



**HAL**  
open science

# Etude par modélisation moléculaire de la thermodynamique des interfaces et des lignes de contact en milieu confiné

Romain Bey

► **To cite this version:**

Romain Bey. Etude par modélisation moléculaire de la thermodynamique des interfaces et des lignes de contact en milieu confiné. Matière Condensée [cond-mat]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY081 . tel-02183513

**HAL Id: tel-02183513**

**<https://theses.hal.science/tel-02183513v1>**

Submitted on 15 Jul 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : NANOPHYSIQUE

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Romain BEY**

Thèse dirigée par **Benoît COASNE**, CNRS  
et co-encadrée par **Cyril PICARD**, UGA

préparée au sein du **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique**  
dans l'**École Doctorale de Physique**

## **Étude par modélisation moléculaire de la thermodynamique des interfaces et des lignes de contact en milieu confiné**

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2018**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Bruno ANDREOTTI**

Professeur, Université Paris 7, Rapporteur

**Monsieur Benjamin ROTENBERG**

Directeur de recherche, CNRS délégation Paris-centre, Rapporteur

**Monsieur Pierre-Étienne WOLF**

Directeur de recherche, CNRS délégation Alpes, Président

**Madame Christiane ALBA-SIMIONESCO**

Directrice de recherche, CNRS délégation Ile-de-France Gif-sur-Yvette,  
Examinatrice





*À Morgane*





*« Voici encore des arbres et je connais leur rugueux, de l'eau et j'éprouve sa saveur. Ces parfums d'herbe et d'étoiles, la nuit, certains soirs où le cœur se détend, comment nierais-je ce monde dont j'éprouve la puissance et les forces ? Pourtant toute la science de cette terre ne me donnera rien qui puisse m'assurer que ce monde est à moi. Vous me le décrivez et vous m'apprenez à le classer. Vous énumérez ses lois et dans ma soif de savoir je consens qu'elles sont vraies. Vous démontez son mécanisme et mon espoir s'accroît. Au terme dernier, vous m'apprenez que cet univers prestigieux et bariolé se réduit à l'atome et que l'atome lui-même se réduit à l'électron. Tout ceci est bon et j'attends que vous continuiez. Mais vous me parlez d'un invisible système planétaire où les électrons gravitent autour d'un noyau. Vous m'expliquez ce monde avec une image. Je reconnais alors que vous en êtes venus à la poésie : je ne connaîtrai jamais. »*

Albert Camus, *Le mythe de Sisyphe*



# Abstract

---

In this thesis, we use molecular simulation tools to characterize the thermodynamic properties of fluids confined in nanometric solids. While at the macroscopic scale, the free energy of fluids in contact with a solid is described by pressures and surface tensions, respectively free energies per unit volume and per unit area, at the molecular scale, additional parameters are needed. One of them is the free energy per unit length of the triple line, the line tension. Its values and the methodologies used to measure it are controversial.

The thermodynamics of interfaces and lines can be theoretically studied with molecular simulation tools. To extract the surface and line tensions from a simulated molecular trajectory, various statistical methodologies are available. In particular, we here use the mechanical methodology, which consists in measuring the stresses related to the quasistatic spreading of a fluid on a solid.

In the first part, we study the microscopic expression of wetting stresses at a planar solid-fluid interface. When a laterally homogeneous solid is considered, the virial theorem applied to an infinite fluid film without consideration of the limit between wet and dry surfaces provides the forces related to the film extension on a dry solid. In the case of a laterally heterogeneous solid, this methodology neglects forces that are concentrated at the triple line. By comparing the surface tensions measured with different methodologies, we show that the neglected terms may induce important errors in the case of rough surfaces.

In the second part, we focus on laterally homogeneous solids. We develop a methodology to measure the free energy and the line tension of a confined fluid-fluid interface using fluid mechanical stresses. We simulate Van der Waals fluids and water in liquid-vapor equilibrium confined in different solids. The concept of line tension appears robust down to confinements of a few molecular diameters, and its value consistent with various theoretical approaches, thus solving paradoxical results from the literature.

In the last part, we apply the mechanical methodology to study the equilibrium of two fluid species in confinement, one liquid and the other gaseous. We simulate Van der Waals solvents and solutes, and water with carbon dioxide. Various adsorptions at the surfaces and the triple line are observed, strongly impacting the free energy of the confined liquid-gas interface. Finally the adsorption-induced variation of the line tension can be modelled by a unidimensional equivalent of the Gibbs isotherm.



## Résumé

---

Dans cette thèse, nous utilisons des outils de simulation moléculaire pour caractériser les propriétés thermodynamiques de fluides confinés dans des matrices solides nanométriques. Alors qu'à l'échelle macroscopique, les énergies libres de fluides au contact de solides sont décrites par des pressions et des tensions de surface qui sont respectivement des énergies libres volumiques et surfaciques, à l'échelle moléculaire plusieurs paramètres additionnels doivent être considérés. Parmi eux, l'énergie libre de la ligne triple séparant trois phases, la tension de ligne. Les valeurs de la tension de ligne ainsi que les méthodologies permettant de la mesurer sont débattues.

Les outils de simulation moléculaire permettent d'étudier théoriquement la thermodynamique des surfaces et des lignes. Plusieurs méthodologies statistiques peuvent être mises en œuvre pour extraire les tensions de surface et de ligne à partir d'une trajectoire moléculaire simulée. Nous nous intéressons en particulier à la méthodologie mécanique, qui consiste à mesurer les contraintes relatives à l'étalement quasi-statique d'un fluide sur un solide.

Dans une première partie, nous étudions les expressions microscopiques des contraintes de mouillage à une interface solide-fluide plane. Dans le cas d'un solide latéralement homogène, l'application du théorème du viriel à un film liquide infini sans considération de la région séparant les surfaces mouillées et sèches permet de mesurer les forces relatives à l'extension du film sur un solide sec. Lorsque des hétérogénéités sont présentes à la surface du solide, cette méthodologie néglige des forces concentrées dans la région de la ligne triple. La comparaison de différentes méthodologies de mesure des tensions de surface indique que les termes ainsi négligés sont potentiellement importants dans le cas d'une forte rugosité.

Dans une deuxième partie, nous nous concentrons sur des solides sans hétérogénéité tangentielle. Nous développons une méthodologie de mesure de l'énergie libre d'une interface fluide-fluide confinée et de sa tension de ligne qui s'appuie sur la considération des différentes contraintes fluides. Nous simulons des fluides de Van der Waals et de l'eau en équilibre liquide-vapeur, confinés dans des solides de différentes natures. Nous montrons que le concept de tension de ligne est robuste jusqu'à des confinements de quelques diamètres moléculaires. Les valeurs de tension de ligne mesurées sont cohérentes avec différentes approches théoriques, résolvant certains résultats paradoxaux de la littérature.

Dans une troisième partie, nous appliquons la méthodologie mécanique à l'étude d'un mélange liquide-gaz confiné. Nous simulons des solvants et des solutés de Van der Waals ainsi que de l'eau avec du dioxyde de carbone. Différentes adsorptions sont observées, relatives aux surfaces mais également à la ligne triple. L'énergie libre de l'interface confinée s'en trouve fortement impactée. L'effet de l'adsorption sur la tension de ligne peut être modélisé par un équivalent linéique de l'équation d'adsorption de Gibbs surfacique.



# Remerciements

---

En trois ans au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique j'ai eu la chance de côtoyer et de travailler avec de très nombreuses personnes, et j'aimerais remercier ici tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je pense évidemment en particulier à mes directeurs de thèse. Merci Benoît et Cyril pour tout ce que vous m'avez appris en trois ans. Vous m'avez chacun à votre façon beaucoup transmis. Vous m'avez accompagné efficacement dans les différents étapes de ce travail et n'avez pas compté votre temps.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse, Bruno Andreotti, Benjamin Rotenberg, Christiane Alba-Simionesco et Pierre-Etienne Wolf d'avoir accepté de rapporter et d'examiner mes travaux. Merci pour l'attention avec laquelle vous avez évalué mon travail, pour vos nombreux conseils et retours.

J'aimerais remercier également Jean-Louis Barrat et Elisabeth Charlaix pour les différentes discussions scientifiques que nous avons pu avoir et qui m'ont beaucoup aidé. Je remercie Philippe Beys pour son aide au quotidien avec les outils informatiques, aide qui m'a été extrêmement précieuse.

Je remercie toute l'équipe PSM pour leur bonne humeur au quotidien, leur aide scientifique et technique. Ça a été un plaisir de travailler avec vous.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour l'excellente ambiance qui y règne. En trois ans nous avons eu l'occasion de beaucoup discuter, de rire et de débattre, le tout au milieu de montagnes splendides.

Je remercie enfin ma famille et mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé. Je remercie tout particulièrement Morgane, qui a vécu avec moi cette thèse au quotidien. Merci pour ton soutien, ton humour et tout le reste.





## Liste des symboles

---

$i, j$  indice de particule

$I = L, G$  indice d'espèce chimique (solvant, soluté)

$\alpha, \beta = x, y, z$  indice de coordonnée spatiale

$a, b = s, l, v, g$  indice de phase thermodynamique (solide, liquide, vapeur, gaz)

$m$  masse

$[x_i, y_i, z_i]$  coordonnées spatiales de la particule  $i$

$x_{ij} = x_i - x_j$  différence de coordonnées  $x$  entre les particules  $i$  et  $j$

$x_{ij}^{pbc} = x_i - x'_j$  différence de coordonnées entre les particules  $i$  et  $j$  dans la convention d'image minimale ( $x'_j$  est l'image de la particule  $j$  la plus proche de la particule  $i$  par les conditions aux bords périodiques)

$\mathbf{r}$  position

$\mathbf{r}^N = [\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N]$  ensemble des positions des  $N$  particules

$\mathbf{v}$  vitesse

$\mathbf{f}$  force

$\Lambda$  longueur d'onde de de Broglie

$\mathbf{e}(\mathbf{r})$  champ de déplacement infinitésimal au point  $\mathbf{r}$

$\sigma$  longueur d'interaction moléculaire

$\varepsilon$  énergie d'interaction moléculaire

$t$  temps

$L$  longueur

$A$  aire

$V$  volume

$R$  rayon de courbure de l'interface liquide-gaz

$r$  rayon de courbure de la ligne triple

$\theta$  angle de contact

$\Sigma$  force

$U$  énergie

$F$	potentiel de Helmholtz
$\Omega$	potentiel grand canonique
$P$	pression
$\gamma$	tension de surface
$\tau$	tension de ligne
$\Gamma_\gamma$	adsorption de surface
$\Gamma_\tau$	adsorption de ligne
$T$	température
$s_\gamma$	entropie de surface
$s_\tau$	entropie de ligne
$\rho$	densité volumique de particules
$\rho_c$	densité volumique de particules au centre du pore
$\rho_m$	densité volumique de masse
$\sigma_{\alpha\beta}$	tenseur des contraintes de Cauchy
$\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$	tenseur des contraintes de Cauchy d'une surface solide-fluide
$\sigma_{\alpha\beta}^{(f)}$	tenseur des contraintes fluides de Cauchy
$\sigma_{\alpha\beta}^{(s)}$	tenseur des contraintes solides de Cauchy
$\varepsilon_{\alpha\beta}$	tenseur des déformations linéarisé
$k_B$	constante de Boltzmann
$\bar{h}$	constante de Planck réduite
$g$	accélération de la pesanteur

# Table des matières

---

<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>5</b>
I.1 Le mouillage à l'échelle moléculaire . . . . .	7
I.1.1 Quelques processus physiques dépendant du mouillage à l'échelle nanométrique . . . . .	7
I.1.1.1 Repliement des protéines et interactions hydrophobes . . .	7
I.1.1.2 Stockage géologique de CO <sub>2</sub> . . . . .	8
I.1.1.3 Stockage d'énergie mécanique sous forme d'énergie de mouillage	8
I.1.2 Grandeurs caractéristiques . . . . .	9
I.1.3 Modélisation de Gibbs des régions de discontinuité . . . . .	10
I.1.4 Équilibres des phases volumiques, surfaciques et linéiques : équations macroscopiques et nanométriques . . . . .	12
I.1.5 Tensions de surface à l'échelle du nanomètre . . . . .	14
I.1.5.1 Méthodes de mesure . . . . .	14
I.1.5.2 Variations des tensions de surface à l'échelle nanométrique	16
I.1.6 Tensions de ligne . . . . .	17
I.1.6.1 Mesure expérimentale . . . . .	17
I.1.6.2 Évaluation théorique . . . . .	18
I.1.6.3 Simulation moléculaire . . . . .	19
I.1.7 Effets d'adsorption . . . . .	21
I.1.8 Problématiques liées à la modélisation de Gibbs des énergies libres de mouillage à l'échelle nanométrique . . . . .	22
I.2 Mesure mécanique des énergies libres : du macroscopique au microscopique	23
I.2.1 Contraintes et énergies libres à l'échelle macroscopique . . . . .	23
I.2.1.1 Mécanique des milieux continus . . . . .	23
I.2.1.2 Thermodynamique des déformations homogènes . . . . .	24
I.2.1.3 Dérivation thermodynamique des lois de comportement . .	25
I.2.1.4 Mécanique et thermodynamique des surfaces solide-fluide .	26
I.2.2 Expression microscopiques des contraintes . . . . .	28

