que la première couche adsorbée à la surface du pore, nous observons que le $G(\tau)$ à un τ donné est plus grand pour les systèmes avec des charges de surface et des contre-ions calcium que pour le système de silice amorphe à surface hydroxylée. Ce résultat indique que la présence des ions dans la porosité ralentit la dynamique d'échange des molécules entre la surface et le centre du pore. L'hydrophilicité forte des systèmes avec contre-ions retient les molécules d'eau à la surface du pore. Remarquons que c'est pour le *C-S-H*, système qui possède la plus forte hydrophilicité, que les molécules sont le plus retenues à la surface. Si, en considérant deux couches d'eau, cet effet est maintenu dans le pore de $H = 20 \text{ \AA}$, nous remarquons un changement dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$. En effet, si aux temps courts ce sont les systèmes avec ions qui observent le moins d'échange avec le coeur du pore (les molécules restent plus longtemps dans la couche), aux temps longs (supérieurs à un τ de quelques dizaines de picosecondes) la tendance s'inverse et c'est le substrat de silice amorphe avec surface hydroxylée qui retient le plus les molécules d'eau à la surface. Nous pouvons, dans une première approximation, attribuer cet effet à la constante aux temps longs dans les fonctions d'auto-corrélation temporelle. Cette constante, qui est différente suivant les systèmes (cf. tableau 4.2), déforme l'évolution de $G(\tau)$ en l'applatissant, ce qui en fausse l'interprétation. Ainsi, si nous nous affranchissons de ces constantes aux temps longs *via* une transformée de *Fourier*, nous devrions retrouver le bon comportement. C'est ce que nous avons fait dans la figure 4.7. Nous nous apercevons que si la constante à disparue, le croisement des courbes quant à lui demeure ($\sim 10^4 \text{ MHz}$). Ceci montre que ce croisement n'est pas lié à la constante aux temps longs. Par ailleurs, nous avons testé dans le tableau 4.2 la dépendance de cette constante, relative à la probabilité de "survie" de la molécule d'eau dans

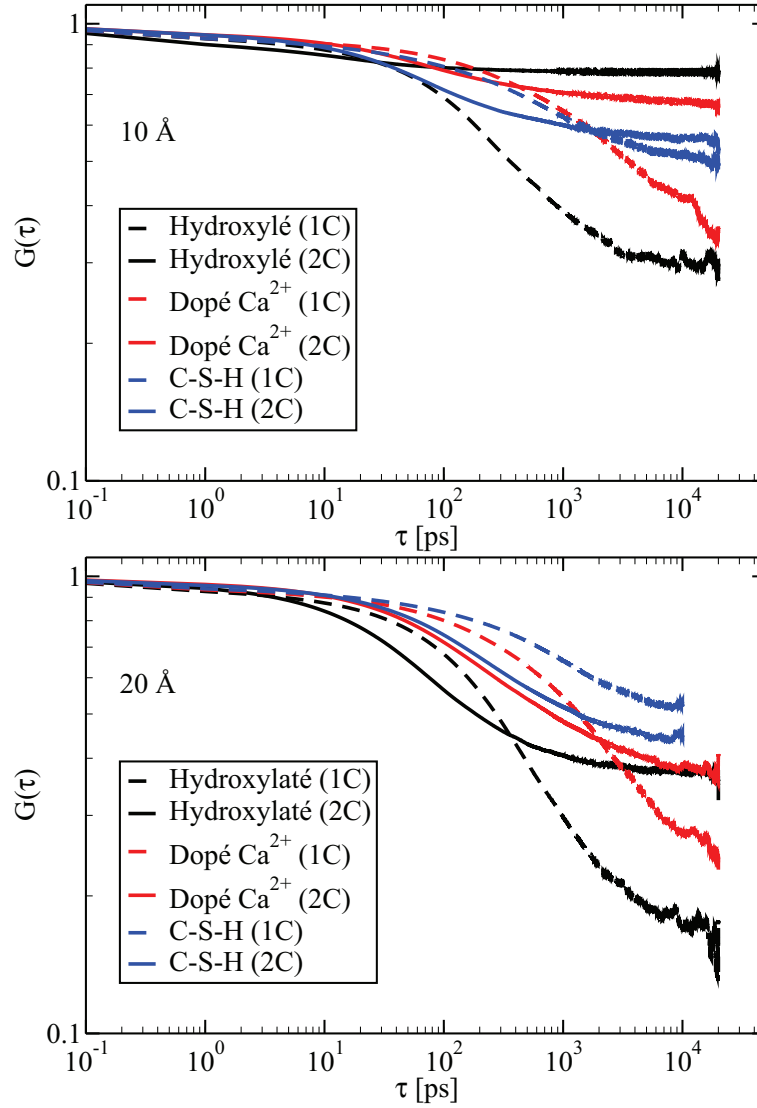


FIG. 4.6 – Fonctions d'auto-corrélation temporelle tracées pour une (pointillés) et deux (lignes pleines) couches d'eau. Trois systèmes sont considérés : silice amorphe à surface hydroxylée (lignes noires), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes rouges) et $C-S-H$ (lignes bleues). Deux tailles de pore sont prises en compte : $H = 10 \text{ \AA}$ (haut) et $H = 20 \text{ \AA}$ (bas).

cette couche, au rapport du volume de la couche adsorbée V_c sur le volume total V_{pore} . Nous montrons que ce rapport est apte à estimer la probabilité de "survie" d'une molécule d'eau dans la couche vicinale aux temps longs pour quelques cas seulement. Dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$, il n'est correct qu'en ne considérant que les deux premières couches adsorbées pour la silice hydroxylée ($\sim 1.5\%$ d'erreur). Pour le reste des systèmes à cette taille de pore, l'erreur moyenne commise par rapport aux résultats de simulation est de 25%. Dans le pore de $H = 20 \text{ \AA}$, cette approche donne une estimation assez bonne pour tous nos substrats lorsque nous considérons

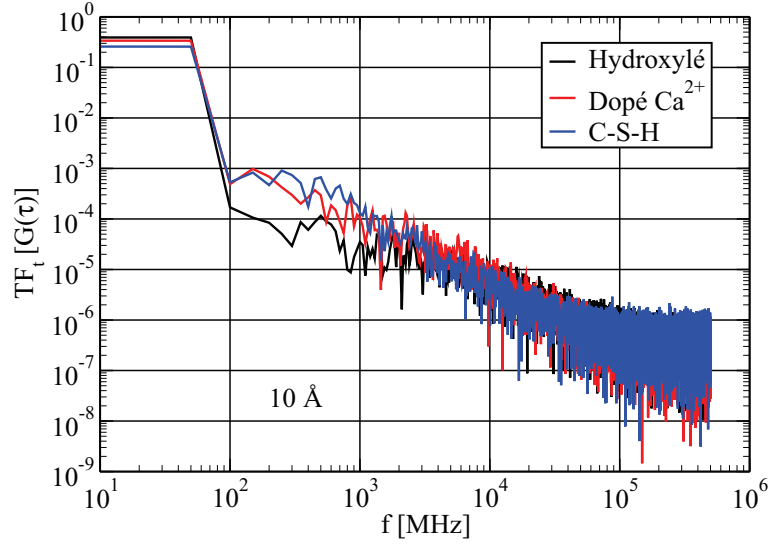


FIG. 4.7 – Transformées de *Fourier* des fonctions d'auto-corrélation temporelle tracées pour deux couches d'eau. Trois systèmes sont considérés : silice amorphe à surface hydroxylée (lignes noires), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes rouges) et *C-S-H* (lignes bleues). La taille de pore est $H = 10 \text{ \AA}$.

TAB. 4.2 – Probabilités de "survie" P_{surv} des molécules d'eau dans la couche adsorbée des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de *C-S-H*. Les résultats sont donnés pour des tailles de pore de 10 et 20 $\text{\AA}$. Deux épaisseurs de couche sont considérées $e_{1C} \approx 2.3 \text{ \AA}$ ($e_{1C} \approx 2 \text{ \AA}$ pour le *C-S-H*) et $e_{2C} \approx 4 \text{ \AA}$. Les résultats sont comparés au rapport du volume de la couche V_c sur le volume du pore V_{pore} .

Nature	Nombre de couches d'eau considérées	$H = 10 \text{ \AA}$			$H = 20 \text{ \AA}$		
		P_{surv}	V_c/V_{pore}	$\Delta(\%)$	P_{surv}	V_c/V_{pore}	$\Delta(\%)$
SiO_2 hydroxylé	1C	0.30	0.46	53.33	0.17	0.23	35.29
	2C	0.78	0.79	1.54	0.37	0.40	7.03
SiO_2 dopé Ca^{2+}	1C	0.40	0.46	15.00	0.27	0.23	14.81
	2C	0.66	0.79	20.00	0.37	0.40	7.03
<i>C-S-H</i>	1C	0.49	0.40	18.37	0.52	0.20	61.54
	2C	0.56	0.80	42.86	0.44	0.40	9.09

les deux premières couches adsorbées à la surface (erreur inférieure à 10%). Pour le reste la déviation reste forte et en moyenne nous observons une erreur de 22%. Une autre hypothèse pour expliquer ce croisement des courbes dans le $G(\tau)$ serait de dire que, compte tenu que de la taille de l'ion Ca^{2+} (diamètre de $\sigma_{Ca} = 3 \text{ \AA}$) qui est plus grande par rapport à celle de l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyle de surface (diamètre de $\sigma_H = 2.1 \text{ \AA}$ d'après les paramètres *Lennard-Jones* ($n-m$)), le volume accessible dans le pore est diminué dans le cas des

silices amorphes à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} par rapport aux silices amorphes à surface hydroxylée. En fait, ce n'est pas vrai puisqu'un ion calcium remplace quatre atomes d'hydrogène. Ainsi, dans le cas des substrats de silice amorphe, nous avons au total 32 ions Ca^{2+} contre 128 atomes d'hydrogène. Le volume occupé correspondant aux atomes d'hydrogène et aux ions calcium est respectivement de $619 \text{ \AA}^3$ et de $461 \text{ \AA}^3$. Donc, nous observons qu'en remplaçant les atomes d'hydrogène par des ions, le volume occupé est réduit de 25% environ laissant plus d'espace libre pour les molécules d'eau dans la couche. L'hypothèse la plus probable serait la mobilité des ions proche des surfaces. En effet, même si leur mobilité est faible, il n'en reste pas moins qu'ils vont, comme le montre le plateau dans leurs déplacements quadratiques moyens (cf. figure 4.4), se heurter à leur cage de solvation, la perturbant par la même occasion. L'analyse des trajectoires montre que les molécules d'eau se réorganisent autour d'eux et, ce, notamment dans la deuxième couche adsorbée. Cela permet aux molécules d'eau de ces couches d'échanger plus facilement avec le centre du pore. Dans la silice amorphe à surface hydroxylée, les groupes OH de surface sont rigides conduisant à une structure vicinale plus *figée*. Ce résultat est en accord avec les $G(\tau)$ qui montrent une première couche très stable et une seconde couche moins stable dans la silice à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} par rapport à la silice à surface hydroxylée. Par ailleurs, si cet effet n'est pas visible dans le pore de $H = 20 \text{ \AA}$, c'est que les ions bougent beaucoup moins autour de leur position d'équilibre comme le montre les $MSD(t)$ de la figure 4.4 et une inspection des trajectoires de dynamique moléculaire.

Expérimentalement, la relaxométrie par résonance magnétique nucléaire permet de mesurer la dynamique lente de fluides confinés dans des porosités mésoscopiques par le biais du taux de relaxation du spin nucléaire dans le réseau $R_1(\omega)$ [358]. En effet, les fluctuations liées aux interactions avec l'environnement du spin nucléaire d'une molécule du fluide pendant son auto-diffusion peuvent être reliées directement à la dynamique de la molécule. Ce *bruit* magnétique, noté $I(t)$, à la fréquence de *Larmor*, induit une relaxation magnétique. Notons que la fréquence de *Larmor* est la fréquence à laquelle le champ magnétique tournant de l'appareil de mesure (RMN) a la même fréquence que celle du moment magnétique de spin du noyau de l'atome sondé (résonance). Par ailleurs, $I(t)$ est une somme alternée de fonctions de *Heaviside* de même amplitude (cf. figure 4.8). Cette quantité permet de déterminer par un produit de convolution la fonction d'auto-corrélation dans le temps :

$$G(\tau) = \langle I(t) * I(-t) \rangle \quad (4.5)$$

dont la transformée de *Fourier* donne la densité spectrale $J(\omega)$:

$$J(\omega) = FT_t \left[\frac{\langle I(t) * I(-t) \rangle}{\langle I(0) * I(0) \rangle} \right]. \quad (4.6)$$

Aux basses fréquences, le taux de relaxation du spin nucléaire dans le réseau, $R_1(\omega)$, se décompose

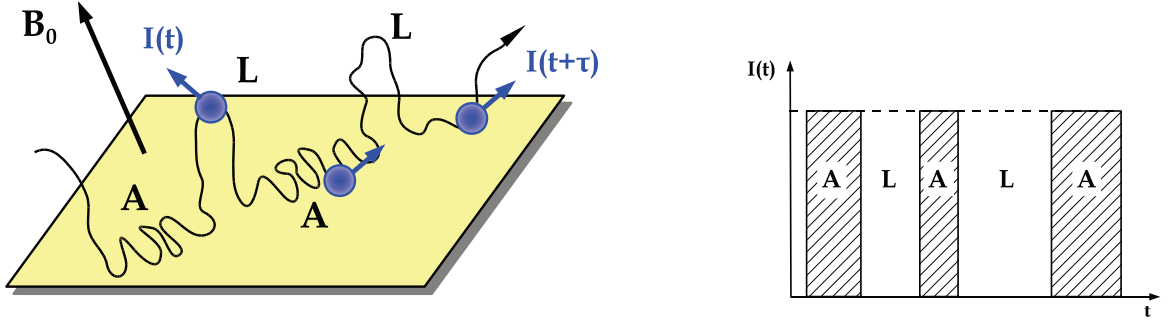


FIG. 4.8 – Schéma de principe de la mesure du bruit magnétique que génère le noyau d'une molécule mesuré en relaxométrie par résonance magnétique nucléaire (d'après *Pierre Levitz* [359]).

en deux contributions statistiquement indépendantes [359] :

$$R_1(\omega) = R_1^{lent}(\omega) + R_1^{rapide} \quad (4.7)$$

où R_1^{rapide} est la contribution correspondant à la dynamique locale de la molécule et est considérée comme une constante aux basses fréquences alors que $R_1^{lent}(\omega)$ est la contribution correspondant à la dynamique lente de la molécule. Ce dernier terme est proportionnel à une somme contenant la densité spectrale $J(\omega)$:

$$R_1(\omega) \propto J(\omega) + 4J(2\omega). \quad (4.8)$$

De surcroit, en plus de la fonction aléatoire $I(t)$, il est possible d'en introduire une autre $K(t)$, indépendante de $I(t)$, permettant d'écrire $J(\omega)$ comme le produit de convolution suivant :

$$J(\omega) = C(\omega) * L(\omega) \quad (4.9)$$

où $C(\omega)$ est la transformée de *Fourier* dans le temps de $\langle K(t) \rangle$, la probabilité de "survie" de la molécule à la surface :

$$C(t) = \int_t^\infty \langle K(t') \rangle dt'. \quad (4.10)$$

Par ailleurs, le terme $L(\omega)$ s'écrit en fonction des transformées de *Fourier* de $\psi_R(t)$ et $\psi_A(t)$ les fonctions de densité de probabilité (pdf) caractérisant, respectivement, la relocation des molécules d'eau à la surface (distribution de probabilité des temps entre deux périodes d'adsorption à la surface) et l'adsorption. La transformée de *Fourier* de la relocation s'exprime en fonction de la transformée de *Fourier* d'une troisième fonction de densité de probabilité, $\psi_B(t)$, qui est la

statistique de ponts dans le coeur du pore entre deux séquences adsorbées :

$$\tilde{\psi}_R(\omega) = \frac{p\tilde{\psi}_B(\omega)}{1 - (1-p)\tilde{\psi}_B(\omega)}. \quad (4.11)$$

Pour une adsorption forte nous avons $p = 1$, soit un seul pont, et $\tilde{\psi}_R(\omega) = \tilde{\psi}_B(\omega)$ et pour une adsorption faible $p < 1$, soit plusieurs ponts, et $\tilde{\psi}_R(\omega) \neq \tilde{\psi}_B(\omega)$. Dans les travaux de *Levitz et al.* [358, 359], une forme simple est retenue pour $\psi_A(t)$:

$$\psi_A(t) \propto \frac{1}{\tau_A} \exp(-t/\tau_A) \quad (4.12)$$

où τ_A est la durée moyenne d'adsorption à la surface et $\psi_B(t)$ s'écrit :

$$\psi_B(t) \propto \frac{1}{t^{1+\mu}} \quad (4.13)$$

correspondant à un mouvement Brownien dans le coeur du pore et $0 < \mu < 1$. Pour une surface

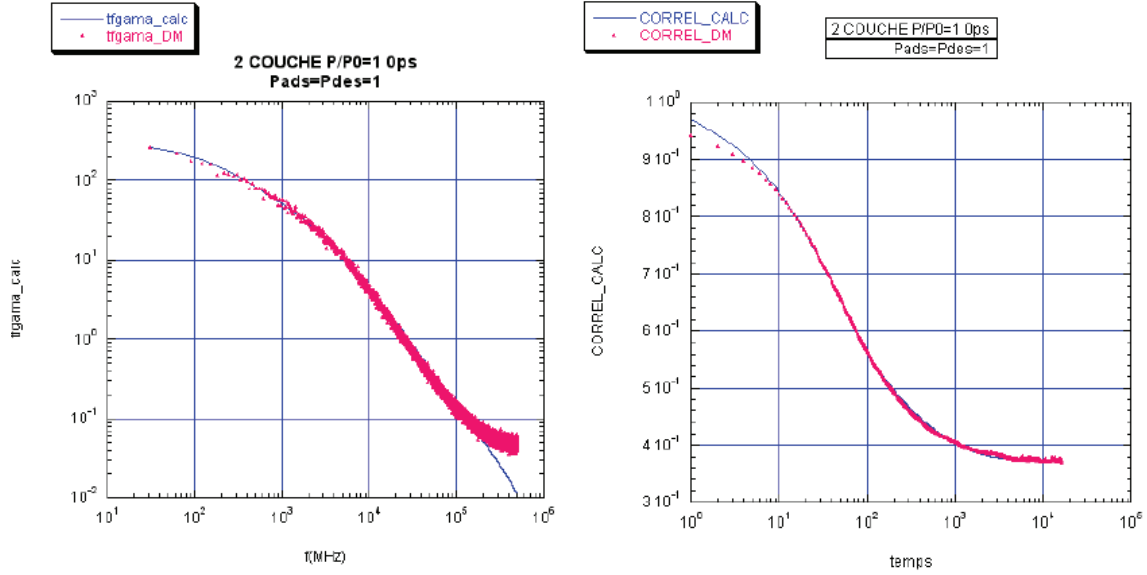


FIG. 4.9 – Résultat de l'application du modèle de *Levitz* (equation (4.14)) (ligne bleue) sur les résultats de dynamique moléculaire d'un pore fente de silice à surfaces hydroxylées de $H = 20 \text{ \AA}$ à $T = 300 \text{ K}$ et $P = P_0$. L'épaisseur de la couche adsorbée à la surface est de $e_{2C} \approx 4 \text{ \AA}$ correspondant à deux couches d'eau adsorbées. Les résultats sont comparés au $G(\tau)$ obtenus dans nos simulations (points roses). A gauche, les résultats sont comparés en fréquences alors qu'à droite ils sont comparé en temps.

plane infinie : $\mu = 1/2$. Dans ce cas, *Levitz et al.* [359] ont montré que :

$$J(\omega) = \tilde{L}_2(\omega) = \frac{1}{\tau_A \omega^2} \text{Re} \left[\frac{(1 - \tilde{\psi}_R)(1 - \tilde{\psi}_A(\omega))}{1 - \tilde{\psi}_R(\omega)\tilde{\psi}_R(\omega)} \right]. \quad (4.14)$$

Ce modèle, si cela est confirmé, pourrait être pertinent dans la description du nano-mouillage des surfaces. En utilisant les pdfs calculées à partir des trajectoires de dynamique moléculaire que nous avons obtenu, *Pierre Levitz* a reconstruit $J(\omega)$ à partir de son modèle développé dans la relation 4.14. Par ailleurs, pour valider l'applicabilité de ce modèle à nos systèmes, les résultats ont été comparés au $J(\omega)$ déterminé à partir de la transformée de *Fourier* de $G(\tau)$ obtenu par dynamique moléculaire. La figure 4.9 présente un premier résultat obtenu sur le pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 20 \text{ \AA}$ à $T = 300 \text{ K}$ et $P = P_0$. Tout d'abord, le meilleur accord entre le modèle de *Levitz* (relation 4.14) et la fonction d'auto-corrélation temporelle ($G(\tau)$) apparaît lorsque nous considérons deux couches d'eau adsorbées à la surface. Ce bon accord est observé pour des temps au-delà de 10 ps ($\sim 2 \times 10^5 \text{ MHz}$). En dessous, le modèle de *Levitz* s'écarte de ce que nous observons en simulation. Cela vient du fait que c'est un modèle de type Brownien qui n'a pas pour but de décrire correctement les corrélations aux temps courts (collisions moléculaires). Enfin, l'existence d'un film liquide d'épaisseur 2σ (2 couches) est validé théoriquement par le modèle de *Levitz*.

4.3 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés dynamiques de l'eau ou d'un électrolyte confiné dans des mésopores de silice amorphe avec différentes chimies de surface et les mésopores de *C-S-H*. Les déplacements quadratiques moyens ont été un premier outil pour analyser la dynamique des espèces dans le pore. Avec ces derniers, nous avons observé qu'en moyenne le confinement dans un mésopore hydrophile ralentissait la dynamique des molécules d'eau. Plus le confinement est fort, plus ce dernier effet se fait ressentir. Par ailleurs, nous avons également pu voir qu'augmenter l'hydrophilicité des murs du pore en ajoutant une charge de surface et des contre-ions calcium diminuait encore plus la dynamique de l'eau. Au niveau des ions, les MSD et une inspection des trajectoires de dynamique moléculaire nous ont montré qu'ils oscillaient autour de leur position d'équilibre et qu'ils restaient, comme observé dans les profils de densité, proches des surfaces de confinement. A partir des déplacements quadratiques moyens nous avons, de plus, extrait des coefficients de diffusion qui confirmaient le comportement déjà pressenti dans les MSD. Pour aller plus loin dans notre analyse, nous avons ensuite procédé à une étude couche par couche du fluide confiné. Nous avons vu que c'est proche de la surface que la dynamique de l'eau est la plus lente dans tous nos systèmes. Ceci provient de l'interaction forte des molécules avec le substrat. Au centre du pore, la dynamique est plus rapide et peut avoisiner, comme c'est le cas dans les plus grands pores, un comportement de volume. Donc, proche d'une

surface de confinement, la structure et la dynamique d'un fluide sont toutes les deux affectées.

Nous avons, par la suite, analysé l'échange des molécules d'eau des couches adsorbées avec le centre du pore *via* les fonctions d'auto-corrélation temporelle. Nous avons montré que la dynamique d'échange la plus lente est observée pour le *C-S-H*, dû à la présence des ions et à la forte charge de surface. De manière remarquable, nous avons vu que si ce dernier effet est vrai en ne considérant que la première couche adsorbée dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$, il ne l'est plus en prenant les deux premières couches. En effet, un croisement est observé dans les courbes de $G(\tau)$, et c'est le substrat de silice amorphe à surface hydroxylée qui a la dynamique d'échange la plus lente aux longs temps. Cela montre que dans les systèmes avec contre-ions calcium et charge de surface la seconde couche se renouvelle plus rapidement que dans le système de silice amorphe hydroxylée. En observant les déplacements quadratiques moyens des ions et en inspectant les trajectoires de dynamique moléculaire, nous nous apercevons que cet effet est dû à la mobilité des ions. En effet, la proximité de la surface opposée renforce les corrélations entre les positions ioniques d'un mur à l'autre. Autrement dit, la petite taille du pore ($H = 10 \text{ \AA}$) fait que la seconde couche est en interaction avec le mur d'en face. Les ions bougent autour de leur position d'équilibre et les molécules d'eau se réorganisent autour d'eux laissant place au départ et à l'arrivée de nouvelles molécules. Enfin, dans un dernier point, nous avons comparé nos résultats sur le pore de $H = 20 \text{ \AA}$ de silice amorphe à surface hydroxylée avec le modèle de *Pierre Levitz* développé pour des mesures similaires en résonance magnétique nucléaire. L'accord avec le modèle est très bon pour des temps supérieurs à 10 ps et encourageant dans l'optique d'établir un critère de nano-mouillabilité des surfaces. Ce modèle confirme également l'existence d'un film d'eau d'une épaisseur de deux couches d'eau (2σ) à la surface du pore.

Finalement, ce chapitre sur la dynamique des espèces en confinement nous a permis de mettre en évidence que les couches d'eau adsorbées à la surface, dont la structure est modifiée par rapport au volume, observe une dynamique lente par rapport à l'eau au centre du pore et plus généralement au volume. Nous avons vu que la dynamique d'échange de ces couches vicinales avec le milieu du pore est fortement influencée par la chimie de surface. Maintenant que nous connaissons la structure et la dynamique de cette couche adsorbée à la surface à $T = 300 \text{ K}$ et pour répondre à la problématique sur les matériaux cimentaires posée dans ce travail, nous allons dans le prochain chapitre étudier les effets de température sur cette couche.

Chapitre 5

Résultats : gel de l'eau ou d'un électrolyte confiné

Ce chapitre est dédié à l'étude des effets de la température sur la structure et la dynamique de l'eau confinée. Les résultats de simulation, obtenus pour des pores remplis à saturation, sont présentés pour des températures allant de $T = 175$ à 300 K . La température minimale est choisie de telle sorte qu'elle est inférieure à la température de fusion du modèle de potentiel SPC dans le volume ($T_{fusion} = 190.5\text{ K}$) [360]. La température de cristallisation (gel) est connue pour être située quelques degrés Celsius en dessous de la température de fusion. Dans nos simulations nous sommes donc proche de cette dernière. En ce sens, nous n'avons pas réellement exploré les effets de gel, mais plutôt ceux liés à une diminution de l'agitation thermique. Nos résultats donnent une première image de l'eau pour les gammes de températures mentionnées ci-dessus. Notons, enfin, que les systèmes de *C-S-H* ne sont pas traités dans la partie dynamique. Toutefois, nous avons montré dans les précédents chapitres que les phénomènes rencontrés dans la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium sont similaires.

5.1 Effets sur la structure

L'étude de la structure de l'eau ou d'un électrolyte confiné en fonction de la température est, dans un premier temps, effectuée à partir des profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau (figure 5.1) et des ions calcium compensateurs (figure 5.2). Concernant les atomes d'oxygène des molécules d'eau, dans tous les systèmes et pour toutes les tailles de pore considérées, des pics marqués apparaissent au centre du pore lorsque la température diminue. Ces pics indiquent l'apparition d'une organisation marquée des molécules d'eau dans le fluide lorsque la température diminue. Toutefois, cette organisation ne peut être considérée comme une cristallisation de l'eau du fait que la plus basse température correspond à la température de cristallisation du modèle SPC en volume. Par ailleurs, dans la version de ce modèle où le

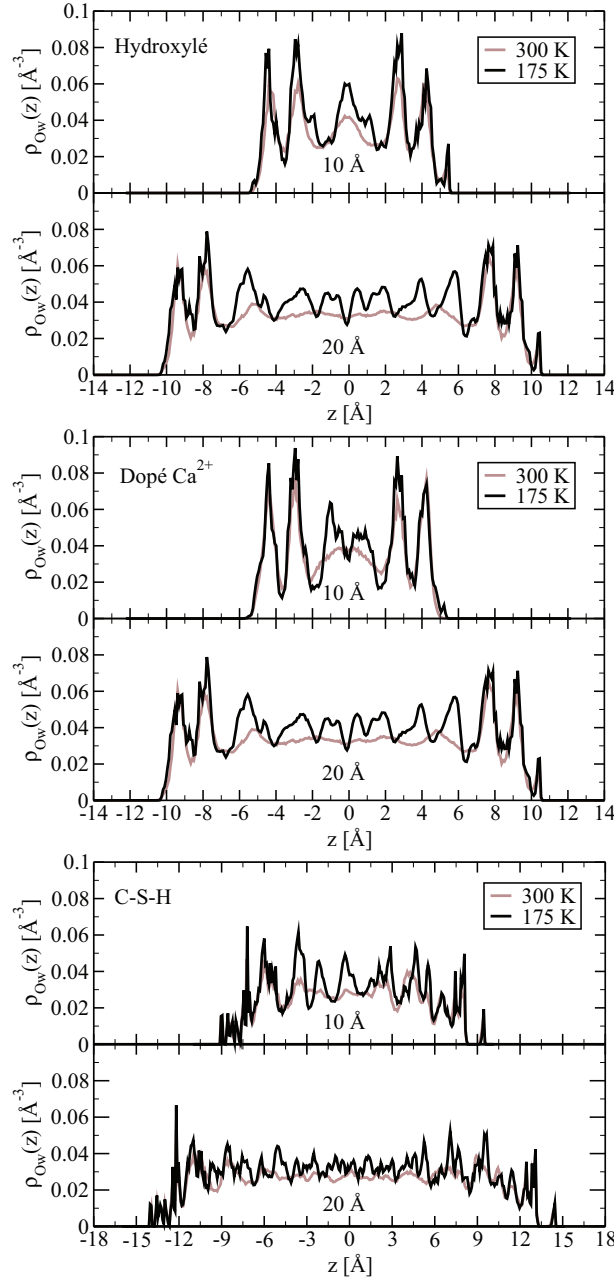


FIG. 5.1 – Profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs) en situation de confinement dans des pores remplis de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe à surface chargée compensé par des contre-ions Ca^{2+} (milieu) et de C-S-H (bas). Deux tailles sont considérées : $H = 10$ et 20 Å .

moment dipolaire a été modifié (SPC/E), la transition spontanée liquide/cristal n'a jamais été observée [223]. Pour cela, il faudrait utiliser des modèles d'eau de type TIP4P ou TIP5P (cf. annexe E) possédant des sites d'interaction supplémentaires coûteux en terme de temps de calcul

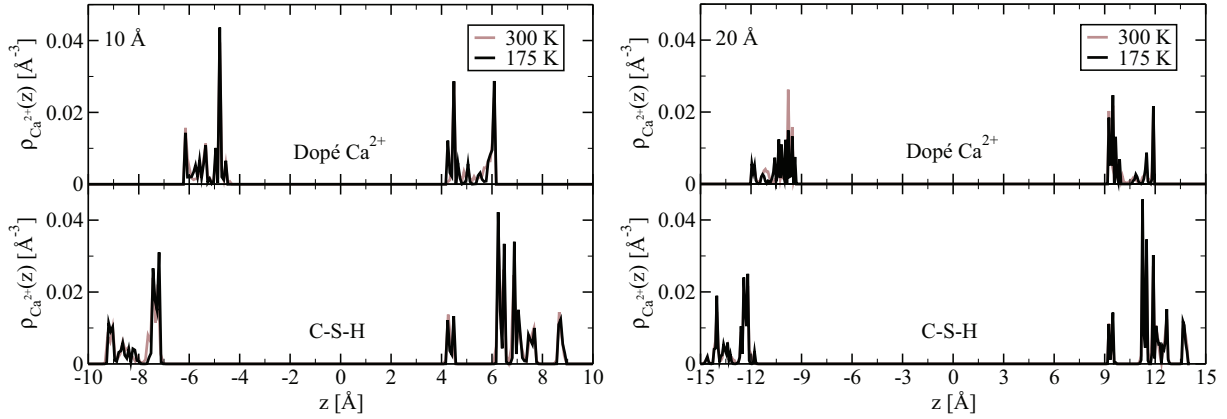


FIG. 5.2 – Profils de densité des ions calcium compensateurs à $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs) dans la porosité remplie des systèmes à surface chargée de silice amorphe (noté dopé Ca^{2+}) et de C-S-H . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10$ (gauche) et 20 Å (droite).

lorsque nous considérons un grand nombre de molécules d'eau. Dans la silice amorphe ayant des surfaces hydroxylées, nous voyons apparaître un pic supplémentaire dans le pore de taille $H = 10\text{ Å}$ en plus d'une intensification du pic situé en $z = 0$. Cela s'interprète par la présence de deux couches d'eau au centre du pore à basse température ($T = 175\text{ K}$) au lieu d'une seule couche à $T = 300\text{ K}$. Cet effet de densification et d'organisation de l'eau au centre du pore s'observe aussi dans le pore de taille $H = 20\text{ Å}$ avec un passage de $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ K}) = 0.033\text{ Å}^{-3}$ (correspondant à la densité de l'eau en volume de 1 g.cm^{-3}) à $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(175\text{ K}) \sim 0.040\text{ Å}^{-3}$. Cet effet de densification s'observe aussi dans les simulations pour de l'eau non confinée où la densité de $\sim 0.041\text{ Å}^{-3}$ est atteinte à $T = 175\text{ K}$. Ici encore, nous montrons que l'eau au centre du pore se comporte comme l'eau en volume. Proche des surfaces de silice, pour les deux premières couches d'eau adsorbées nous n'observons qu'une légère augmentation de l'amplitude des pics de densité. Ce résultat, observé pour les deux tailles de pore, montre que la température a peu d'effet sur la structure de ces couches. En ce sens, nous retrouvons l'image classique introduite dans le chapitre 1 où une couche d'eau proche de la surface ne se solidifie pas en conditions de gel et reste avec un caractère liquide. En fait, la perturbation induite par la proximité de la surface empêche la structuration de l'eau et donc sa cristallisation. Ces résultats sont en accord avec *Giovambattista et al.* [167] qui montrent que la structure de l'eau ne se modifie que très peu au voisinage d'une surface de silice hydrophile dans un pore de taille $H = 16\text{ Å}$ lorsque la température diminue. En revanche, ces auteurs montrent aussi que proche d'une surface hydrophobe l'intensité des pics de densité des molécules d'eau augmente avec la diminution de la température. Dans le cas de la silice amorphe avec des surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} , nous observons, comme dans le cas de surfaces hydroxylées, une densification de l'eau au centre du pore avec une valeur moyenne atteinte autour de $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(175\text{ K}) \sim 0.040\text{ Å}^{-3}$. Ce comportement de l'eau au

milieu du pore est similaire à celui de molécules d'eau dans le volume. Dans le plus petit pore ($H = 10 \text{ \AA}$), la présence de deux couches au milieu du pore à basse température au lieu d'une à $T = 300 \text{ K}$ est bien plus marquée que dans le cas de la silice hydroxylée. Enfin, comme dans ce dernier système, les deux couches moléculaires proches de la surface du pore ne se modifient que très peu avec la température montrant que c'est bien lié à l'hydrophilicité de la surface. Pour les systèmes de *C-S-H*, les pics au centre du pore liés à la diminution de la température sont, comparativement aux autres systèmes, beaucoup plus bruités. Les variations de densité sont discontinues et caractérisent un désordre dans la structure de l'eau. Cependant, la densification et la structuration de l'eau au centre du pore s'observent puisque la densité moyenne varie de $\rho_{H_2O}(300K) \sim 0.027 \text{ \AA}^{-3}$ à $\rho_{H_2O}(175K) \sim 0.032 \text{ \AA}^{-3}$. Notons que comme déjà observé dans le chapitre 3, l'eau est 20% moins dense environ au centre du pore de *C-S-H* par rapport aux valeurs obtenues dans les autres systèmes et pour de l'eau non confinée. Proche des surfaces, la structure de l'eau évolue aussi très peu avec la diminution de la température. En se focalisant maintenant sur les profils de densité des ions calcium compensateurs présents dans les systèmes de silice avec une charge de surface et de *C-S-H* (figure 5.2), nous ne remarquons pas de changements majeurs de leurs positions avec la diminution de la température. En fait, les profils de densité sont presque superposés, montrant que pour la gamme de température considérée il n'y a pas d'effet sur la position des ions.

La figure 5.3 montre les effets de la température sur les distributions d'angles que forment les liaisons *OH* des molécules d'eau dans la première couche adsorbée avec la direction normale $\vec{n}$ à la surface du pore. Dans le cas de la silice amorphe à surface hydroxylée, nous observons, tout d'abord, un affinement des pics présents à $80-85^\circ$, $\sim 125^\circ$ et $\sim 160^\circ$ avec la diminution de la température. De plus, l'augmentation de l'intensité du pic à $\sim 125^\circ$ et l'apparition d'un autre à $\sim 15^\circ$ lorsque la température diminue correspond à la présence d'une nouvelle population de molécules d'eau où l'une des liaisons *OH* pointe en direction du substrat et forme un angle de $\sim 124^\circ$ avec sa normale $\vec{n}$ et l'autre pointe en direction du centre du pore avec un angle de $\sim 15^\circ$ avec la normale $\vec{n}$. Cette population est un effet lié à l'augmentation de l'ordre tétraédrique du fluide dans cette première couche adsorbée à la surface du pore. En effet, cela correspond à des molécules d'eau dans la configuration *M5* (cf. figure 3.21 page 127) qui s'ouvrent pour maximiser le réseau de liaisons hydrogène. Dans la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , tout comme dans la silice à surface hydroxylée, un affinement des pics situés à $\sim 125^\circ$, 160° et un caractère plus marqué des épaulements situés à 60° et 30° est aussi observé dans les deux tailles de pore avec la diminution de la température. Enfin, dans le *C-S-H*, comme dans le cas des deux autres systèmes, un affinement du pic situé à $\sim 70^\circ$ et un caractère plus marqué des épaulements à $\sim 120^\circ$ et $\sim 160^\circ$ est observé pour les deux tailles de pore. Ainsi, dans tous nos systèmes, il n'y a pas de changement drastique de la structure de l'eau dans la première couche adsorbée avec l'abaissement de la température. Les orientations des molécules

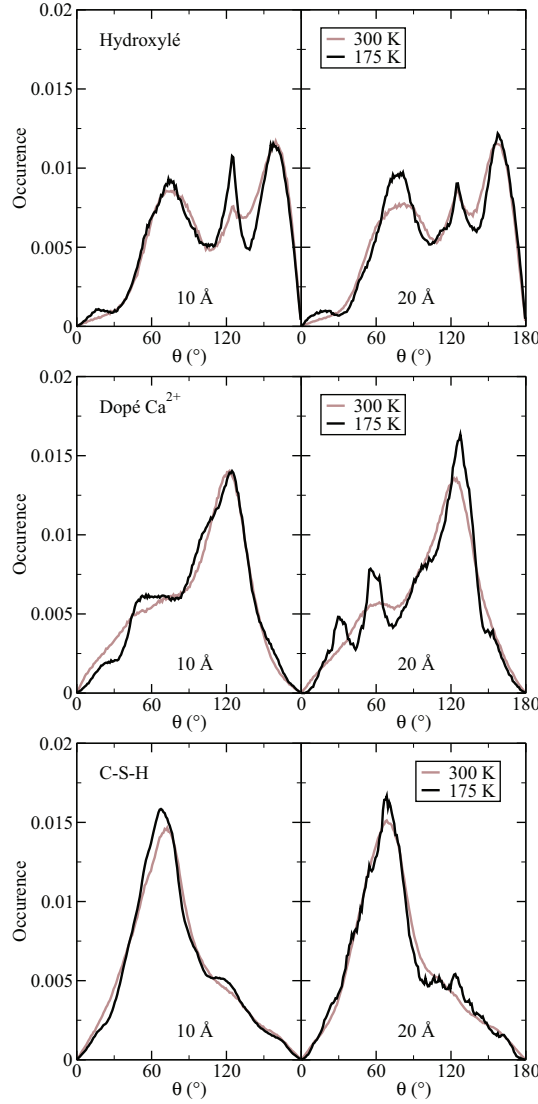


FIG. 5.3 – Effets de la température sur les distributions d’angles que forment les liaisons OH des molécules d’eau avec la direction normale à la surface dans la première couche adsorbée. Deux températures sont considérées, $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs), pour les systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium (milieu) et de $C-S-H$ (bas). Les résultats pour deux tailles de pore sont montrées : $H = 10$ et 20 Å .

sont plus marquées lorsque la température est abaissée (renforcement de l’organisation et de la structuration).

Afin d’étudier plus en détails la structuration de l’eau confinée, nous montrons dans la figure 5.4 les distributions du paramètre d’ordre S en fonction de la distance z suivant la direction normale $\vec{n}$ à la surface du substrat. Nous rappelons que $S(z)$ mesure l’ordre des liaisons OH

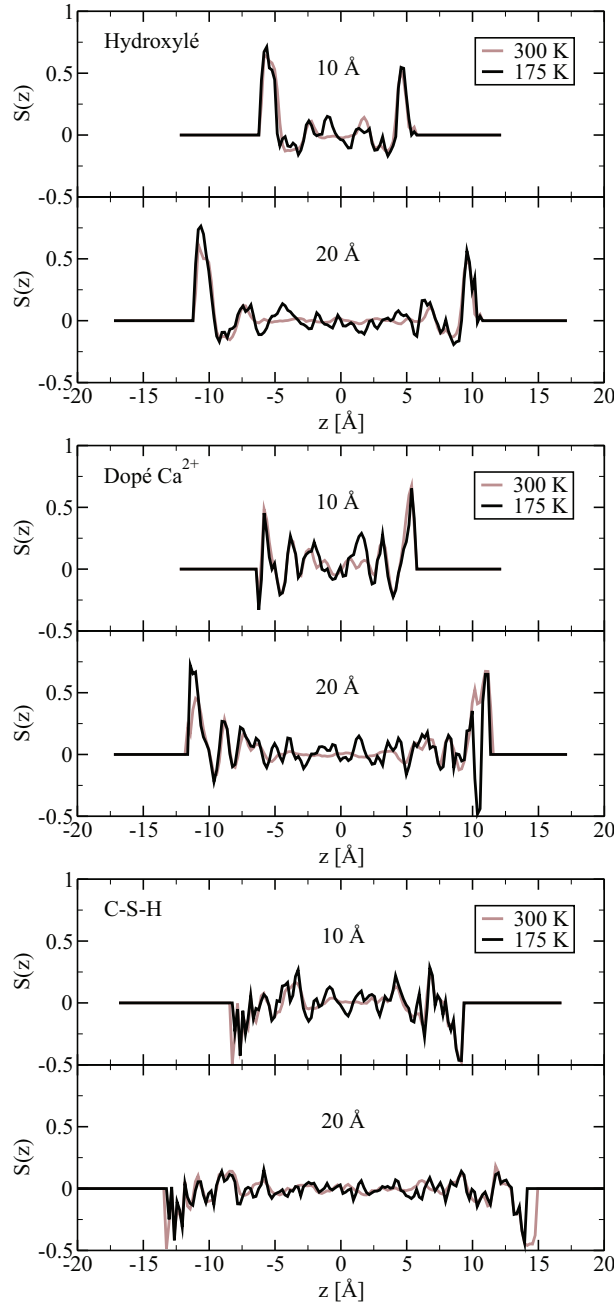


FIG. 5.4 – Distributions du paramètre d'ordre S en fonction de z la distance par rapport à la surface du substrat suivant la direction normale à cette dernière pour des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs) dans la porosité remplie des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium (milieu) et de *C-S-H* (bas). Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10$ et 20 Å .

des molécules d'eau par rapport à la direction normale $\vec{n}$ à la surface du substrat. Ainsi, lorsque

$S \sim -0.5$, les liaisons OH des molécules d'eau sont orientées parallèlement à la surface. Lorsque $S \sim 0$, les liaisons OH n'ont pas d'orientation particulière par rapport à la surface (désordonnées). Enfin, $S \sim 1$ indique que les liaisons OH sont perpendiculaires à la surface du pore fente. Ces distributions suggèrent, qu'en moyenne, les orientations des molécules d'eau sont très peu changées sur une épaisseur de deux à trois couches moléculaires ($8 \text{ \AA}$ environ) proche des surfaces lorsque la température diminue. Le cas le plus marquant est celui des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée où la superposition des profils obtenus à $T = 175$ et 300 K est presque parfaite dans cette zone vicinale. En fait, comme nous maintenons rigides les groupes hydroxyles, il y a peu de réorganisation des molécules d'eau à la surface du pore. En revanche, dans le cas du substrat de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium, la superposition des profils $S(z)$ obtenus à $T = 175$ et 300 K n'est pas parfaite. Des différences subsistent comme, par exemple, dans le cas du système de taille $H = 20 \text{ \AA}$ à $z \sim 10 \text{ \AA}$. Ici, cela est dû au fait que les ions dans le pore sont mobiles permettant ainsi le réarrangement des molécules d'eau. Cependant, en moyenne, les deux couches d'eau proches des surfaces dans ces systèmes sont très peu influencées par la température. En effet, nous observons une superposition quasi parfaite entre le profil à $T = 175 \text{ K}$ et celui à $T = 300 \text{ K}$. Ce que nous observons dans ce dernier système est aussi valable pour les pores de $C-S-H$. En effet, quelques différences entre les profils $S(z)$ obtenus à $T = 175$ et 300 K sont observées. Cela est dû à la mobilité des ions rendant la réorganisation des molécules d'eau vicinales possible. Globalement, les profils $S(z)$ se superposent bien. Par ailleurs, au centre du pore et, ce, dans tous nos systèmes d'étude, des pics bien distincts apparaissent dans les profils du paramètre d'ordre S lorsque la température est diminuée. Cela, comme dans les profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau, indique une organisation du fluide au centre du pore.

Le paramètre d'ordre S permet l'étude de la structure du fluide par rapport à la surface du pore. En revanche, ce paramètre n'est pas pertinent pour décrire l'effet de la température sur la structuration de l'eau. En effet, nous considérons dans $S(z)$ les angles que forment les liaisons OH des molécules d'eau avec la direction normale $\vec{n}$ à la surface du pore. Un outil plus adéquat et déjà utilisé dans l'étude de la structure de l'eau [167, 223, 361–363] est le paramètre d'ordre q . Il quantifie l'écart à la structure tétraédrique parfaite. Ainsi, pour une molécule donnée i , q_i est défini de la manière suivante :

$$q_i = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left(\cos \psi_{kj} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (5.1)$$

où ψ_{kj} est l'angle formé par les segments joignant l'atome d'oxygène de la molécule d'eau i aux atomes d'oxygène j et k premiers voisins de la molécule. q_i est compris entre 0 et 1. Lorsque $q = 1$, la molécule d'eau est dans un ordre tétraédrique parfait. Dans notre travail, nous étudions la distribution de q en fonction de la distance normale à la surface du substrat z . q est une

moyenne des q_i pour des molécules dont la position est $z_i = z \pm dz$ (avec dz très petit). Pour de l'eau en volume à $T = 300\text{ K}$ et $T = 175\text{ K}$, les valeurs moyennes du paramètre d'ordre q sont $q_{300\text{K}} = 0.597$ et $q_{175\text{K}} = 0.676$. La première valeur est proche de ce qui a été obtenu par *Soper* et *Benmore* [363] ($q = 0.593$) et *Giovambattista et al.* [167] ($q = 0.58$) avec le modèle SPC/E. La deuxième valeur est inférieure à ce que trouvent ces derniers à une température de $T = 220\text{ K}$ (température de fusion du modèle SPC/E) : $q_{220\text{K}} = 0.75$. Au centre du pore, les distributions

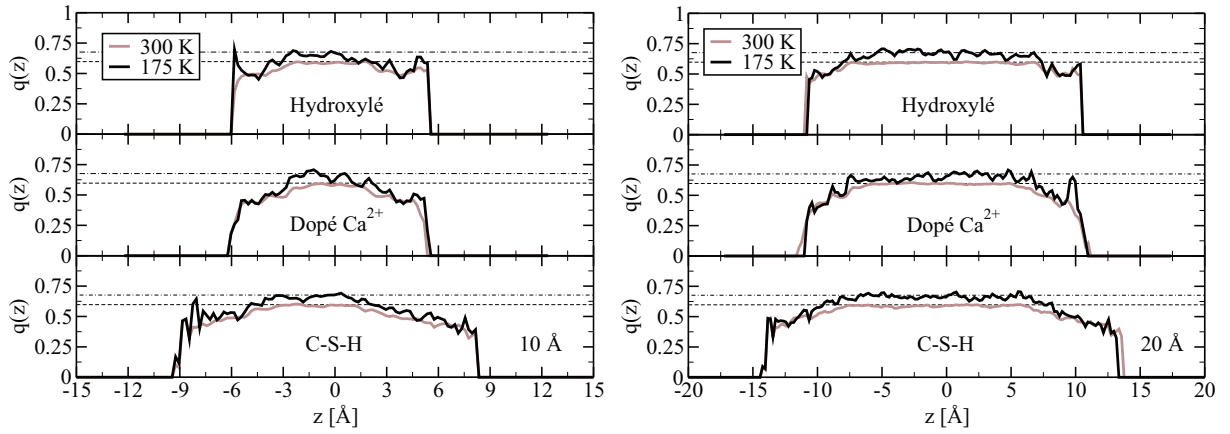


FIG. 5.5 – Distributions du paramètre d'ordre q en fonction de la distance normale à la surface du substrat z pour des pores fente de silice amorphe hydroxylée, des pores fente de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté dopé Ca^{2+}) et de *C-S-H*, dans deux tailles de pore différentes : $H = 10\text{ Å}$ (gauche) et $H = 20\text{ Å}$ (droite). La ligne en pointillés et la ligne en traits mixtes représentent les valeurs obtenues respectivement pour de l'eau en volume à $T = 300\text{ K}$ et à $T = 175\text{ K}$.

du paramètre d'ordre q obtenues sur nos différents systèmes forment un plateau dont l'intensité est voisine de la valeur moyenne du volume. Ainsi, pour $T = 300\text{ K}$, les distributions atteignent $q = 0.597$, alors que pour $T = 175\text{ K}$, elles atteignent $q = 0.676$. De cette manière, une diminution de la température entraîne, comme dans le cas de l'eau massique, un accroissement de l'ordre tétraédrique des molécules d'eau situées au centre du pore. Ces résultats sont en accord avec un récent travail de *Giovambattista et al.* [167] sur le confinement de l'eau dans des pores de silice avec des surfaces d'hydrophilicité différentes. Considérant les molécules d'eau vicinales, nous remarquons que, quels que soient le substrat et la taille du pore, l'ordre tétraédrique est affecté et, ce, indépendamment de la température. Ce résultat est en accord avec ce qui a déjà été observé dans les profils de densité et les distributions du paramètre d'ordre S . En effet, les propriétés de l'eau adsorbée sont affectées jusqu'à $\sim 8\text{ Å}$ de la surface (soit environ deux à trois couches moléculaires). Dans le système de silice amorphe à surface hydroxylée, nous avons $q(z) = 0.5$ à $T = 300\text{ K}$. Cette valeur est 16% inférieure aux valeurs obtenues au centre du pore. Lorsque la température diminue, $q(z)$ dans le pore de $H = 10\text{ Å}$ présente des pics près des surfaces à des valeurs de $q = 0.625$. Cet effet est dû à la présence de groupes *OH* proches des

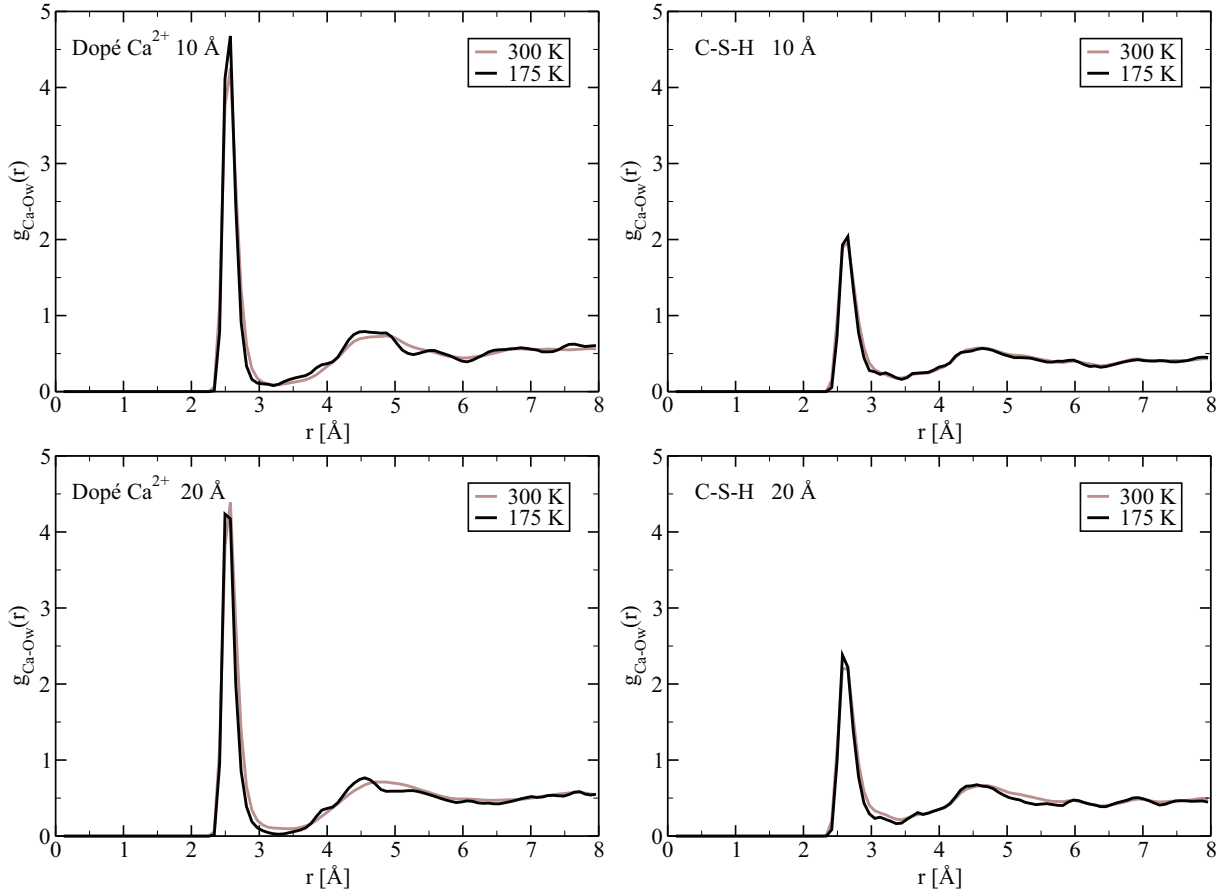


FIG. 5.6 – Fonctions de distribution radiale entre les ions calcium compensateurs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau tracées pour deux types de systèmes : des pores fente de silice amorphe avec des surfaces chargées et des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (gauche) et de *C-S-H* (droite). Deux tailles de pore sont étudiées, $H = 10$ Å (haut) et $H = 20$ Å (bas), et deux températures sont considérées $T = 300$ K (lignes beiges) et $T = 175$ K (lignes noires).

surfaces (pris en compte dans le calcul) qui permettent l'accroissement de l'ordre tétraédrique au voisinage de la surface. Au delà de ce premier pic, soit à partir de la seconde couche adsorbée, la distribution retrouve les valeurs de $q(z)$ obtenues à $T = 300$ K avant d'augmenter vers la valeur de $q(z)$ à $T = 175$ K en s'éloignant de la surface du pore. Dans le pore de silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 20$ Å, le comportement de $q(z)$ à $T = 175$ K proche des surfaces est similaire à celui obtenu à $T = 300$ K. Concernant, les substrats de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium, les distributions des $q(z)$ proches des surfaces à $T = 175$ K sont globalement similaires à ceux obtenus à $T = 300$ K. Finalement, ajouté aux profils de densité et aux distributions du paramètre d'ordre S , ces derniers résultats montrent que la structure de l'eau proche de la surface est très peu dépendante de la température et qu'elle est en fait pilotée par la proximité du mur du pore.

Pour aller plus loin dans cette étude de l'évolution de la structure de l'eau confinée en température, nous nous sommes intéressés à la structuration de l'eau autour des ions calcium compensateurs de la charge de surface. Pour cela, nous avons tracé sur la figure 5.6 les fonctions de distribution radiale ($g(r)$) entre les ions calcium et les atomes d'oxygène des molécules d'eau. Dans le système de silice amorphe à surface chargée, l'effet de la température est peu visible dans le sens où les $g(r)$ obtenues aux deux températures sont très similaires. En fait, l'effet de la température se traduit essentiellement par une augmentation de l'amplitude et un affinement du premier pic. De plus, aucun effet de confinement n'est observé sur la forme de la fonction de distribution radiale. Les mêmes remarques peuvent s'appliquer à nos systèmes de *C-S-H*, même si l'augmentation de l'amplitude et l'affinement du premier pic sont moins évidents à observer. Ainsi, la structure de l'eau autour des ions compensateurs, dont nous savons par les profils de densité qu'ils sont localisés proche des surfaces, ne change que très peu dans les systèmes que nous avons étudiés. Cela corrobore l'idée que les deux couches moléculaires vicinales ne sont pas dépendantes de la température. Par ailleurs, comme dans le chapitre 3, nous avons intégré

TAB. 5.1 – Effets de la température sur les nombres de solvation pour les ions calcium confinés dans le mésopore. R donne la position du premier minimum dans la fonction de distribution radiale $g(r)$.

Type	Taille de pore (H)	$T = 300\text{ K}$		$T = 175\text{ K}$		$\Delta n_s^{Ca}(\%)$	$\Delta R(\%)$
		n_s^{Ca}	$R(\text{\AA})$	n_s^{Ca}	$R(\text{\AA})$		
<i>SiO₂</i> dopé Ca^{2+}	20 $\text{\AA}$	3.48	3.45	3.33	3.29	-4.31	-4.64
	10 $\text{\AA}$	3.29	3.29	3.41	3.21	+3.65	-2.43
<i>C-S-H</i>	20 $\text{\AA}$	3.22	3.45	3.18	3.37	-1.24	-2.32
	10 $\text{\AA}$	3.20	3.37	3.56	3.44	+11.25	+2.08

le premier pic des fonctions de distribution radiale présentées sur la figure 5.6 pour déterminer le nombre de solvation des ions dans nos différents systèmes. Nous avons utilisé la définition donnée dans la relation (3.12). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.1 et comparés à ce que nous avons obtenu à $T = 300\text{ K}$. Nous remarquons, tout d'abord, que les variations du nombre de solvation lors de la diminution de la température sont relativement faibles (quelques pourcents). Notons l'exception faite par le substrat de *C-S-H* de $H = 10\text{ \AA}$ dont les variations atteignent $\sim 11\%$. Ceci indique que la première couche de solvation des ions est peu influencée par la température. Un autre effet intéressant est que dans le plus grand pore ($H = 20\text{ \AA}$) le nombre de solvation est réduit avec la diminution de la température alors que dans le plus petit pore ($H = 10\text{ \AA}$) ce dernier est augmenté. Cet effet est lié au confinement puisque nous le retrouvons aussi bien dans les systèmes de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium que dans les systèmes de *C-S-H*.