I.2.2.1	Théorème du viriel : bref historique . . . . .	28
I.2.2.2	Distribution spatiale des contraintes . . . . .	30
I.2.2.3	Application du théorème du viriel à une interface solide- fluide . . . . .	30
I.2.3	Problématiques liées à la mesure mécanique des contraintes et ten- sions de surface solide-fluide . . . . .	33
<b>II</b>	<b>Outils de simulation moléculaire</b>	<b>35</b>
II.1	Dynamique moléculaire . . . . .	36
II.1.1	Échantillonnage de l'espace des phases et hypothèse d'ergodicité . .	36
II.1.2	Schéma d'intégration . . . . .	36
II.1.3	Intégration de corps rigides . . . . .	36
II.1.4	Thermostat et barostat . . . . .	37
II.1.5	Calcul d'erreur . . . . .	37
II.1.6	Logiciels et machines utilisés . . . . .	37
II.2	Modèles moléculaires et champs de force . . . . .	38
II.2.1	Interactions fluide-fluide . . . . .	38
II.2.1.1	Fluides de Van der Waals . . . . .	38
II.2.1.2	Eau et CO <sub>2</sub> . . . . .	38
II.2.1.3	Calcul des interactions de courte et de longue portée . . .	39
II.2.2	Interactions solide-fluide . . . . .	39
II.2.2.1	Interactions dispersives . . . . .	39
II.2.2.2	Liaisons hydrogènes . . . . .	40
<b>III</b>	<b>Application du théorème du viriel aux interfaces solide-fluide</b>	<b>43</b>
Introduction	. . . . .	47
III.1	Définition microscopique du tenseur des contraintes : le théorème du viriel généralisé . . . . .	48
III.1.1	Champs de déplacement à l'échelle microscopique . . . . .	48
III.1.2	Dérivation du théorème du viriel généralisé . . . . .	49
III.1.3	Lien avec la méthode Test-Area . . . . .	50
III.1.4	Comparaison du théorème du viriel et du théorème des puissances virtuelles . . . . .	50
III.1.5	Expressions volumique et surfacique des contraintes . . . . .	52
III.2	Mesure mécanique des tensions et contraintes de surface . . . . .	55
III.2.1	Tensions de surface fluide-fluide . . . . .	55
III.2.2	Tensions et contraintes de surface solide-fluide : équation de Shut- tleworth . . . . .	56
III.2.3	Expression microscopique des contraintes de surface solide-fluide . .	59

III.2.3.1	Le cas d'un solide thermalisé . . . . .	60
III.2.3.2	Le cas d'un solide non-thermalisé . . . . .	60
III.2.4	Expression microscopique des tensions de surface solide-fluide . . .	61
III.2.4.1	Le cas d'un solide non-structuré . . . . .	61
III.2.4.2	Difficultés liées au cas d'un solide structuré . . . . .	63
III.3	Applicabilité du théorème du viriel à une interface solide-fluide structurée .	66
III.3.1	Dérivation et résultat de Nijmeijer et van Leeuwen . . . . .	66
III.3.1.1	Expression mécanique des tensions de surface solide-fluide	66
III.3.1.2	Dérivation . . . . .	67
III.3.2	Mise à l'épreuve par simulation moléculaire de la mesure mécanique des tensions de surface . . . . .	69
III.3.2.1	Méthodologie d'intégration thermodynamique . . . . .	69
III.3.2.2	Méthodologie mécanique . . . . .	71
III.3.2.3	Paramètres de simulation et structures solides . . . . .	72
III.3.2.4	Validation de la méthode : le cas d'un solide non-structuré	73
III.3.2.5	Mise en défaut de la méthode mécanique : le cas d'un solide structuré dans une seule direction . . . . .	73
III.3.2.6	Étude de l'erreur induite par la méthode mécanique dans le cas d'un solide structuré . . . . .	76
Conclusion	. . . . .	81
<b>IV</b>	<b>Interfaces liquide-gaz confinées et tension de ligne</b>	<b>83</b>
Introduction	. . . . .	86
IV.1	Mesure mécanique de l'énergie libre des interfaces fluide-fluide confinées et de leurs tensions de ligne . . . . .	87
IV.1.1	Descriptions géométrique et mécanique . . . . .	87
IV.1.1.1	Équilibres externes et internes . . . . .	88
IV.1.1.2	Anisotropie du tenseur des contraintes . . . . .	89
IV.1.1.3	Définition des surfaces . . . . .	90
IV.1.1.4	Définition de l'angle de contact . . . . .	91
IV.1.2	Mesure mécanique de l'énergie libre de ménisque et décomposition en termes de volume, de surface et de ligne . . . . .	92
IV.1.2.1	Expression de l'énergie libre du ménisque et de la tension de ligne en fonction des forces fluides . . . . .	93
IV.1.2.2	Variations des composantes de volume et de surface avec l'angle de contact . . . . .	94
IV.1.2.3	Énergie libre intrinsèque, énergie libre paramétrique . . . .	94
IV.2	Fluide de Van der Waals . . . . .	96
IV.2.1	Modèle . . . . .	96

IV.2.2	Phases homogènes et interfaces liquide-vapeur infinies . . . . .	97
IV.2.3	Interfaces liquide-vapeur confinées . . . . .	98
IV.2.3.1	Angles de contact . . . . .	98
IV.2.3.2	Énergies libres de ménisque . . . . .	102
IV.2.3.3	Tensions de ligne . . . . .	102
IV.3	Eau : interactions dispersives et liaisons hydrogènes . . . . .	110
IV.3.1	Modèle . . . . .	111
IV.3.2	Phases homogènes et interfaces liquide-vapeur infinies . . . . .	111
IV.3.3	Interfaces liquide-vapeur confinées . . . . .	112
IV.3.3.1	Angles de contact . . . . .	112
IV.3.3.2	Énergies libres de ménisque . . . . .	114
IV.3.3.3	Tensions de ligne . . . . .	115
IV.3.3.4	Impact de la structuration du solide . . . . .	118
	Conclusion . . . . .	120
<b>V</b>	<b>Phénomènes d'adsorption à une interface liquide-gaz confinée</b>	<b>121</b>
	Introduction . . . . .	124
V.1	Adsorbats et fluides de Van der Waals . . . . .	125
V.1.1	Modèle . . . . .	125
V.1.2	Adsorption et solubilisation à une interface liquide-gaz . . . . .	127
V.1.2.1	Étude du soluté . . . . .	127
V.1.2.2	Isotherme d'adsorption de Gibbs . . . . .	128
V.1.3	Adsorption à une interface liquide-gaz confinée . . . . .	129
V.1.3.1	Variations de l'angle de contact . . . . .	129
V.1.3.2	Énergies libres de ménisque . . . . .	130
V.1.3.3	Tensions de ligne . . . . .	132
V.2	Adsorption de CO <sub>2</sub> à une interface aqueuse . . . . .	135
V.2.1	Modèle . . . . .	136
V.2.2	Adsorption et solubilisation à une interface eau-CO <sub>2</sub> . . . . .	137
V.2.2.1	Étude du soluté . . . . .	137
V.2.2.2	Isotherme d'adsorption de Gibbs . . . . .	138
V.2.3	Adsorption à une interface eau-CO <sub>2</sub> confinée . . . . .	139
V.2.3.1	Variations de l'angle de contact . . . . .	139
V.2.3.2	Énergies libres de ménisque . . . . .	139
V.2.3.3	Tensions de ligne . . . . .	141
	Conclusion . . . . .	145
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>149</b>

A	Dérivation du théorème du viriel généralisé	151
B	Viriel : transformation du formalisme surfacique en un formalisme volumique	153
C	Dérivation de l'équation de Shuttleworth	155
D	Expansion diagrammatique	157
E	Fonction de corrélation tangentielle à une interface solide-fluide	159
F	Dérivation des équations d'équilibre interne d'un ménisque confiné	161
G	Paramètres des simulations d'un fluide de Van der Waals confiné	163
H	Paramètres des simulations d'eau confinée	167
I	Définition du nombre de liaisons hydrogènes $n_{OH}$ et du paramètre de tétraédralité $q$ de l'eau	169
J	Calcul de l'adsorption de ligne	171
	Bibliographie	173





# Introduction

---

Un liquide mis au contact d'une surface solide peut soit s'étendre en un film soit former des gouttes ayant un angle de contact  $\theta$ . Le premier cas est qualifié de mouillage total et le second de mouillage partiel. Le type de mouillage ainsi que l'angle de contact dépendent des interactions entre le solide et le liquide. Lorsque le liquide est fortement attiré par le solide ( $\theta < 90^\circ$ ), le solide est qualifié de mouillant. Dans le cas contraire ( $\theta > 90^\circ$ ) le solide est qualifié de non-mouillant. Au XVIII<sup>ème</sup> siècle, Hauksbee et Jurin étudièrent des tubes constitués d'un matériau mouillant plongés partiellement dans un bain liquide. L'attraction du liquide par le solide induit alors la montée du liquide dans le tube. Ils observèrent que la hauteur atteinte ne dépendait que du rayon intérieur du tube et pas de son épaisseur, montrant ainsi que la force verticale exercée par le solide sur le fluide était due à une couche solide extrêmement mince au contact du liquide.

Nous savons aujourd'hui que les forces de mouillage sont largement déterminées par les interactions et structures moléculaires dans une région d'épaisseur nanométrique autour des interfaces. À l'échelle macroscopique, l'épaisseur des interfaces peut donc être négligée par rapport aux longueurs et rayons de courbure définissant la géométrie du système. L'énergie libre des régions interfaciales est alors proportionnelle à leur aire, et le coefficient de proportionnalité est appelé tension de surface  $\gamma$ . La connaissance des différentes tensions de surface ainsi que des pressions au sein du gaz et du liquide permet de décrire les équilibres de mouillage macroscopiques.

L'étude du mouillage ne se limite pas aux systèmes macroscopiques : de nombreux processus biologiques [1], géologiques [2] et industriels [3] dépendent des énergies libres de mouillage de fluides confinés dans des pores nanométriques. Les membranes cellulaires sont par exemple traversées par des canaux de taille moléculaire régulant les échanges d'eau et d'ions entre les domaines intra- et extracellulaires. La transition d'un état mouillé à un état sec de ces canaux pourrait être à l'origine de certaines de leurs propriétés fonctionnelles [1], et la dynamique de transition d'un état à un autre dépend des énergies libres de mouillage. La modélisation macroscopique est pertinente tant que l'épaisseur nanométrique de la région interfaciale est négligeable par rapport aux longueurs caractéristiques de la géométrie. Cette hypothèse est discutable à l'échelle nanométrique, où les rayons de courbure des interfaces sont comparables à leurs épaisseurs et où plusieurs régions interfaciales peuvent se superposer. Les énergies libres de mouillage doivent alors inclure des termes rendant compte des différents effets de courbure et des couplages entre interfaces.

L'un de ces termes est en particulier introduit dans le cas de systèmes triphasiques solide-liquide-gaz, comme par exemple une bulle piégée dans un capillaire. La séparation entre le solide mouillé et le solide sec est alors une ligne où les interfaces solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz s'intersectent. L'épaisseur non nulle des interfaces induit l'existence d'une région linéique dans laquelle les structures et interactions moléculaires sont im-

factées par la présence de plusieurs interfaces. Un paramètre d'énergie libre, la tension de ligne, est alors introduit pour caractériser la thermodynamique propre à cette région. Elle est l'équivalent unidimensionnel de la tension de surface. Les valeurs de tension de ligne avancées dans la littérature varient typiquement entre  $10^{-12} \text{ Jm}^{-1}$  et  $10^{-9} \text{ Jm}^{-1}$ , et peuvent être positives ou négatives [4]. L'origine physique et la forte dispersion des valeurs de tension de ligne mesurées restent en grande partie inexpliquées. Des travaux théoriques suggèrent un impact important de la structuration moléculaire du fluide dans la région de la ligne triple, mais le lien entre la structuration et la tension de ligne est encore mal compris [5].

La méthodologie de mesure de tension de ligne généralement employée expérimentalement et en simulation moléculaire consiste à comparer la géométrie de gouttes de tailles différentes formées sur un solide plan et à attribuer la variation de l'angle de contact  $\theta$  à un effet de tension de ligne [5]. Cette méthodologie repose sur de nombreuses hypothèses dont la pertinence est discutée. Des effets concurrents à la tension de ligne pourraient par exemple expliquer les variations d'angle de contact observées, comme par exemple des phénomènes d'ancrage de la ligne triple [6], de variation des tensions de surface avec la pression [7] ou avec la courbure de l'interface liquide-gaz [8]. La tension de ligne elle-même pourrait présenter une dépendance par rapport à l'angle de contact ou à la courbure de la ligne triple [9, 10].

Une autre source de variabilité des énergies libres interfaciales, en plus des effets de courbure et d'interaction entre interfaces, est liée aux phénomènes d'adsorption. Les régions interfaciales présentent en effet des spécificités structurales et énergétiques qui peuvent favoriser l'adsorption de certaines espèces chimiques qui viennent alors s'y concentrer. La région de la ligne triple présente également des structures moléculaires spécifiques pouvant éventuellement conduire à des phénomènes d'adsorption (structuration en couches du fluide, modification de la courbure de l'interface liquide-gaz proche du solide etc.), et la tension de ligne serait ainsi dépendante de la présence d'espèces chimiques s'adsorbant à la ligne triple [11]. Cet effet est encore mal connu et peu caractérisé.

L'étude théorique des origines microscopiques des tensions de surface et de ligne peut être réalisée en simulant des systèmes moléculaires. Les propriétés statistiques d'une trajectoire moléculaire sont alors reliées aux tensions de surface et de ligne. Différentes stratégies peuvent être mises en œuvre pour calculer les tensions thermodynamiques à partir des positions et des vitesses simulées des différentes molécules. L'une d'entre elles, qualifiée d'approche mécanique, consiste à mesurer la force moyenne s'opposant à une déformation géométrique donnée. L'expression microscopique des forces s'opposant à des déformations est alors donnée par le théorème du viriel en mécanique statistique. La tension de surface liquide-gaz peut ainsi être mesurée en simulant un film liquide infini en équilibre avec un gaz et en considérant son extension parallèlement à l'interface. Pour mesurer les tensions de surface solide-fluide, un film fluide infini au contact d'un plan solide est généralement simulé. La déformation géométrique relative au mouillage est alors l'extension de la phase fluide sur un solide sec. L'absence de simulation explicite de la limite entre solide mouillé et solide sec dans le cas d'un film infini induit des questionnements quant à l'expression microscopique des forces de mouillage. La méthode de mesure la plus répandue consiste à mesurer les forces de mouillage en appliquant le théorème du viriel à la phase fluide seule en omettant les termes d'interaction solide-fluide [12, 13]. L'origine physique et la limite de validité de cette expression sont débattues [14, 15].