5.2 Effets sur la dynamique

Afin d'étudier l'effet de la température sur la dynamique de l'eau confinée, nous avons calculé les déplacements quadratiques moyens (MSD) des espèces dans le pore. Les figures 5.7 et 5.9 présentent, respectivement, les MSD obtenus pour les molécules d'eau et les ions dans nos différents systèmes de silice amorphe. Concernant la dynamique des molécules d'eau, nous remarquons

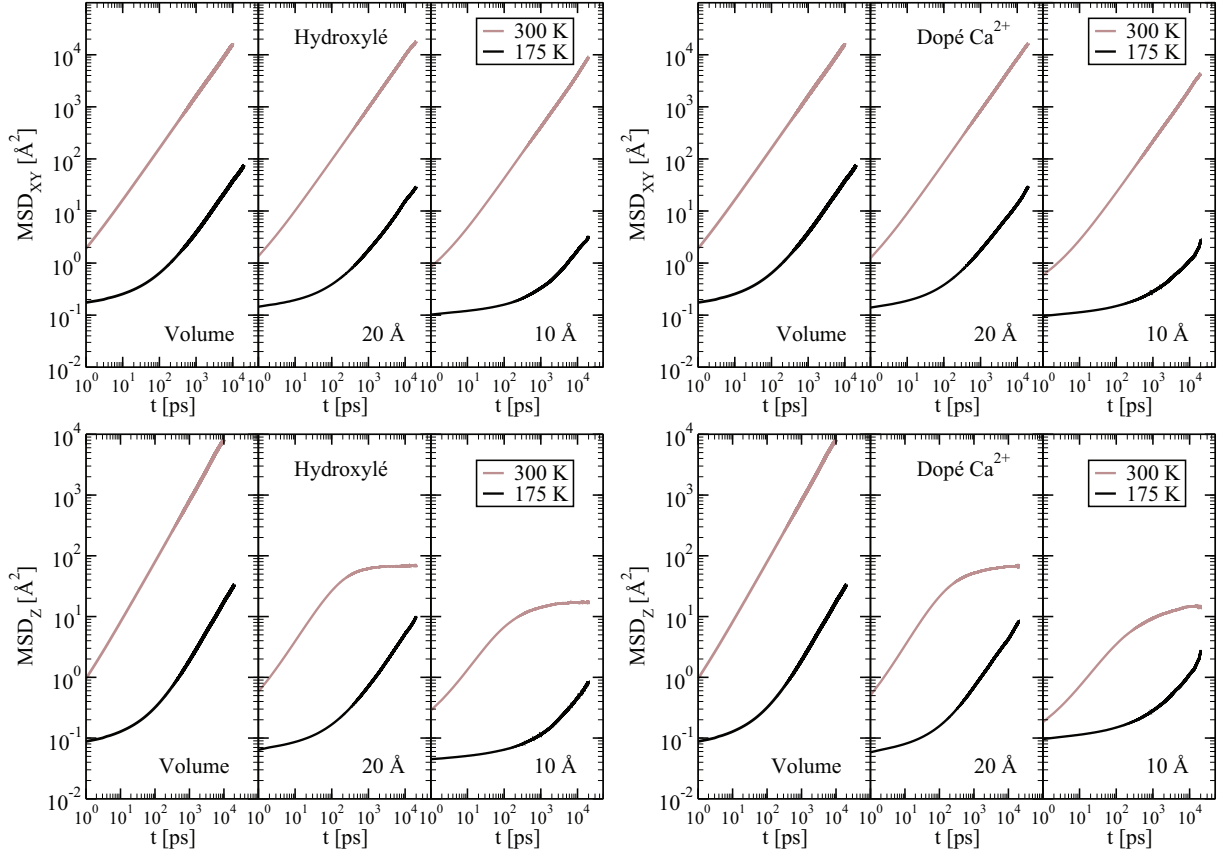


FIG. 5.7 – Effets de la température sur les déplacements quadratiques moyens dans le plan MSD_{xy} (haut) et dans la direction normale à la surface du pore MSD_z (bas) des molécules d'eau. Deux systèmes sont étudiés : (gauche) la silice amorphe à surface hydroxylée et (droite) la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ et $H = 20 \text{ \AA}$. Les résultats sont comparés aux valeurs obtenues dans le volume.

que la diminution de la température ralentit drastiquement les déplacements dans l'espace poral. Dans la direction normale à la surface du pore, le plateau initialement observé à $T = 300 \text{ K}$ n'apparaît même plus. Notons que pour des temps de simulation plus longs, ce plateau serait de nouveau visible. Quelle que soit la nature du substrat, c'est dans le plus petit pore ($H = 10 \text{ \AA}$) que le déplacement le plus faible suivant la direction normale z est observé. Nous retrouvons cet effet dans les déplacements parallèles à la surface du pore où la dynamique est également ralentie.

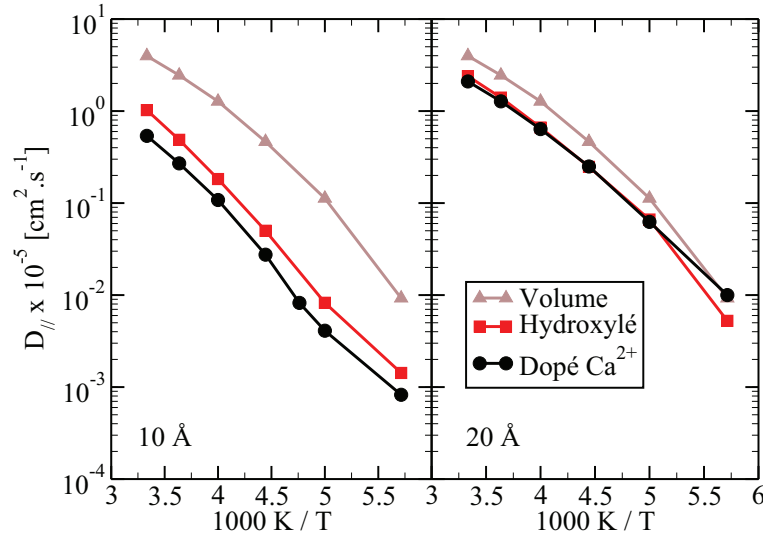


FIG. 5.8 – Coefficients d'autodiffusion tracés en fonction de l'inverse de la température pour de l'eau en volume (triangles beiges), pour un pore fente de silice amorphe hydroxylée (carrés rouges) et pour un pore fente de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (ronds noirs). Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ (gauche) et $H = 20 \text{ \AA}$ (droite).

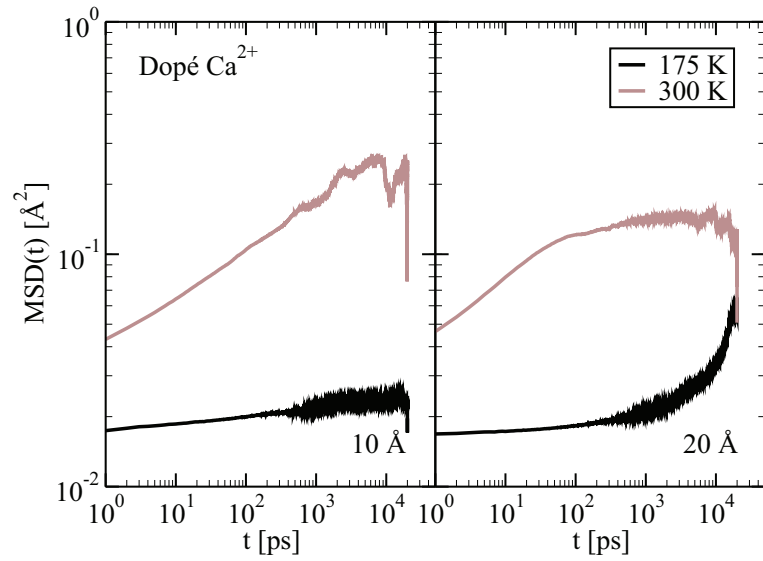


FIG. 5.9 – Effets de la température sur les déplacements quadratiques moyens des ions dans le pore de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ et $H = 20 \text{ \AA}$.

Par ailleurs, nous remarquons aussi que, quelle que soit la direction de déplacement, un temps bien supérieur est nécessaire aux molécules d'eau pour atteindre le régime diffusif (pente de 1 dans les MSD) par rapport à ce qui est observé à $T = 300 \text{ K}$. Donc, ces résultats nous montrent

que globalement la dynamique de l'eau est ralentie par la diminution de la température. A partir des déplacements quadratiques moyens dans le plan obtenus à différentes températures, nous avons extrait les coefficients d'auto-diffusion à l'aide de la relation d'*Einstein* (équation (4.2) page 136). Ils sont présentés sur la figure 5.8 en fonction de l'inverse de la température pour les systèmes de silice poreuse amorphe avec des surfaces hydroxylées ou avec une charge de surface. Premièrement, nous retrouvons l'effet du confinement dans un environnement hydrophile puisque toutes les valeurs obtenues dans nos systèmes poreux et, ce, quelle que soit la température, sont inférieures à celles obtenues dans le volume. Ce ralentissement par rapport à la valeur volumique est dû aux interactions fortes des molécules d'eau avec la surface. Ceci est à mettre en perspective avec le travail de *Castrillón et al.* [268] qui montre que la dynamique lente observée dans des pores fente apolaires et hydrophobes de silice β -cristobalite est due à la surface qui imprime son organisation à l'eau et celui de *Cazade et al.* [205] qui voient un ralentissement pour des électrolytes confinés dans des nanotubes de carbones (hydrophobes) de 10 à 30 Å de diamètre. Deuxièmement, comme déjà observé dans les déplacements quadratiques moyens, la diffusion décroît fortement avec la diminution de la température. En fait, les coefficients d'auto-diffusion sont réduits de plusieurs ordres de grandeur : les valeurs sont mille fois plus petites à $T = 175\text{ K}$ qu'à $T = 300\text{ K}$ pour $H = 10\text{ Å}$ et cent fois plus petites pour $H = 20\text{ Å}$ et pour l'eau non confinée. Troisièmement, nous observons que, dans le plus grand pore ($H = 20\text{ Å}$), les diffusivités de l'eau dans nos systèmes poreux de différentes chimies de surface sont proches. Donc, pour cette taille de pore, la diffusion de l'eau est relativement peu influencée par le degré d'hydrophilicité de la surface. Au contraire, nous observons que dans le pore de $H = 10\text{ Å}$, les coefficients d'auto-diffusions dans les deux porosités étudiées sont différents. Les coefficients les moins élevés sont obtenus pour le système de silice amorphe le plus hydrophile : celui avec une surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . En utilisant le modèle d'Arrhénus :

$$D = D' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

où D' est une constante, nous pouvons extraire l'énergie d'activation E_a pour déclencher le processus de diffusion. Les résultats sur nos systèmes sont rapportés dans le tableau 5.2. Nous observons que, quel que soit le système considéré, l'énergie d'activation augmente quand H diminue. De plus, à taille de pore égale, l'énergie d'activation du processus dans la silice hydroxylée est 5 à 6% supérieure à celle obtenue dans la silice avec des surfaces chargées. Concernant le déplacement des ions compensateurs (figure 5.9), nous remarquons que le MSD obtenu dans le système de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} est très petit. De plus, comme à $T = 300\text{ K}$, les ions n'atteignent pas le régime diffusif. En décuplant le temps de simulation $t \sim 200\text{ ns}$, le régime diffusif n'est toujours pas atteint. Cela montre qu'un temps bien supérieur à 200 ns est nécessaire pour observer un comportement diffusif des ions. Par la même occasion, comme les ions sont localisés proches des surfaces, cela montre aussi que la dy-

TAB. 5.2 – Constantes de diffusion D' et énergies d'activation E_a du modèle d'Arrhénius pour les systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée et à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10$ et 20 Å.

Type	Taille de pore (H)	$D'[\times 10^{-5} cm^2.s^{-1}]$	$E_a [kJ.mol^{-1}]$
Volume	—	1479.69	14.72
Hydroxylé	20 Å	1498.42	16.03
	10 Å	4951.00	21.14
SiO_2 dopé Ca^{2+}	20 Å	884.73	15.04
	10 Å	1671.00	20.03

namique des ions calcium dans cette couche est très lente. Pour se repositionner dans l'optique de la détérioration des matériaux cimentaires, si nous considérons l'hypothèse de *Scherer* [88] selon laquelle des cristaux de sels croîtrait dans la porosité pour écarter les grains de *C-S-H* entre eux, nous montrons que c'est un phénomène qui s'effectue sur des échelles de temps au moins supérieures à $200 ns$ en condition de gel. Pour observer de tels processus en simulation moléculaire, il faudrait sonder de grands temps de simulation (des micro- voir des millisecondes). Pour cela, il existe de nos jours des techniques pour le faire telles que le modèle mésoscopique de dynamique brownienne, le couplage d'une dynamique moléculaire avec un "échantillonnage" parapluie (Umbrella sampling) [289] ou encore la métadynamique [364].

Pour étudier plus en détails l'effet de la température sur la dynamique de l'eau, nous montrons dans la figure 5.10 les déplacements quadratiques moyens dans les différentes couches de nos pores de silice amorphe. Notons que les fluctuations aux longs temps sont dues à un manque de statistique. Dans le pore à surface hydroxylée, le déplacement des molécules d'eau sont, quelle que soit la taille du pore, réduits d'environ un ordre de grandeur lorsque la température est diminuée de $300 K$ à $175 K$. De plus, la dynamique des molécules d'eau reste plus rapide au centre du pore (L_{mid}) que dans les couches adsorbées (L_{ads}). Proche du point de gel du modèle d'eau utilisé dans nos simulations, la dynamique de l'eau vicinale est donc toujours plus lente que celle de l'eau au centre du pore. Dans ces zones, près des murs du pore, les déplacements quadratiques moyens ne montrent pas de comportement diffusif (pente différente de 1). Ceci supporte l'idée que dans ces couches vicinales la dynamique de l'eau est très lente. Au contraire, au centre du pore, il est possible d'extraire à partir des déplacements quadratiques moyens aux longs temps un coefficient d'auto-diffusion pour les deux tailles de pore. Pour $H = 10$ Å nous avons $D_{mid}^{\parallel} = 0.00175 \times 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ ($D_{mid}^{\parallel} = 0.19 D_0^{175K}$) et pour $H = 20$ Å nous avons $D_{mid}^{\parallel} = 0.00175 \times 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ ($D_{mid}^{\parallel} = 0.65 D_0^{175K}$). $D_0^{175K} = 0.00925 \times 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ est la valeur du coefficient de l'eau en volume à $T = 175 K$. Les différents coefficients d'auto-diffusion observés pour les différentes tailles de pore montrent l'effet de confinement sur la diffusivité de l'eau au centre du pore. Remarquons, enfin, que le passage d'un régime diffusif à sub-diffusif

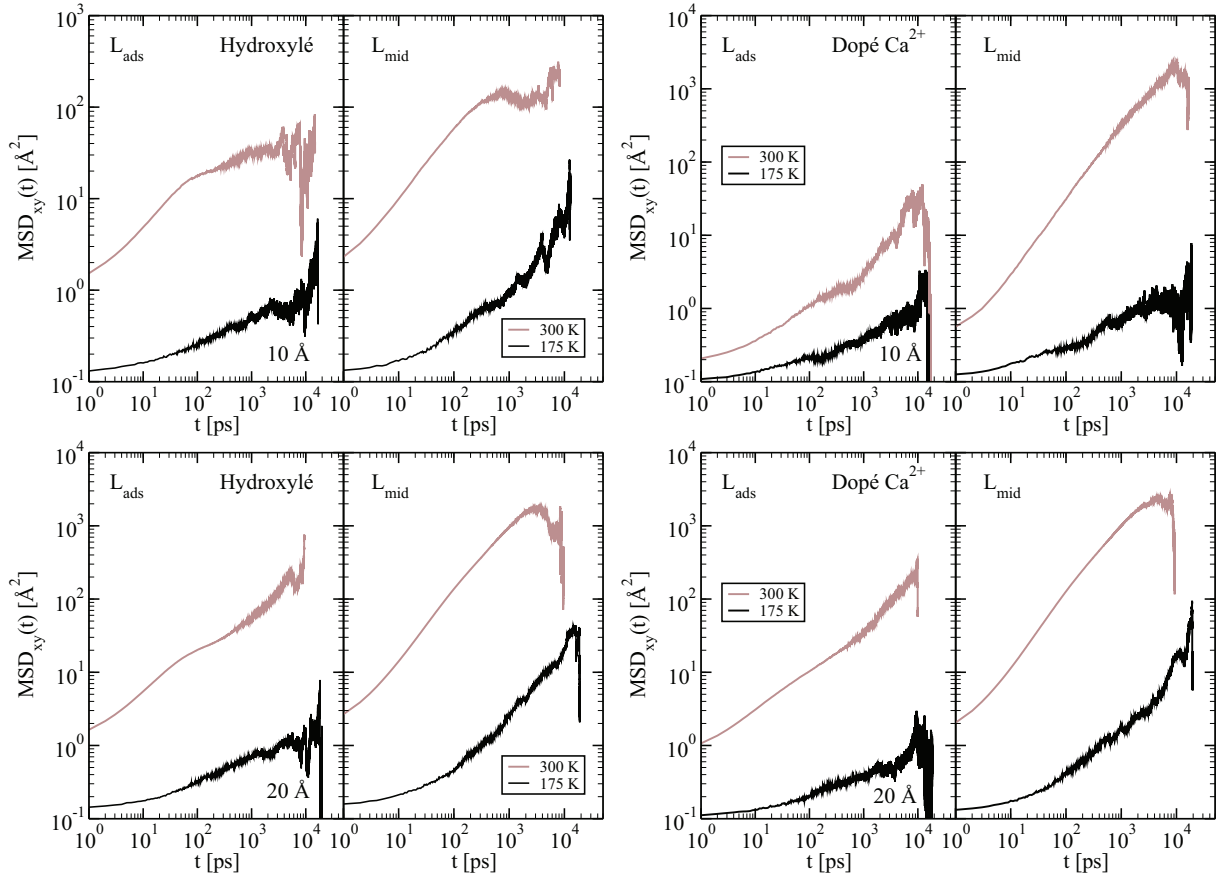


FIG. 5.10 – Déplacements quadratiques moyens (MSD) couche par couche dans le plan parallèle à la surface du pore tracés en fonction du temps dans des pores fente de silice amorphe à surface hydroxylée (gauche) et de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (droite). Les pores sont remplis ($P = P_0$) et deux températures sont considérées : $T = 300\text{ K}$ (lignes beiges) et $T = 175\text{ K}$ (lignes noires). Deux tailles de pores sont montrées : $H = 10\text{ Å}$ et $H = 20\text{ Å}$. L_{ads} représente la couche adsorbée dont l'épaisseur est prise à deux couches moléculaires et L_{mid} représente la partie centrale du pore.

(variation de la pente) observé dans le chapitre 4 à $T = 300\text{ K}$ pour le MSD au centre du pore à $t = 1000\text{ ps}$ disparaît avec la diminution de la température. En fait, comme nous le verrons grâce à l'analyse des fonctions d'auto-corrélation temporelle, la diminution de la température réduit drastiquement les échanges de molécules d'eau entre les deux premières couches adsorbées et le centre du pore. Ainsi, la plupart des molécules d'eau restent dans la couche où elles se trouvaient au départ (aux temps de simulation considérés). Ceci confirme l'idée que ce changement de régime de diffusion dans le MSD à $T = 300\text{ K}$ est bien dû à un ralentissement de la dynamique des molécules d'eau avant de revenir dans les deux premières couches adsorbées. Pour le substrat de silice amorphe avec des surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} , la diminution de température affecte aussi fortement le déplacement quadratique moyen des molécules d'eau dans

le pore. Comme observé à $T = 300\text{ K}$, la dynamique de l'eau est plus lente à $T = 175\text{ K}$ lorsqu'il y a des charges de surfaces et des ions compensateurs que lorsqu'il y a des surfaces hydroxylées en raison de l'hydrophilicité plus forte dans ce premier cas. Nous ne retrouvons pas non plus de comportement diffusif dans les premières couches adsorbées, même pour des temps de 200 ns . Les déplacements quadratiques moyens des molécules d'eau dans le centre du pore sont similaires à ceux des deux premières couches adsorbées dans le système de $H = 10\text{ Å}$ de silice amorphe à surfaces chargées compensées par des ions calcium. Les mobilités considérées étant faibles, l'eau dans ce pore est presque figée à l'échelle de temps considérée. Dans le pore de $H = 20\text{ Å}$, même si la statistique n'est pas très bonne aux longs temps, nous pouvons extraire de manière approximative un coefficient de diffusion : $D_{mid}^{\parallel} = 0.00375 \times 10^{-5}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ($D_{mid}^{\parallel} = 0.41 D_0^{175\text{K}}$). Cette valeur est 33% plus faible que dans le système à surface hydroxylée à taille de pore identique et représente moins de la moitié de la valeur pour l'eau non confinée. Ces résultats montrent encore une fois l'effet du caractère très hydrophile du substrat qui ralentit la dynamique de l'eau dans la porosité. Enfin, même si les $C-S-H$ ne sont pas traités dans cette partie dynamique, nous avons montré que les phénomènes rencontrés dans le système à surface chargée compensée par des contre-ions calcium étaient similaires. Nous pouvons donc nous attendre à un comportement comparable de la dynamique de l'eau dans ces systèmes. Ici encore, nous pouvons revenir à notre problématique des ciments en conditions de gel. Dans l'hypothèse poromécanicienne d'un endommagement lié à des effets de cryosuccion comme exposé dans le chapitre 1, les molécules d'eau si elles diffusent dans la couche adsorbée pour alimenter le cristal de glace le font lentement et au delà de nos temps de simulations ($> 200\text{ ns}$).

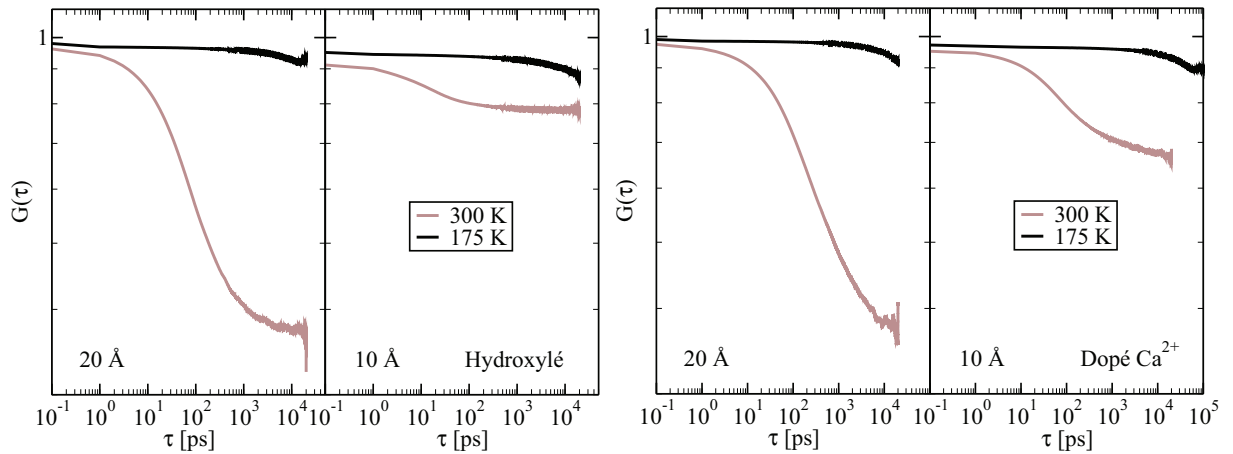


FIG. 5.11 – Fonctions d'auto-corrélation temporelle tracées dans des pores fente de silice amorphe à surface hydroxylée (gauche) et de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (droite). Les pores sont remplis ($P = P_0$) et deux températures sont considérées : $T = 300\text{ K}$ (lignes beiges) et $T = 175\text{ K}$ (lignes noires). Deux tailles de pore sont montrées : $H = 10\text{ Å}$ et $H = 20\text{ Å}$. L'épaisseur de la couche adsorbée à la surface est prise à deux couches d'eau.

Enfin, la figure 5.11 montre l'effet de la température sur les fonctions d'auto-corrélation temporelle calculées à partir de la relation (4.4) dans les pores de silice amorphe. Pour les systèmes à surface hydroxylée, la diminution de la température réduit drastiquement une grande partie des échanges entre les molécules d'eau des deux premières couches adsorbées et celles du centre du pore aux temps de simulation considérés (20 ns). Ainsi, la probabilité de "survie" d'une molécule d'eau dans les couches vicinales est forte, de l'ordre de 0.9 au bout de 20 ns . Cet effet est observable quelle que soit la taille du pore. Cependant, en raison d'un confinement plus fort qui perturbe plus l'eau adsorbée, les échanges entre la couche de surface et le centre du pore sont légèrement plus importants dans le pore de taille $H = 10\text{ \AA}$. En présence d'une charge de surface, le comportement des molécules d'eau est le même que dans le cas précédent, à savoir que la diminution de la température bloque pratiquement tous les échanges entre les deux premières couches adsorbées et le centre du pore (la probabilité de "survie" d'une molécule d'eau dans les couches vicinales est forte et de l'ordre de 0.9 au bout de 20 ns). Un taux d'échange plus élevé entre les couches adsorbées et le centre du pore est également observé dans le pore de taille $H = 10\text{ \AA}$. Toutefois, la différence entre les deux tailles de pore est moins importante que dans le cas de la silice amorphe à surface hydroxylée. En fait, les $G(\tau)$ montrent qu'à basse température, c'est dans les pores de silice amorphe à charge de surface compensée par des ions Ca^{2+} que le taux d'échange entre les couches adsorbées et le centre du pore est le plus faible ($G(\tau)$ le plus grand). Ainsi, à $T = 175\text{ K}$, nous n'observons pas, comme à $T = 300\text{ K}$, une plus grande stabilité aux temps longs des deux couches adsorbées dans le substrat de silice amorphe à surface hydroxylée. En effet, ici, c'est le substrat le plus hydrophile, la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , qui retient le plus les molécules d'eau. Les ions dont les déplacements sont réduits avec la diminution de la température (cf. MSD des ions figure 5.9) ne destabilisent plus la seconde couche adsorbée. Ce résultat supporte donc l'idée d'une seconde couche d'eau adsorbée destabilisée par les ions proches des surfaces à $T = 300\text{ K}$ dans le pore de taille $H = 10\text{ \AA}$.

5.3 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les effets de température sur de l'eau ou un électrolyte confiné. Ainsi, nous avons vu dans une première partie que si la diminution de la température a une influence sur la structure de l'eau au centre du pore, elle n'a que très peu d'effet sur les ions et les molécules d'eau proches des surfaces. Les orientations des molécules observées au chapitre 4 s'accroissent à basse température. L'ordre tétraédrique, dans lequel s'arrange localement les molécules d'eau dans un état liquide, est perturbé proche des surfaces. Cette perturbation n'évolue que très peu en diminuant la température. A l'inverse, au centre du pore, nous notons une augmentation de l'ordre tétraédrique similaire à ce qui est constatée pour de l'eau non confinée. Par ailleurs, la structure de l'eau autour des ions calcium évolue également très peu comme

le montre les fonctions de distribution radiale et les nombres de solvation.

D'un point de vue dynamique, la diminution de la température jusqu'au point de gel ralentit globalement les déplacements des molécules d'eau et des ions dans le pore. Les coefficients de diffusion globaux montrent que si dans le pore $H = 20 \text{ \AA}$ ils sont relativement similaires pour nos deux systèmes de silice amorphe, dans le pore de $H = 10 \text{ \AA}$ la chimie de surface a une influence et les molécules d'eau ont une dynamique bien plus lente en présence d'une charge de surface et d'ions calcium compensateurs. Par ailleurs, pour ce dernier système avec une taille de pore de $H = 10 \text{ \AA}$, l'analyse couche par couche de nos données montre que les molécules au centre du pore ont une dynamique similaire à celles dans les deux couches adsorbées dont la dynamique est très lente. Globalement, nous retrouvons une dynamique plus lente qu'à $T = 300 \text{ K}$ dans les couches vicinales. Donc, si la température n'a que peu d'influence sur la structure du fluide proche des surfaces, elle en a par contre une sur la dynamique. Au centre du pore, nous trouvons pour une majorité des systèmes un comportement diffusif des molécules d'eau à $T = 175 \text{ K}$. Les coefficients d'auto-diffusion que nous avons extraits représentent au mieux dans la silice à surface hydroxylée 65% du coefficient d'auto-diffusion de l'eau non confinée. Pour la silice amorphe avec des surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} le coefficient d'auto-diffusion représente 41% du coefficient d'auto-diffusion de l'eau non confinée. Enfin, l'échange de molécules d'eau entre les couches vicinales et le centre du pore est pratiquement nul à $T = 175 \text{ K}$.

Dans le contexte de l'endommagement des matériaux cimentaires en conditions de gel, nos résultats sur la dynamique et la structure de l'eau ou d'un électrolyte confiné montrent que les déplacements des ions et des molécules d'eau dans les couches proches de la surface sont très lents. Ceci est dû à la forte hydrophilicité des surfaces. Ainsi, ni l'une ni l'autre des hypothèses d'endommagement considérées, croissance d'un sel ou cryosuccion, à nos échelles de temps ($20 < t < 200 \text{ ns}$) ne peuvent être validées, chacune reposant sur une diffusion des espèces *via* cette couche proche de la surface. L'étude des pressions appliquées par l'adsorbat sur les murs du pore et de la transmission d'efforts mécaniques de ces couches vicinales sera ici intéressante pour avoir une image plus précise des causes de l'endommagement des matériaux cimentaires.

Conclusion générale et perspectives

Les contrats de programme de recherche (CPR) successifs depuis 1995 ont eu pour effet de promouvoir la communauté cimentière française, industriels et chercheurs, vers le premier rang mondial dans la compréhension des phénomènes physiques, chimiques et mécaniques des hydrates cimentaires. C'est dans ce cadre qu'à été lancé en 2007 un troisième CPR dont le thème a porté sur la porosité, le transport et la résistance des matériaux cimentaires. Son but a été d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques en jeu dans la résistance des bétons en conditions environnementales et/ou accidentelles. Dans cette optique, l'objectif de ce travail de recherche était de mieux comprendre la thermodynamique et la dynamique d'ions (sels) et de molécules d'eau (solvant) à la surface d'un mésopore cimentaire, notamment en conditions de gel. Pour ce faire, nous avons utilisé des outils de simulation numérique classique : Monte-Carlo Grand Canonique et Dynamique Moléculaire. Trois modèles de pore fente ont été étudiés : *i*) la silice amorphe à surface complètement hydroxylée, *ii*) la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et *iii*) un modèle de *C-S-H* reposant sur une structure de tobermorite défectueuse. L'idée de départ était de partir d'un modèle simple, d'étudier le comportement en confinement et en température de l'eau adsorbée, puis d'ajouter successivement des effets de chimie de surface pour, *in fine*, arriver aux *C-S-H*, phase principale dans les matériaux cimentaires.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur les aspects thermodynamiques et structuraux de l'eau ou d'un électrolyte confiné. Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau nous ont donné une image du remplissage dans nos différents systèmes poreux. La chimie de surface joue un rôle sur le mécanisme d'adsorption comme en témoigne la disparition d'une discontinuité dans l'isotherme (condensation capillaire) en passant d'une surface saturée par des groupements hydroxyles à une surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} dans les plus petites porosités des systèmes de silice amorphe. De plus, la microporosité présente dans les murs du modèle de *C-S-H* a aussi un effet sur le mécanisme de remplissage. Dans les plus grandes porosités, ces effets de chimie de surface ont également un rôle non négligeable comme le montre le déplacement de la condensation capillaire vers de plus faibles pressions relatives ou le renforcement du caractère hydrophile du substrat (plus large quantité de molécules d'eau adsorbées). Par ailleurs, les différents modèles des théories classiques (équation de *Kelvin*, FHH, BET) prédisent qualitativement nos résultats. D'un point de vue structural, l'eau est fortement

perturbée sur une distance de deux à trois couches moléculaires (8 Å environ) à l'approche des surfaces. En présence d'ions dans la porosité, les résultats montrent que les ions tendent à être adsorbés proche des surfaces et, ce, indépendamment de leurs tailles et de la force ionique de l'électrolyte. Ce résultat, prenant en compte l'aspect discret des espèces confinées, s'il est confirmé par des études complémentaires, mettrait en défaut aux tailles de pores et aux charges de surfaces considérées la vision classique de la couche diffuse de *Gouy-Chapmann* dans le modèle de la double couche électrique puisque seul la couche de *Stern* est observée. Les ions se trouvent dans deux configurations possible, l'une où ils sont fortement physisorbés et, l'autre, où ils sont partiellement solvatés.

Dans un second temps, l'étude des propriétés dynamiques du fluide confiné montre une dynamique des molécules d'eau globalement ralentie dans un environnement hydrophile, effet qui se ressent d'autant plus que le confinement est fort. Par ailleurs, l'apport d'une charge de surface et d'ions compensateurs dans l'espace poral accentue cet effet de ralentissement. Quoi qu'il en soit, à température ambiante, un comportement diffusif de l'eau est observé dans nos systèmes. L'analyse couche par couche montre aussi que la dynamique, en raison du caractère hydrophile du substrat, est plus lente proche de la surface du pore qu'en son centre où elle avoisine dans certains cas celle de l'eau non confinée (pour les plus grands pores). Quant aux ions, ils oscillent autour de leur position d'équilibre sans jamais montrer de comportement diffusif aux temps de simulation sondés ($\sim 10\text{-}100\text{ ns}$). Les oscillations sont d'autant plus fortes que le confinement est fort du fait des corrélations entre les ions (répulsions cation-cation). Ensuite, l'étude de la dynamique d'échange des molécules d'eau entre la première couche adsorbée et le centre du pore montre que c'est dans le substrat le plus hydrophile, le *C-S-H*, qu'elle est la plus lente, effet qui est attendu en raison d'interactions plus fortes des molécules d'eau avec la surface. En considérant les deux premières couches adsorbées à la surface dans le plus petit pore, nos résultats montrent un comportement contraire, à savoir que la dynamique d'échange la plus lente est observée pour le substrat le moins hydrophile, la silice à surface hydroxylée. Cet effet pourrait être dû aux corrélations ion-ion plus élevée en confinement fort déstabilisant la seconde couche adsorbée dans les systèmes à surface chargée. Enfin, le modèle Brownien de *Pierre Levitz* sur la dynamique intermittente des molécules d'eau aux surfaces a été testé sur les systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée montrant un très bon accord au delà de 10 ps en considérant que la couche adsorbée est de deux diamètres moléculaires.

Enfin, dans un troisième temps, les effets de température sur la structure et la dynamique du système confiné, eau ou électrolyte, ont été étudiés. La diminution de la température influence la structure du liquide au centre du pore qui se comporte comme dans le liquide non confiné. En revanche, près des surfaces, l'influence n'est que minime en raison de leur caractère hydrophile. Les ions restent proches des murs du pore. Les positions et les orientations des molécules d'eau restent les mêmes. Dans ces couches vicinales, la perturbation de l'ordre tétraédrique de

l'eau subsiste aussi. Pour les ions, la structure de l'eau autour d'eux évolue également très peu. D'un point de vue dynamique, la diminution de la température jusqu'au point de gel ralentit globalement les déplacements des molécules d'eau et des ions dans le pore. De plus, les analyses couche par couche montrent que cette dynamique reste plus lente proche des surfaces, de manière analogue à ce qui est observé à température ambiante. Si la température n'a que peu d'influence sur la structure du fluide proche des surfaces, elle en a par contre une sur sa dynamique. Pour finir, la dynamique d'échange des molécules d'eau entre les couches vicinales et le centre du pore est pratiquement nulle proche du point de gel et aux temps de simulation considérés. Ainsi, quelles que soient les hypothèses sur la détérioration des matériaux cimentaires en conditions de gel, croissance d'un sel ou cryosuccion, qui envisagent toutes les deux une diffusion des espèces *via* ces premières couches adsorbées, nous montrons qu'aux temps de simulation considérés, ni l'une ni l'autre ne peuvent être validées. En effet, les déplacements quadratiques moyens dans les couches vicinales montrent un comportement non diffusif des espèces qui ne nous permet pas de conclure sur l'état de la couche adsorbée proche du point de gel. Une étude plus détaillée est nécessaire.

En perspective, à court terme, ce travail mérite d'être étoffé d'une étude du comportement mécanique de la couche adsorbée à la surface du mésopore. En particulier sa capacité à transmettre les efforts en conditions de gel, se traduisant par une pression du fluide dans la direction normale à la surface du pore (pression de disjonction). Autrement dit, l'analyse de son couplage mécanique avec le substrat donnera un éclaircissement de ce qu'il advient dans ces mésopores à basse température et pourra fournir une explication de la détérioration des matériaux cimentaires. A plus long terme, notre étude pourra aussi être complétée en utilisant des modèles de potentiel descriptifs du fluide ou de la matrice plus complexes et plus réalistes en prenant en compte, par exemple, la variation du moment dipolaire des molécules d'eau dû au confinement dans un environnement hydrophile.

Bibliographie

- [1] J. J. Beaudoin and C. McInnis. The mechanism of frost damage in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 4 (2) :139–147, 1974.
- [2] B. Coasne. *Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mésoporeux : Une Approche Expérimentale et par Simulation Monte Carlo*. PhD thesis, Groupe de Physique des Solides, Université Paris VII, 2003.
- [3] C. Beauvais. *Effet de l'eau sur les propriétés d'adsorption d'un solide nanoporeux. Etude par simulation moléculaire de la zéolithe faujasite*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, 2004.
- [4] R. J.-M. Pellenq, S. Rodts, V. Pasquier, A. Delville, and P. Levitz. A grand canonical monte-carlo simulation study of xenon adsorption in a vycor-like porous matrix. *Adsorption*, 6 :241–249, 2000.
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, 114 (27) :10834–10843, 1992.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthetised by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359 :710–712, 1992.
- [7] K. Morishige and K. Nobuoka. X-ray diffraction studies of freezing and melting of water confined in a mesoporous adsorbent (MCM-41). *Journal of Chemical Physics*, 107 (17) :6965–6969, 1997.
- [8] K. Morishige and K. Kawano. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore : The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *Journal of Chemical Physics*, 110 (10) :4867–4871, 1999.
- [9] A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 3 :1185–1195, 2001.

- [10] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Phase separation in confined systems. *Reports on Progress in Physics*, 62 :1573–1659, 1999.
- [11] R. Denoyel and R.-J. M. Pellenq. Simple phenomenological models for phase transitions in a confined geometry. 1 : Melting and solidification in a cylindrical pore. *Langmuir*, 18 (7) :2710–2716, 2002.
- [12] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *Journal of American Chemical Society*, 122 (43) :10712–10713, 2000.
- [13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279 :548–552, 1998.
- [14] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula. Microporosity and connections between pores in sba-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal of Chemistry*, 27 :73–79, 2003.
- [15] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, and M. Jaroniec. Block-copolymere-templated ordered mesoporous silica : Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network ? *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (48) :11465–11471, 2000.
- [16] B. Coasne, F. R. Hung, R. J.-M. Pellenq, F. R. Siperstein, and K. E. Gubbins. Adsorption of simple gases in MCM-41 materials : The role of surface roughness. *Langmuir*, 22 :194–202, 2006.
- [17] A. Endo, T. Yamamoto, Y. Inagi, K. Iwakabe, and T. Ohmori. Characterization of nonfreezable pore water in mesoporous silica by thermoporometry. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (24) :9034–9039, 2008.
- [18] F. Kleitz, F. Berubé, R. Guillet-Nicolas, C.-M. Yang, and M. Thommes. Probing adsorption, pore condensation, and hysteresis behavior of pure fluids in three-dimensional cubic mesoporous KIT-6 silica. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (20) :9344–9355, 2010.
- [19] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, and R. J.-M. Pellenq. Gas adsorption in mesoporous micelle-templated silicas : MCM-41, MCM-48, and SBA-15. *Langmuir*, 22 (26) :11097–11105, 2006.
- [20] E. Prouzet, C. Boissière, S. S. Kim, and T. J. Pinnavaia. Roughness of mesoporous silica surfaces deduced from adsorption measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 :9–17, 2009.

- [21] B. Coasne, F. Di Renzo, A. Galarneau, and R. J.-M. Pellenq. Adsorption of simple fluid on silica surface and nanopore : Effect of surface chemistry and pore shape. *Langmuir*, 24 (14) :7285–7293, 2008.
- [22] V. Kocherbitov. Properties of water confined in an amphiphilic nanopore. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (43) :16893–16897, 2008.
- [23] R. J.-M. Pellenq and P. E. Levitz. Adsorption/condensation of xenon in a disordered silica glass having a mixed (micro a mixed and meso) porosity. *Molecular Simulation*, 27 :353–370, 2002.
- [24] W. Haller. Rearrangement kinetics of the liquid—liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts. *Journal of Chemical Physics*, 42 (2) :686–693, 1965.
- [25] W. Haller. Chromatography on glass of controlled pore size. *Nature*, 206 :693–696, 1965.
- [26] L. D. Gelb and K. E. Gubbins. Characterization of porous glasses : Simulation models, adsorption isotherms, and the brunauer - emmett - teller analysis method. *Langmuir*, 14 (8) :2097–2111, 1998.
- [27] E. Spohr, C. Hartnig, P. Gallo, and M. Rovere. Water in porous glasses. a computer simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 80 :165–178, 1999.
- [28] R. J.-M. Pellenq, B. Coasne, R. O. Denoyel, and O. Coussy. Simple phenomenological model for phase transitions in confined geometry. 2. capillary condensation/evaporation in cylindrical mesopores. *Langmuir*, 25 (3) :1393–1402, 2009.
- [29] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Effect of confinement on freezing and melting. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :R15–R68, 2006.
- [30] P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, and J. M. Drake. Porous vycor glass : The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 95 (8) :6151–6161, 1991.
- [31] R. J.-M. Pellenq and P. Levitz. Adsorption/condensation of xenon in a disordered silica glass having a mixed (micro a mixed and meso) porosity. *Molecular Simulation*, 27 :353–370, 2001.
- [32] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, S.-H. Chen, and A. I. Kolesnikov. Further evidence of a liquid–liquid transition in interfacial water. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :S2299–S2304, 2006.

- [33] E. Tombari, G. Salvetti, C. Ferrari, and G. P. Johari. Thermodynamic functions of water and ice confined to 2 nm radius pores. *Journal of Chemical Physics*, 122 :104712, 2005.
- [34] P. Gallo, M. Rovere, and E. Spohr. Supercooled confined water and the mode coupling crossover temperature. *Physical Review Letters*, 85 (20) :4317–4320, 2000.
- [35] S. Stapf and R. Kimmich. Molecular dynamics in confined monomolecular layers. a field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry study of liquids in porous glass. *Journal of Chemical Physics*, 103 (6) :2247–2250, 1995.
- [36] S. Gruener, T. Hofmann, D. Wallacher, A. V. Kityk, and P. Huber. Capillary rise of water in hydrophilic nanopores. *Physical Review E*, 79 :067301, 2009.
- [37] C. Hartnig, W. Witschel, and E. Spohr. Molecular dynamics study of the structure and dynamics of water in cylindrical pores. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (7) :1241–1249, 1998.
- [38] P. Ball. Water as an active constituent in cell biology. *Chemical Review*, 108 :74–108, 2008.
- [39] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq. Water adsorption on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates : a grand canonical monte carlo simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 118 (12) :5613–5622, 2003.
- [40] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, and R. J.-M. Pellenq. Intrusion and retraction of fluids in nanopores : Effect of morphological heterogeneity. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (5) :1953–1962, 2009.
- [41] J. Dore. Structural studies of water in confined geometry by neutron diffraction. *Chemical Physics*, 258 :327–347, 2000.
- [42] R. J.-M. Pellenq. Sur l’origine de la cohésion du ciment. *L’actualité chimique*, 273 :12–22, 2004.
- [43] N. Lequeux, A. Moreau, S. Philippot, and P. Boch. Extended X-ray absorption fine structure investigation of calcium silica hydrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (5) :1299–1306, 1999.
- [44] H. F. W. Taylor. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of American Ceramic Society*, 69 (6) :464–467, 1986.
- [45] X. Cong and R. J. Kirkpatrick. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. *Advanced Cement Based Materials*, 3 (3-4) :133–143, 1996.

- [46] X. Cong and R. J. Kirkpatrick. ^{17}O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (6) :1585–1592, 1996.
- [47] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Joe, P. Mc Millan, and X. Cong. Structure of calcium silicate hydrate (*C-S-H*) : Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3) :742–748, 1999.
- [48] R. J. Kirkpatrick, G. E. Brown, N. Xu, and X. Cong. Raman spectroscopy of *C-S-H*, tobermorite and jennite. *Advanced Cement Based Materials*, 5 (3-4) :93–99, 1997.
- [49] I. G. Richardson. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of *C-S-H* : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and concrete research*, 34 :1733–1777, 2004.
- [50] G. W. Groves, P. J. Le Sueur, and W. Sinclair. Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (4) :353–356, 1986.
- [51] I. G. Richardson and G. W. Groves. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of Materials Science*, 27 :6204–6212, 1992.
- [52] I. G. Richardson. The nature of *C-S-H* in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29 :1131–1147, 1999.
- [53] H. M. Jennings. Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (8) :614–618, 1986.
- [54] H. Manzano, J. S. Dolado, A. Guerrero, and A. Ayuela. Mechanical properties of crystalline calcium-silicate-hydrates : Comparison with cementitious *C-S-H* gels. *Physica Status Solidi (a)*, 204 (6) :1775–1780, 2007.
- [55] R. Shahsavari, M. J. Buehler, R. J.-M. Pellenq, and F.-J. Ulm. First-principles study of elastic constants and interlayer interactions of complex hydrates oxides : Case study of tobermorite and jennite. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (10) :2323–2330, 2009.
- [56] M. Mędała. *Etudes des interactions entre les phases minérales constituant le ciment portland et des solutions salines concentrées*. PhD thesis, Université de Bourgogne, UFR des Sciences et Techniques, 2005.

- [57] S. A. Hamid. The crystal-structure of the $11\text{\AA}$ natural tobermorite $\text{CA}_2.25[\text{SI}_3\text{O}_7.5(\text{OH})_{1.5}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für kristallographie*, 154(3-4) :189–198, 1981.
- [58] S. Merlino, E. Bonaccorsi, and T. Armbruster. The real structure of tobermorite $11\text{\AA}$: normal and anomalous forms. *European Journal of Mineralogy*, 13 :577–590, 2001.
- [59] E. Bonaccorsi, S. Merlino, and A. R. Kampf. The crystal structure of tobermorite $14\text{\AA}$ (plombierite), a $C\text{-S-H}$ phase. *Journal of American Ceramic Society*, 88 :505–512, 2005.
- [60] R. J.-M. Pellenq, N. Lequeux, and H. van Damme. Engineering the bonding scheme in $C\text{-S-H}$: the iono-covalent framework. *Cement and Concrete Research*, 38 :159–174, 2008.
- [61] A. Gmira, M. Zabat, R. J.-M. Pellenq, and H. Van Damme. Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials. *Materials and Structures / Concrete and Engineering*, 37 :3–14, 2004.
- [62] T. C. Powers and T. L. Brownyard. Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. In *Research Laboratories of the Portland Cement Association Bull. 22*, 1948.
- [63] R. F. Feldman and P. J. Sereda. A new model for hydrated portland cement and its practical implications. *Engineering Journal*, 53 (8-9) :53–59, 1970.
- [64] H. M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30 :101–116, 2000.
- [65] A. J. Allen, J. J. Thomas, and H. M. Jennings. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nature Materials*, 6 :311–316, 2007.
- [66] I. G. Richardson. The calcium silicate hydrates. *Cement and concrete research*, 38 :137–158, 2008.
- [67] R. F. Feldman, P. J. Sereda, and V. S. Ramachandran. Formation et développement des structures dans les pâtes de ciment durcies. In 7^{th} *International Congress on the Chemistry of Cement*, volume 1, pages VI.1/1–VI.1/36, Paris, 1980.
- [68] R. Sierra. Répartition des différentes formes d’eau dans la structure des pâtes pures de C_3S et de ciment portland. *Bulletin de liaison du Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées*, 117 :77–81, 1982.
- [69] E. Moudilou. *Cinétique et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires*. PhD thesis, Université d’Orléans, 2000.
- [70] I. Soroka and P. J. Sereda. In 5^{th} *International Symposium on the Chemistry of Cement*, volume 111, pages 67–73, Tokyo, Japan, 1968.

- [71] P. K. Mehta. *Concrete, structure, properties and materials*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, USA, 1986.
- [72] Y. Billard. *Contribution a l'étude des transferts de fluides au sein d'une paroi en béton*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [73] G. Constantinides and F. J. Ulm. The nanogranular nature of *C-S-H*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55 :64–90, 2007.
- [74] H. M. Jennings, J. J. Thomas, J. S. Gevrenov, G. Constantinides, and F.-J. Ulm. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 37 :329–336, 2007.
- [75] R. Zangi. Water confined to a slab geometry : a review of recent computer simulation studies. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16 :S5371–S5388, 2004.
- [76] Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, and D. R. Haefner. Electron distribution in water. *Journal of Chemical Physics*, 112(21) :9206–9208, 2000.
- [77] A. V. Gubskaya and P. G. Kusalik. The total molecular dipole moment for liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 117 (11) :5290–5302, 2002.
- [78] E. R. Batista, S. S. Xantheas, and H. Jonsson. Molecular multipole moments of water molecules in ice *Ih*. *Journal of Chemical Physics*, 109(11) :4546–4551, 1998.
- [79] M. Chaplin. Water structure and science (<http://www.sbu.ac.uk/water/>), 2007.
- [80] L. J. Michot, F. Villieras, M. François, I. Bihannic, M. Pelletier, and J.-M. Cases. Water organisation at the solid–aqueous solution interface. *C. R. Geoscience*, 334 :611–631, 2002.
- [81] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91 :6269, 1987.
- [82] G. S. Kell. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0 °C to 150 °C : Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20 (1) :97–105, 1975.
- [83] P. Perrot. Propriétés thermodynamiques de l'eau. *Techniques de l'Ingénieur*, page K 585v2, 2006.
- [84] M. Maccarini. Water at solid surfaces : A review of selected theoretical aspects and experiments on the subject. *Biointerphases*, 2 (3) :MR1–MR15, 2007.
- [85] J. S. Kim and A. Yethiraj. A diffusive anomaly of water in aqueous sodium chloride solutions at low temperatures. *Journal of Physical Chemistry B*, 112 :1729–1735, 2008.

- [86] P. Papon and J. Leblond. *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann, éditeur des sciences et des arts, Paris, 1990.
- [87] A. Boutin, G. Dosseh, and A. Fuchs. *Eléments de thermodynamique*. Masson, 1997.
- [88] G. W. Scherer. Crystallization in pores. *Cement and Concrete Research*, 29 :1347–1358, 1999.
- [89] A. Fabbri. *Physico-mécanique des matériaux cimentaires soumis au gel/dégel*. PhD thesis, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 2006.
- [90] K. Ishikiriyama and M. Todoki. Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 256 :213–226, 1995.
- [91] K. Ishikiriyama, M. Todoki, and K. Motomura. Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry, I. optimization for determination of PSD. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 171 :92–102, 1995.
- [92] K. Ishikiriyama and M. Todoki. Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry, II. thermoporosimetry. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 171 :103–111, 1995.
- [93] F. Ehrburger, V. Guérin, and J. Lahaye. DTA studies of sol and gel structures in aqueous dispersions of pyrogenic silicas. *Colloids and Surfaces*, 14 :31–45, 1985.
- [94] V. V. Turov and I. F. Mironyuk. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 134 :257–263, 1998.
- [95] F. Celestini, R. J.-M. Pellenq, P. Bordarier, and B. Rousseau. Melting of lennard-jones clusters in confined geometries. *Zeitschrift für Physik D*, 37 :49–53, 1996.
- [96] O. Coussy. *Mechanics and Physics of Porous Solids*. John Wiley & Sons, 2010.
- [97] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, second edition, 1991.
- [98] R. B. Schoch, J. Han, and P. Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 80 (3) :839–883, 2008.
- [99] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9 :457–468, 1910.
- [100] D. L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, 25 :475–481, 1913.

- [101] A. Delville and P. Lazlo. Simple results on cohesive energies of clays from a monte-carlo calculation. *New Journal of Chemistry*, 13 (6) :481–491, 1989.
- [102] B. V. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 14 :633–662, 1941.
- [103] E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [104] R. J.-M. Pellenq and H. Van Damme. Why does concrete set ? : The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials. *MRS Bulletin*, 29 (5) :319–323, 2004.
- [105] J. Wang, A. G. Kalinichev, and R. J. Kirkpatrick. Structure and decompression melting of a novel, high-pressure nanoconfined 2-D ice. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :14308–14313, 2005.
- [106] S. Xu, G. C. Simmons, T. S. Mahadevan, G. W. Scherer, S. H. Garofalini, and C. Pacheco. Transport of water in small pores. *Langmuir*, 25 :5084, 2009.
- [107] A. Verdaguer, G. M. Sacha, H. Blum, and M. Salmeron. Molecular structure of water at interfaces : Wetting at the nanometer scale. *Chemical Review*, 106 :1478–1510, 2006.
- [108] H. E. Stanley. Understanding static and dynamic heterogeneities in confined water. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 223 :939–956, 2009.
- [109] D. Morineau, G. Dosseh, C. Alba-Simionesco, and P. Llewellyn. Glass transition, freezing and melting of liquids confined in the mesoporous silicate MCM-41. *Philosophical Magazine B*, 79 (11-12) :1847–1855, 1999.
- [110] D. Akporiaye, E. W. Hansen, R. Schmidt, and M. Stöcker. Water saturated mesoporous MCM-41 systems characterized by ^1H NMR. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (7) :1926–1928, 1994.
- [111] E. W. Hansen, R. Schmidt, M. Stöcker, and D. Akporiaye. Water-saturated mesoporous MCM-41 systems characterized by ^1H NMR spin-lattice relaxation-times. *Journal of Physical Chemistry*, 99(2) :4148–4154, 1995.
- [112] E. W. Hansen, R. Schmidt, and M. Stöcker. Pore structure characterization of porous silica by ^1H NMR using water, benzene and cyclohexane as probe molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (27) :11396–11401, 1996.

- [113] E. W. Hansen, M. Stöcker, and R. Schmidt. Low-temperature phase transition of water confined in mesopores probed by *NMR*. influence on pore size distribution. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (6) :2195–2200, 1996.
- [114] E. W. Hansen, E. Tangstad, E. Myrvold, and T. Myrstad. Pore structure characterization of mesoporous/microporous materials by ^1H NMR using water as a probe molecule. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (50) :10709–10714, 1997.
- [115] E. W. Hansen, H. C. Gran, and E. J. Sellevold. Heat of fusion and surface tension of solids confined in porous materials derived from a combined use of NMR and calorimetry. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (35) :7027–7032, 1997.
- [116] E. W. Hansen, C. Simon, R. Haugrud, R. Raeder, and R. Bredesen. Probing pore size distribution by cryogenic- and relaxation ^2H NMR. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (48) :12396–12406, 2002.
- [117] K. Overloop and L. Van Gerven. Exchange and cross-relaxation in adsorbed water. *Journal of Magnetic Resonance Series A*, 101 :147–156, 1993.
- [118] S. Sklari, H. Rahiala, V. Stathopoulos, J. Rosenholm, and P. Pomonis. The influence of surface acid density on the freezing behavior of water confined in mesoporous MCM-41 solids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 49 :1–13, 2001.
- [119] K. Morishige and H. Iwasaki. X-ray study of freezing and melting of water confined within SBA-15. *Langmuir*, 19 (7) :2808–2811, 2003.
- [120] J. M. Baker, J. C. Dore, and P. Behrens. Nucleation of ice in confined geometry. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 :6226–6229, 1997.
- [121] J. Dore, B. Webber, M. Hartl, P. Behrens, and T. Hansen. Neutron diffraction studies of structural phase transformations for water-ice in confined geometry. *Physica A*, 314 :501–507, 2002.
- [122] U. Raviv, P. Laurat, and J. Klein. Fluidity of water confined to subnanometre film. *Nature*, 413 :51–54, 2001.
- [123] U. Raviv, S. Giasson, J. Frey, and J. Klein. Viscosity of ultra-thin water films confined between hydrophobic or hydrophilic surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :9275–9283, 2002.
- [124] M. Sliwinska-Bartkowiak, G. Dudziak, R. Sikorski, R. Gras, K. E. Gubbins, and R. Radhakrishnan. Dielectric studies of freezing behavior in porous materials : Water and methanol in activated carbon fibres. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 :1179–1184, 2001.

- [125] C. Faivre, D. Bellet, and G. Dolino. Phase transitions of fluids confined in porous silicon : A differential calorimetry investigation. *The European Physical Journal B*, 7 :19–36, 1999.
- [126] M. Agamalian, J. M. Drake, S. K. Sinha, and J. D. Axe. Neutron diffraction study of the pore surface layer of vycor glass. *Physical Review E*, 55(3) :3021–3027, 1997.
- [127] S. Takahara, M. Nakano, S. Kittaka, Y. Kuroda, and T. Mori. Neutron scattering study on dynamics of water molecules in MCM-41. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(28) :5814–5819, 1999.
- [128] M.-C. Bellissent-Funel, S. Longeville, J. M. Zanotti, and S. H. Chen. Experimental observation of the α relaxation in supercooled water. *Physical Review Letters*, 85(17) :3644–3647, 2000.
- [129] J.-P. Korb. Surface dynamics of liquids in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*, 19(3-4) :363–368, 2001.
- [130] D. B. Asay, A. L. Barnette, and S. H. Kim. Effects of surface chemistry on structure and thermodynamics of water layers at solid-vapor interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :2128–2133, 2009.
- [131] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, and S.-H. Chen. Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. *Europhysics Letters*, 71 (1) :91–97, 2005.
- [132] A. J. Benesi, M. W. Grutzeck, B. O’Hare, and J. W. Phair. Room temperature solid surface water with tetrahedral jumps of ^2H nuclei detected in $^2\text{H}_2\text{O}$ -hydrated porous silicates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 :17783–17790, 2004.
- [133] A. J. Benesi M. W. Grutzeck B. O’Hare and J. W. Phair. Room-temperature icelike water in kanemite detected by ^2H NMR T1 relaxation. *Langmuir*, 21 (2) :527–529, 2005.
- [134] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, and V. Venuti. Neutron scattering study and dynamic properties of hydrogen-bonded liquids in mesoscopic confinement. 1. the water case. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (42) :10884–10894, 2002.
- [135] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, and K. Kuroda. Adsorption isotherm of water vapor and its large hysteresis on highly ordered mesoporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180 :623–624, 1996.
- [136] A. Delville and M. Letellier. ^1H NMR study of the structure and dynamics of water confined between wetting solids. *Magnetic Resonance Imaging*, 14 (7-8) :975–977, 1996.
- [137] D. Nowak and H. K. Christenson. Capillary condensation of water between mica surfaces above and below zero-effect of surface ions. *Langmuir*, 25 (7) :9908–9912, 2009.