Dans cette thèse, nous étudions des fluides confinés dans des solides poreux nanomé-

triques. Nous utilisons des outils de simulation moléculaire pour mesurer leurs énergies libres de mouillage en adoptant une approche mécanique, approche dont nous évaluons les limites de validité. Nous testons la pertinence de la division des énergies libres de mouillage en composantes de volume, de surface et de ligne au cœur des modélisations du mouillage à l'échelle moléculaire. Nous nous intéressons plus particulièrement à la tension de ligne, dont nous étudions la dépendance par rapport aux espèces chimiques présentes et aux conditions thermodynamiques.

- Dans le Chapitre I, nous présentons la modélisation de Gibbs des énergies libres de mouillage, consistant à distinguer des énergies libres de volume, de surface et de ligne. Nous indiquons les questions soulevées par l'application de cette modélisation à l'échelle moléculaire. Nous rappelons le lien entre mécanique et thermodynamique des déformations, et indiquons certaines problématiques liées à l'utilisation du théorème du viriel pour mesurer des énergies libres de mouillage en simulation moléculaire.
- Dans le Chapitre II, nous présentons les outils de simulation moléculaire employés dans cette thèse, ainsi que les champs de forces interatomiques utilisés.
- Dans le Chapitre III, nous étudions les méthodologies mécaniques permettant de mesurer les tensions de surface et les tensions de ligne en simulation moléculaire. Nous nous intéressons en particulier aux interfaces solide-fluide, et à l'identification de contraintes mécaniques à des tensions de surface. Nous discutons l'expression microscopique des contraintes de mouillage, et soulignons les hypothèses à l'origine de l'omission des termes d'interaction solide-fluide [12, 13]. Nous testons les expressions mécaniques obtenues en comparant les tensions de surface mesurées par la méthode mécanique aux tensions de surface mesurées par une méthode d'intégration thermodynamique.
- Dans le Chapitre IV, nous élaborons une nouvelle méthodologie mécanique permettant de mesurer l'énergie libre de l'interface séparant un pore mouillé d'un pore sec (interface liquide-gaz confinée) et d'en extraire la tension de ligne  $\tau$ . Cette nouvelle méthodologie permet de relaxer certaines hypothèses discutables de la méthodologie géométrique de mesure de la tension de ligne. Nous l'appliquons successivement à des fluides de Van der Waals et à de l'eau confinés dans un pore plan et en équilibre liquide-vapeur. Nous étudions les effets du confinement, de la température, de la mouillabilité du solide et du type d'interaction moléculaire sur les énergies libres de mouillage. La validité de la modélisation de l'énergie libre distinguant des volumes, des surfaces et des lignes est discutée. Nous étudions en particulier les variations de la tension de ligne en fonction de différents paramètres thermodynamiques et du type d'interaction interatomique.
- Dans le Chapitre V, nous considérons des systèmes présentant deux espèces fluides différentes confinées dans un pore plan. Nous simulons un équilibre entre un solvant et un soluté de Van der Waals, et un équilibre entre de l'eau et du  $\text{CO}_2$ . Les phénomènes d'adsorption sur les surfaces et les lignes sont caractérisés, et leur impact sur les énergies libres surfaciques et linéiques est modélisé. Nous montrons que l'adsorption de gaz dissouts sur la ligne triple peut conduire à des modifications importantes de la tension de ligne qui lui est associée.



## Sommaire

---

<b>I.1 Le mouillage à l'échelle moléculaire . . . . .</b>	<b>7</b>
I.1.1 Quelques processus physiques dépendant du mouillage à l'échelle nanométrique . . . . .	7
I.1.1.1 Repliement des protéines et interactions hydrophobes	7
I.1.1.2 Stockage géologique de CO <sub>2</sub> . . . . .	8
I.1.1.3 Stockage d'énergie mécanique sous forme d'énergie de mouillage . . . . .	8
I.1.2 Grandeurs caractéristiques . . . . .	9
I.1.3 Modélisation de Gibbs des régions de discontinuité . . . . .	10
I.1.4 Équilibres des phases volumiques, surfaciques et linéiques : équations macroscopiques et nanométriques . . . . .	12
I.1.5 Tensions de surface à l'échelle du nanomètre . . . . .	14
I.1.5.1 Méthodes de mesure . . . . .	14
I.1.5.2 Variations des tensions de surface à l'échelle nanométrique . . . . .	16
I.1.6 Tensions de ligne . . . . .	17
I.1.6.1 Mesure expérimentale . . . . .	17
I.1.6.2 Évaluation théorique . . . . .	18
I.1.6.3 Simulation moléculaire . . . . .	19
I.1.7 Effets d'adsorption . . . . .	21
I.1.8 Problématiques liées à la modélisation de Gibbs des énergies libres de mouillage à l'échelle nanométrique . . . . .	22
<b>I.2 Mesure mécanique des énergies libres : du macroscopique au microscopique . . . . .</b>	<b>23</b>
I.2.1 Contraintes et énergies libres à l'échelle macroscopique . . . . .	23
I.2.1.1 Mécanique des milieux continus . . . . .	23
I.2.1.2 Thermodynamique des déformations homogènes . . . . .	24
I.2.1.3 Dérivation thermodynamique des lois de comportement	25
I.2.1.4 Mécanique et thermodynamique des surfaces solide-fluide	26
I.2.2 Expression microscopiques des contraintes . . . . .	28
I.2.2.1 Théorème du viriel : bref historique . . . . .	28
I.2.2.2 Distribution spatiale des contraintes . . . . .	30
I.2.2.3 Application du théorème du viriel à une interface solide-fluide . . . . .	30

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps la physique et la modélisation du mouillage à l'échelle moléculaire. Après avoir évoqué différents processus physiques dépendant des énergies libres de mouillage à l'échelle nanométrique, nous introduisons le formalisme de Gibbs consistant à diviser l'énergie libre d'un système en des composantes de volume, de surface et de ligne. Les énergies libres volumiques, surfaciques et linéiques sont alors les pressions, les tensions de surface et les tensions de ligne. Nous présentons différentes méthodes de mesure des tensions de surface, ainsi que certaines variations énergétiques dues à des courbures et des confinements nanométriques. Nous indiquons les méthodes de mesure existantes de la tension de ligne, ainsi que les valeurs obtenues théoriquement, expérimentalement, et en simulation moléculaire. Nous évoquons également certains résultats expérimentaux et de simulation moléculaire portant sur les phénomènes d'adsorption sur des interfaces, et discutons l'impact potentiel d'une adsorption sur la ligne triple. Pour un exposé plus complet des problématiques liées au mouillage à l'échelle nanométrique, le lecteur peut se référer aux revues et ouvrages de référence [11, 16, 17, 18]

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à la méthode de mesure mécanique des énergies libres de mouillage, méthode qui est utilisée tout au long de cette thèse. Nous établissons le lien entre la thermodynamique des déformations et la mécanique des milieux continus, dans le cas de systèmes homogènes et d'interfaces solide-fluide. À l'échelle microscopique, les contraintes mécaniques sont mesurées en simulation moléculaire par le théorème du viriel que nous introduisons. Lorsqu'une interface solide-fluide est considérée, plusieurs contraintes peuvent être étudiées. D'une part, la contrainte liée à la déformation conjointe des phases solide et fluide est mesurée par le théorème du viriel, et est reliée aux contraintes de surface solide-fluide. D'autre part, la contrainte liée à l'extension de la phase fluide sur un solide sec est reliée aux tensions de surface intervenant dans le mouillage. Elle est généralement mesurée en utilisant une version modifiée du théorème du viriel dans laquelle les termes d'interaction solide-fluide sont omis. Nous présentons les questions soulevées par ce dernier résultat.

### I.1.1 Quelques processus physiques dépendant du mouillage à l'échelle nanométrique

De nombreux systèmes naturels et artificiels présentent des fluides confinés dans des solides de taille nanométrique. Nous présentons brièvement trois systèmes nanofluidiques présentant un intérêt théorique et applicatif pour lesquels la modélisation des énergies libres de mouillage s'avère nécessaire.

#### I.1.1.1 Repliement des protéines et interactions hydrophobes

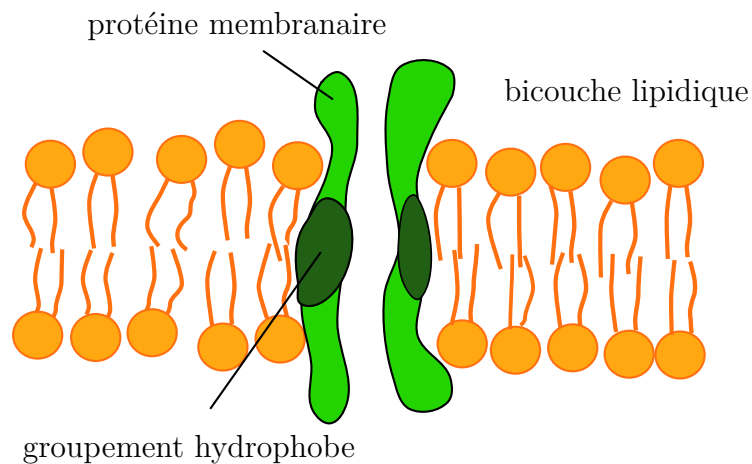


FIGURE 1 – Bicouche lipidique (jaune) et protéine membranaire (vert). Le groupement hydrophobe (vert sombre) présent sur la protéine est attiré par interaction hydrophobe au centre de la bicouche lipidique, stabilisant la protéine dans sa structure fonctionnelle.

Les protéines forment l'un des constituants fondamentaux des systèmes biologiques. Elles sont issues d'une retranscription de l'ADN en une succession d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques. Dans l'environnement cellulaire, les chaînes polypeptidiques adoptent des structures liées à leurs fonctions. Un grand nombre d'interactions sont impliquées dans la détermination de la structure protéinique : interactions électrostatiques, liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals etc. L'hydrophilicité des différents constituants joue un rôle important : les composants hydrophobes ont généralement tendance à se regrouper et à limiter le contact avec la phase aqueuse. Dans le cas de protéines membranaires, les constituants hydrophobes sont par exemple attirés par le milieu de la membrane cellulaire, qui est un environnement plus hydrophobe que sa surface, stabilisant ainsi la protéine dans sa configuration fonctionnelle (Figure 1).

Les interactions entre constituants hydrophobes sont appelées interactions hydrophobes. Elles sont encore mal comprises, et plusieurs théories concurrentes coexistent [17, 19]. L'une de ces théories associe l'interaction attractive avec la nucléation d'une bulle de gaz reliant les deux interfaces solides [17]. Une telle bulle est thermodynamiquement favorisée entre deux surfaces hydrophobes, mais nécessite pour apparaître de



franchir une barrière énergétique par fluctuation thermique. La modélisation de la barrière énergétique nécessite de prendre en compte différentes énergies libres, comme par exemple la tension de ligne. L'effet des gaz dissouts sur l'interaction hydrophobe pourrait être important, mais reste mal compris [17].

### I.1.1.2 Stockage géologique de CO<sub>2</sub>

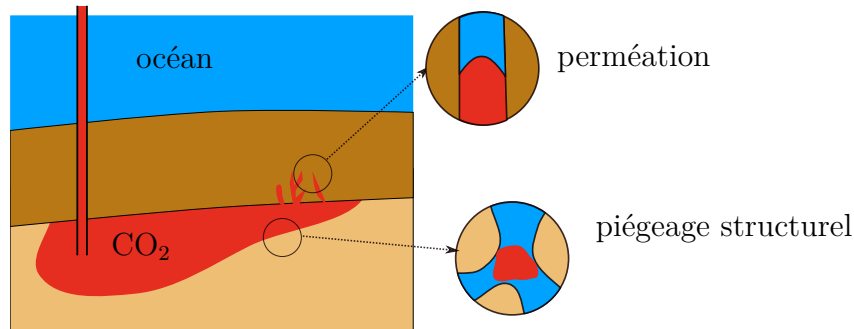


FIGURE 2 – Le stockage géologique de CO<sub>2</sub> consiste à injecter du CO<sub>2</sub> à haute pression (rouge) sous des couches géologiques peu perméables (brun). Les forces capillaires contribuent à ralentir la perméation du CO<sub>2</sub> et à le piéger sous forme de bulles.

L'émission de gaz à effets de serre tels que le CO<sub>2</sub> contribue au réchauffement climatique. Une solution envisagée pour limiter les émissions atmosphériques consiste à capter le CO<sub>2</sub> émis, et à le stocker dans des couches géologiques profondes, par exemple sous le plancher océanique. La question se pose alors de la stabilité d'un tel stockage géologique. En effet, la densité du CO<sub>2</sub> est plus faible que celle de l'eau et les forces de pesanteur favorisent une remontée de CO<sub>2</sub> vers la surface. Pour éviter un tel phénomène, l'injection de CO<sub>2</sub> se fait en dessous de couches argileuses de très faible porosité, généralement de l'ordre de quelques nanomètres. Plusieurs phénomènes contribuent alors à la stabilisation du CO<sub>2</sub> [2, 20]. La carbonatation de différents minerais stocke le CO<sub>2</sub> sous forme solide. Les forces capillaires ralentissent la progression de l'interface eau-CO<sub>2</sub> vers la surface (perméation) et piègent des gouttes de CO<sub>2</sub> dans la porosité (piégeage structurel). Les phénomènes de perméation et de piégeage structurel nécessitent de modéliser l'interface entre la phase riche en CO<sub>2</sub> et la phase aqueuse, confinée dans une matrice solide. Les expériences et simulations moléculaires existantes soulignent la modification des énergies libres de mouillage induites par des phénomènes d'adsorption de CO<sub>2</sub> aux interfaces [21, 22]. L'impact énergétique de l'adsorption au niveau de la ligne triple n'a pas encore été évalué à notre connaissance.