- [138] J. W. Phair, R. A. Livingston, C. M. Brown, and A. J. Benesi. Investigation of the state of water in hydrating layered sodium disilicate in crystalline and amorphous forms by quasi-elastic neutron scattering. *Chemistry of Materials*, 16 (24) :5042–5050, 2004.
- [139] P. Porion, M. Al Mukhtar, A. M. Faugère, R. J.-M. Pellenq, S. Meyer, , and A. Delville. Water self-diffusion within nematic dispersions of nanocomposites : A multiscale analysis of 1H Pulsed Gradient Spin-Echo NMR measurements. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (17) :4012–4023, 2003.
- [140] F. Ridi, P. Luciani, E. Fratini, and P. Baglioni. Water confined in cement pastes as a probe of cement microstructure evolution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (10) :3080–3087, 2009.
- [141] G. Schirò, A. Cupane, S. E. Pagnotta, and F. Bruni. Dynamic properties of solvent confined in silica gels studied by broadband dielectric spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :4546–4551, 2007.
- [142] A. Scodinu and J. T. Fourkas. Comparison of the orientational dynamics of water confined in hydrophobic and hydrophilic nanopores. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (40) :10292–10295, 2002.
- [143] J. Swenson, R. Bergman, and S. Longeville. A neutron spin-echo study of confined water. *Journal of Chemical Physics*, 115 (24) :11299–11305, 2001.
- [144] V. F. Tarasov, S. D. Chemerisov, and A. D. Trifunac. H-atom electron-spin polarization in irradiated water and ice confined in the nanopores of Vycor glass. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (6) :1293–1301, 2003.
- [145] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq. Grand canonical monte carlo simulation study of water structure on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates. *Journal of Chemical Physics*, 119 (17) :9226–9232, 2003.
- [146] S. H. Lee and P. J. Rossky. A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces — a molecular dynamics simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 100(4) :3334–3345, 1994.
- [147] M. Rovere, M. A. Ricci, D. Vellati, and F. Bruni. A molecular dynamics simulation of water confined in a cylindrical SiO_2 pore. *Journal of Chemical Physics*, 108(23) :9859–9867, 1998.
- [148] E. Spohr, A. Trokhymchuck, and D. Henderson. Adsorption of water molecules in slit pores. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 450(2) :281–287, 1998.

- [149] C. Hartnig, W. Witschel, E. Spohr, P. Gallo, M. A. Ricci, and M. Rovere. Modifications of the hydrogen bond network of liquid water in a cylindrical SiO_2 pore. *Journal of Molecular Liquids*, 85 :127–137, 2000.
- [150] P. Gallo, M. Rovere, and E. Spohr. Glass transition and layering effects in confined water : A computer simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 113 (24) :11324–11335, 2000.
- [151] P. Gallo, M. A. Ricci, and M. Rovere. Layer analysis of the structure of water confined in vycor glass. *Journal of Chemical Physics*, 116(1) :342–346, 2002.
- [152] E. R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev, and K. Schulten. Water-silica force field for simulating nanodevices. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 :21497–21508, 2006.
- [153] D. Argyris, N. R. Tummala, A. Striolo, and D. R. Cole. Molecular structure and dynamics in thin water films at the silica and graphite surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (35) :13587–13599, 2008.
- [154] D. Argyris, D. R. Cole, and A. Striolo. Hydration structure on crystalline silica substrates. *Langmuir*, 25 (14) :8025–8035, 2009.
- [155] D. Argyris, D. R. Cole, and A. Striolo. Dynamic behavior of interfacial water at the silica surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :19591–19600, 2009.
- [156] S. R.-V. Castrillón, N. Giovambattista, I. A. Aksay, and P. G. Debenedetti. Evolution from surface-influenced to bulk-like dynamics in nanoscopically confined water. *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 113 (23) :7973–7976, 2009.
- [157] A. Alexiadis and S. Kassinos. Influence of water model and nanotube rigidity on the density of water in carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 63 :2793–2797, 2008.
- [158] I. V. Brovchenko, A. Geiger, and D. Paschek. Simulation of confined water in equilibrium with a bulk reservoir. *Fluid Phase Equilibria*, 183-184 :331–339, 2001.
- [159] I. V. Brovchenko and A. Geiger. Water in nanopores in equilibrium with a bulk reservoir - Gibbs ensemble monte-carlo simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 96-97 :195–206, 2002.
- [160] F. Cailliez, G. Stirnemann, A. Boutin, I. Demachy, and A. H. Fuchs. Does water condense in hydrophobic cavities ? a molecular simulation study of hydration in heterogeneous nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (28) :10435–10445, 2008.
- [161] F.-X. Coudert and A. Boutin. Confinement effect on the hydrated electron behaviour. *Chemical Physics Letters*, 428 :68–72, 2006.

- [162] N. Desbiens, A. Boutin, and I. Demachy. Water condensation in hydrophobic silicalite-1 zeolite : A molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (50) :24071–24076, 2005.
- [163] J. Marañón Di Leo and J. Marañón. Confined water in nanotube. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 623 :159–166, 2003.
- [164] J. Galle and H. L. Vörtler. Monte carlo simulation of primitive water in slit-like pores : networks and clusters. *Surface Science*, 421 :33–43, 1999.
- [165] P. Gallo and M. Rovere. Structural properties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environment. *Physical Review E*, 76 :061202, 2007.
- [166] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and P. J. Rossky. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (32) :9581–9587, 2007.
- [167] N. Giovambattista, P. J. Rossky, and P. G. Debenedetti. Effect of temperature on the structure and phase behavior of water confined by hydrophobic, hydrophilic, and heterogeneous surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (42) :13723–13734, 2009.
- [168] M. C. Gordillo and J. Martí. Hydrogen bond structure of liquid water confined in nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 321 :341–345, 2000.
- [169] A. A. Hassanali and S. J. Singer. Model for the water-amorphous silica interface : The undissociated surface. *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (38) :11181–11193, 2007.
- [170] P. Hirunsit and P. B. Balbuena. Effects of confinement on water structure and dynamics : A molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (4) :1709–1715, 2007.
- [171] K. Koga. Solvation forces and liquid–solid phase equilibria for water confined between hydrophobic surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 116 (24) :10882–10889, 2002.
- [172] A. Kohlmeyer, C. Hartnig, and E. Spohr. Orientational correlations near interfaces. computer simulations of water and electrolyte solutions in confined environments. *Journal of Molecular Liquids*, 78 :233–253, 1998.
- [173] E. M. Kotsalis, J. H. Walther, and P. Koumoutsakos. Multiphase water flow inside carbon nanotubes. *International Journal of Multiphase Flow*, 30 :995–1010, 2004.
- [174] J. P. Larentzos, C. Powers, and E. J. Maginn. Atomistic simulation of water adsorption and cation siting in polyoxoniobate materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 :532–539, 2008.

- [175] Y. Leng and P. T. Cummings. Hydration structure of water confined between mica surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 124 :074711, 2006.
- [176] Y.-C. Liu, Q. Wang, and L.-H. Lu. Water confined in nanopores : its molecular distribution and diffusion at lower density. *Chemical Physics Letters*, 381 :210–215, 2003.
- [177] Y.-C. Liu, Q. Wang, and L.-H. Lu. Transport properties and distribution of water molecules confined in hydrophobic nanopores and nanoslits. *Langmuir*, 20 :6921–6926, 2004.
- [178] J.-C. Liu, P. A. Monson, and F. Van Swol. Studies of a lattice model of water confined in a slit pore. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (43) :15976–15981, 2007.
- [179] T. S. Mahadevan and S. H. Garofalini. Dissociative chemisorption of water onto silica surfaces and formation of hydronium ions. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (5) :1507–1515, 2008.
- [180] R. J. Mashl, S. Joseph, N. R. Aluru, and E. Jakobsson. Anomalous immobilized water : A new water phase induced by confinement in nanotubes. *Nano Letters*, 3 (5) :589–592, 2003.
- [181] A. Meleshyn. Two-dimensional ordering of water adsorbed on a mica surface at room temperature. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (37) :14495–14500, 2009.
- [182] S. M. Melnikov, A. Höltzel, A. Seidel-Morgenstern, and U. Tallarek. Influence of residual silanol groups on solvent and ion distribution at a chemically modified silica surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (21) :9230–9238, 2009.
- [183] N. W. Ockwig, R. T. Cygan, M. A. Hartl, L. L. Daemen, and T. M. Nenoff. Incoherent inelastic neutron scattering studies of nanoconfined water in clinoptilolite and heulandite zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (35) :13629–13634, 2008.
- [184] T. Ohba and K. Kaneko. Surface oxygen-dependent water cluster growth in carbon nanopores with GCMC simulation-aided in situ saxs. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (17) :6207–6214, 2007.
- [185] A. Pertsin and M. Grunze. Water-graphite interaction and behavior of water near the graphite surface. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (4) :1357–1364, 2004.
- [186] A. Pertsin and M. Grunze. A computer simulation study of stick-slip transitions in water films confined between model hydrophilic surfaces. 1. monolayer films. *Langmuir*, 24 (1) :135–141, 2008.

- [187] A. Pertsin and M. Grunze. Quasistatic computer simulation study of the shear behavior of bi- and trilayer water films confined between model hydrophilic surfaces. *Langmuir*, 24 (9) :4750–4755, 2008.
- [188] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq. Water confined in mesoporous silica glasses : Influence of temperature on adsorption/desorption hysteresis loop and fluid structure. *the European Physical Journal Special Topics*, 141 :41–44, 2007.
- [189] C. E. Ramachandran, S. Chempath, L. J. Broadbelt, and R. Q. Snurr. Water adsorption in hydrophobic nanopores : Monte Carlo simulations of water in silicalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90 :293–298, 2006.
- [190] S. Senapati and A. Chandra. Dielectric constant of water confined in a nanocavity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (22) :5106–5109, 2001.
- [191] K. Shirono and H. Daiguji. Molecular simulation of the phase behavior of water confined in silica nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (22) :7938–7946, 2007.
- [192] Jan Slovák, H. Tanaka, K. Kogac, and X. C. Zeng. Computer simulation of water–ice transition in hydrophobic nanopores. *Physica A*, 292 :87–101, 2001.
- [193] P. Demontis, G. Stara, and G. B. Suffritti. Behavior of water in the hydrophobic zeolite silicalite at different temperatures. a molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (18) :4426–4436, 2003.
- [194] P. Demontis, G. Stara, and G. B. Suffritti. Dynamical behavior of one-dimensional water molecule chains in zeolites : Nanosecond time-scale molecular dynamics simulations of bikiatite. *Journal of Chemical Physics*, 120 (19) :9233–9244, 2004.
- [195] P. Demontis, J. Gulín-González, and G. B. Suffritti. Molecular dynamics simulation study of superhydrated perdeuterated natrolite using a new interaction potential model. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (14) :7513–7518, 2006.
- [196] M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, N. Desbiens, F. Cailliez, A. Boutin, I. Demachy, and A. H. Fuchs. The effect of local defects on water adsorption in silicalite-1 zeolite : A joint experimental and molecular simulation study. *Langmuir*, 23 (20) :10131–10139, 2007.
- [197] T. Urbic, V. Vlachy, and K. A. Dill. Confined water : A mercedes-benz model study. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (10) :4963–4970, 2006.
- [198] J. Wang, A. G. Kalinichev, and R. J. Kirkpatrick. Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (16) :3351–3365, 2004.

- [199] Y.C. Wu, J.-S. Lin, S.-P. Ju, W.-J. Lee, Y.-S. Lin, and C.-C. Hwang. The behavior of water molecules nanoconfined between parallel plates. *Computational Materials Science*, 39 :359–364, 2007.
- [200] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq. A grand canonical monte carlo simulation study of water adsorption on vycor-like hydrophilic mesoporous silica at different temperatures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16 :S5329–S5343, 2004.
- [201] J. N. Sachs, H. I. Petrache, D. M. Zuckerman, and T. B. Woolf. Molecular dynamics simulations of ionic concentration gradients across model bilayers. *Journal of Chemical Physics*, 118 (4) :1957–1968, 2003.
- [202] K. Shirono, N. Tatsumi, and H. Daiguji. Molecular simulation of ion transport in silica nanopores. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (4) :1041–1047, 2009.
- [203] Y. W. Tang, K.-Y. Chan, and I. Szalai. Structural and transport properties of an SPC/E electrolyte in a nanopore. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (47) :18204–18213, 2004.
- [204] E. Spohr. Molecular dynamics simulations of water and ion dynamics in the electrochemical double layer. *Solid State Ionics*, 150 :1–12, 2002.
- [205] P. A. Cazade, J. Dweik, B. Coasne, F. Henn, and J. Palmeri. Molecular simulation of ion-specific effects in confined electrolyte solutions using polarizable forcefields. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (28) :12245–12257, 2010.
- [206] D. F. Parsons, M. Boström, T. J. Maceina, A. Salis, and B. W. Ninham. Why direct or reversed hofmeister series ? interplay of hydration, non-electrostatic potentials, and ion size. *Langmuir*, 26 (5) :3323–3328, 2010.
- [207] H. N. Bordallo, L. P. Aldridge, G. J. Churchman, W. P. Gates, M. T. F. Telling, K. Kiefer, P. Fouquet, T. Seydel, and S. A. J. Kimber. Quasi-elastic neutron scattering studies on clay interlayer-space highlighting the effect of the cation in confined water dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (36) :13982–13991, 2008.
- [208] N. Malikova, S. Longeville, J.-M. Zanolli, E. Dubois, V. Marry, P. Turq, and J. Ollivier. Signature of low-dimensional diffusion in complex systems. *Physical Review Letters*, 101 :265901, 2008.
- [209] N. Malikova, E. Dubois, V. Marry, B. Rotenberg, and P. Turq. Dynamics in clays - combining neutron scattering and microscopic simulation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 224 :153–181, 2010.

- [210] F. Ridi, E. Fratini, S. Milani, and P. Baglioni. Near-infrared spectroscopy investigation of the water confined in tricalcium silicate pastes. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (33) :16326–16331, 2006.
- [211] H. N. Bordallo, L. P. Aldridge, P. Fouquet, L. C. Pardo, T. Unruh, J. Wuttke, and F. Yokachiya. Hindered water motions in hardened cement pastes investigated over broad time and length scales. *Applied Materials and Interfaces*, 1 (10) :2154–2162, 2009.
- [212] H. N. Bordallo and L. P. Aldridge. Concrete and cement paste studied by quasi-elastic neutron scattering. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 224 :183–200, 2010.
- [213] S. H. Chen, Y. Zhang, M. Lagi, S. H. Chong, P. Baglioni, and F. Mallamace. Evidence of dynamic crossover phenomena in water and other glass-forming liquids : experiments, MD simulations and theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21 :504102, 2009.
- [214] Y. Zhang, M. Lagi, F. Ridi, E. Fratini, P. Baglioni, E. Mamontov, and S. H. Chen. Observation of dynamic crossover and dynamic heterogeneity in hydration water confined in aged cement paste. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :502101, 2008.
- [215] Y. Zhang, M. Lagi, E. Fratini, P. Baglioni, E. Mamontov, and S.-H. Chen. Dynamic susceptibility of supercooled water and its relation to the dynamic crossover phenomenon. *Physical Review E*, 79 :040201, 2009.
- [216] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq. Grand canonical monte carlo simulation study of water adsorption in silicalite at 300 K. *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (20) :6390–6397, 2008.
- [217] F.-X. Coudert, R. Vuilleumier, and A. Boutin. Dipole moment, hydrogen bonding and ir spectrum of confined water. *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 7 :2464–2467, 2006.
- [218] C. Dellago and M. M. Naor. Dipole moment of water molecules in narrow pores. *Computer Physics Communications*, 169 :36–39, 2005.
- [219] K. Shirono and H. Daiguji. Dipole moments of water molecules confined in Na-LSX zeolites – molecular dynamics simulations including polarization of water. *Chemical Physics Letters*, 417 :251–255, 2006.
- [220] A. Striolo, K. E. Gubbins, M. S. Gruszkiewicz, R. D. Cole, J. M. Simonson, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, T. D. Burchell, and K. L. More. Effect of temperature on the adsorption of water in porous carbons. *Langmuir*, 21 (21) :9457–9467, 2005.
- [221] J. C. Rasaiah, S. Garde, and G. Hummer. Water in nonpolar confinement : From nanotubes to proteins and beyond. *The Annual Review of Physical Chemistry*, 59 :713–740, 2008.

- [222] G. Hummer. Water, proton, and ion transport : from nanotubes to proteins. *Molecular Physics*, 105 (2-3) :201–207, 2007.
- [223] N. Giovambattista, P. J. Rossky, and P. G. Debenedetti. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates. *Physical Review E*, 73 :041604, 2006.
- [224] C. G. V. Burgess, D. H. Everett, and S. Nuttall. Adsorption of CO_2 and xenon by porous-glass over a wide-range of temperature and pressure - applicability of the langmuir case - VI equation. *Langmuir*, 6 (12) :1734–1738, 1990.
- [225] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, and D. Kinukawa. Capillary critical point of argon, nitrogen, oxygen, ethylene, and carbon dioxide in MCM-41. *Langmuir*, 13 (13) :3494–3498, 1997.
- [226] K. Morishige and M. Ito. Capillary condensation of nitrogen in MCM-41 and SBA-15. *Journal of Chemical Physics*, 117 (17) :8036–8041, 2002.
- [227] P. Trens, N. Tanchoux, A. Galarneau, D. Brunel, B. Fubini, E. Garrone, F. Fajula, and F. Di Renzo. A macrothermodynamic approach to the limit of reversible capillary condensation. *Langmuir*, 21 (18) :8560–8564, 2005.
- [228] H. Nakanishi and M. E. Fisher. Critical-point shift in films. *Journal of Chemical Physics*, 78 (6) :3279–3293, 1983.
- [229] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona. Fluids in narrow pores - adsorption, capillary condensation, and critical-points. *Journal of Chemical Physics*, 84 (4) :2376–2399, 1986.
- [230] P. C. Ball and R. Evans. Temperature-dependence of gas-adsorption on a mesoporous solid - capillary criticality and hysteresis. *Langmuir*, 5 (3) :714–723, 1989.
- [231] J. H. Woo and P. A. Monson. Phase behavior and dynamics of fluids in mesoporous glasses. *Physical Review E*, 67 (4) :041207, 2003.
- [232] D. Wilms, A. Winkler, P. Virnau, and K. Binder. Rounding of phase transitions in cylindrical pores. *Physical Review Letters*, 105 :045701, 2010.
- [233] L. D. Gelb. The ins and outs of capillary condensation in cylindrical pores. *Molecular Physics*, 100 (13) :2049–2057, 2002.
- [234] B. Coasne, K. E. Gubbins, and R. J.-M. Pellenq. Temperature effect on adsorption/desorption isotherms for a simple fluid confined within various nanopores. *Adsorption - Journal of The International Adsorption Society*, 11 :289–294, 2005.

- [235] R. J.-M. Pellenq, B. Coasne, R. O. Denoyel, and J. Puibasset. Effect of pore morphology and topology on capillary condensation in nanopores : a theoretical and molecular simulation study. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160 :1–8, 2007.
- [236] A. Striolo, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, and K. E. Gubbins. Water adsorption in carbon-slit nanopores. *Langmuir*, 19 (20) :8583–8591, 2003.
- [237] P. A. Bonnaud, B. Coasne, and R. J.-M. Pellenq. Molecular simulation of water confined in nanoporous silica. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22 (28) :284110, 2010.
- [238] J. Puibasset and R. J.-M. Pellenq. Water adsorption in disordered mesoporous silica (Vycor) at 300 K and 650 K : A Grand Canonical Monte Carlo simulation study of hysteresis. *Journal of Chemical Physics*, 122 :094704, 2005.
- [239] B. Coasne and R. J.-M. Pellenq. Grand canonical monte carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores : Effect of pore size, pore morphology, and surface roughness. *Journal of Chemical Physics*, 120 (6) :2913–2922, 2004.
- [240] B. Coasne and R. J.-M. Pellenq. A grand canonical monte carlo study of capillary condensation in mesoporous media : effect of the pore morphology and topology. *Journal of Chemical Physics*, 121 (8) :3767–3774, 2004.
- [241] B. Coasne, K. E. Gubbins, and R. J.-M. Pellenq. A grand canonical monte carlo study of adsorption and capillary phenomena in nanopores of various morphologies and topologies : Testing the BET and BJH characterization methods. *Particle and Particle Systems Characterization*, 21 :149–160, 2004.
- [242] B. Coasne, A. Galarneau, , F. Di Renzo, and R. J.-M. Pellenq. Effect of morphological defects on gas adsorption in nanoporous silicas. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (43) :15759–15770, 2007.
- [243] V. Kocherbitov and V. Alfredsson. Hydration of MCM-41 studies by sorption calorimetry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (35) :12906–12913, 2007.
- [244] A. Goj and R. F. Loring. Dephasing dynamics in confined myoglobin. *Chemical Physics*, 341 :37–44, 2007.
- [245] A. Malani, K. G. Ayappa, and S. Murad. Influence of hydrophilic surface specificity on the structural properties of confined water. *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (42) :13825–13839, 2009.
- [246] R. Evans. Fluid adsorbed in narrow pores : Phase equilibria and structure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2 :8989–9007, 1990.

- [247] X. Yang and C. Zhang. Structure and diffusion behavior of dense carbon dioxide fluid in clay-like slit pores by molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, 407 :427–432, 2005.
- [248] R. G. Horn and J. N. Israelachvili. Direct measurement of structural forces between two surfaces in a nonpolar liquid. *Journal of Chemical Physics*, 75 (3) :1400–1411, 1981.
- [249] A. L. Demirel and S. Granick. Friction fluctuations and friction memory in stick-slip motion. *Physical Review Letters*, 77 (21) :4330–4333, 1996.
- [250] J. Gao, W. D. Luedtke, and U. Landman. Layering transitions and dynamics of confined liquid films. *Physical Review Letters*, 79 (4) :705–708, 1997.
- [251] J. van Alsten and S. Granick. The origin of static friction in ultrathin liquid films. *Physical Review Letters*, 61 (22) :2570, 1988.
- [252] J. van Alsten and S. Granick. The origin of static friction in ultrathin liquid films. *Langmuir*, 6 :214, 1990.
- [253] M. L. Gee, P. M. McGuiggan, J. N. Israelachvili, and A. M. Homola. Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear. *Journal of Chemical Physics*, 93 (3) :1895–1906, 1990.
- [254] M.-C. Bellissent-Funel, J. Lal, and L. Bosio. Structural study of water confined in porous glass by neutron scattering. *Journal of Chemical Physics*, 98 (5) :4246–4252, 1993.
- [255] J. Marti, G. Nagy, M. C. Gordillo, and E. Guàrdia. Molecular simulation of liquid water confined inside graphite channels : Thermodynamics and structural properties. *Journal of Chemical Physics*, 124 :094703, 2006.
- [256] J. Köfinger, G. Hummer, and C. Dellago. Macroscopically ordered water in nanopores. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105 (36) :13218–13222, 2008.
- [257] J. Marañón J. Marañón Di Leo. Confined Na^+ and K^+ ions in an aqueous solution. *Chemical Physics Letter*, 404 :257–262, 2005.
- [258] P. Bordarier, B. Rousseau, and A. H. Fuchs. Solvation force and confinement-induced phase transitions of model ultra thin films. *Molecular Simulations*, 17 :199–215, 1996.
- [259] F. Porcheron, B. Rousseau, A. H. Fuchs, and M. Schoen. Monte Carlo simulations of nanoconfined n-decane films. *Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics*, 1 :4083–4090, 1999.

- [260] F. Porcheron, B. Rousseau, M. Schoen, and A. H. Fuchs. Structure and solvation forces in confined alkane films. *Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics*, 3 :1155–1159, 2001.
- [261] F. Porcheron, M. Schoen, and A. H. Fuchs. Monte Carlo simulation of a complex fluid confined to a pore with nanoscopically rough walls. *Journal of Chemical Physics*, 116 (13) :5816–5824, 2002.
- [262] F. Porcheron, B. Rousseau, and A. H. Fuchs. Structure of ultra-thin confined alkane films from monte carlo simulations. *Molecular Physics*, 100 (13) :2109–2119, 2002.
- [263] K. Lum, D. Chandler, and J. D. Weeks. Hydrophobicity at small and large length scales. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (22) :4570–4577, 1999.
- [264] T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita, Y. Masuda, and T. Yamaguchi. Thermal property, structure, and dynamics of supercooled water in porous silica by calorimetry, neutron scattering, and nmr relaxation. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (29) :5730–5739, 1997.
- [265] D. C. Steytler, J. C. Dore, and C. J. Wright. Neutron diffraction study of cubic ice nucleation in a porous silica network. *Journal of Physical Chemistry*, 87 (14) :2458–2459, 1983.
- [266] D. C. Steytler and J. C. Dore. Neutron diffraction studies of water in porous silica. *Molecular Physics*, 59 (5) :1001–1015, 1985.
- [267] S. V. Churakov. Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite : a first principle study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :1130–1144, 2007.
- [268] S. R.-V. Castrillón, N. Giovambattista, I. A. Aksay, and P. G. Debenedetti. Effect of surface polarity on the structure and dynamics of water in nanoscale confinement. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (5) :1438–1446, 2009.
- [269] S. Cervený, F. Barroso-Bujans, A. Alegría, and J. Colmenero. Dynamics of water intercalated in graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (6) :2604, 2010.
- [270] A. Berezhkovskii and G. Hummer. Single-file transport of water molecules through a carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 89 (6) :064503, 2002.
- [271] S. Andreev, D. Reichman, and G. Hummer. Effect of flexibility on hydrophobic behavior of nanotube water channels. *The Journal of Chemical Physics*, 123 :194502, 2005.

- [272] A. Kalra, S. Garde, and G. Hummer. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100 (18) :10175–10180, 2003.
- [273] C. Peter and G. Hummer. Ion transport through membrane-spanning nanopores studied by molecular dynamics simulations and continuum electrostatics calculations. *Biophysical Journal*, 89 (4) :2222–2234, 2005.
- [274] B. Rotenberg, V. Marry, R. Vuilleumier, N. Malikova, C. Simon, and P. Turq. Water and ions in clays : Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :5089–5101, 2007.
- [275] N. W. Ockwig, R. T. Cygan, L. J. Criscenti, and T. M. Nenoff. Molecular dynamics studies of nanoconfined water in clinoptilolite and heulandite zeolites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (6) :800, 2008.
- [276] E. E. Fenn, D. B. Wong, and M. D. Fayer. Water dynamics at neutral and ionic interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 (36) :15243–15248, 2009.
- [277] R. Feistel and W. Wagner. A new equation of state for H_2O ice I_h . *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35 (2) :1021–1047, 2006.
- [278] J. Mitchell, J. Beau W. Webber, and J. H. Strange. Nuclear magnetic resonance cryoporometry. *Physics Reports*, 461 :1–36, 2008.
- [279] R. Bergman and J. Swenson. Dynamic of supercooled water in confined geometry. *Nature*, 403 :283–286, 2000.
- [280] R. Bergman, J. Swenson, L. Börjesson, and P. Jacobsson. Dielectric study of supercooled 2D water in a vermiculite clay. *Journal of Chemical Physics*, 113 (1) :357–363, 2000.
- [281] J. Klein and E. Kumacheva. Confinement-induced phase transitions in simple liquids. *Science*, 269 :816–819, 1995.
- [282] J. Klein and E. Kumacheva. Simple liquids confined to molecularly thin layers. I. confinement-induced liquid to solid phase transitions. *Journal of Chemical Physics*, 108 (16) :6996–7009, 1998.
- [283] H.-W. Hu, G. A. Carson, and S. Granick. Relaxation time of confined liquids under shear. *Physical Review Letters*, 66 :2758–2761, 1991.
- [284] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, Sausalito, California, USA, 2000.

- [285] C. E. Nieto-Draghi. *Transport and Structural Properties of Aqueous Solutions of Organic Solvents*. PhD thesis, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2003.
- [286] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, oxford science publications edition, 1989.
- [287] R. J.-M. Pellenq. *Theory and computer simulation of adsorption of simple molecules in silicalite-1*. PhD thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, 1994.
- [288] Andrew R. Leach. *Molecular Modelling : principle and applications*. Pearson Education, second edition, 2001.
- [289] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : from algorithms to applications*. Academic Press, second edition, 2002.
- [290] S. Vaclair. *Eléments de physique statistique : hasard, organisation, évolution*. Paris, interditions edition, 1993.
- [291] P. Viot. Simulation numérique en physique statistique, DEA Modélisation Dynamique et Statistique des Systèmes Complexes, Jussieu, cours commun aux parcours *Physique des liquides* et *Modélisation statistique et algorithmique des système hors d'équilibre*, 2009.
- [292] M. Hayoun. La méthode de Monte-Carlo Metropolis, école 'simulation numérique en matière condensée' (http://www.insp.jussieu.fr/jsnum/Old/MC_Metropolis.pdf), 2002.
- [293] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21 (6) :1087–1097, 1953.
- [294] C. Chipot. Les méthodes numériques de la dynamique moléculaire, Institut Nancéien de Chimie Moléculaire - Université Henri Poincaré, year = 2003.
- [295] C. W. Gear. The numerical integration of ordinary differential equations of various orders. Technical Report ANL 7126, Argonne National Laboratory, 1966.
- [296] C. W. Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 1971.
- [297] G. Dahlquist and A. Björk. *Numerical methods*. Prentice Hall, 1974.
- [298] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, and J. Hermans. Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices. *Intermolecular Forces*, page 331, 1981.

- [299] G. W. Robinson, S.-B. Zhu, S. Singh, and M. W. Evans. Water in biology, chemistry and physics : Experimental overviews and computational methodologies. *World Scientific*, 1996.
- [300] W. L. Jorgensen and T. B. Nguyen. Monte carlo simulations of the hydration of substituted benzenes with opls potential functions. *Journal of Computational Chemistry*, 14 (2) :206–215, 1993.
- [301] X. S. Zhao, B. Chen, S. Karaborni, and J. I. Siepmann. Vapor-liquid and vapor-solid phase equilibria for united-atom benzene models near their triple points : The importance of quadrupolar interactions. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :5368–5374, 2005.
- [302] P. Bonnaud, C. Nieto-Draghi, and P. Ungerer. Anisotropic united atom model including the electrostatic interactions of benzene. *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (14) :3730–3741, 2007.
- [303] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer. Anisotropic united atom model including the electrostatic interactions of methylbenzenes. I. thermodynamics and structural properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (43) :15686–15699, 2007.
- [304] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer. Anisotropic united atom model including the electrostatic interactions of methylbenzenes. I. transport properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (43) :15942–15951, 2007.
- [305] D. J. Evans. On the representation of orientation space. *Molecular Physics*, 24 :317–325, 1977.
- [306] W. Smith and T. R. Forester. DL_POLY_2.0 : A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, 14 (3) :136–141, 1996.
- [307] D. Fincham. Leapfrog rotational algorithms. *Molecular Simulation*, 8 (3-5) :165–178, 1992.
- [308] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *journal of Chemical Physics*, 81 :511–519, 1984.
- [309] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.
- [310] K. Zare and V. Szebehely. Time transformations for the extended phase space. *Celestial Mechanics*, 11 :469–482, 1975.
- [311] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31 :1695–1697, 1985.

- [312] R. J.-M. Pellenq and D. J. Nicholson. Intermolecular potential function for the physical adsorption of rare gases in silicalite. *Journal of Physical Chemistry*, 98 :13339–13349, 1994.
- [313] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, septième édition, 1996.
- [314] T.J. Grey. *A Coordinated Approach to Modelling Zeolite Structure and Adsorption*. PhD thesis, Department of Chemistry, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, 2001.
- [315] H.J. Böhm and R. Ahlrichs. A study of short-range repulsions. *Journal of Chemical Physics*, 77(4) :2028–2034, 1982.
- [316] K. T. Tang and J. P. Toennies. An improved simple model for the *van der Waals* potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *Journal of Chemical Physics*, 80(8) :3726, 1984.
- [317] R. J.-M. Pellenq and D. Nicholson. A simple method for calculating dispersion coefficients for isolated and condensed-phase species. *Molecular Physics*, 95 (3) :549–570, 1998.
- [318] S. Koneshan, Jayendran C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, and S. H. Lee. Solvent structure, and ion mobility in aqueous solutions at 25 °C. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 :4193–4204, 1998.
- [319] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation. *Journal of Chemical Physics*, 110 (17) :8254–8282, 1999.
- [320] D. M. Heyes. Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices. *Journal of Chemical Physics*, 74 :1924–1929, 1981.
- [321] P. Gibbon and G. Sutmann. Long-range interactions in many-particle simulation. In *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems : From Theory to Algorithms*, volume 10, pages 467–506, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2002.
- [322] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, and R. Fricke. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates. *Solid State Ionics*, 101 :271–277, 1997.
- [323] S. Iarlori, D. Ceresoli, M. Bernasconi, D. Donadio, and M. Parinello. Dehydroxylation and silanization of the surfaces of β -cristobalite silica : An ab initio simulation. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 :8007–8013, 2001.
- [324] R. Kjellander, S. Marčelja, and J. P. Quirk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 126 (1) :194–211, 1988.

- [325] R. J.-M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari, K. J. Van Vliet, M. J. Buehler, S. Yip, and F.-J. Ulm. A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 (38) :16102–16107, 2009.
- [326] X. Cong and R. J. Kirkpatrick. ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, 3 (3) :144–156, 1996.
- [327] A. Ayuela, J. S. Dolado, I. Campillo, Y. R. de Miguel, E. Erkizia, D. Sánchez-Portal, A. Rubio, A. Porro, and P. M. Echenique. Silicate chain formation in the nanostructure of cement-based materials. *The Journal of Chemical Physics*, 127 :164710, 2007.
- [328] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21 (5) :571–574, 1973.
- [329] A. V. Hershey. The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals. *ASME Journal of Applied Mechanics*, 21 :236–240, 1954.
- [330] J. Vorholz, V. I. Harismiadis, B. Rumpf, A. Z. Panagiotopoulos, and G. Maurer. Vapor + liquid equilibrium of water, carbon dioxide, and the binary system, water + carbon dioxide, from molecular simulation. *Fluid Phase Equilibria*, 170 :203–234, 2000.
- [331] L. Sarkisov and P. A. Monson. Modeling of adsorption and desorption in pores of simple geometry using molecular dynamics. *Langmuir*, 17 :7600–7604, 2001.
- [332] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores : Equilibrium, pore blocking, and cavitation. *Langmuir*, 18 (25) :9830–9837, 2002.
- [333] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. *Langmuir*, 18 (5) :1550–1560, 2002.
- [334] A. Vishnyakov and A. V. Neimark. Monte carlo simulation test of pore blocking effects. *Langmuir*, 19 (8) :3240–3247, 2003.
- [335] P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, M. Benjelloun, E. Van Bavel, A. H. Janssen, A. V. Neimark, B. M. Weckhuysen, and E. F. Vansant. A new templated ordered structure with combined micro- and mesopores and internal silica nanocapsules. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (23) :5873–5877, 2002.
- [336] R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions 2*, 82 :1763–1787, 1986.

- [337] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos. A fixed charge model for water optimized to the vapor-liquid coexistence. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 :7470–7475, 1998.
- [338] J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Clarendon Press, first edition, 1946.
- [339] G. Halsey. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 16 (10) :931–937, 1948.
- [340] T. L. Hill. Theory of physical adsorption. *Advances in Catalysis*, 4 :211–258, 1952.
- [341] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 :309–319, 1938.
- [342] D. Nicholson and N. G. Parsonage. *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*. Academic Press, London, 1982.
- [343] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, and W. Brösicke. Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. *Solar Energy*, 76 :339–344, 2004.
- [344] X. Yang and X. Yue. Adsorption and structure of Lennard-Jones model fluid in slit-like amorphous silica nanopores. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects*, 301 :166–173, 2007.
- [345] M. C. Gordillo and J. Martí. Molecular dynamics description of a layer of water molecules on a hydrophobic surface. *Journal of Chemical Physics*, 117 (7) :3425–3430, 2002.
- [346] L. Lu and M. L. Berkowitz. Hydration force between model hydrophilic surfaces : Computer simulations. *Journal of Chemical Physics*, 124 :101101, 2006.
- [347] L. Liu, M. Krack, and A. Michaelides. Density oscillations in a nanoscale water film on salt : Insight from ab initio molecular dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :8572–8573, 2008.
- [348] L.-M. Liu, M. Krack, and A. Michaelides. Interfacial water : A first principles molecular dynamics study of a nanoscale water film on salt. *Journal of Chemical Physics*, 130 :234702, 2009.
- [349] T. Megyes, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó, and G. Pálinkás. Solvation of calcium ion in polar solvents : An x-ray diffraction and ab initio study. *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (35) :7261–7271, 2004.
- [350] B. Coasne, C. Alba-Simionesco, F. Audonnet, G. Dosseh, and K. E. Gubbins. Adsorption and structure of benzene on silica surfaces and in nanopores. *Langmuir*, 25 (18) :10648–10659, 2009.

- [351] B. Coasne, S. K. Jain, and K. E. Gubbins. Adsorption, structure and dynamics of fluids in ordered and disordered models of porous carbons. *Molecular Physics*, 104 (22-24) :3491–3499, 2006.
- [352] M. Schoen, J. H. Cushman, D. J. Diestler, and C. L. Rhykerd Jr. Fluids in micropores. II. Self-diffusion in a simple classical fluid in a slit pore. *Journal of Chemical Physics*, 88 (2) :1394–1406, 1988.
- [353] D. J. Diestler, M. Schoen, A. W. Hertzner, and J. H. Cushman. Fluids in micropores. III. Self-diffusion in a slit-pore with rough hard walls. *Journal of Chemical Physics*, 95 (7) :5432–5436, 1991.
- [354] S. H. Krishnan and K. G. Ayappa. Modeling velocity autocorrelation functions of confined fluids : A memory function approach. *Journal of Chemical Physics*, 118 (2) :690–705, 2003.
- [355] P. Ganster. *Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radio-actifs par dynamiques moléculaires classique et ab initio*. PhD thesis, Université Montpellier 2 - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004.
- [356] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 114 (1) :363–366, 2001.
- [357] E. Hawlicka and D. Swiatla-Wojcik. Dynamic properties of the NaCl-methanol-water systems - md simulation studies. *Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2 :3175–3180, 2000.
- [358] P. Levitz, J. P. Korb, and D. Petit. Slow dynamics of embedded fluid in mesoscopic confining systems as probed by NMR relaxometry. *The European Physical Journal E*, 12 :29–33, 2003.
- [359] P. Levitz. Random flights in confining interfacial systems. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 :S4059–S4074, 2005.
- [360] C. Vega, E. Sanz, and J. L. F. Abascal. The melting temperature of the most common models of water. *The Journal of Chemical Physics*, 122 :114507, 2005.
- [361] P.-L. Chau and A. J. Hardwick. A new order parameter for tetrahedral configurations. *Molecular Physics*, 93 (3) :511–518, 1998.
- [362] J. R. Errington and P. G. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 409 :318–321, 2001.
- [363] A. K. Soper and C. J. Benmore. Quantum differences between heavy and light water. *Physical Review Letters*, 101 :065502, 2008.

- [364] A. Laio and F. L. Gervasio. Metadynamics : a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, 71 :126601, 2008.
- [365] M. Venuat. *La pratique des ciments, mortiers et bétons*. Paris, du moniteur edition, 1989.
- [366] P. Acker. Prise et durcissement des bétons : les effets thermomécaniques. *Techniques de l'Ingénieur*, pages C 2 235 – 1, 1997.
- [367] A. Gmira. *Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2003.
- [368] Z. Duan, N. Moller, and J. H. Weare. Gibbs ensemble simulations of vapor/liquid equilibrium using the flexible RWK2 water potential. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :20303–20309, 2004.
- [369] P. Acker. Swelling, shrinkage and creep : a mechanical approach to cement hydration. *Materials and structures : concrete science and engineering*, 37 :237–243, 2004.
- [370] H. Le Chatelier. Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. *Bulletin de la société pour l'encouragement de l'industrie nationale*, 5ème série, t.5 :54–57, 1900.
- [371] P. Faucon. *Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau*. PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise, 1997.
- [372] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, second edition, 1997.
- [373] K. L. Scrivener and W. Wieker. Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures. In 9th *International Congress on the Chemistry of Cement*, volume 1, pages 449–482, New Dehli, India, 1992.
- [374] B. Chen, J. J. Potoff, and J. I. Siepmann. Adiabatic nuclear and electronic sampling monte-carlo simulations in the gibbs ensemble : application to polarizable force field for water. *J. Phys. Chem.*, 104(10) :2378–2390, 2000.
- [375] K. Kiyohara, K. E. Gubbins, and A. Z. Panagiotopoulos. Phase coexistence properties of polarizable water models. *Molecular Physics*, 94 (5) :803–808, 1998.
- [376] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 79 :926–935, 1983.

- [377] G. C. Boulougouris, I. G. Economou, and D. N. Theodorou. Engineering a molecular model for water phase equilibrium over a wide temperature range. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 :1029–1035, 1998.
- [378] W. L. Jorgensen and J. D. Madura. Temperature and size dependence for monte carlo simulations of TIP4P water. *Molecular Physics*, 56 :1381–1392, 1985.
- [379] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne. Dynamical fluctuating charge force fields : application to liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 101(7) :6141, 1994.
- [380] R. E. Kozack and P. C. Jordan. Polarizability effects in a four-charge model for water. *Journal of Chemical Physics*, 96(4) :3120, 1992.
- [381] I. M. Svishchev, P. G. Kusalik, J. Wang, and R. Boyd. Polarizable point charge model for water : results under normal and extreme conditions. *Journal of Chemical Physics*, 105 :4742, 1996.
- [382] A. A. Chialvo and P. T. Cummings. Engineering a simple polarizable model for the molecular simulation of water applicable over wide ranges of state conditions. *Journal of Chemical Physics*, 105(18) :8274, 1996.
- [383] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *Journal of Chemical Physics*, 112 :8910–8922, 2000.

Table des figures

1.1	Schéma de synthèse d'un MCM-41 à partir d'un cristal liquide de micelles de tensioactifs (d'après [5]).	7
1.2	Micrographies a) au MET et b) au microscope électronique par réflexion d'un MCM-41 (d'après [9]).	8
1.3	Micrographies au MET d'un SBA-15 calciné pour différentes tailles de pores a) 60 Å, b) 89 Å, c) 200 Å et 260 Å (d'après [13]).	9
1.4	Représentation schématique de micelles de PPO-PEO et des effets de déshydratation en température dans un SBA-15 (d'après [14]).	9
1.5	(gauche) Micrographie au microscope électronique à transmission d'une fine section d'un Vycor 7930 découpé à l'ultramicrotome (d'après [30]); (droite) Reconstruction numérique d'un Vycor de surface spécifique $100\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les zones blanches sur l'image constituent la porosité (d'après [31]).	10
1.6	Pseudo-fonctions de distribution radiale autour des atomes de calcium déduites des spectres EXAFS (Extended X-Ray Adsorption Fine Structure) au seuil du calcium pour différents matériaux (d'après [43]).	11
1.7	Histogramme des fréquences d'occurrence des différents rapports Ca/Si dans une pâte de $C-S-H$ d'un ciment Portland agée de 1 jour à 3.5 années (d'après [52]). . .	12
1.8	Exemples de cristaux de $C-S-H$ (d'après [54]) : (a) tobermorite 14 Å et (b) jennite. Les ions calcium interlamellaires sont représentés par des sphères oranges, les atomes de calcium intralamellaires par des polyèdres, les chaînes silicatées sont représentées par des polyèdres violets et enfin les molécules d'eau sont en bleu. . .	12
1.9	a) Représentation schématique des phases stables avec la diminution de l'espace basal et de la quantité de molécules d'eau adsorbées de la tobermorite 14 Å (chaînes simples de silice), 11 Å (chaînes doubles de silice) et 9 Å (chaînes simples de silice). b) Chemin métastable suggéré à partir de la tobermorite 14 Å chauffée. Une phase métastable de la tobermorite 11 Å est obtenue avec des chaînes simples de silice (d'après [59]).	13

1.10	Micrographie au microscope électronique à transmission (MET) d'un <i>C-S-H</i> contenu dans une pâte de ciment Portland ordinaire [60]. Cette image a été réalisée par A. Baronnet au CINaM-CNRS à Marseille.	14
1.11	(haut) Modèle de <i>Feldman-Sereda</i> revue par <i>Sierra</i> [68]. Les croix représentent les molécules d'eau chimiquement liées prisent dans l'espace interfeuillet. Les cercles représentent les molécules d'eau externes adsorbées. Sont indiqués par le repère <i>A</i> les soudures ou les liaisons interparticulaires. Sont indiqués par <i>B</i> les feuillets de <i>C-S-H</i> . (bas) Répartition possible (<i>A</i> ou <i>B</i>) de l'eau adsorbée ou de l'eau liée dans les feuillets de <i>C-S-H</i>	15
1.12	Différentes formes de porosité dans la pâte de ciment durcie (d'après [71, 72]). . .	16
1.13	Diagramme de phases température-pression de l'eau montrant les domaines d'existence des variétés stables et métastables de la glace numérotées de <i>I</i> à <i>XIV</i> (d'après [83]).	17
1.14	Schéma de la coexistence de deux phases (1 et 2) chacune caractérisée par sa propre pression (p_1 et p_2) à température constante. La tension de surface γ_{12} est la conséquence de la force appliquée sur l'interface due à la différence de pression entre les deux phases.	20
1.15	Schéma de l'équilibre liquide-vapeur dans un pore. La partie bleue représente le liquide et la partie blanche le gaz.	22
1.16	Image classique de la bouteille en verre remplie d'eau oubliée au congélateur (d'après un cours de <i>H. Van Damme</i> lors de l'école thématique "Physique, Chimie et Mécanique des Matériaux Cimentaires" à l'initiative de l'ATILH et du CNRS en 2003 à La Colle sur Loup).	24
1.17	Schéma du gel dans une distribution désordonnée de pores interconnectés (d'après <i>O. Coussy</i> [96]).	25
1.18	(Gauche) Schéma de la double couche électrique formée par des ions baignant dans de l'eau proche d'une surface chargée (d'après [98]). (Droite) Représentation schématique de l'espace interparticulaire unidimensionnel décrit dans l'approche champ moyen de <i>Poisson-Boltzmann</i>	27
1.19	Schéma du modèle primitif anisotrope avec D la distance interplan, σ la densité de charge de surfacique, ϵ_r la constante diélectrique relative du milieu séparant les plans dans lequel baignent les ions de volume propre non négligeable (points noirs).	30
1.20	Tracé de la pression déduite des résultats du modèle primitif anisotrope en fonction de la distance interlamellaire (D) pour deux espèces d'ions, Na^+ et Ca^{2+} . Deux densités de charges de surface ont été considérées : $\sigma = -0.73 e.nm^{-2}$, soit $\sigma = -0.12 C.m^{-2}$ (gauche) caractéristique des argiles smectites telles que la Montmorillonite et $-3 e.nm^{-2}$, soit $\sigma = -0.48 C.m^{-2}$ (droite) caractéristique des <i>C-S-H</i> de type tobermorite.	31

1.21	Carte isobarique de l'interaction entre deux particules négativement chargées se faisant face et séparées par de l'eau dans laquelle baignent des ions. Les pressions (en bar) sont répulsives lorsqu'elles sont de signe positif et attractives lorsqu'elles sont de signe négatif. L'abscisse sur cette figure représente la densité de charge de surface et est exprimée en $e.nm^{-2}$, sachant que $1 e.nm^{-2} \sim 0.16 C.m^{-2}$. L'ordonnée est exprimée en distance interlamellaire réduite $D^* = D/d$, où d est le diamètre de l'ion calcium hydraté. La ligne de pression nulle correspond à la position d'équilibre du système (d'après [60]).	32
2.1	Schéma de la probabilité d'acceptation du passage d'un état i à un état j dans l'algorithme de <i>Metropolis</i> (d'après [292]).	63
2.2	Schéma des conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation est référencée 1 alors que les boîtes images sont référencées 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9. Quand un atome sort des limites de la cellule ($1 \rightarrow 4$) sont image dans la cellule image opposée entre dans la cellule ($8 \rightarrow 1$).	65
2.3	Forme des fonctions d'atténuation f_{2n} pour l'interaction d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau avec un atome d'oxygène d'un mur de silice.	81
2.4	Ajustement (ligne rouge) du potentiel PN-TrAZ (ligne noire) par le potentiel <i>Lennard-Jones</i> ($n-m$) pour un atome d'oxygène d'une molécule d'eau en interaction avec le substrat de silice hydroxylée. Les courbes en pointillés noirs représentent la partie répulsive du potentiel PN-TrAZ et les courbes en traits mixtes la partie dispersive.	84
2.5	Principe de la sommation d'Ewald : (a) Contrebalancement des charges ponctuelles par des gaussiennes de charges opposées ; (b) Annulation des gaussiennes ; (c) Quantité de charge restant au final (charges ponctuelles).	88
2.6	(Gauche) Image d'un pore fente de silice amorphe hydroxylée de taille $H = 20 \text{ \AA}$. (Droite) Image d'un pore fente de silice amorphe avec des contre-ions Ca^{2+} de taille $H = 20 \text{ \AA}$. Les dimensions des boîtes sont $28.48 \times 28.48 \times 34.46 \text{ \AA}^3$. Les segments rouge et jaune correspondent aux liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes de silicium et les segments rouge et blanc correspondent aux liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Les disques argentés correspondent aux ions Ca^{2+}	94
2.7	Image d'un pore fente de tobermorite défectueuse, modèle de <i>C-S-H</i> , de taille $H = 20 \text{ \AA}$. Les dimensions de la boîte sont $53.23 \times 59.04 \times 43.69 \text{ \AA}^3$. Les segments rouge et jaune correspondent aux liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes de silicium. Les disques argentés correspondent aux ions calcium hydraté. Les disques gris correspondent aux ions calcium de constitution du feuillet.	96

- 3.1 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs), notée *dopé* Ca^{2+} , et de *C-S-H* (triangles rouges) pour une taille de pore de $H = 10\text{ Å}$. Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de $+0.5$ suivant l'axe des ordonnées. 100
- 3.2 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs), notée *dopé* Ca^{2+} , et de *C-S-H* (triangles rouges) pour une taille de pore de $H = 20\text{ Å}$. Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de $+0.5$ suivant l'axe des ordonnées. 101
- 3.3 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs), notée *dopé* Ca^{2+} , et de *C-S-H* (triangles rouges) pour une taille de pore de $H = 40\text{ Å}$. Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de $+1$ suivant l'axe des ordonnées. 102
- 3.4 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (droite), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (milieu), notée *dopé* Ca^{2+} , et de *C-S-H* (gauche), pour plusieurs tailles de pores : $H = 10\text{ Å}$ (carrés beiges), $H = 20\text{ Å}$ (ronds noirs) et $H = 40\text{ Å}$ (triangles rouges). Pour plus de clarté, les isothermes sont décalées les unes par rapport aux autres de $+1$ suivant l'axe des ordonnées. 103
- 3.5 Configurations moléculaires typiques d'eau confinée dans des nanopores de silice amorphe avec des surfaces hydroxylées à $T = 300\text{ K}$ pour différentes pressions dans le pore et différentes tailles : (a) $H = 10\text{ Å}$ et (b) $H = 20\text{ Å}$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les segments rouges et blancs sont les liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Les tailles de boîte sont respectivement de $28.48 \times 28.48 \times 24.46\text{ Å}^3$ pour $H = 10\text{ Å}$ et $28.48 \times 28.48 \times 34.46\text{ Å}^3$ pour $H = 20\text{ Å}$ 104

- 3.6 Configurations moléculaires typiques d'eau confinée dans des nanopores de silice avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} à $T = 300 K$ pour différentes pressions dans le pore et différentes tailles : (a) $H = 10 \text{ \AA}$ et (b) $H = 20 \text{ \AA}$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les sphères argentées sont les contre-ions calcium qui compensent la charge négative de la surface générée par les liaisons laissées pendantes des atomes d'oxygène. Les segments rouges et blancs sont les liaisons OH des molécules d'eau adsorbées. Les tailles de boîte sont respectivement de $28.48 \times 28.48 \times 24.46 \text{ \AA}^3$ pour $H = 10 \text{ \AA}$ et $28.48 \times 28.48 \times 34.46 \text{ \AA}^3$ pour $H = 20 \text{ \AA}$ 105
- 3.7 Configurations moléculaires typiques d'eau confinée dans des nanopores de $C-S-H$ à $T = 300 K$ pour différentes pressions dans le pore et différentes tailles : (a) $H = 10 \text{ \AA}$ et (b) $H = 20 \text{ \AA}$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les sphères argentées sont les contre-ions calcium qui compensent la charge négative de la surface générée par les liaisons laissées pendantes des atomes d'oxygène. Les segments rouges et blancs sont les liaisons OH des molécules d'eau adsorbées. Les tailles de boîte sont respectivement de $\{a = 26.62 \text{ \AA}; b = 29.52 \text{ \AA}; c = 33.69 \text{ \AA}; \alpha = 92.02^\circ; \beta = 88.52^\circ; \gamma = 123.58^\circ\}$ pour $H = 10 \text{ \AA}$ et $\{a = 53.23 \text{ \AA}; b = 59.04 \text{ \AA}; c = 43.69 \text{ \AA}; \alpha = 92.02^\circ; \beta = 88.52^\circ; \gamma = 123.58^\circ\}$ pour $H = 20 \text{ \AA}$ 106
- 3.8 Evolution de l'épaisseur e de la couche d'eau adsorbée en fonction de la pression partielle P/P_0 à $T = 300 K$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (milieu), notée *dopé* Ca^{2+} , et de $C-S-H$ (bas), pour plusieurs tailles de pores : $H = 10 \text{ \AA}$ (carrés noirs), $H = 20 \text{ \AA}$ (ronds rouges) et $H = 40 \text{ \AA}$ (triangles bleus). Les lignes pleines représentent les ajustements respectifs des points par la loi semi-empirique (3.3). 109
- 3.9 Droites BET obtenues à partir des isothermes d'adsorption à $T = 300 K$ dans un pore fente de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés noirs), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds rouges), notée *dopé* Ca^{2+} , et de $C-S-H$ (triangles bleus), pour plusieurs tailles de pores : $H = 10 \text{ \AA}$ (haut), $H = 20 \text{ \AA}$ (milieu) et $H = 40 \text{ \AA}$ (bas). Les lignes pleines représentent les régressions linéaires respectives des points par la loi semi-empirique (3.4). 111

- 3.10 Chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) pour l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les mésopores de silice amorphe à surface hydroxylée (carrés beiges), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (ronds noirs) et de $C-S-H$ (triangles rouges) pour différentes tailles de pores : (haut) $H = 10\text{ Å}$, (milieu) $H = 20\text{ Å}$ et (bas) $H = 40\text{ Å}$. Les quantités adsorbées sont normalisées par le nombre total de molécules (N_0) quand le pore est rempli. La ligne en pointillés mixtes noirs représente la valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau qui est de $\sim 44\text{ kJ.mol}^{-1}$. Les tirets noirs représentent la valeur du $q_{st} \sim 55\text{ kJ.mol}^{-1}$ atteinte aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées. 113
- 3.11 Chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) pour l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les mésopores de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (milieu) et le $C-S-H$ (bas) pour différentes tailles de pores : (carrés beiges) $H = 10\text{ Å}$, (ronds noirs) $H = 20\text{ Å}$ et (triangles rouges) $H = 40\text{ Å}$. Les quantités adsorbées sont normalisées par le nombre total de molécules (N_0) quand le pore est rempli. La ligne en pointillés mixtes noirs représente la valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau qui est de $\sim 44\text{ kJ.mol}^{-1}$. Les tirets noirs représentent la valeur du $q_{st} \sim 55\text{ kJ.mol}^{-1}$ atteinte aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées. 114
- 3.12 Contributions fluide-fluide et fluide-solide dans les chaleurs isostériques d'adsorption (q_{st}) pour l'eau à $T = 300\text{ K}$ dans les mésopores de silice amorphe à surface hydroxylée (gauche) et de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (droite) pour différentes tailles de pores : (haut) $H = 10\text{ Å}$, (milieu) $H = 20\text{ Å}$ et (bas) $H = 40\text{ Å}$. Les ronds noirs indiquent la quantité totale du q_{st} , les carrés rouges la contribution fluide-fluide (q_{st}^{ff}) et les triangles bleus la contribution fluide-solide (q_{st}^{fs}). Les quantités adsorbées sont normalisées par le nombre total de molécules (N_0) quand le pore est rempli. La ligne en pointillés mixtes noirs représente la valeur de la chaleur de liquéfaction de l'eau qui est de $\sim 44\text{ kJ.mol}^{-1}$. Les tirets noirs représentent la valeur du $q_{st} \sim 55\text{ kJ.mol}^{-1}$ atteint aux grandes quantités de molécules d'eau adsorbées. 117
- 3.13 Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ et en situation de confinement dans des pores remplis (silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 10, 20$ et 40 Å). 118
- 3.14 Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau ainsi que les ions Ca^{2+} (traits bleus) à $T = 300\text{ K}$ et en situation de confinement dans des pores remplis (silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} de $H = 10, 20$, et 20 Å). . . 119

- 3.15 Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau ainsi que les ions calcium (Ca^{2+}) solvatés (traits bleus) à $T = 300\text{ K}$ et en situation de confinement dans des pores remplis ($C-S-H$ de $H = 10$ et 20 Å). 119
- 3.16 Image de la configuration de molécules d'eau situées au voisinage d'une surface de silice hydroxylée dans un pore de $H = 20\text{ Å}$ à $T = 300\text{ K}$ et $P = 2.5 \times 10^{-3} P_0$. Les segments rouges et jaunes représentent les liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène dans le substrat de silice. Les segments rouges et blancs sont les liaisons OH des molécules d'eau adsorbées et les groupes hydroxyles. . . . 121
- 3.17 (Droite) Profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau (traits noirs), des ions Na^+ (traits bleus) et des ions Cl^- (traits rouges) à $T = 300\text{ K}$ en situation de confinement dans un pore rempli ($P = P_0$) de silice à surface chargée compensée par des contre-ions Na^+ de $H = 10\text{ Å}$ (haut) et dans la même porosité avec un couple d'ions $NaCl$ en plus des ions compensateurs (bas). (Gauche) Profils de densité des atomes d'oxygène (traits noirs) et des atomes d'hydrogène (traits rouges) des molécules d'eau, des ions Ca^{2+} (traits bleus) et des ions Cl^- (traits rouges) à $T = 300\text{ K}$ en situation de confinement dans un pore de silice de $H = 10\text{ Å}$ à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , rempli d'eau ($P = P_0$) et possédant un couple d'ions $CaCl_2$ en plus des ions compensateurs. 121
- 3.18 Fonctions de distribution radiale entre les ions calcium compensateurs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau tracées pour deux types de systèmes : des pores fente de silices amorphe avec des surfaces chargées compensées par des contre-ions Ca^{2+} (gauche), noté dopé Ca^{2+} , et de $C-S-H$ (droite). Deux tailles de pores sont étudiées, $H = 10\text{ Å}$ (haut) et $H = 20\text{ Å}$ (bas). Les résultats sont comparés à la fonction obtenue dans le volume pour une solution aqueuse électrolytique de $CaCl_2$ de concentration $[CaCl_2] \approx 12.96\text{ g.L}^{-1}$ 124
- 3.19 Distributions du paramètre d'ordre S en fonction de z distance par rapport à la surface du pore suivant sa normale pour des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ et à remplissage complet ($P = P_0$) dans un pore fente de largeur $H = 10\text{ Å}$. $z = 0$ correspond à la position au milieu du pore. Trois systèmes sont étudiés : (haut) silice amorphe à surface hydroxylée, (milieu) silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et (bas) $C-S-H$ 126
- 3.20 Distributions du paramètre d'ordre S en fonction de z distance par rapport à la surface du pore suivant sa direction normale pour des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ et à remplissage complet ($P = P_0$) dans un pore fente de largeur $H = 20\text{ Å}$. $z = 0$ correspond à la position au milieu du pore. Trois systèmes sont étudiés : (haut) silice amorphe à surface hydroxylée, (milieu) silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et (bas) $C-S-H$ 127