### I.1.1.3 Stockage d'énergie mécanique sous forme d'énergie de mouillage

Les tensions de surface ont un effet significatif sur des systèmes macroscopiques, malgré l'épaisseur moléculaire des interfaces. En repliant une interface sur elle-même, il est possible d'obtenir des densités volumiques d'énergie considérables. Les solides nanoporeux présentent par exemple des surfaces spécifiques de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [3]. Lorsque le solide est hydrophobe, sa surface est naturellement sèche aux conditions ambiantes de pression et de température. Faire entrer de l'eau dans la porosité d'un solide nanoporeux hydrophobe nécessite de transformer une interface spontanément sèche en une

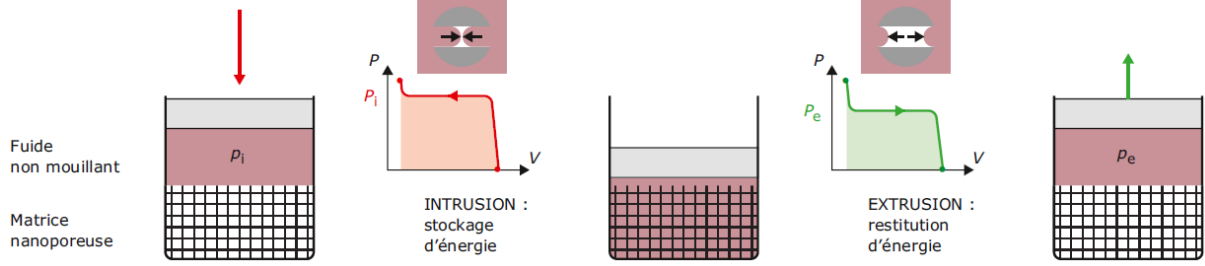


FIGURE 3 – L'intrusion forcée et l'extrusion spontanée de liquide non-mouillant dans une matrice nanoporeuse permettent de stocker de l'énergie mécanique (pression) sous forme d'énergie libre de surface. D'après Picard [3].

interface mouillée, et requiert pour cela un apport d'énergie important sous forme de pression (typiquement de l'ordre de la centaine d'atmosphères). Lorsque la pression du réservoir est diminuée, l'eau introduite ressort spontanément, restituant ainsi l'énergie sous forme de pression (voir figure 3). L'extrusion de l'eau d'un pore rempli nécessite la nucléation d'une bulle de vapeur par fluctuation thermique, nucléation dont la fréquence dépend des différentes pressions, tensions de surface et tensions de ligne impliquées. Un tel dispositif présente à la fois des énergies spécifiques importantes (typiquement de l'ordre de  $10 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) ainsi que des puissances spécifiques de grande ampleur (typiquement de l'ordre de  $100 \text{ kW kg}^{-1}$ ). Il présente également l'avantage important de travailler à pression constante lors des phases d'intrusion et d'extrusion. L'usage industriel de ces technologies est encore marginal et est concentré en aérospatial.

### I.1.2 Grandeurs caractéristiques

À l'échelle nanométrique, l'aspect moléculaire des fluides ne peut plus être négligé. Les molécules peuvent être considérées soit dans le cadre de la mécanique newtonienne, soit dans le cadre de la mécanique quantique. Les systèmes que nous considérons dans cette thèse contiennent quelques milliers de molécules confinées dans des pores de taille nanométrique sur des durées  $t$  de quelques nanosecondes et à des températures de l'ordre de 300 K. Une description quantique s'avère nécessaire pour des distances intermoléculaires  $a$  et des durées  $t$  inférieures à la longueur d'onde de de Broglie  $\Lambda$  et au temps caractéristique  $t_Q = \hbar/k_B T$ . Pour de l'eau liquide à  $T = 300 \text{ K}$ ,  $a = \rho^{-1/3} = 3,1 \text{ \AA}$  avec  $\rho$  le nombre de particules par unité de volume,  $\Lambda = 2,4 \times 10^{-1} \text{ \AA}$  et  $t_Q = \hbar/k_B T = 2,5 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Les inégalités  $a \gg \Lambda$  et  $t \gg t_Q$  indiquent qu'une description particulière classique est suffisante. La dynamique des ensembles moléculaires considérés dans cette thèse peut donc être décrite par les équations de Newton.

Une trajectoire moléculaire est représentative d'un équilibre thermodynamique lorsque sa durée est grande comparée aux temps caractéristiques du système. Les durées de vibration intramoléculaire sont de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-13} \text{ s}$ , et le temps de réarrangement entre molécules voisines de l'ordre de  $10^{-11} \text{ s}$  (durée moyenne d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau [17]). Pour une longueur de  $l = 1 \text{ nm}$ , les diffusivités moléculaires et thermiques de l'eau liquide ( $D_{mol} \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D_{th} \approx 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) aboutissent à des temps caractéristiques de  $t_{mol} = 1 \text{ ns}$  et  $t_{th} = 10 \text{ ps}$ . La simulation de trajectoires moléculaires de plusieurs nanosecondes est donc *a priori* nécessaire pour mesurer des variables relatives à l'équilibre thermodynamique de systèmes nanométriques.

L'importance relative des différentes forces et énergies est modifiée à l'échelle nanométrique comparativement à l'échelle macroscopique. La longueur capillaire  $l_c = \sqrt{\gamma_{lv}/\Delta\rho_m g}$  vaut 3 mm pour de l'eau, avec  $\gamma_{lv}$  la tension de surface liquide-vapeur,  $\Delta\rho_m$  la différence de masses volumiques entre phases vapeur et phase liquide, et  $g$  l'accélération de la pesanteur. Les forces de pesanteur sont donc négligeables à l'échelle nanométrique par rapport aux tensions de surface. La comparaison des effets de pressions et de tension de surface peut être réalisée en considérant le ratio  $\gamma/P$ . En considérant une pression ambiante  $P = 1 \text{ atm}$ , et la tension de surface liquide-vapeur de l'eau  $\gamma_{lv}$  ce ratio correspond à une longueur caractéristique  $l_\gamma = \gamma_{lv}/P = 7,2 \times 10^{-7} \text{ m}$ . Les énergies libres de surface d'un système nanométrique sont donc potentiellement plus importantes que ses énergies libres de volume.

Lorsqu'un système solide-fluide est considéré, plusieurs modélisations de la phase solide peuvent être adoptées. Les atomes solides peuvent en particulier soit être considérés comme mobiles, et leur trajectoire être intégrée (solides thermalisés), soit être considérés comme immobiles (solides non-thermalisés). Le mouillage partiel d'une surface solide par un liquide a pour conséquence l'application d'une force verticale sur le solide, due à la tension de surface liquide-gaz [23]. La déformation élastique du solide est alors caractérisée par la longueur élasto-capillaire  $l_{e-c} = \gamma/E$  avec  $E$  le module de Young du matériau solide. En prenant la tension de surface de l'eau et  $E = 70 \text{ GPa}$  (silice),  $l_{e-c} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ \AA}$ . La longueur élasto-capillaire est alors bien plus faible que l'épaisseur nanométrique de l'interface liquide-gaz, et la déformation du solide induite par la tension de surface liquide-gaz est donc faible [23]. L'approximation consistant à faire l'hypothèse que le solide est infiniment rigide et à figer ses atomes est ainsi souvent justifiée.

### I.1.3 Modélisation de Gibbs des régions de discontinuité

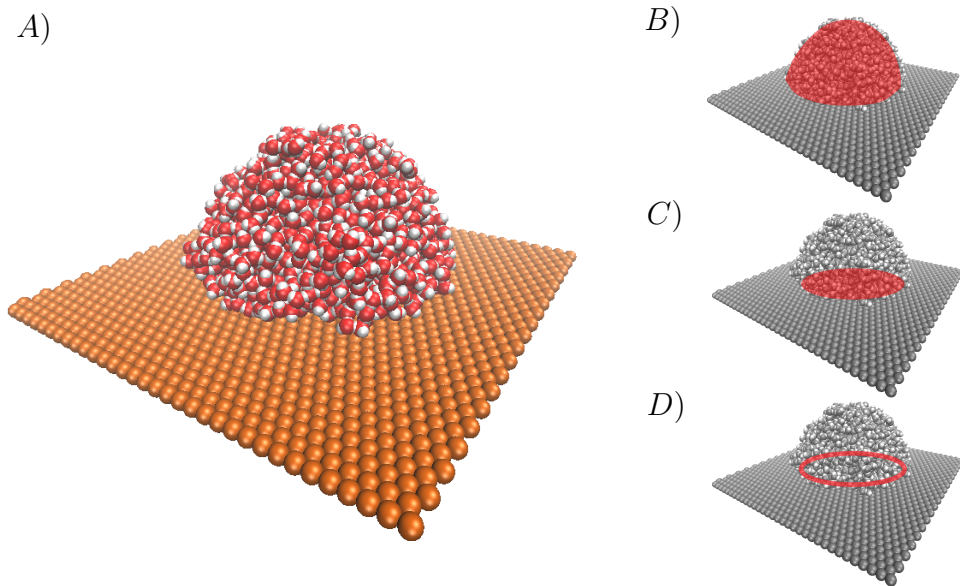


FIGURE 4 – Goutte d'eau sur un substrat cristallin (A). Un système multiphasique solide-liquide-gaz est décomposé dans le formalisme de Gibbs en des phases volumiques (B : phase liquide), surfaciques (C : interface solide-liquide) et linéiques (D : ligne triple).

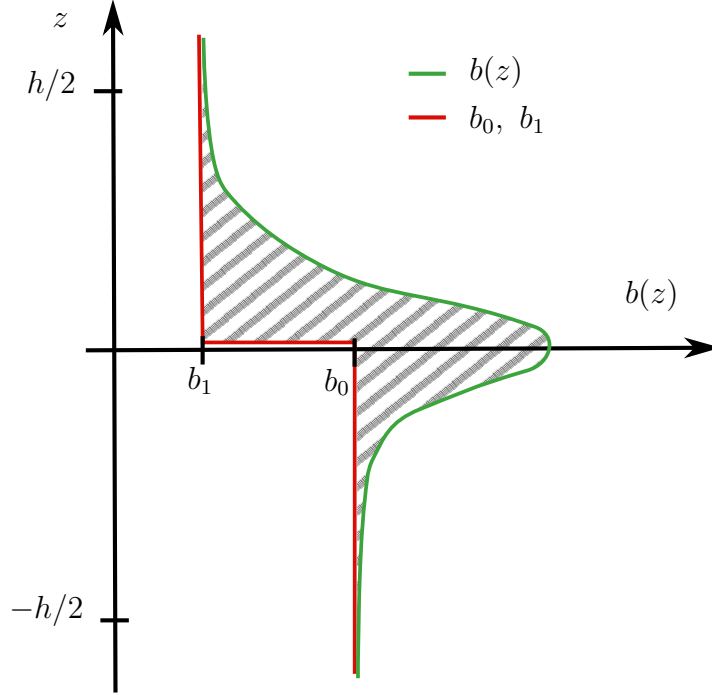


FIGURE 5 – Profil d’une grandeur  $b(z)$  (ligne verte) en fonction de la direction  $z$  normale à une interface entre un milieu 0 (bas) et un milieu 1 (haut). L’excès surfacique  $b_\gamma$  de  $b$  est défini dans la modélisation de Gibbs comme la différence (aire hachurée) entre la distribution réelle de  $b(z)$  et son approximation par deux phases de densité de  $b$  uniformes  $b_0$  et  $b_1$  (lignes rouges). L’aire de la zone hachurée dépend du choix de positionnement de l’interface, et les quantités d’excès telles que les tensions de surface sont donc *a priori* dépendantes des choix de paramétrisation géométrique.

Plusieurs modélisation des régions interfaciales sont possibles [24]. On appelle modélisation de Gibbs le fait de diviser un système en phases tridimensionnelles, bidimensionnelles et unidimensionnelles, les volumes, surfaces et lignes (Figure 4). Les surface sont supposées d’épaisseur nulle, et les lignes sont infiniment minces. Une fois les différentes caractéristiques géométriques fixées (positions des surfaces et des lignes), la quantité d’excès surfacique  $b_\gamma$  d’une grandeur  $b$  est définie comme la différence entre la quantité totale de  $b$  et un modèle idéal où les phases volumiques garderaient leurs propriétés inchangées jusqu’à la discontinuité interfaciale. À une interface plane entre deux phases 0 et 1 de coordonnée  $z = 0$ , la valeur surfacique d’excès  $b_\gamma$  d’une grandeur  $b$  est par exemple définie comme (Figure 5) :

$$b_\gamma = \int_{-h/2}^{h/2} dz b(z) - \frac{hb_0}{2} - \frac{hb_1}{2} \quad (\text{I.1})$$

avec  $b(z)$  le profil réel de  $b$ ,  $b_0$  et  $b_1$  les valeurs de  $b$  loin de l’interface dans les phases 0 et 1, et  $h$  une longueur grande par rapport à l’épaisseur de la zone interfaciale. Une fois les quantités d’excès surfaciques  $b_\gamma$  fixées, les quantités d’excès linéiques  $b_\tau$  sont définies comme l’excès au niveau d’une ligne par rapport à une situation où les surfaces et volumes garderaient leurs propriétés inchangées jusqu’à la ligne. La valeur des différentes quantités d’excès dépend *a priori* du positionnement des interfaces. Une convention de positionnement des surfaces régulièrement adoptée, appelée convention de zéro-adsorption, consiste à choisir la position des surfaces de Gibbs qui supprime l’excès surfacique de matière d’une espèce chimique donnée ( $b_\gamma = 0$  avec  $b = \rho$  la densité volumique de l’espèce

chimique).

Les tensions de surface  $\gamma$  et les tensions de ligne  $\tau$  sont les excès surfacique et linéique du grand potentiel (le potentiel chimique des différentes phases fluides est fixé). Dans le cas particulier d'une interface plane entre deux fluides, la dépendance de la tension de surface  $\gamma$  par rapport au positionnement de l'interface disparaît car les densités volumiques de grand potentiel sont égales de part et d'autre de l'interface :  $b_0 = b_1 = -P$  (Figure 5).

Une fois la division en phases volumiques, surfaciques et linéiques réalisée, chaque phase est dotée d'identités thermodynamiques qui lui sont propres. Pour une surface, l'équation de Gibbs-Duhem s'écrit par exemple :

$$d\gamma = - \sum_I \Gamma_{\gamma,I} d\mu_I - s_\gamma dT \quad (\text{I.2})$$

avec  $\gamma$  la tension de surface,  $I$  les différentes espèces fluides,  $\Gamma_{\gamma,I}$  les concentrations surfaciques d'excès de chaque espèce, ou adsorptions,  $\mu_I$  leurs potentiels chimiques,  $s_\gamma$  l'entropie surfacique et  $T$  la température. Dans le cas isotherme ( $dT = 0$ ), l'Eq. (I.2) est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption de Gibbs. La modélisation de Gibbs est décrite en détail dans l'ouvrage de Rowlinson et Widom (Chapitre 2 de la référence [11]).

### I.1.4 Équilibres des phases volumiques, surfaciques et linéiques : équations macroscopiques et nanométriques

Les régions interfaciales séparant deux phases thermodynamiques sont d'épaisseur nanométrique, et le positionnement des surfaces de Gibbs peut varier de quelques angströms à quelques nanomètres suivant la convention adoptée (par exemple, la convention de zéro-adsorption évoquée précédemment).

À l'échelle macroscopique, les longueurs caractéristiques de la géométrie du système (rayons de courbure etc.) sont grandes devant les épaisseurs des régions interfaciales. Les grands rayons de courbure des surfaces impliquent en particulier que la différence de pression de part et d'autre des interfaces est limitée (loi de Laplace), et la dépendance des tensions de surface par rapport à la convention permettant de positionner la surface de Gibbs est faible (Figure 5). Le positionnement de l'interface est alors rarement discuté, et les équilibres macroscopiques de mouillage sont le résultat de la minimisation de l'énergie libre totale, en considérant que les énergies libres surfaciques sont données par les aires des surfaces multipliées par les tensions de surface, tensions qui ne dépendent que de la température et des différents potentiels chimiques.

Pour un système de taille nanométrique, les épaisseurs des régions interfaciales ne sont plus négligeables par rapport aux longueurs caractéristiques de la géométrie. Plusieurs modifications par rapport au modèle macroscopique doivent alors être considérées. D'une part, les rayons de courbure nanométriques impliquent que les différences de pression de part et d'autre d'une interface sont bien plus importantes qu'à l'échelle macroscopique (loi de Laplace), et les tensions de surface dépendent donc fortement des conventions permettant de positionner les surfaces de Gibbs (Figure 5). D'autre part, le fait que l'épaisseur nanométrique de l'interface soit comparable à ses rayons de courbure induit potentiellement une dépendance de la tension de surface par rapport à la courbure. Enfin, lorsqu'une ligne triple est présente, l'énergie libre de la région nanométrique où les interfaces solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz s'intersectent n'est plus négligeable par rapport à l'énergie libre des phases homogènes et des surfaces : la tension de ligne doit

donc être considérée dans les équations d'équilibre. Les tensions de ligne peuvent également dépendre du rayon de courbure de la ligne triple ainsi que de l'angle avec lequel les interfaces se croisent. À l'échelle nanométrique, les équations d'équilibre de mouillage font donc intervenir de nombreux termes supplémentaires par rapport aux équations macroscopiques, termes qui sont liés à la présence de la ligne triple et aux différentes courbures [11, 25].

Prenons l'exemple d'une goutte de liquide en équilibre avec sa vapeur à l'équilibre dans l'ensemble canonique (Figure 6A). À l'échelle macroscopique, l'équation d'équilibre de la surface est l'équation de Laplace :

$$P_l - P_v = 2 \frac{\gamma_{lv}}{R} \quad (\text{I.3})$$

avec  $P_l$  et  $P_v$  les pressions des phases liquide et vapeur,  $\gamma_{lv}$  la tension de surface liquide-vapeur et  $R$  le rayon de la goutte. Lorsqu'une goutte nanométrique est considérée, la tension de surface  $\gamma_{lv}$  dépend à la fois de la taille de la goutte et, pour une goutte donnée, du positionnement de l'interface. En notant  $\gamma_{lv}^e$  la tension de surface correspondant à une définition donnée, par exemple celle permettant de supprimer l'excès de masse à la surface (surface de zéro-adsorption), l'Eq. (I.3) devient [11] :

$$P_l - P_v = 2 \frac{\gamma_{lv}^e(R)}{R} + \left[ \frac{\partial \gamma_{lv}^e(R)}{\partial R} \right] \quad (\text{I.4})$$

où la notation  $\left[ \frac{\partial}{\partial R} \right]$  est la dérivée par rapport à la définition de  $R$  pour un système physique donné (dérivée notionnelle).

Le nombre élevé de paramètres et de dérivées différentes intervenant dans les équations exactes des équilibres de mouillage à l'échelle nanométrique limite leur applicabilité (Eq. (I.4) dans le cas de la goutte, cf. références [11, 25] dans le cas général). L'approche adoptée régulièrement consiste alors à ne garder que certaines corrections par rapport aux équations d'équilibre macroscopiques, corrigeant au premier ordre les effets dus à l'échelle nanométrique. L'un des modèles les plus connus consiste par exemple à utiliser dans les équations macroscopiques une valeur approchée de la tension de surface liquide-vapeur d'une goutte :

$$\gamma_{lv}(R) = \gamma_{lv}^\infty \left( 1 - \frac{2l_T}{R} \right) \quad (\text{I.5})$$

avec  $\gamma_{lv}^\infty$  la valeur de la tension de surface liquide-vapeur macroscopique,  $R$  le rayon de la goutte et  $l_T$  une longueur de l'ordre moléculaire appelée longueur de Tolman [8, 26]. La valeur de  $l_T$  a longtemps été débattue, mais les calculs récents de simulation moléculaire indiquent que  $l_T$  correspondrait à une fraction de diamètre moléculaire lorsque la surface de zéro-adsorption est choisie (absence d'excès surfacique de fluide), et serait donc généralement négligeable [9, 26, 27, 28].

Nous considérons maintenant un système triphasique solide-liquide-vapeur. À l'échelle macroscopique, l'équilibre à la ligne triple est décrit par la célèbre équation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{I.6})$$

avec  $\theta$  l'angle de contact,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  et  $\gamma_{lv}$  les tensions de surface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. Les rayons de courbure des interfaces sont alors macroscopiques, et le

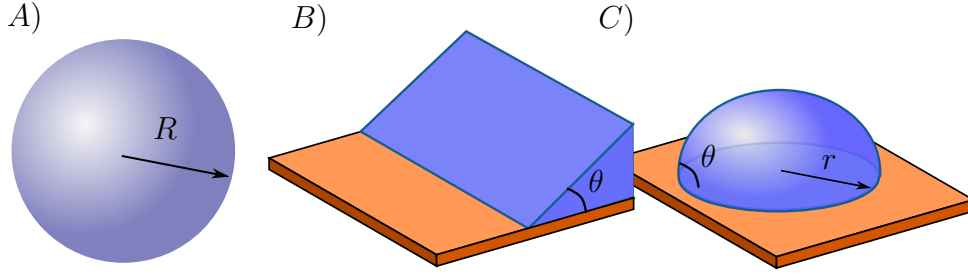


FIGURE 6 – A) Goutte de liquide de rayon  $R$  en équilibre avec sa vapeur. B) Ligne triple rectiligne. La surface liquide-gaz intersecte la surface solide avec un angle de contact  $\theta$  donné par l'équation de Young (Eq. (I.6)). C) Goutte sphérique sur un substrat plan. L'angle de contact  $\theta$  est modifié par la courbure de la ligne triple  $r$ , et est donné par l'équation de Young modifiée (Eq. (I.7)).

liquide au voisinage de la ligne triple apparaît comme un coin à l'échelle nanométrique (Figure 6B). Lorsque le système considéré est de taille nanométrique, les courbures des surfaces et de lignes ne peuvent plus être négligées. Dans le cas d'une goutte nanométrique positionnée sur un plan solide (Figure 6C), les effets nanométriques sont généralement modélisés au premier ordre en considérant la tension de ligne  $\tau$ . L'équation d'équilibre mécanique à la ligne triple est alors l'équation de Young modifiée [5] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} - \frac{\tau}{\gamma_{lv} r} \quad (\text{I.7})$$

avec  $\tau$  la tension de ligne et  $r$  le rayon de courbure de la ligne triple. L'Eq. (I.7) est à l'origine de la plupart des mesures expérimentales de la tension de ligne  $\tau$  qui consistent à comparer l'angle de contact de gouttes de tailles différentes. Cette modélisation a fait l'objet de nombreuses critiques. Ward et Wu ont souligné en 2008 que la pression liquide à l'intérieur de la goutte variait par effet de courbure de l'interface liquide-vapeur lorsque la taille de la goutte était réduite (loi de Laplace) [7] et que  $\gamma_{sv}$  et  $\gamma_{sl}$  pourraient présenter une forte dépendance par rapport à la pression. La variation mesurée de l'angle de contact  $\theta$  avec le rayon  $r$  pourrait donc être un effet de surface plutôt que de ligne. D'autres travaux indiquent que la tension de ligne  $\tau$  pourrait également présenter des dépendances par rapport à la courbure  $r$  et à l'angle de contact  $\theta$ , couplant ainsi les différents termes de l'Eq. (I.7) [9, 10]. Il n'est donc pas *a priori* évident que la correction au premier ordre de l'équation macroscopique de Young (Eq. (I.6)) à l'échelle nanométrique soit dû à un effet de ligne et puisse être modélisé par l'équation de Young modifiée (Eq. (I.7)) en introduisant une tension de ligne  $\tau$  constante.

## I.1.5 Tensions de surface à l'échelle du nanomètre

Nous présentons maintenant certaines techniques de mesure expérimentale et en simulation moléculaire des tensions de surface  $\gamma$ , et discutons les effets de confinement à l'échelle du nanomètre.

### I.1.5.1 Méthodes de mesure

Lorsqu'une situation de mouillage partiel est considérée, un angle de contact  $\theta$  peut être défini (Figure 6B). Il est directement relié aux tensions de surfaces par les équations

de Young et de Young modifiée (Eqs. (I.6) et (I.7)). La connaissance de  $\theta$  permet donc de connaître les valeurs relatives des tensions de surface, qui sont généralement les grandeurs d'intérêt pour l'étude du mouillage. Nous qualifions de géométriques les méthodes d'étude des tensions de surface par la mesure de  $\theta$ . À l'échelle macroscopique, la mesure de  $\theta$  peut se faire soit par observation directe, soit en utilisant d'autres techniques (mesures par réflexion, interférométrie, montée capillaire [29]). À l'échelle nanométrique, le profil d'une goutte ou d'une bulle peut être mesuré en utilisant un AFM [6]. En simulation moléculaire, la mesure géométrique de l'angle de contact  $\theta$  consiste à simuler une goutte sur un solide, et à mesurer la distribution spatiale de densité. La surface de Gibbs liquide-gaz est alors régulièrement positionnée de telle sorte à passer par les points dont la densité de fluide est la moyenne des densités liquide et gazeuse. La régression d'un cercle sur des points de densité intermédiaire fournit alors l'angle de contact  $\theta$  [5]. Cette méthodologie est sensible aux différentes modifications de la densité fluide induites par la présence du solide, comme par exemple la structuration du fluide en couches parallèles à l'interface. Une précision de l'ordre de quelques degrés est néanmoins atteignable pour de grands systèmes [5, 30].

Une deuxième catégorie de mesure, qualifiée d'intégration thermodynamique, consiste à considérer l'intégralité du chemin thermodynamique permettant de transformer une interface en une autre. La connaissance de la quantité adsorbée de fluide à une interface solide et à différents potentiels chimiques  $\mu$  permet par exemple, dans le cas d'une variation continue, d'intégrer l'équation d'adsorption de Gibbs entre un état sec et un état mouillé (Eq. (I.2)). Cette méthode de mesure de la tension de surface solide-fluide  $\gamma_{sf}$  est utilisée expérimentalement [31] et en simulation [32]. En simulation, d'autres paramètres que  $\mu$  peuvent être variés, offrant la possibilité d'emprunter une grande variété de chemins thermodynamiques. L'équation générale d'une procédure d'intégration thermodynamique suivant un paramètre  $\lambda$  s'écrit :

$$F_{\lambda_1} - F_{\lambda_0} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} d\lambda \frac{\partial F}{\partial \lambda} \quad (\text{I.8})$$

avec  $F_{\lambda_1}$  et  $F_{\lambda_0}$  les énergies libres relatives à des paramètres  $\lambda_1$  et  $\lambda_0$ . La connaissance de la dérivée  $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$  tout au long du chemin d'intégration est nécessaire pour pouvoir réaliser l'intégration de l'Eq. (I.8), et les techniques d'intégration thermodynamiques sont donc relativement lourdes à mettre en œuvre. Une technique de mesure des tensions de surface solide-fluide consiste par exemple à cliver progressivement un bloc solide, un bloc fluide, puis de les mettre au contact l'un de l'autre (méthode du clivage [33]). Le paramètre  $\lambda$  correspond alors à la distance entre les différents blocs. Une autre méthode consiste à échanger progressivement une surface solide par une autre, l'une des surfaces s'éloignant de la phase fluide et l'autre s'en approchant (méthode du mur fantôme [34]).

Une troisième catégorie de méthodes regroupe les techniques mécaniques. Expérimentalement, les tensions de surface liquide-gaz peuvent être mesurées comme la force s'opposant à l'extension d'un film liquide et la différence des tensions de surface solide-liquide et solide-gaz peut être mesurée en considérant la force s'opposant à l'extraction d'une plaque solide d'un bain liquide (tensiomètre à plaque de Wilhelmy). En simulation moléculaire, le théorème du viriel fournit une expression microscopique des contraintes et les tensions de surface liquide-gaz peuvent être identifiées aux contraintes s'opposant à l'extension d'un film liquide [35, 36]. Cette méthode a l'avantage d'être extrêmement simple à mettre en œuvre et d'être peu coûteuse en temps de calcul : une seule simulation moléculaire est nécessaire, contrairement aux méthodes d'intégration thermodynamique. La mesure des



tensions de surface solide-fluide par le théorème du viriel est moins évidente. La méthode de la plaque de Wilhelmy n'est pas facilement transposable en simulation moléculaire, car la simulation explicite d'un réservoir liquide et de la ligne triple serait nécessaire. Une méthode alternative consiste à ne considérer qu'une interface solide-liquide infinie, et à mesurer les contraintes relatives à l'extension de la phase liquide sur une phase solide sèche. Cette méthodologie soulève de nombreuses questions, qui seront présentées au Chapitre I.2. Le Chapitre III sera entièrement consacré à l'étude de la méthode mécanique en simulation moléculaire à une interface solide-fluide.