- 3.21 Schéma de l'orientation des molécules d'eau au voisinage d'une surface de silice hydroxylée ou à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Les molécules d'eau sont représentées par des disques rouges et blancs alors que les ions calcium sont représentés par des disques gris. 127
- 3.22 Distributions d'angles dans la première couche adsorbée à la surface du pore pour des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (lignes beiges), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes noirs), noté dopé Ca^{2+} , et de $C-S-H$ (lignes rouges), pour deux tailles de pores : (gauche) $H = 10 \text{ \AA}$ et (droite) $H = 20 \text{ \AA}$ 128
- 4.1 Déplacements quadratiques moyens (MSD) tracés en fonction du temps dans des pores fente de silice à surface hydroxylée de différentes tailles, $H = 10$ (lignes rouges), 20 (lignes bleues), et $40 \text{ \AA}$ (lignes vertes). A gauche, le MSD est tracé en ne considérant que les déplacements suivant la direction z alors qu'à droite ce sont les directions suivant x et y qui sont considérées. 134
- 4.2 Déplacements quadratiques moyens (MSD) dans le plan parallèle à la surface du pore tracés en fonction du temps dans des pores fente de $H = 10 \text{ \AA}$ (gauche) et $20 \text{ \AA}$ (droite). Trois types de substrats sont considérés : silice amorphe à surface hydroxylée (lignes rouges), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes bleues) et $C-S-H$ (lignes en pointillés noirs). 135
- 4.3 Coefficients d'auto-diffusion en fonction de l'inverse de la taille du pore pour les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée de $H = 10, 20$ et $40 \text{ \AA}$ obtenus avec le potentiel SPC (carrés rouges). Les résultats sont comparés aux valeurs de simulation obtenues dans les travaux de *Castrillón et al.* avec le potentiel SPC/E (ronds noirs) [268]. 138
- 4.4 Déplacements quadratiques moyens (MSD) des ions calcium dans la porosité (trois directions de l'espace) tracés en fonction du temps dans les systèmes de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes noires) et de $C-S-H$ (lignes rouges). Deux tailles de pores sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ (gauche) et $H = 20 \text{ \AA}$ (droite). 139

- 4.5 Déplacements quadratiques moyens (MSD) couche par couche dans le plan parallèle à la surface du pore, à $T = 300\text{ K}$ et $P = P_0$ tracés en fonction du temps dans des pores fente de silice amorphe à surface hydroxylée (lignes noires), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes rouges) et dans le $C-S-H$ (lignes bleues). Les données sont comparées aux déplacements quadratiques moyens obtenus pour des molécules d'eau dans le volume (lignes en pointillés noirs). A droite sont représentés les MSD dans les deux premières couches adsorbées à la surface du pore (L_{ads}). A gauche, sont représentés les MSD dans le coeur du pore (L_{mid}). Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10\text{ Å}$ (figure du haut) et $H = 20\text{ Å}$ (figure du bas). 140
- 4.6 Fonctions d'auto-corrélation temporelle tracées pour une (pointillés) et deux (lignes pleines) couches d'eau. Trois systèmes sont considérés : silice amorphe à surface hydroxylée (lignes noires), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes rouges) et $C-S-H$ (lignes bleues). Deux tailles de pore sont prises en compte : $H = 10\text{ Å}$ (haut) et $H = 20\text{ Å}$ (bas). 143
- 4.7 Transformées de *Fourier* des fonctions d'auto-corrélation temporelle tracées pour deux couches d'eau. Trois systèmes sont considérés : silice amorphe à surface hydroxylée (lignes noires), silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (lignes rouges) et $C-S-H$ (lignes bleues). La taille de pore est $H = 10\text{ Å}$ 144
- 4.8 Schéma de principe de la mesure du bruit magnétique que génère le noyau d'une molécule mesuré en relaxométrie par résonance magnétique nucléaire (d'après *Pierre Levitz* [359]). 146
- 4.9 Résultat de l'application du modèle de *Levitz* (equation (4.14)) (ligne bleue) sur les résultats de dynamique moléculaire d'un pore fente de silice à surfaces hydroxylées de $H = 20\text{ Å}$ à $T = 300\text{ K}$ et $P = P_0$. L'épaisseur de la couche adsorbée à la surface est de $e_{2C} \approx 4\text{ Å}$ correspondant à deux couches d'eau adsorbées. Les résultats sont comparés au $G(\tau)$ obtenus dans nos simulations (points roses). A gauche, les résultats sont comparés en fréquences alors qu'à droite ils sont comparé en temps. 147
- 5.1 Profils de densité des atomes d'oxygène des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs) en situation de confinement dans des pores remplis de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe à surface chargée compensé par des contre-ions Ca^{2+} (milieu) et de $C-S-H$ (bas). Deux tailles sont considérées : $H = 10$ et 20 Å 152

5.2	Profils de densité des ions calcium compensateurs à $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs) dans la porosité remplie des systèmes à surface chargée de silice amorphe (noté dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$. Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10$ (gauche) et 20 Å (droite).	153
5.3	Effets de la température sur les distributions d'angles que forment les liaisons OH des molécules d'eau avec la direction normale à la surface dans la première couche adsorbée. Deux températures sont considérées, $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs), pour les systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium (milieu) et de $C-S-H$ (bas). Les résultats pour deux tailles de pore sont montrées : $H = 10$ et 20 Å	155
5.4	Distributions du paramètre d'ordre S en fonction de z la distance par rapport à la surface du substrat suivant la direction normale à cette dernière pour des molécules d'eau à $T = 300\text{ K}$ (traits beiges) et $T = 175\text{ K}$ (traits noirs) dans la porosité remplie des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (haut), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions calcium (milieu) et de $C-S-H$ (bas). Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10$ et 20 Å	156
5.5	Distributions du paramètre d'ordre q en fonction de la distance normale à la surface du substrat z pour des pores fente de silice amorphe hydroxylée, des pores fente de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$, dans deux tailles de pore différentes : $H = 10\text{ Å}$ (gauche) et $H = 20\text{ Å}$ (droite). La ligne en pointillés et la ligne en traits mixtes représentent les valeurs obtenues respectivement pour de l'eau en volume à $T = 300\text{ K}$ et à $T = 175\text{ K}$	158
5.6	Fonctions de distribution radiale entre les ions calcium compensateurs et les atomes d'oxygène des molécules d'eau tracées pour deux types de systèmes : des pores fente de silice amorphe avec des surfaces chargées et des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (gauche) et de $C-S-H$ (droite). Deux tailles de pore sont étudiées, $H = 10\text{ Å}$ (haut) et $H = 20\text{ Å}$ (bas), et deux températures sont considérées $T = 300\text{ K}$ (lignes beiges) et $T = 175\text{ K}$ (lignes noires).	159
5.7	Effets de la température sur les déplacements quadratiques moyens dans le plan MSD_{xy} (haut) et dans la direction normale à la surface du pore MSD_z (bas) des molécules d'eau. Deux systèmes sont étudiés : (gauche) la silice amorphe à surface hydroxylée et (droite) la silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10\text{ Å}$ et $H = 20\text{ Å}$. Les résultats sont comparés aux valeurs obtenues dans le volume.	161

5.8	Coefficients d'autodiffusion tracés en fonction de l'inverse de la température pour de l'eau en volume (triangles beiges), pour un pore fente de silice amorphe hydroxylée (carrés rouges) et pour un pore fente de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (ronds noirs). Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ (gauche) et $H = 20 \text{ \AA}$ (droite).	162
5.9	Effets de la température sur les déplacements quadratiques moyens des ions dans le pore de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10 \text{ \AA}$ et $H = 20 \text{ \AA}$	162
5.10	Déplacements quadratiques moyens (MSD) couche par couche dans le plan parallèle à la surface du pore tracés en fonction du temps dans des pores fente de silice amorphe à surface hydroxylée (gauche) et de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (droite). Les pores sont remplis ($P = P_0$) et deux températures sont considérées : $T = 300 \text{ K}$ (lignes beiges) et $T = 175 \text{ K}$ (lignes noires). Deux tailles de pores sont montrées : $H = 10 \text{ \AA}$ et $H = 20 \text{ \AA}$. L_{ads} représente la couche adsorbée dont l'épaisseur est prise à deux couches moléculaires et L_{mid} représente la partie centrale du pore.	165
5.11	Fonctions d'auto-corrélation temporelle tracées dans des pores fente de silice amorphe à surface hydroxylée (gauche) et de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} , noté dopé Ca^{2+} (droite). Les pores sont remplis ($P = P_0$) et deux températures sont considérées : $T = 300 \text{ K}$ (lignes beiges) et $T = 175 \text{ K}$ (lignes noires). Deux tailles de pore sont montrées : $H = 10 \text{ \AA}$ et $H = 20 \text{ \AA}$. L'épaisseur de la couche adsorbée à la surface est prise à deux couches d'eau.	166
A.1	Schéma situant les différents produits minéraux à base de calcium, silicium et aluminium pouvant entrer dans la composition des ciments courants (d'après [365]).	224
B.1	Evolution schématique de la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation.	231
B.2	Evolution du module d'élasticité du béton au cours du temps : valeurs expérimentales et loi fournie par le règlement de calcul des ouvrages en béton BPEL — béton précontraint aux états limites (d'après [366]).	232
E.1	Différents types de potentiels pour l'eau : les types a, b et c sont plan alors que le type d adopte une géométrie tétraédrique (d'après [79]).	238

Liste des tableaux

2.1	Paramètres PN-TrAZ pour l'eau, les ions et la silice.	81
2.2	Paramètres PN-TrAZ pour l'eau, les ions et le <i>C-S-H</i>	82
2.3	Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel PN-TrAZ pour de l'eau et des ions en interaction avec de la silice. Les règles de combinaisons de <i>Böhm</i> et <i>Ahlich</i> sont utilisées pour les interactions répulsives.	82
2.4	Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel PN-TrAZ pour de l'eau et des ions en interaction avec des feuillets de <i>C-S-H</i> . Les règles de combinaisons de <i>Böhm</i> et <i>Ahlich</i> sont utilisées pour les interactions répulsives.	83
2.5	Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel <i>Lennard-Jones (n-m)</i> pour de l'eau et des ions en interaction avec de la silice.	85
2.6	Paramètres croisés de dispersion et de répulsion du potentiel <i>Lennard-Jones (n-m)</i> pour de l'eau et des ions en interaction avec des feuillets de <i>C-S-H</i>	85
2.7	Charges et paramètres <i>Lennard-Jones</i> pour les espèces du fluide.	86
3.1	Valeurs de la pression de condensation capillaire P_{cc} dans les systèmes de silice amorphe à surfaces hydroxylées (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de <i>C-S-H</i> . Les résultats sont donnés pour des tailles de pores allant de 10 à 40 Å.	101
3.2	Estimation de la température critique de condensation capillaire à l'aide de la relation (3.1) pour les trois tailles de pores considérées : $H = 10, 20$ et 40 Å.	107
3.3	Estimation de la taille de pore de nos substrats de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de <i>C-S-H</i> par la relation de <i>Kelvin</i> . H_{sim} représente le taille réelle de notre système et H_{Kelvin} l'estimation par le biais de la relation de <i>Kelvin</i> (équation 1.10).	108

3.4	Paramètres d'ajustement par la loi semi-empirique (3.3) de l'évolution de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression partielle P/P_0 pour les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$	110
3.5	Paramètres du modèle BET et estimation de la surface du pore pour les substrats de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$	112
3.6	Nombres de solvation pour les ions calcium confinés dans le mésopore et pour le volume. R donne la position du premier minimum dans la fonction de distribution radiale $g(r)$	125
4.1	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau confinée dans des pores fente de silice amorphe hydroxylée, de silice amorphe à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} et de $C-S-H$. Les coefficients sont écrits en fonction de $D_0 = 4.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.s^{-1}$ la valeur volumique du coefficient d'auto-diffusion de l'eau à $P = P_0$ et $T = 300 \text{ K}$. 137	
4.2	Probabilités de "survie" P_{surv} des molécules d'eau dans la couche adsorbée des systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée (noté SiO_2 hydroxylé), de silice amorphe avec une charge de surface compensée par des contre-ions Ca^{2+} (noté SiO_2 dopé Ca^{2+}) et de $C-S-H$. Les résultats sont donnés pour des tailles de pore de 10 et 20 Å. Deux épaisseurs de couche sont considérées $e_{1C} \approx 2.3 \text{ Å}$ ($e_{1C} \approx 2 \text{ Å}$ pour le $C-S-H$) et $e_{2C} \approx 4 \text{ Å}$. Les résultats sont comparés au rapport du volume de la couche V_c sur le volume du pore V_{pore}	144
5.1	Effets de la température sur les nombres de solvation pour les ions calcium confinés dans le mésopore. R donne la position du premier minimum dans la fonction de distribution radiale $g(r)$	160
5.2	Constantes de diffusion D' et énergies d'activation E_a du modèle d'Arrhénius pour les systèmes de silice amorphe à surface hydroxylée et à surface chargée compensée par des contre-ions Ca^{2+} . Deux tailles de pore sont considérées : $H = 10$ et 20 Å . 164	
A.1	Désignation des oxydes en notation cimentière (d'après [367]).	224
A.2	Composition minéralogique moyenne des clinkers Portland (d'après [72]).	225
A.3	Composition des produits issus de l'hydratation (d'après [72]).	225
B.1	Chaleurs d'hydratation des principaux constituants du clinker. Les valeurs sont données en joules par gramme de matière anhydre (d'après [366]).	230

C.1	Données sur la structure cristalline des trois isomorphes de la tobermorite (9.3, 11 et 14Å) pour les <i>C-S-H</i> (d'après [66]).	233
E.1	Table des paramètres des potentiels rigides non polarisables SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP.	238
E.2	Tableau des propriétés critiques des potentiels rigides : SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP [368].	239
E.3	Tableau des propriétés physiques des potentiels rigides non polarisables SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP à 25 °C et 1 atm (1 atm = $1,0133 \times 10^5$ Pa) [79].	239
E.4	Tableau des paramètres des potentiels rigides polarisables SPC-FQ, SPC/P, TIP4P/P, TIP4P-FQ, SCPDP, KJ (modèle à quatre centres de charge) et PPC (modèle Core-Shell).	240
E.5	Tableau des propriétés critiques des potentiels rigides polarisables SPC-FQ, SPC/P, TIP4P/P, TIP4P-FQ, SCPDP, KJ et PPC [368].	240

Annexes

Annexe A

Origine, nomenclature et phases des ciments

Puisant son origine du nom latin *caementum*, signifiant pierre non taillée, le ciment peut généralement se définir comme une matière inorganique pulvérulente formant avec l'eau ou avec une solution saline une pâte plastique liante capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées¹. Les Egyptiens et les Mayas utilisaient des mortiers — mélange de chaux, d'argile, de sable et d'eau — dans leurs constructions. Les Romains ont, par la suite, perfectionné la prise et le durcissement en y ajoutant de la terre volcanique de *Pouzzoles* (Pouzzolane). L'utilisation de ces matériaux a permis entre autres la réalisation de la coupole du Panthéon de Rome. La fin de l'empire Romain a engendré la perte de ce savoir. C'est au *XIXe* siècle que l'on a redécouvert ce procédé de construction. En effet, le français *Louis Vicat* avec l'élaboration de sa théorie scientifique de l'hydraulicité — identification du phénomène d'hydraulicité des chaux en 1817 et celle des ciments en 1840 — et le britannique *Joseph Aspdin* avec son brevet déposé en 1824 pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide — commercialement appelé le ciment *Portland* — ont posé les fondements du ciment tel qu'on l'utilise de nos jours.

Le ciment provient d'un mélange d'argile et de calcaire ($CaCO_3$). En fonction du processus de fabrication, ces matières premières subissent des étapes de préparation (concassage ou emottage, préhomogénéisation ou délayage-criblage, broyage et homogénéisation). il existe 4 grandes familles de procédés : la voie sèche, semi-sèche, humide et semi-humide. Notons, que la fabrication par voie humide est parmi les procédés les plus anciens. Elle consomme beaucoup d'énergie (séchage de la pâte). Aujourd'hui, ce procédé est généralement utilisé lorsque le calcaire est trop humide. Ensuite, la farine ou la pâte est cuite à très haute température (1450 °C) dans un long four rotatif. Le produit de cette cuisson donne des nodules. Finement broyés, on obtient le clinker. Pendant cette opération, du gypse, indispensable à la régulation de la prise du ciment, est

¹<http://fr.wikipedia.org/wiki/Ciment>

ajouté ($< 5\%$). Le diagramme présenté figure A.1 permet de situer ces principaux constituants selon leur teneur massique en oxyde de calcium, de silicium et d'aluminium. Durant cette phase, il est aussi possible d'ajouter d'autres éléments tels que le laitier de haut-fourneau, les cendres volantes et les fillers calcaires. Dans ce cas, on obtient des ciments à ajouts. Leur proportion et leur nature déterminent les différentes classes de ciment. En France, tout ceci est réglementé par la norme *NF EN 197-1*. L'obtention du matériau final s'effectue par hydratation, ajout de l'eau à la poudre anhydre. Les réactions chimiques sous-jacentes sont généralement plus complexes que la simple conversion en hydrates [69, 367]. Enfin, la *prise* est le processus menant au ciment final (durci).

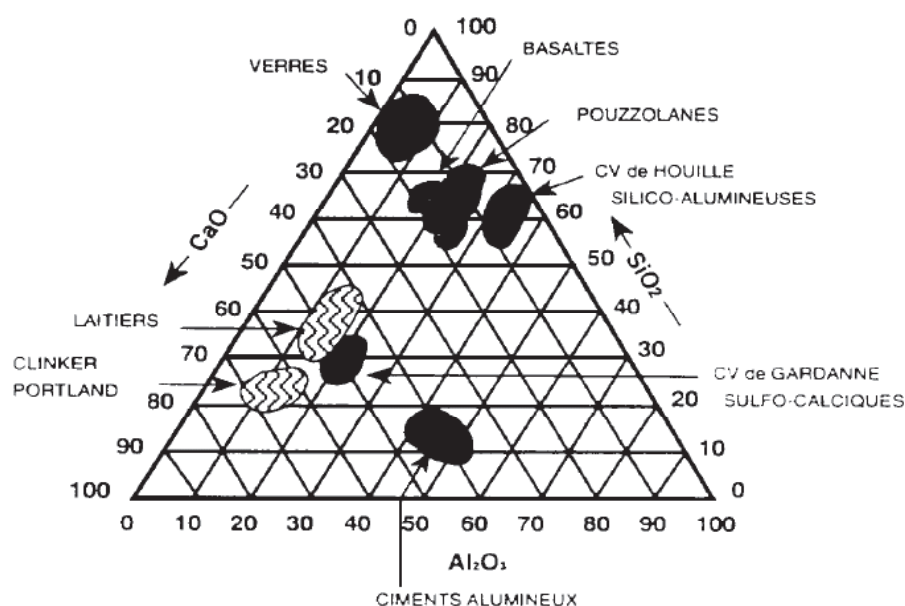


FIG. A.1 – Schéma situant les différents produits minéraux à base de calcium, silicium et aluminium pouvant entrer dans la composition des ciments courants (d'après [365]).

Usuellement les cimentiers expriment les composants du ciment par des sommations d'oxydes. De manière à simplifier l'écriture les oxydes sont abrégés et remplacés par des lettres capitales. Cette notation simple est utile dans le calcul des quantités mais ne rend absolument pas compte de la structure du matériau. Les principales abréviations sont résumées dans le tableau A.1.

TAB. A.1 – Désignation des oxydes en notation cimentière (d'après [367]).

$C = CaO$	$S = SiO_2$	$A = Al_2O_3$	$F = Fe_2O_3$
$M = MgO$	$K = K_2O$	$\bar{S} = SO_3$	$N = Na_2O_3$
$T = TiO_2$	$P = P_2O_5$	$H = H_2O$	$\bar{C} = CO_2$

Les phases minérales majeures dans le clinker, qui représentent plus de 90% du ciment Portland [72], sont l'alite (C_3S - Silicate tricalcique), la bélite (C_2S - silicate bicalcique), l'aluminate tricalcique (C_3A) et les alumino-ferrites tetracalciques (C_4AF). Leur composition minéralogique moyenne est donnée dans le tableau A.2. On remarque dans ce tableau que le silicate tricalcique C_3S est en forte proportion dans le ciment anhydre [367].

TAB. A.2 – Composition minéralogique moyenne des clinkers Portland (d'après [72]).

Phase minérale	% massique
C_3S	60 – 65
C_2S	20 – 25
C_3A	8 – 12
C_4AF	8 – 10

Enfin, les phases issues de l'hydratation sont au nombre de trois : les silicates de calcium hydratés ($C-S-H$), la *Portlandite* ($Ca(OH)_2$) et les aluminates de calcium et sulfo-aluminates de calcium (*ettringite*). Leurs proportions dans le matériau final sont exposées tableau A.3. On note que c'est la phase $C-S-H$ qui est majoritaire.

TAB. A.3 – Composition des produits issus de l'hydratation(d'après [72]).

Phase	%
C-S-H	50 – 70
Portlandite	25 – 27
ettringite	7 – 10

Annexe B

Mécanismes de l'hydratation des ciments

Parmi les différents mécanismes proposés pour rendre compte de l'hydratation des ciments, le plus supporté par les expériences est celui de *Le Chatelier*, mécanisme de dissolution-précipitation, proposé en 1887. Ainsi, lors de l'ajout de l'eau au ciment anhydre, ce dernier se dissout progressivement. La solution est saturée et des sels hydratés cristallisent. En effet, la solubilité des sels hydratés étant beaucoup plus faible que celle des cristaux anhydres, ils précipitent sous forme de cristaux à partir de la solution saturée. Ceci diminue la concentration des espèces en solution. De nouvelles particules anhydres peuvent donc être dissoutes. Le phénomène se poursuit jusqu'à l'hydratation complète.

On note que *i)* pour chacun des composants majoritaires du ciment anhydre, il existe une réaction d'hydratation ; *ii)* d'un point de vue expérimental ces réactions sont difficiles à définir et à isoler [366] ; *iii)* la réaction d'hydratation induit une décroissance du volume global du matériau (retrait) ainsi que l'augmentation continue de son volume apparent [369], *Le Chatelier* l'observait il y a de cela plus d'un siècle [370] ; *iv)* pour un ciment donné, les quantités de *C-S-H* et de *portlandite* formées au cours de l'hydratation dépendent essentiellement du rapport eau/ciment (noté E/C) et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée ordinaire contient 50 à 70% de *C-S-H* et 25 à 27% de *portlandite* [367].

B.1 Les silicates calciques

Tout d'abord, les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de l'alite (C_3S) et de la bélite (C_2S) sont identiques. L'hydratation s'effectue selon trois réactions chimiques principales qui s'amorcent successivement puis qui deviennent simultanées. La première est une dissolution des grains de silicates calciques. Elle est exothermique. Cette phase débute dès le mélange du ciment

avec l'eau. La dissolution superficielle des grains de silicates calciques crée un milieu fortement basique dans lequel la forme ionique stable majoritaire de la silice dissoute est $H_2(SiO_4)^{2-}$.

La seconde réaction est une croissance rapide du gel de *C-S-H*. Elle est endothermique. Cette deuxième phase commence quelques minutes après l'hydratation et dure quelques heures. En fonction des concentrations en ions hydroxyles (donc du pH), en ions silicates ($H_2(SiO_4)^{2-}$) et en ions calcium provenant de la première étape, il y aura nucléation puis croissance du gel de *C-S-H*.

La troisième réaction est la précipitation de la *portlandite* (*CH*). Elle est, comme la seconde, endothermique. Cette étape intervient au bout de quelques heures. La concentration en ions calcium devient très élevée en solution (supérieure à la solubilité stoechiométrique de la *portlandite* dans l'eau de 22 mmol/L à 25°C). Le pH est aussi très élevé (entre 12,4 et 13,5). Au final, on écrit le bilan réactionnel pour le C_2S et le C_3S lors de l'hydratation de la manière suivante.



Il a été effectué par diffraction de rayons X un suivi de l'hydratation des silicates calciques [69]. Ceci a permis de montrer qu'au bout de 28 jours 70% du C_3S et 30% du C_2S ont réagi. Au bout d'un an, on parvient à un taux d'avancement de l'hydratation pratiquement total pour le C_3S et de 90% pour le C_2S . En fait, la dissolution des silicates anhydres n'est jamais totale dans les pâtes de ciment. En effet, la formation des *C-S-H* va s'effectuer à la surface du grain anhydre ce qui a pour conséquence de le rendre moins accessible à l'eau.

B.2 L'aluminate tricalcique

En présence d'eau, l'aluminate tricalcique réagit rapidement. La réaction conduit à la formation de trois aluminates hydratés : C_4AH_{13} , C_2AH_8 et C_3AH_6 . Les deux premiers composés cités se forment au premier stade de la réaction. Toutefois, le C_3AH_6 est la forme la plus stable à température ambiante. Cette réaction a une cinétique très rapide. Lors du gâchage¹, on observe au bout de quelques minutes un raidissement de la pâte de ciment. Ce phénomène est appelé prise rapide. La pâte obtenue n'est pas malléable, mais ne présente aucune propriété de résistance mécanique. Ce phénomène est gênant puisqu'il ne permet pas l'utilisation de la pâte de ciment sur des périodes de temps assez larges (quelques heures).

Afin de pallier ce phénomène, la cinétique de l'hydratation de l'aluminate tricalcique est régulée par l'ajout de 5% de gypse ($CaSO_4, 2H_2O$). La réaction se ralentit, permettant d'obtenir

¹Gâcher : action de mélanger le ciment anhydre avec l'eau.

une cinétique comparable à celle de l'hydratation du C_3S . La variabilité de vitesse de réaction de l'hydratation du C_3A en présence d'eau et de gypse permet de distinguer quatre étapes dans le processus d'hydratation.

Initialement, lors du mélange avec l'eau, le C_3A (eq. B.3) et le gypse (eq. B.4) se dissolvent rapidement et donnent lieu à des réactions exothermiques.



Ces réactions aboutissent à la formation d'une solution sursaturée par rapport aux hydrates. Les ions se combinent de manière quasi instantanée et forment des cristaux d'*ettringite* (eq. B.5).



L'*ettringite* précipite sur toute la surface des grains de C_3A ce qui les empêche de s'hydrater trop rapidement sous la forme C_xAH_y , origine de la prise rapide. Pendant la seconde phase, appelée période dormante, l'*ettringite* continue de se former.

La troisième phase intervient lorsque tout le gypse a été consommé, soit entre 10 et 24 heures après le début de la réaction (bien après la prise du ciment qui s'effectue entre 2 et 6 heures). Il reste dans le matériau du C_3A en excès. L'*ettringite* intervient alors en devenant une source de sulfate pour le C_3A non consommé. Le produit de la réaction (eq. B.6) donne du monosulfamate de calcium hydraté (MSA). Cette réaction provoque une dissolution rapide de l'aluminate anhydre en excès.



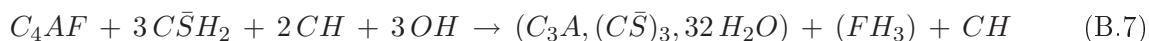
La quatrième phase est une réaction à long terme. En effet, la séquence des réactions se poursuit de plus en plus lentement par la formation d'hydrates successifs de moins en moins riches en sulfate. Au-delà d'un mois, le monosulfamate réagit lentement avec l'aluminate et l'aluminoferrite de calcium anhydre (C_4AF) pour donner un aluminoferrite de calcium hydraté complexe, incluant des ions aluminates, ferrates, sulfates, calcium, et hydroxydes [69].

B.3 L'alumino ferrite de calcium

L'hydratation de la phase ferrite est assez mal connue. Cependant, des similitudes entre les produits d'hydratation du C_4AF (plus généralement des phases $C_4A_xF_{1-x}$) et du C_3A ont été montrées [371]. Certaines phases obtenues seront similaires à l'*ettringite*, appelées *Aft* (*Al* –

$2O_3 - Fe_2O_3 - tri$), d'autres au monosulfoaluminate, appelées *AFm* ($Al_2O_3 - Fe_2O_3 - mono$). Elles se forment après la chute de concentration des sulfates en solution.

Le C_4AF en présence de gypse forme de l'*ettringite*, du monosulfoaluminate, de la *portlandite* et du fer qui peut précipiter sous forme d'hydroxydes. Les réactions sont les suivantes.



Pour de faibles proportions, il est possible que le fer se substitue à l'aluminium dans l'*ettringite* (pour les *AFt*) ou dans le monosulfoaluminate (pour les *AFm*). Des études montrent l'existence de rapport Fe/Al faibles dans les hydrates, voir même l'absence totale de fer substitué [372]. L'hypothèse avancée pour expliquer ce déficit de fer est une diminution de la mobilité des ions Fe^{3+} dans les solutions alcalines [373].