Une dernière catégorie de méthodes de mesure de la tension de surface consiste à mesurer les fluctuations thermiques de la position d'une interface (ondes capillaires). L'amplitude des fluctuations est directement reliée à la tension de surface : plus la tension de surface est forte, plus l'amplitude des fluctuations est faible [37]. Une étude du spectre des fluctuations permet alors de remonter à la valeur de la tension de surface d'une interfaces fluide-fluide [38], ou d'une interface séparant une espèce chimique sous formes solide et liquide [39].

### I.1.5.2 Variations des tensions de surface à l'échelle nanométrique

Les systèmes nanométriques présentent des interfaces dont la séparation ou les rayons de courbure sont comparables à leur épaisseur. La modélisation de l'énergie interfaciale requiert alors de considérer plusieurs corrections propres à l'échelle nanométrique.

Lorsqu'une surface liquide-gaz est confinée dans la direction parallèle à l'interface, le spectre des ondes capillaires est contraint par les conditions aux limites (par exemple périodiques). Une augmentation de l'énergie libre surfacique est alors mesurée, et devient importante à partir de confinements de l'ordre de cinq diamètres moléculaires [36].

Lorsqu'une interface est courbée, comme dans le cas d'une goutte, la modification de la tension de surface est habituellement modélisée par le concept de longueur de Tolman (Eq. (I.5)). Les estimations de la longueur de Tolman s'accordent sur sa faible amplitude, rendant cet effet généralement négligeable [9, 26, 27, 28].

Lorsque plusieurs interfaces sont considérées, différentes géométries sont envisageables. Si deux interfaces sont approchées l'un de l'autre en restant parallèles, les interactions moléculaires à l'origine des tensions de surface sont impactées par la présence de la seconde interface. Les énergies libres localisées au niveau de la surface, les tensions de surface, sont alors complétées par une énergie libre dépendant de la distance entre les surfaces. Dans le cas d'interactions dispersives et d'une séparation entre les surfaces largement supérieure au diamètre moléculaire du fluide, le terme d'énergie libre additionnel engendre une pression normale aux interfaces que l'on appelle pression de disjonction. À plus courte portée, les interfaces interagissent par le biais de corrélations moléculaires du fluide, et la pression additionnelle est appelée force de solvation. Dans le cas de l'eau confinée entre deux solides, cette interaction est appelée pression d'hydratation [40]. Les différentes interactions entre surfaces parallèles sont discutées dans l'ouvrage d'Israelachvili [17].

Dans le cas d'un mouillage partiel, les différentes interfaces s'intersectent au niveau de la ligne triple (Figure 6B). Les interaction entre interfaces sont alors modélisées par la tension de ligne, qui est présentée en détail ci-dessous.

## I.1.6 Tensions de ligne

La tension de ligne est l'excès de grand potentiel attribué à la ligne triple dans le cadre du formalisme de Gibbs. Elle intervient dans de nombreux phénomènes nanofluidiques tels que les phénomènes de flottation [41], de nucléation [42] ou de stabilité de nanobulles [43]. Plusieurs revues sont consacrées à la tension de ligne  $\tau$  [4, 44, 45]. Néanmoins, les valeurs de  $\tau$  obtenues expérimentalement et en simulation varient fortement, et leurs origines physiques restent débattues. Les études les plus récentes indiquent une valeur de tension de ligne faible, et l'effet de ligne ne serait donc significatif qu'à des échelles nanométriques voire angströmiques, où la pertinence du formalisme de Gibbs distinguant des volumes, des surfaces et des lignes n'est pas évidente. Nous présentons ici quelques résultats expérimentaux, théoriques et de simulation portant sur la tension de ligne.

### I.1.6.1 Mesure expérimentale

La plupart des mesures expérimentales de la tension de ligne considèrent des gouttes immobiles sphériques disposées sur des substrats plans (Figure 6C) et s'appuient sur l'équation de Young modifiée (Eq. (I.7)). En supposant que les paramètres  $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$ ,  $\tau$  et  $\gamma_{lv}$  ne dépendent pas de la géométrie de la goutte, la variation de l'angle de contact  $\theta$  avec  $r$  est due uniquement à la tension de ligne  $\tau$ . L'observation de la géométrie de plusieurs gouttes de tailles différentes permet de mesurer la variation linéaire de  $\cos \theta$  en fonction de  $1/r$ , et d'en déduire la tension de ligne  $\tau$ .

En 1999, Wang *et al.* observent par interférométrie des gouttes de n-octane et de 1-octène proches de la transition de mouillage [46]. Ils obtiennent des tensions de ligne de l'ordre de  $10^{-10} \text{ N m}^{-1}$  et soulignent la dépendance potentielle des valeurs obtenues par rapport aux hétérogénéités de surface. En 2000, Pompe et Herminghaus utilisent une technique légèrement différente. Ils observent par AFM une ligne triple d'héxaéthylène glycol et de  $\text{CaCl}_2$  aqueux, localisée sur un substrat dont la surface est constituée d'une alternance de bandes de plusieurs centaines de nanomètres de largeur, chaque bande ayant une hydrophilicité propre [47]. L'analyse de la forme de la surface liquide-vapeur conduit à des tensions de ligne de l'ordre de  $10^{-11}$  à  $10^{-10} \text{ J m}^{-1}$ . En 2003, Checco *et al.* observent par AFM des gouttes d'alcane sur de la silice silanisée. Ils n'obtiennent pas de variation linéaire de  $\cos \theta$  en fonction de  $1/r$ , et expliquent que la dépendance observée est probablement l'effet des hétérogénéités de surface [6]. Des nanobulles à une interface solide-liquide ont plusieurs fois été observées par AFM, conduisant dans certains cas à des valeurs de tension de ligne de l'ordre de  $\tau \sim -10^{-10} \text{ J m}^{-1}$  [48, 49] et dans d'autres cas à l'absence d'effet mesurable de tension de ligne [50, 51]. Il a été avancé que des effets parasites pourraient expliquer les valeurs importantes de tensions de ligne obtenues, tels que les interactions non contrôlées de la pointe de l'AFM avec la bulle ou des contaminations diverses [51]. En 2010, Berg *et al.* mesurent l'angle de contact de gouttes de fullerène déposées sur des substrats lors de l'évaporation du solvant. Ils aboutissent à une tension de ligne se situant entre  $-10^{-11}$  et  $-10^{-10} \text{ J m}^{-1}$  [52]. En 2012, McBride et Law mesurent par AFM la position de sphères de silice recouvertes de dodécyltrichlorosilane et immobilisées à une interface entre du polystyrène liquide et de l'air. Ils obtiennent une tension de ligne  $\tau = 9,3 \times 10^{-10} \text{ J m}^{-1}$  [53]. En 2013, Heim et Bonaccorso observent des gouttes de liquides ioniques sur des plaques de silice. Ils obtiennent une tension de ligne  $\tau = -3 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$  mais soulignent un écart à la variation linéaire de  $\cos \theta$  avec  $1/r$  [54].

Parallèlement à ces mesures géométriques de  $\tau$ , Lefevre *et al.* puis Guillemot *et al.* étudient l'intrusion et l'extrusion d'eau dans des matrices nanoporeuses hydrophobes de géométrie contrôlée (MCM41, SBA-15, HMS)[42, 55]. La mesure de la pression d'extrusion en fonction de la durée d'extrusion est utilisée pour évaluer la barrière d'énergie libre devant être franchie lors du processus de nucléation, et d'en déduire la tension de ligne  $\tau \approx -3 \times 10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$ .

### I.1.6.2 Évaluation théorique

En 1984, Joanny et de Gennes considèrent un coin de liquide homogène situé sur un plan solide (les effets de structuration moléculaire du fluide sont négligés) dont les interactions moléculaires solide-fluide et fluide-fluide sont des potentiels variant en  $\propto 1/r^6$  avec  $r$  la distance entre molécules [56]. Ils adoptent une modélisation dans laquelle la surface liquide-vapeur est d'épaisseur nulle (l'énergie de surface est proportionnelle à l'aire de la surface et ne dépend pas de sa courbure) et les interactions solide-liquide sont explicitement considérées (une molécule de fluide interagit avec le solide suivant une loi  $\propto 1/r^3$ ). À la transition de mouillage  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , l'interface liquide-vapeur se rapproche de la surface solide en lui étant presque parallèle. Les interfaces solide-liquide et liquide-vapeur interagissent alors sur des distances macroscopiques, et la tension de ligne  $\tau$  diverge positivement. Les effets de courbure de l'interface liquide-vapeur dans le voisinage immédiat de la ligne triple ne sont pas modélisés, et le modèle de Joanny et de Gennes ne s'applique que pour des angles  $\theta$  extrêmement faibles pour lesquels les effets de courbure sont du deuxième ordre. Ce modèle, appelé modèle de déplacement d'interface (IDM), sera repris par Indekeu, qui montre que la divergence à la transition de mouillage n'est possible que pour des potentiels intermoléculaires solide-fluide  $\propto 1/r^n$  avec  $n \leq 6$  et pour des transitions de mouillage du premier ordre [57].

En 1998, Getta et Dietrich comparent les résultats obtenus en relaxant l'hypothèse de localité de la tension de surface liquide-vapeur [58] (les effets de courbure de l'interface liquide-vapeur sont pris en compte). Ils utilisent la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de phases homogènes (sharp-kink). Leurs résultats indiquent que les modèles IDM et de DFT non-locale conduisent à des valeurs quantitativement différentes de la tension de ligne  $\tau$ .

Tous les calculs de Joanny, de Gennes, Indekeu, Getta et Dietrich reposent sur l'hypothèse d'un coin de liquide infini : loin de la ligne triple, les rayons de courbure des surfaces sont macroscopiques et sont donc négligeables à une échelle nanométrique. En 2010, Weijs *et al.* relaxent cette hypothèse et s'intéressent à des gouttes nanométriques [5]. Ils réalisent des calculs de DFT non-locale et comparent des gouttes bidimensionnelles et d'autres tridimensionnelles. L'utilisation de l'Eq. (I.7) leur permet d'extraire la tension de ligne  $\tau$  pour tous les angles de mouillage entre  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$ . Ils obtiennent des valeurs de  $\tau$  négatives, ayant un minimum en  $\theta = 90^\circ$  et tendant vers 0 en  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$  (les petits angles  $\theta$  ne sont pas étudiés). Ils réalisent des mesures dynamiques moléculaires sur des systèmes identiques, et obtiennent un comportement différent, avec une variation monotone de  $\tau$  avec l'angle de mouillage  $\theta$  et des valeurs de  $\tau$  plus grande en valeur absolue. Ils émettent l'hypothèse que la structuration en couches du fluide au contact du solide, simulée en dynamique moléculaire mais négligée en DFT, pourrait être à l'origine de cette différence.

Parallèlement à ces différentes estimations de la tension de ligne  $\tau$ , de nombreux

articles ont étudié la pertinence de l'utilisation de l'équation de Young modifiée (Eq. (I.7)) pour mesurer la tension de ligne  $\tau$ . Plusieurs objections ont été soulevées. Boruvka et Neumann évoquèrent en 1977 la possible dépendance de  $\tau$  par rapport à la courbure de la ligne triple et aux angles de contact [25]. En 1997, Marmur souligne que l'utilisation de l'Eq. (I.7) repose sur l'hypothèse discutable de l'indépendance de  $\tau$  par rapport à l'angle de contact  $\theta$ , et sa critique est reprise en 2017 par Kanduc [9, 59]. En 2018, Das *et al.* suggèrent également de prendre en considération la dépendance de la tension de ligne par rapport à la courbure  $r$  de la ligne triple, aboutissant à  $\tau = f(\theta, r)$  [10].

Une deuxième objection à l'utilisation de l'Eq. (I.7) pour mesurer la tension de ligne concerne la définition des interfaces. Malgré leur importance à l'échelle nanométrique, les conventions permettant de positionner les surfaces de Gibbs sont rarement discutées. En 1982, Rowlinson et Widom indiquent que  $\tau$  est indépendant de la convention de positionnement des surfaces dans le cas particulier de la ligne triple séparant trois phases fluides à la même pression [11]. Mais en 2007, Schimmele *et al.* soulignent la dépendance de la valeur de  $\tau$  par rapport au positionnement des surfaces dans le cas d'une ligne triple solide-fluide-fluide [60].

Une troisième objection concerne l'impact potentiel de la variation des tensions de surface avec la taille de la goutte. En 2008, Ward et Wu remarquent que la dépendance de l'angle de contact par rapport au rayon de courbure de la ligne triple  $r$  observée expérimentalement peut s'expliquer par la variation de tension de surface solide-liquide avec la pression [7]. Ils indiquent que le concept de tension de ligne n'est pas nécessaire pour expliquer les résultats expérimentaux. Schimmele et Dietrich précisent que la variation de la tension de surface avec la pression peut expliquer certains résultats expérimentaux, mais n'invalide pas *a priori* le concept de tension de ligne [61]. Ils rappellent néanmoins que sa pertinence n'est pas non plus assurée, et que si la valeur réelle de la tension de ligne est extrêmement faible, elle pourrait n'avoir un impact significatif qu'à des échelles auxquelles la description de Gibbs consistant à distinguer des volumes, des surfaces et des lignes n'est plus pertinente.

### I.1.6.3 Simulation moléculaire

Les études analytiques de la tension de ligne  $\tau$  sont limitées car elles peuvent difficilement rendre compte des aspects entropiques et structurels des énergies libres de mouillage : la position des atomes dans les régions interfaciales et linéiques fluctuent thermiquement, et ils s'arrangent suivant des structures caractéristiques de ces régions. Une modélisation moléculaire s'avère alors nécessaire, et les outils de simulation moléculaire permettent d'évaluer numériquement la valeur des paramètres d'énergie libre tels que la tension de ligne.

La première mesure de la tension de ligne  $\tau$  en simulation moléculaire est réalisée par Bresme et Quirke en 1998 [62]. Ils considèrent un colloïde adsorbé à l'interface liquide-vapeur d'un fluide de Lennard-Jones. Le coût énergétique relatif à l'augmentation du rayon du colloïde est mesuré par une méthode perturbative, et peut être interprété dans le cadre d'un modèle continu pour obtenir la tension de ligne  $\tau$ . Des valeurs de l'ordre de  $\tau = -0.3\varepsilon/\sigma$  sont mesurées, avec  $\varepsilon$  et  $\sigma$  les paramètres de Lennard-Jones du fluide. En utilisant les valeurs de  $\varepsilon/k_B = 120$  K et  $\sigma = 3,405$  Å relatifs à l'argon,  $\varepsilon/\sigma = 4,8 \times 10^{-12}$  J m<sup>-1</sup>.

La grande majorité des mesures de  $\tau$  en simulation a par la suite consisté à appliquer la méthode géométrique (Eq. (I.7)) à des gouttes d'eau sur différentes surfaces solides planes.

En 2003, Werder *et al.* considèrent des gouttes sur du graphite, et mesurent une tension de ligne positive de l'ordre de  $10^{-10} \text{ Jm}^{-1}$  [63]. En 2006, Hirvi et Pakkanen obtiennent des tensions de ligne de l'ordre de  $\tau = 0,9 \times 10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$  mais sans avoir une dépendance linéaire évidente [64]. En 2007, Schneemilch et Quirke étudient de l'eau sur un substrat de PDMS, et obtiennent une valeur de  $\tau = 5 \pm 2 \cdot 10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$  [65]. En 2008, Sedlmeier *et al.* mesurent une valeur de  $\tau = 1,7 \times 10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$  [66]. En 2014, Yiapanis *et al.* obtiennent des valeurs négatives de l'ordre de  $10^{-10} \text{ Jm}^{-1}$  [67].

Plusieurs études appliquent la méthode géométrique (Eq. (I.7)) à des fluides de Van der Waals, modélisés par des potentiels de Lennard-Jones. En 2015, Zhang *et al.* étudient l'évolution de l'angle de contact d'une goutte lors de son évaporation et obtiennent des valeurs de  $\tau$  allant de  $\tau \approx -1.6$  à  $-4.1\varepsilon/\sigma$ , largement supérieures aux valeurs de Bresme et Quirke [62, 68]. En 2016, Maheshwari *et al.* étudient la tension de ligne de gouttes situées sur des substrats courbés, et mesurent une forte dépendance de la tension de ligne par rapport aux courbures de la surface solide [69]. La même année, Cheng et Robbins ne mesurent aucun effet de tension de ligne en étudiant des ponts capillaires [70].

Parallèlement à ces mesures géométriques, des méthodes d'intégration thermodynamique ont permis de mesurer l'énergie libre d'une bulle ou d'une goutte et d'en déduire la valeur de la tension de ligne  $\tau$ . En 2009, Winter *et al.* étudient la nucléation hétérogène dans le cadre d'un gaz sur réseau, et obtiennent une tension de ligne ayant un minimum en  $\theta = 90^\circ$  et tendant vers zéro en  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$  [71]. En 2011, Das et Binder étudient la tension de ligne de deux liquides de Lennard-Jones symétriques au contact d'un plan solide [72] dans l'ensemble semi-grand canonique (la symétrie entre les deux fluides permet d'avoir une longueur de Tolman nulle, Eq. (I.5)). Ils reproduisent qualitativement les mesures de gaz sur réseau, avec une valeur extrême de  $\tau = -0,6\varepsilon/\sigma$  en  $\theta = 90^\circ$ . En 2012, Sharma et Debenedetti mesurent en Forward Flux Sampling la fréquence de nucléation d'une bulle dans un pore hydrophobe rempli d'eau [73]. Une tension de ligne de l'ordre de  $\tau \approx 10^{-10} \text{ Jm}^{-1}$  est obtenue. En 2015, sur un système identique mais en utilisant une méthode différente (INDirect Umbrella Sampling), Remsing *et al.* observent une singularité dans le paysage d'énergie libre en fonction du nombre de molécules d'eau dans le pore, indiquant un possible changement discontinu dans la morphologie de la bulle nucléée lors du démouillage [74]. Leur supposition est confirmée plus tard par Altabet *et al.* qui soulignent la difficulté de caractériser précisément l'évolution de la forme d'une bulle de vapeur lors d'un processus de nucléation hétérogène en confinement, difficulté qui complique l'extraction de la tension de ligne à partir de la barrière d'énergie libre mesurée [75]. En 2017 Tinti *et al.* considèrent la nucléation d'une bulle de vapeur dans un pore cylindrique rempli d'eau et mesurent une tension de ligne de  $\tau = -1,1 \times 10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$  [76].

Une dernière approche, mécanique, a été évoquée dès 1981 par Tarazona et Navascués [77]. En 2015, Shao *et al.* proposent une méthode d'extraction de la tension de ligne à partir de la distribution spatiale des pressions fluides. Ils obtiennent pour un fluide de Lennard-Jones des valeurs de l'ordre de  $\tau = -0,5\varepsilon/\sigma$  [78]. Leur méthodologie repose sur l'intégration du champ de pression en dehors d'une région entourant la ligne triple, région dont les limites sont définies arbitrairement. De plus, les valeurs locales d'un champ de pression à l'échelle moléculaire dépendent de conventions arbitraires, contrairement au champ de pression intégré sur l'intégralité du système (Chapitre I.2 de ce manuscrit et page 124 de la référence [11]). Les tensions de ligne mesurées dans le cadre de leur méthodologie dépendent donc de plusieurs conventions, et ne sont donc pas thermodynamiquement

univoques.

### I.1.7 Effets d'adsorption

Les zones interfaciales présentent des structures moléculaires et des caractéristiques énergétiques qui peuvent favoriser la présence de certaines espèces chimiques. Celles-ci viennent alors s'adsorber sur la surface et la tension de surface s'en trouve modifiée. Les phénomènes d'adsorption ont fait l'objet de nombreuses études et sont régulièrement utilisés dans le milieu industriel, par exemple pour filtrer l'air par des charbons actifs [31, 79]. Largement étudiée dans le cas d'interfaces solide-gaz, l'adsorption aux interfaces solide-liquide est moins bien comprise mais suscite un intérêt croissant [80].

L'adsorption de gaz dissouts à une interface entre un solide hydrophobe et un liquide a plus particulièrement attiré l'attention à cause de ses conséquences potentielles sur l'interaction hydrophobe [17]. En 2005, Doshi *et al.* mesurent par réflectivité de neutron une adsorption importante de gaz dissouts à une interface solide-liquide hydrophobe [81], mais en 2006 Mezger *et al.* utilisent des techniques de réflectométrie de rayon X et n'observent pas d'adsorption conséquente [82]. En simulation moléculaire, Dammer et Lohse étudient en 2006 des fluides de Van der Waals en situation de mouillage partiel et observent une forte adsorption de gaz sur les interfaces hydrophobes [83]. En 2008 Bratko et Luzar simulent deux plans solides hydrophobes au contact d'eau et observent une forte adsorption de gaz dissouts [84]. Aucun impact des gaz dissouts sur la force ressentie par les solides n'est néanmoins mesurée.

Plusieurs études ont considéré des interfaces entre de l'eau et du CO<sub>2</sub>, en raison de l'importance des différentes énergies libres de mouillage pour le stockage géologique de CO<sub>2</sub> [2, 22]. À une interface plane eau-CO<sub>2</sub>, une adsorption importante de CO<sub>2</sub> a été observée expérimentalement et en simulation, modifiant la valeur de la tension de surface [85, 86, 87]. En 2010, Botan *et al.* s'intéressent à une interface entre une argile et de l'eau en présence de CO<sub>2</sub> dissout, et observent une forte adsorption de CO<sub>2</sub> [21]. Des systèmes triphasiques solide-eau liquide-CO<sub>2</sub> ont également été simulés, indiquant que l'adsorption aux différentes interfaces a pour conséquence une forte dépendance de l'angle de contact par rapport à la pression de CO<sub>2</sub> [88, 89].

La modélisation thermodynamique de l'adsorption de surface s'appuie, dans le formalisme de Gibbs, sur l'équation d'adsorption de Gibbs (Eq. (I.2)). La validité de cette équation a été vérifiée en simulation dès 1977 par Chapela *et al.* en considérant une interface entre un liquide et un gaz de Van der Waals [90], et plus récemment sur des systèmes plus complexes tels qu'une interface eau liquide-CO<sub>2</sub> [85]. L'adsorption sur des lignes de contact a été peu étudiée. Le formalisme de Gibbs associe pourtant aux phases linéiques une équation d'adsorption qui est l'équivalent unidimensionnel de l'équation d'adsorption de Gibbs surfacique [11] :

$$d\tau = - \sum_I \Gamma_{\tau,I} d\mu_I - s_\tau dT \quad (\text{I.9})$$

avec  $\tau$  la tension de ligne,  $\Gamma_{\tau,I}$  l'adsorption linéique de l'espèce  $I$ ,  $\mu_I$  son potentiel chimique,  $s_\tau$  l'entropie linéique et  $T$  la température. L'Eq. (I.9) indique que les tensions de ligne peuvent potentiellement être fortement impactées par les espèces chimiques adsorbés. En 2004, Djikaev et Widom indiquent néanmoins que l'Eq. (I.9) devrait en toute rigueur inclure des termes additionnels relatifs aux dépendances de  $\tau$  par rapport aux angles de contact entre les trois surfaces [25, 91]. L'importance des termes relatifs aux angles de

contact n'est pour l'instant pas connue.

### I.1.8 Problématiques liées à la modélisation de Gibbs des énergies libres de mouillage à l'échelle nanométrique

Les énergies libres de mouillage sont décrites à l'échelle macroscopique par des tensions de surface et des pressions, qui dépendent de la température et du potentiel chimique des fluides. À l'échelle nanométrique, la description des énergies libres de mouillage requiert de considérer également la tension de ligne ainsi que les différentes dépendances des tensions de surface et de ligne par rapport à la géométrie du système (distances entre interfaces, courbures des interfaces, angles de contact, etc.). Les outils de simulation moléculaire permettent d'évaluer l'importance relative des différentes corrections par rapport au modèle macroscopique, pour n'en garder que les principales.

La tension de ligne  $\tau$  est l'une des corrections les plus régulièrement utilisées. Elle dépend des structures et interactions moléculaires dans la région de la ligne triple. L'impact de la mouillabilité du solide, de la température, de l'adsorption, de la structure fluide et des interactions moléculaires sur la valeur de la tension de ligne est encore peu caractérisé. De plus, les méthodes permettant de mesurer la tension de ligne nécessitent des hypothèses sous-jacentes régulièrement critiquées. La méthode géométrique suppose que les tensions de surface et de ligne ne dépendent pas de la courbure des surfaces et des lignes, et s'appuie sur des techniques de reconnaissance de forme dépendant de conventions arbitraires. La méthode d'énergie libre, qui consiste à étudier la barrière d'énergie libre relative à un processus de nucléation hétérogène, nécessite de connaître la géométrie de la bulle critique et est lourde à mettre en œuvre en simulation. La méthode mécanique est encore peu développée et dépend actuellement de la distribution spatiale de pression qui est une quantité équivoque à l'échelle nanométrique (Chapitre I.2).

Dans cette thèse, nous développons une nouvelle méthodologie mécanique :

- ne dépendant pas de la distribution spatiale des pressions
- compatible avec une variation de la tension de ligne avec la taille du système et l'angle de contact
- évitant d'avoir recours à une méthodologie d'intégration thermodynamique lourde à mettre en œuvre

Nous appliquons cette méthodologie à l'étude de fluides confinés dans des pores plan et en équilibre liquide-gaz. Nous mesurons l'énergie libre de l'interface entre la phase mouillée et la phase sèche, et nous isolons la contribution de ligne, la tension de ligne. Nous étudions :

- la validité à fort confinement de la modélisation de Gibbs des énergies libres de mouillage distinguant des volumes, des surfaces et des lignes
- la dépendance de la tension de ligne par rapport à la mouillabilité du substrat, à la température, au confinement et au type d'interaction moléculaire
- l'impact des phénomènes d'adsorption sur les différentes énergies libres de mouillage

Nous adoptons dans cette thèse une approche mécanique pour mesurer des énergies libres de mouillage en simulation moléculaire. À l'échelle macroscopique, la thermodynamique et la mécanique des milieux continus constituent deux formalismes qui ne sont pas *a priori* reliés. Alors que la thermodynamique s'intéresse aux systèmes à l'équilibre, la mécanique des milieux continus modélise la dynamique d'un milieu matériel potentiellement hors équilibre. Nous présentons ici les hypothèses et équations permettant de rattacher les contraintes mécaniques aux énergies libres thermodynamiques.

À l'échelle moléculaire, le théorème du viriel fournit une expression des contraintes à partir des positions, des forces et des vitesses moléculaires. Dans le cas de déformations et de contraintes homogènes, l'identification des contraintes définies microscopiquement par le théorème du viriel aux contraintes et énergies libres mésoscopiques intervenant dans les équations de la mécanique des milieux continus est possible. Dans le cas de déformation hétérogènes, comme par exemple l'extension d'une phase fluide sur un solide, les formules devant être utilisées pour mesurer les contraintes et énergies libres mésoscopiques ne sont pas consensuelles. Nous présentons en particulier les questions soulevées par l'utilisation du théorème du viriel pour calculer les tensions de surface solide-fluide.

## I.2.1 Contraintes et énergies libres à l'échelle macroscopique

### I.2.1.1 Mécanique des milieux continus

La mécanique des milieux continus repose sur l'hypothèse que les propriétés de la matière peuvent être décrites à un niveau mésoscopique et que le système total est constitué de domaines où ces propriétés varient continûment (par exemple la densité massique  $\rho_m(\mathbf{r}, t)$ , ou la vitesse  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ , avec  $\mathbf{r}$  et  $t$  la position et le temps). Le champ de vitesse  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  est alors défini comme la vitesse des particules moyennée sur un volume mésoscopique  $\delta V_0$  :  $\mathbf{v} = 1/M \sum_{i \in \delta V} m_i \mathbf{v}_i$  où la somme est faite sur les particules  $i$  dans  $\delta V_0$  ( $\mathbf{v}_i$  est la vitesse de la particule  $i$ ,  $m_i$  sa masse et  $M = \sum_{i \in \delta V_0} m_i$ ).