B.4 Chronologie de l'hydratation

La prise et le durcissement du ciment est le résultat d'un certain nombre de réactions chimiques dont les principales sont dues à l'hydratation des silicates du clinker. Elles s'accompagnent d'un fort dégagement de chaleur, appelé la chaleur d'hydratation. C'est la somme de l'enthalpie de formation et de la chaleur dégagée par l'adsorption des molécules d'eau. Pour les espèces pures, les chaleurs d'hydratations sont délicates à mesurer et ne fournissent pas de valeurs précises. On peut tout de même, pour les principaux constituants du clinker, donner une fourchette. Les valeurs sont présentées dans le tableau B.1.

TAB. B.1 – Chaleurs d'hydratation des principaux constituants du clinker. Les valeurs sont données en joules par gramme de matière anhydre (d'après [366]).

Phase minérale	Chaleur d'hydratation (J/g)
C_3S	500 – 525
C_2S	250 – 270
C_3A	1000 – 1200
C_4AF	395 – 425

La chaleur d'hydratation du ciment dépend donc de sa composition chimique. Compte tenu des valeurs données dans le tableau B.1 et des fourchettes de composition, elle varie surtout avec la teneur en C_3A [366].

On distingue cinq périodes successives dans l'évolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps (figure B.1). La première période qui dure quelques minutes est celle du gâchage (pré-

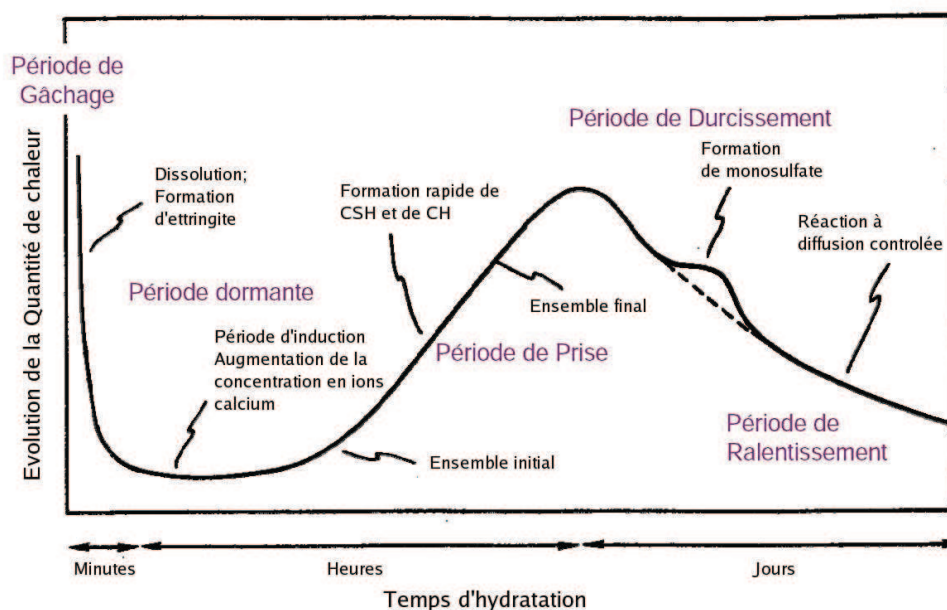


FIG. B.1 – Evolution schématique de la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation.

induction). Au cours de cette phase où le pic du flux thermique est observé, les ions provenant des constituants du ciment passent en solution.

La seconde période, dite période dormante (induction), est caractérisée par une diminution du flux thermique. Elle dure quelques heures et la phase *C-S-H* comment à se former.

La troisième période, période de prise (accélération), est déclenchée par la précipitation de la *portlandite*. Ceci s'effectue au bout de cinq heures environ, entraîne la dissolution de tous les constituants anhydre et conduit à la précipitation de l'*ettringite*, de la *portlandite* et des *C-S-H*. La prise résulte de la précipitation de ces composés.

La quatrième période, le durcissement (décélération), se traduit par une lente diminution du flux thermique. La réaction d'hydratation ralentie. C'est pendant cette phase que le ciment acquiert ses propriétés mécaniques : résistance en compression, en traction, module d'*Young*. En fait, elles évoluent continûment en partant de la valeur zéro. Par exemple, la figure B.2 montre l'évolution du module d'*Young* d'un béton (mélange d'eau de ciment et de granulats) au cours du temps. Notons que la croissance des caractéristiques mécaniques est fortement accélérée par la chaleur. Comme pour un grand nombre de réactions chimiques, la cinétique de l'hydratation répond assez bien à la loi d'*Arrhenius* [366].

La cinquième période est le ralentissement (diffusion). Elle peut durer de plusieurs mois à plusieurs années après la prise. La porosité du matériau décroît de façon continue. Le réseau de produits hydratés devient de plus en plus dense.

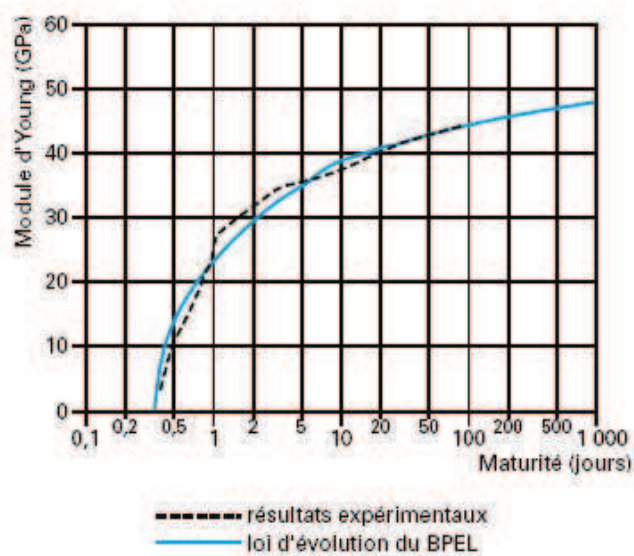


FIG. B.2 – Evolution du module d'élasticité du béton au cours du temps : valeurs expérimentales et loi fournie par le règlement de calcul des ouvrages en béton BPEL — béton précontraint aux états limites (d'après [366]).

Annexe C

Paramètres de maille de la tobermorite

TAB. C.1 – Données sur la structure cristalline des trois isomorphes de la tobermorite (9.3, 11 et 14Å) pour les *C-S-H* (d'après [66]).

Nom	Formule	Ca/Si	syst.	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)
9Å tobermorite (riversideite)	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$	0.83	O	$Fd2d$	11.16	7.32	37.40	90	90	90
9Å tobermorite (riversideite)	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$	0.83	M	$P112_1/a$	6.7	7.32	18.70	90	90	123.5
11Å tobermorite Anomalous	$Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2.5H_2O$	0.67	O	$F2dd$	11.265	7.386	44.970	90	90	90
11Å tobermorite Anomalous	$Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2.5H_2O$	0.67	M	$B11m$	6.735	7.385	22.487	90	90	123.25
11Å tobermorite Normal	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.5H_2O$	0.75	M	$B11m$	6.732	7.369	22.680	90	90	123.18
14Å tobermorite (plombierite)	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.7H_2O$	0.83	O	$F2dd$	11.2	7.3	56.0	90	90	90
14Å tobermorite (plombierite)	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.7H_2O$	0.83	M	$B11b$	6.735	7.425	27.987	90	90	123.25

Annexe D

Détermination des forces PN-TrAZ

La détermination des forces PN-TrAZ nécessite de dériver le potentiel établi dans le chapitre 2.

$$U_{k \in A}^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} + u_{ew}^k \right] - \frac{1}{2} \alpha_k \vec{E}_i^2 \quad (D.1)$$

Ainsi, nous avons :

$$\vec{F}^i(r_{ij}) = -\nabla U_{k \in A}^i(r_{ij}) \quad (D.2)$$

Pour plus de clarté, nous nous intéresserons dans la suite de cette partie aux forces suivant une seule direction, la direction $\vec{x}$. Nous pouvons alors écrire la relation suivante.

$$\vec{F}_x^i(r_{ij}) = -\partial_{x_i} U_{k \in A}^i(r_{ij}) \vec{x} = -\partial_{x_i} \left\{ \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} \right] \right\} \vec{x} \quad (D.3)$$

En effectuant un changement de variable, nous obtenons :

$$\vec{F}_x^i(r_{ij}) = -\frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left\{ \sum_j^{N_{sub}} \left[A_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} \right] \right\} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \vec{x} \quad (D.4)$$

sachant que $r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$, nous avons alors la relation ci-dessous.

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = -\frac{x_j - x_i}{r_{ij}} \quad (D.5)$$

En posant :

$$NF_x^i = -\frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left\{ \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 f_{2n} \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} \right] \right\} \quad (D.6)$$

$$NF_x^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} b_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} + \sum_{n=3}^5 \frac{\partial}{\partial r_{ij}} f_{2n} \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} \right] \quad (D.7)$$

$$NF_x^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} b_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} + \sum_{n=3}^5 \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left(1 - \sum_{m=0}^{2n} \left[\frac{(b_{kj} r_{ij})^m}{m!} \right] e^{-b_{kj} r_{ij}} \right) \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n}} \right] \quad (D.8)$$

En développant le second membre et en appliquant la dérivée partielle, nous obtenons le terme suivant :

$$NF_x^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} b_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 2n \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n+1}} \left(1 - \sum_{m=0}^{2n} \left(1 + \frac{b_{kj} r_{ij} - m}{2n} \right) \frac{(b_{kj} r_{ij})^m}{m!} e^{-b_{kj} r_{ij}} \right) \right] \quad (D.9)$$

Si nous posons :

$$g_{2n} = 1 - \sum_{m=0}^{2n} \left(1 + \frac{b_{kj} r_{ij} - m}{2n} \right) \frac{(b_{kj} r_{ij})^m}{m!} e^{-b_{kj} r_{ij}} \quad (D.10)$$

nous avons alors :

$$NF_x^i = \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} b_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 2n \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n+1}} g_{2n} \right] \quad (D.11)$$

Finalement, les forces PN-TrAZ s'écrivent de la manière suivante :

$$\vec{F}_x^i(r_{ij}) = - \sum_{j=1}^{N_{sub}} \left[A_{kj} b_{kj} e^{-b_{kj} r_{ij}} - \sum_{n=3}^5 2n \frac{C_{2n,kj}}{r_{ij}^{2n+1}} g_{2n} \right] \left(\frac{x_j - x_i}{r_{ij}} \right) \vec{x} \quad (D.12)$$

Ici, les forces sont écrites en unités atomiques ($a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$, $Ha = 4.359744 \times 10^{-18} J$ donnant $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$, $e^2 = 1$ et $\hbar^2 = 1$) : $[F_x^i(r_{ij})] = Ha.a_0^{-1}$.

Annexe E

Les potentiels d'interaction classiques de l'eau

Cette annexe s'inspire largement des informations contenues dans la référence [79]. Il existe une grande variété de potentiels visant à décrire les interactions entre les molécules d'eau. Ils diffèrent par leur forme, le nombre de sites d'interactions, leur capacité à retranscrire, d'une part, les interactions intramoléculaires et, d'autre part, la déformation du nuage électronique de la molécule en fonction du milieu (polarisabilité). Nous partageons l'ensemble de ces modèles en trois catégories : rigide, flexible et polarisable. Dans la suite de cette partie, nous ne parlerons que des potentiels rigides et polarisables. De plus, les différents modèles de potentiels développés pour l'eau peuvent principalement se regrouper en quatre grands types de structures géométriques, la structure géométrique d'un modèle variant en fonction de son nombre de sites d'interactions (figure E.1).

Parmi les modèles de potentiels cités par la suite, nous trouvons les modèles à trois sites d'interactions (*a* de la figure E.1) tels que le SPC [298, 299], SPC/E [81], SPC-FQ [374], SPC/P [375], TIP3P [376] et EP [337]. Nous avons aussi les modèles à quatre sites d'interactions (*b* et *c* de la figure E.1) tels que le MSPC/E [377], TIP4P [378], TIP4P-FQ [379], TIP4P/P [375] KJ [380], PPC [381] et SCPDP [382]. Enfin, nous avons les modèles à cinq sites d'interactions (*d* de la figure E.1) comme le TIP5P [383].

Modèles rigides

Un modèle de potentiel rigide est un modèle où la géométrie (distances et angles) et les charges de la molécule restent fixes tout au long de la simulation. La polarisabilité de la molécule n'est pas prise en compte, même si cela reste possible. Les potentiels les plus connus de cette classe sont les modèles SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP. Leurs paramètres sont donnés dans le tableau E.1. Les différentes propriétés critiques de l'eau (pression, température et densité) obtenues avec les différents modèles de potentiels rigides sont répertoriés dans le tableau E.2.

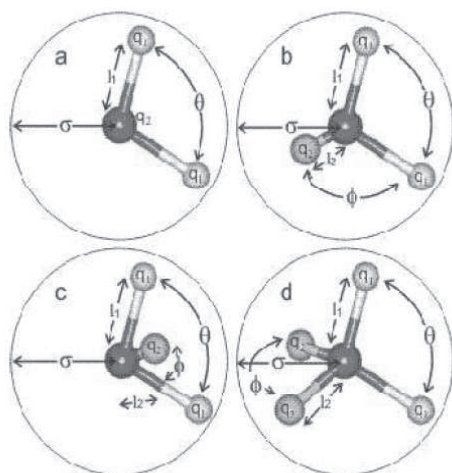


FIG. E.1 – Différents types de potentiels pour l'eau : les types a, b et c sont plan alors que le type d adopte une géométrie tétraédrique (d'après [79]).

TAB. E.1 – Table des paramètres des potentiels rigides non polarisables SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP.

Modèles	Interactions non-polaires	σ [Å]	ϵ [kJ.mol ⁻¹]	α	l [Å]	δ_q [Å]	q_H (e)	q_O (e)	θ °	ϕ °
SPC	LJ	3.16600	0.6500	-	1.0000	-	+0.4100	-0.8200	109.47	-
SPC/E	LJ	3.16600	0.6500	-	1.0000	-	+0.4238	-0.8476	109.47	-
MSPC/E	LJ	3.11600	0.6220	-	0.9839	-	+0.4108	-0.8216	109.47	-
TIP3P	LJ	3.15061	0.6364	-	0.9572	-	+0.4170	-0.8340	104.52	-
TIP4P	LJ	3.15400	0.6483	-	0.9572	0.06556	+0.5200	-1.0400	104.52	52.26
TIP5P	LJ	3.12000	0.6723	-	0.9572	0.70000	+0.2410	-0.2410	104.52	109.47
EP	exp-6	3.19500	1.3285	12	1.0660	-	+0.3687	-0.7374	109.5	-

C'est le modèle EP qui reproduit le mieux la température et la pression critique expérimentale (647.21 K et 22.089 MPa). La densité critique décrite par ce modèle (0.297 g/cm³) est aussi proche de la valeur expérimentale qui est de 0.322 g/cm³. Néanmoins, ce sont les modèles TIP4P et TIP5P qui décrivent le mieux cette valeur (respectivement 0.315 et 0.336 g/cm³). Dans le tableau E.3 sont rassemblées quelques propriétés physiques de l'eau. Tout d'abord, les différents moments dipolaires des différents potentiels sont comparés avec le moment dipolaire expérimental qui est de 2.95 D. On observe que pas un des modèles n'est à même de décrire correctement le moment dipolaire expérimental de l'eau — valeurs comprises entre 2.18 et 2.35 D. En ce qui concerne la constante diélectrique, ce sont les modèles TIP3P (82) et TIP5P (81.5) qui se rapprochent le plus de la valeur expérimentale qui est de 78.4. Pour ce qui est du coefficient d'autodiffusion, nous observons que ce sont les modèles SPC/E (2.49 × 10⁵ cm²/s) et TIP5P

TAB. E.2 – Tableau des propriétés critiques des potentiels rigides : SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP [368].

Modèles	Température critique (K)	Pression critique (bar)	Densité critique (g/cm^3)
SPC	593.80	129.00	0.289
SPC/E	638.60	139.00	0.295
MSPC/E	609.80	139.00	0.310
TIP3P	-	-	-
TIP4P	588.20	149.30	0.315
TIP5P	521.30	85.60	0.336
EP	645.90	183.00	0.297
Exp.	647.21	220.89	0.322

($2.62 \times 10^5 cm^2/s$) qui sont les plus proches de la valeur observée expérimentalement $2.30 \times 10^5 cm^2/s$. Par ailleurs, il est clair que tous les modèles décrivent correctement l'énergie de configuration moyenne de l'eau ($-41.5 kJ/mol$). Ensuite, seul le modèle TIP5P (+4 °C) reproduit de manière satisfaisante le maximum de densité expérimental de l'eau (+3.984 °C).

TAB. E.3 – Tableau des propriétés physiques des potentiels rigides non polarisables SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P et EP à 25 °C et 1 atm (1 atm = $1,0133 \times 10^5$ Pa) [79].

Modèles	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique	Coefficient d'autodiffusion ($10^5 cm^2/s$)	Energie de configuration moyenne ($kJ.mol^{-1}$)	Maximum de densité (°C)	Coefficient d'expansion thermique ($10^{-4} ^\circ C^{-1}$)
SPC	2.27	65	3.85	-41.0	-45	7.3
SPC/E	2.35	71	2.49	-41.5	-38	5.14
MSPC/E	2.24	-	-	-	-	-
TIP3P	2.35	82	5.19	-41.1	-91	9.2
TIP4P	2.18	53	3.29	-41.8	-25	4.4
TIP5P	2.29	81.5	2.62	-41.3	+4	6.3
EP	2.18	-	-	-	-	-
Expt.	2.95	78.4	2.30	-41.5	+3.984	2.53

Modèles polarisables

Un modèle polarisable est un modèle qui prend en compte la déformation du nuage électronique de la molécule en fonction de son environnement en agissant sur la valeur et la position des centres de charge. Les potentiels les plus connus de cette classe sont les modèles SPC-FQ, SPC/P, TIP4P/P, TIP4P-FQ, SCPDP, KJ et PPC. Leurs paramètres sont donnés dans le tableau E.4. Le tableau E.5 répertorie les propriétés critiques de l'eau. Ce sont les modèles KJ (685 K) et

TAB. E.4 – Tableau des paramètres des potentiels rigides polarisables SPC-FQ, SPC/P, TIP4P/P, TIP4P-FQ, SCPDP, KJ (modèle à quatre centres de charge) et PPC (modèle Core-Shell).

Modèles	σ [Å]	ϵ [kJ.mol ⁻¹]	l [Å]	δ_q [Å]	q_H (e)	q_O (e)	θ °	ϕ °
SPC-FQ	3.17600	1.2357	1.00000	-	-	-	109.47	-
SPC/P	-	-	-	-	-	-	-	-
TIP4P-FQ	3.15900	1.20252	0.95720	0.15000	-	-	104.52	-
TIP4P/P	-	-	-	-	-	-	-	-
SCPDP	3.128	0.90503	1.0000	0.00	+0.3348	-1.1809	109.5	54.75
	3.577	0.36725		0.25	+0.5905	-1.1809		
KJ ¹	3.17000	1.7647	0.9570	0.13800	+0.6228	+1.2456/-2.4912	104.5	52.25
PPC ²	3.23400	0.60000	0.94300	0.11	+0.486	-0.972	106.0	53.0

PPC (606 K) qui sont les plus proches de la température critique expérimentale. Néanmoins, la description de la température critique de ces deux modèles reste mauvaise en comparaison des valeurs obtenues avec les modèles de potentiels rigides. Au niveau de la pression critique, encore une fois, ce sont les modèles KJ (27.8 MPa) et PPC (19.5 MPa) qui reproduisent le mieux la valeur expérimentale. Dans ce cas, les modèles de potentiels rigides ne donnent pas de meilleurs résultats. Pour ce qui est de la densité critique, tous les modèles donnent un résultat satisfaisant. Ce sont les modèles SCPDP (0.320 g/cm³) et KJ (0.320 g/cm³) qui sont les plus proches de la densité critique expérimentale (0.322 g/cm³).

TAB. E.5 – Tableau des propriétés critiques des potentiels rigides polarisables SPC-FQ, SPC/P, TIP4P/P, TIP4P-FQ, SCPDP, KJ et PPC [368].

Model	Température critique (K)	Pression critique (bar)	Densité critique (g/cm ³)
SPC-FQ	540.00	-	0.330
SPC/P	551.00	156.00	0.340
TIP4P/P	587.00	148.00	0.350
TIP4P-FQ	570.00	-	0.350
SCPDP	538.00	100.00	0.320
KJ	685.00	278.00	0.320
PPC	606.00	195.00	0.300
Exp.	647.21	220.89	0.322

En conclusion, nous voyons qu'il existe plusieurs types de potentiels : rigides, flexibles, polarisables. Les potentiels flexibles décrivent mieux la réalité de la molécule mais restent coûteux en terme de temps de calculs et n'apportent pas forcément une réelle amélioration de la description des propriétés physiques. Les modèles polarisables, quant à eux, sont censés mieux décrire la

physique de la molécule en prenant en compte l'effet de la déformation du nuage électronique de la molécule d'eau en fonction de son environnement. Cependant, la description des propriétés physiques de l'eau par ce type de potentiels n'est pas toujours très satisfaisante. En ce qui concerne les modèles de potentiels rigides, ils ont pour la plupart une bonne description d'une ou de plusieurs propriétés physiques. La raison en est que la paramétrisation de ce genre de modèles s'effectue souvent par rapport à une ou plusieurs propriétés physiques dans un intervalle donné de températures et de pressions. Dans ce sens, la qualité de description d'une grande partie des propriétés physiques évoquées dans cette partie pour le modèle TIP5P est remarquable. Par ailleurs, ce dernier reproduit bien les phases solides (glace). En effet, il représente explicitement les sites des électrons isolés ce qui favorise la formation de liaisons hydrogène dans une géométrie tétraédrique [75]. Notons que pour les modèles de potentiels polarisables et rigides que le nombre de centre de charges peut varier suivant le type de potentiel utilisé. Ceci a une influence sur le temps de calculs. Au final, le choix d'un potentiel pour la description de l'eau est un compromis entre le coût en terme de temps de calculs et la bonne adéquation des propriétés physiques à décrire, choix qui se fait, en général, en fonction de la problématique à traiter.

Annexe F

Détermination des forces électrostatiques (Somme d'Ewald)

Soit le potentiel d'interaction d'une charge d'un atome a d'une molécule i avec celles des atomes b des molécules j qui l'entourent :

$$\begin{aligned}
 U_{ewald}^{ia} = & q_{ia} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}} \\
 & + \frac{q_{ia}}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ia}} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{jb}} \\
 & - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} q_{ia}^2 \\
 & - q_{ia} \sum_{b=a+1}^{ns} q_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}}
 \end{aligned} \tag{F.1}$$

où N , ns et V sont respectivement le nombre total de molécules dans le système, le nombre de sites d'interaction par molécule et le volume total du système. Les forces qui dérivent de ce potentiel sont données par :

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_{ewald}^{ia} &= -\vec{\nabla} U_{ewald}^{ia} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial x_{ia}} U_{ewald}^{ia} \vec{x} - \frac{\partial}{\partial y_{ia}} U_{ewald}^{ia} \vec{y} - \frac{\partial}{\partial z_{ia}} U_{ewald}^{ia} \vec{z}.
 \end{aligned} \tag{F.2}$$

En ne considérant qu'une seule direction de l'espace, nous avons :

$$\vec{F}_{ewald}^{x_{ia}} = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_{ia}} U_{ewald}^{ia}}_{NF_x} \vec{x} \tag{F.3}$$

où :

$$\begin{aligned}
 NF_x = & \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_{ia}} \left(q_{ia} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}} \right)}_A \\
 & \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x_{ia}} \left(\frac{q_{ia}}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ia}} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{jb}} \right)}_B \\
 & \underbrace{+\frac{\partial}{\partial x_{ia}} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} q_{ia}^2 \right)}_C \\
 & \underbrace{+\frac{\partial}{\partial x_{ia}} \left(q_{ia} \sum_{b=a+1}^{ns} q_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}} \right)}_D.
 \end{aligned} \tag{F.4}$$

Pour déterminer les termes A et D , nous avons besoin de connaître les dérivées des fonctions erf et erfc. Elles sont données ci-dessous :

$$\frac{\partial \text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{\partial r_{ia,ib}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r_{ia,ib}^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb})}{\partial r_{ia,jb}} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r_{ia,jb}^2}. \tag{F.5}$$

Par ailleurs, nous considérons le changement de variable suivant :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \quad \text{avec} \quad \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = -\frac{x_j - x_i}{r_{ij}}. \tag{F.6}$$

Ainsi, les termes A , B , C et D deviennent :

$$\begin{aligned}
 A &= -q_{ia} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} \frac{\partial}{\partial r_{ia,jb}} \left(\frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb})}{r_{ia,jb}} \right) \frac{\partial r_{ia,jb}}{\partial x_{ia}} \\
 &= -q_{ia} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{ns} \frac{q_{jb}}{r_{ia,jb}^3} \left[\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb}) + 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} r_{ia,jb} e^{-\alpha r_{ia,jb}^2} \right] (x_{jb} - x_{ia})
 \end{aligned} \tag{F.7}$$

$$\begin{aligned}
 B &= -\frac{\partial}{\partial x_{ia}} \left[\frac{q_{ia}}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ia}} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{jb}} \right] \\
 &= -\frac{q_{ia}}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} i k_x e^{i\vec{k}\vec{r}_{ia}} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{jb}}
 \end{aligned} \tag{F.8}$$

$$C = \frac{\partial}{\partial x_i} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} q_i^2 = 0 \tag{F.9}$$

$$\begin{aligned}
D &= \frac{\partial}{\partial x_{ia}} q_{ia} \sum_{b=a+1}^{ns} q_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}} = \frac{\partial}{\partial r_{ia,ib}} \left[q_{ia} \sum_{b=a+1}^{ns} q_{ib} \frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib})}{r_{ia,ib}} \right] \frac{\partial r_{ia,ib}}{\partial x_{ia}} \\
&= q_{ia} \sum_{b=a+1}^{ns} \frac{q_{ib}}{r_{ia,ib}^3} \left[\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib}) - 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r_{ia,ib}^2} r_{ia,ib} \right] (x_{ib} - x_{ia})
\end{aligned} \tag{F.10}$$

Au final, les forces électrostatiques s'écrivent de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{ewald}^{ia} &= -q_{ia} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} \frac{q_{jb}}{r_{ia,jb}^3} \left[\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ia,jb}) + 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} r_{ia,jb} e^{-\alpha r_{ia,jb}^2} \right] \vec{r}_{ia,jb} \\
&\quad - \frac{q_{ia}}{V} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} \frac{4\pi e^{-k^2/4\alpha}}{k^2} i\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ia}} \sum_{j=i+1}^N \sum_{b=1}^{ns} q_{jb} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{jb}} \\
&\quad + q_{ia} \sum_{b=a+1}^{ns} \frac{q_{ib}}{r_{ia,ib}^3} \left[\text{erf}(\sqrt{\alpha} r_{ia,ib}) - 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r_{ia,ib}^2} r_{ia,ib} \right] \vec{r}_{ia,ib}.
\end{aligned} \tag{F.11}$$

Ici, les forces sont écrites en unités atomiques ($a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$, $Ha = 4.359744 \times 10^{-18} J$ donnant $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$, $e^2 = 1$ et $\hbar^2 = 1$) : $[F_{ewald}^{ia}] = Ha.a_0^{-1}$.

RÉSUMÉ Le ciment possède une porosité multi-échelle. En dessous du point de gel de l’eau, des effets de cryo-succion lors de cycles gel/dégel sont généralement considérés comme responsables à la détérioration du ciment. Nous avons étudié par simulation moléculaire la thermodynamique et la dynamique de la couche électrolytique physisorbée à la surface des pores afin de comprendre sa structure, sa stabilité en température et plus généralement son rôle dans le processus de détérioration par cryo-succion. Plusieurs modèles de pores hydrophiles sont considérés : silice hydroxylée, silice à surface chargée compensée par des contre-ions calcium et un modèle de ciment réaliste. L’eau vicinale adsorbée est fortement perturbée sur 2-3 couches moléculaires qui restent insensibles à la température (sur le domaine de température considéré : 175-300 K). Au-delà, l’eau se comporte comme dans le volume. Les ions restent proches des surfaces et ne s’organisent pas en une couche diffuse comme attendue dans les théories colloïdales classiques (DLVO, forces de corrélations ioniques). La dynamique de l’eau et des ions est d’autant plus ralentie que le confinement est fort. La chimie de surface influe aussi sur cette dynamique.

Mots clefs : Thermodynamique, Dynamique, Electrolyte, Eau, Confinement, Ciment, Simulation Moléculaire, Chimie de Surface.

THERMODYNAMICS AND DYNAMICS OF WATER AND ELECTROLYTE CONFINED IN NANOPORES : APPLICATION TO CEMENT HYDRATES

ABSTRACT Cement paste is a multiscale porous material. When the pores of are saturated with water molecules in freezing conditions, cement paste encounters mechanical damages attributed to cryo-suction effects. The adsorbed electrolytic layer at the pore surface is assumed to play a critical role in the degradation process. In this work, we have studied the thermodynamics and dynamics properties of this layer using classical simulation techniques. Several models of pores are considered to study the role of chemistry and surface roughness : silica (hydroxylated and with Ca charge-compensating ions) and cement. In all these hydrophilic and super hydrophilic mesopore models, confined water is strongly perturbed in the vicinity of the pore surface (over 2-3 molecular layers). This effect is independent of the temperature (on the studied temperature range from 175 to 300K). In the core region of the pores, water behaves like in the bulk. Ions are located close to the surfaces and do not form the expected “diffuse layer” of the classical colloids theory (DLVO and beyond). The stronger the confinement, the slower the dynamics of water molecules and ionic species. We have also found that surface chemistry and roughness play an important role in the slowing down of the electrolytic film.

Key words : Thermodynamics, Dynamics, Electrolyte, Water, Confinement, Cement, Molecular Simulations, Surface Chemistry.