Nous considérons un volume de matière  $V_0(t)$  limité par une surface  $\partial V_0(t)$  qui évolue avec le temps  $t$  (Figure 7). Les postulats de Cauchy affirment que les forces appliquées sur ce système peuvent être décomposées en forces de volume  $\rho_m \mathbf{f}$  et de surface  $\mathbf{T}$ , avec  $\rho_m$  la densité massique et  $\mathbf{f}$  la force volumique par unité de masse. Les forces de surface dépendent linéairement du vecteur normal à la surface  $\mathbf{n}$  par le biais du tenseur des contraintes de Cauchy  $\sigma_{\alpha\beta}$  :  $T_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} n_\beta$  avec  $\alpha, \beta = x, y, z$ . La variation de la quantité de mouvement totale s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \left( \int_{V_0(t)} \rho_m(\mathbf{r}, t) v_\alpha(\mathbf{r}, t) dV_0 \right) = \int_{V_0(t)} \rho_m(\mathbf{r}, t) f_\alpha(\mathbf{r}, t) dV_0 + \int_{\partial V_0(t)} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) n_\beta(\mathbf{r}, t) dA \quad (\text{I.10})$$

Les équations de la mécanique continue sont moins nombreuses que le nombre d'inconnues du mouvement [92]. Il est nécessaire pour pouvoir les résoudre de considérer des équations supplémentaires caractéristiques du matériau considéré et de ses contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}$  : les lois de comportement.



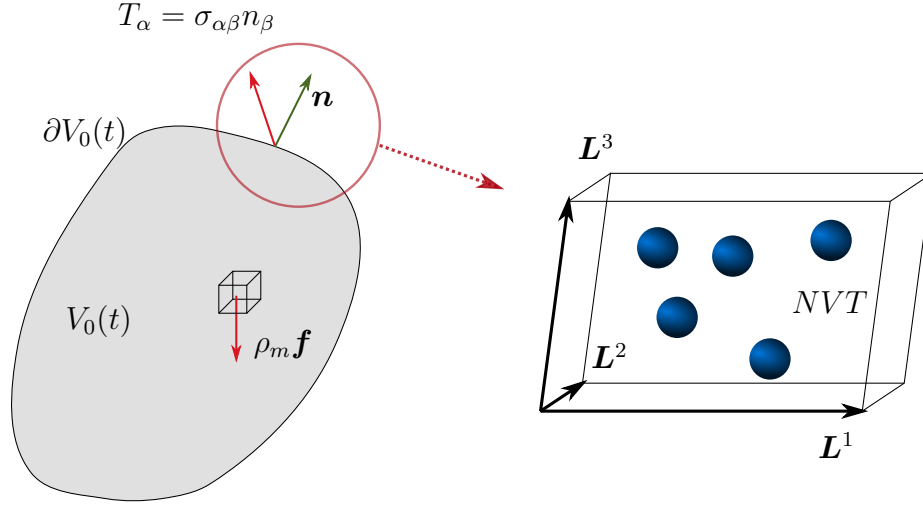


FIGURE 7 – La mécanique des milieux continus décrit le mouvement d’un volume matériel  $V_0(t)$  de surface  $\partial V_0(t)$ . Suivant le postulat de Cauchy, les forces qui s’appliquent sur ce volume peuvent être divisées en forces de volume  $\rho_m \mathbf{f}$  et forces de surface  $\mathbf{T}$ . La densité surfacique de forces de surface  $\mathbf{T}$  est reliée au vecteur normal  $\mathbf{n}$  par le tenseur des contraintes de Cauchy  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Lorsqu’une séparation d’échelles spatiale et temporelle existe entre le mouvement macroscopique et l’équilibre microscopique, l’hypothèse d’équilibre thermodynamique local permet de relier le tenseur des contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}$  aux dérivées d’énergie libre relatives à la déformation réversible d’un système moléculaire contenu dans un parallélépipède d’arêtes  $\mathbf{L}^1$ ,  $\mathbf{L}^2$  et  $\mathbf{L}^3$  et à l’équilibre thermodynamique (par exemple dans l’ensemble canonique  $NVT$ ).

### I.2.1.2 Thermodynamique des déformations homogènes

Loin des interfaces il est possible de considérer que chaque volume élémentaire à l’échelle mésoscopique a des propriétés homogènes. Il peut alors être modélisé par un système moléculaire homogène constitué de  $N$  molécules confinées dans une boîte de simulation de volume  $V$  avec des conditions aux bords périodiques (Figure 7 droite). Nous faisons maintenant l’hypothèse supplémentaire que le système est à l’équilibre thermodynamique dans l’ensemble canonique à la température  $T$ , et appelons  $F$  son énergie libre. La géométrie du système est définie par les vecteurs  $\mathbf{L}^k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) de coordonnées cartésiennes  $L_\alpha^k$  ( $\alpha = x, y, z$ ) et formant initialement un parallélépipède rectangle. L’identité thermodynamique reliant la variation de  $F$  aux variables d’état définissant l’équilibre s’écrit :

$$dF = -SdT - P_{\alpha\beta}Vd\xi_{\alpha\beta} + \mu dN \quad (\text{I.11})$$

avec  $S$  l’entropie,  $\mu$  le potentiel chimique et  $d\xi_{\alpha\beta}$  le tenseur gradient de déplacement définissant une déformation homogène. Il relie la variation dans la direction  $\alpha$  du vecteur  $k$  à ces autres composantes  $\beta$  :  $dL_\alpha^k = d\xi_{\alpha\beta}L_\beta^k$ .  $P_{\alpha\beta}$  est appelé tenseur des pressions ou opposé du tenseur des tensions thermodynamiques [93, 94]. La description tensorielle des déformations est utile pour des phases soutenant des contraintes anisotropes, comme par exemple des phases solides. Pour un système fluide ne soutenant pas de contraintes anisotropes à l’équilibre, l’Eq. (I.11) se simplifie en l’identité classique  $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  avec  $P$  un scalaire.

Le tenseur  $d\xi_{\alpha\beta}$  peut être décomposé en sa partie symétrique  $d\xi_{\alpha\beta}^s = 1/2(d\xi_{\alpha\beta} + d\xi_{\beta\alpha})$  et sa partie antisymétrique  $d\xi_{\alpha\beta}^a = 1/2(d\xi_{\alpha\beta} - d\xi_{\beta\alpha})$ . En faisant l’hypothèse supplémentaire

d'une invariance en rotation du potentiel thermodynamique  $F$  nous obtenons  $P_{\alpha\beta}d\xi_{\alpha\beta}^a = 0$  et l'Eq. (I.11) devient :

$$dF = -SdT - P_{\alpha\beta}Vd\xi_{\alpha\beta}^s + \mu dN \quad (\text{I.12})$$

avec  $d\xi_{\alpha\beta}^s$  le tenseur des déformations linéarisé.

### I.2.1.3 Dérivation thermodynamique des lois de comportement

Les équations de la mécanique (Eq. (I.10)) doivent être complétées par des lois de comportement pour pouvoir être résolues. Celles-ci peuvent être obtenues empiriquement ou être dérivées théoriquement. Moyennant certaines hypothèses, il est en particulier possible de relier les propriétés mécaniques aux potentiels thermodynamiques. Si les durées et distances caractéristiques du mouvement sont grandes comparées aux échelles microscopiques, il est possible de supposer que chaque élément de volume à l'échelle mésoscopique est en permanence à l'équilibre thermodynamique, de telle sorte que son énergie libre massique locale  $\omega_m(\mathbf{r}, t)$  puisse être définie (hypothèse d'équilibre thermodynamique local). Cette énergie libre locale est alors reliée au tenseur des contraintes de Cauchy  $\sigma_{\alpha\beta}$  et au tenseur des taux de déformation  $d_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha})$  par l'équation de Clausius-Duhem, qui est une expression locale du second principe de la thermodynamique :

$$-\rho_m \left( \frac{D\omega_m}{Dt} + s_m \frac{DT}{Dt} \right) + \sigma_{\alpha\beta} d_{\alpha\beta} + Tq_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \geq 0 \quad (\text{I.13})$$

avec  $\rho_m$  la densité massique,  $\omega_m$  et  $s_m$  les densités massiques d'énergie libre et d'entropie et  $\mathbf{q}$  le vecteur flux de chaleur. La dérivée  $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla$  correspond à la dérivée particulière qui se décompose en une dérivée instationnaire des propriétés  $\frac{\partial}{\partial t}$ , et un terme de transport par le champ de vitesse  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla$ . Pour une transformation réversible dans un milieu isotherme, l'Eq. (I.13) se simplifie en :

$$\rho_m \frac{D\omega_m}{Dt} = \sigma_{\alpha\beta} d_{\alpha\beta} \quad (\text{I.14})$$

En notant que  $\rho_m = \delta m / \delta V$ ,  $\delta\omega_m = \frac{D\omega_m}{Dt} \delta t$ , et que  $\delta\xi_{\alpha\beta}^s = d_{\alpha\beta} \delta t$ , l'Eq. (I.14) peut être réécrite comme :

$$\delta m \delta\omega_m = \delta V \sigma_{\alpha\beta} \delta\xi_{\alpha\beta}^s \quad (\text{I.15})$$

Il est alors possible d'identifier les termes apparaissant dans l'Eq. (I.15) avec ceux de l'Eq. (I.12). Le tenseur des contraintes de Cauchy local est égal à l'opposé du tenseur des pressions thermodynamiques :  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = -P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ . Il est donc possible de rattacher le tenseur des contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}$  défini à une échelle mésoscopique à la déformation réversible d'un système moléculaire contenu dans une boîte parallélépipédique (Figure 7 droite).

De nombreuses déformations ne sont pas réalisées de manière réversible rendant ainsi impossible l'identification entre contraintes et tenseur des pressions thermodynamiques. Une hypothèse classique consiste alors à séparer le tenseur des contraintes en une composante relative à l'équilibre thermodynamique et une composante décrivant les phénomènes irréversibles. En dynamique des fluides, le tenseur des contraintes est ainsi divisé en un tenseur isotrope des pression thermodynamique et un tenseur des contraintes visqueuses [29].

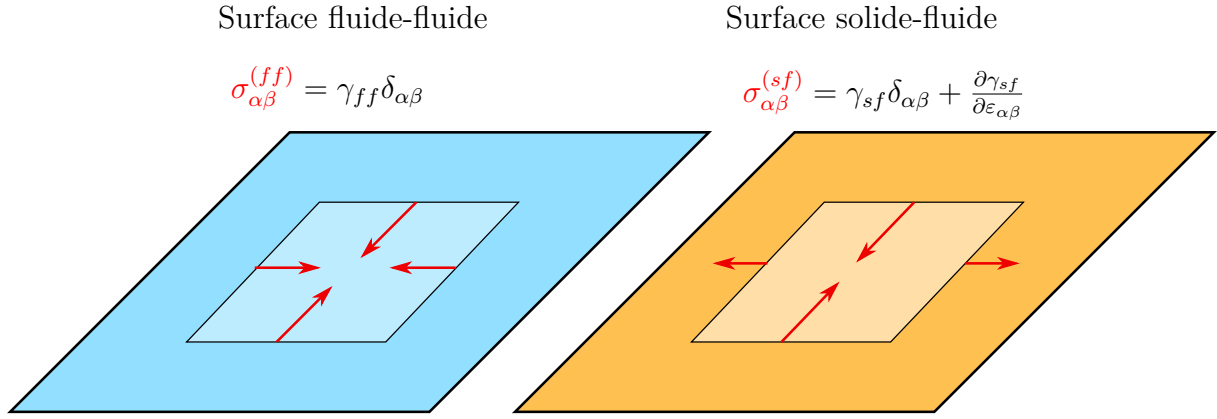


FIGURE 8 – Gauche : une interface fluide-fluide simple ne peut pas soutenir de contraintes anisotropes. Le tenseur des contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(ff)}$  est alors isotrope dans le plan de la surface et ses termes diagonaux sont égaux à la tension de surface  $\gamma_{ff}$  :  $\sigma_{\alpha\beta}^{(ff)} = \gamma_{ff} \delta_{\alpha\beta}$  avec  $\delta_{\alpha\beta}$  le tenseur identité. Droite : une interface solide-fluide peut soutenir des contraintes anisotropes. L'équation de Shuttleworth relie la tension de surface  $\gamma_{sf}$  aux contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  :  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)} = \gamma_{sf} \delta_{\alpha\beta} + \partial \gamma_{sf} / \partial \varepsilon_{\alpha\beta}$  avec  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  le tenseur de déformation linéarisé.

#### I.2.1.4 Mécanique et thermodynamique des surfaces solide-fluide

Nous nous intéressons dans cette thèse à des surfaces solide-fluide. Deux grandes familles de déformations y sont généralement considérées. L'étude de l'extension d'une phase fluide sur un solide immobile est rattachée à la physique du mouillage, et les déformations solides sont souvent traitées dans le cadre de la théorie de l'élasticité. La frontière entre ces deux domaines n'est pas absolue. Le solide peut être déformé par les forces capillaires ou les fluides adsorbés [23, 32, 95, 96, 97, 98] et les écoulements fluides peuvent être modifiés par le couplage avec les modes élastiques du solide [99, 100].

La tension de surface  $\gamma_{sf}$  et la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  sont deux paramètres couramment utilisés en physique du mouillage et en mécanique des surfaces solide-fluide pour décrire ces deux types de déformation. Dans la modélisation de Gibbs des régions de discontinuité (Chapitre I.1), la tension de surface solide-fluide  $\gamma_{sf}$  est définie comme l'excès surfacique du grand potentiel (le potentiel chimique du fluide est fixé) et la contrainte de surface solide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  comme l'excès surfacique du tenseur des contraintes de Cauchy.

Les contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  sont souvent étudiées dans le cas d'une surface entre un solide et du vide. Lorsqu'un bloc solide est clivé, deux interfaces solide-vide apparaissent et le déficit de liaisons chimiques solide-solide au voisinage des interfaces induit l'apparition de contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$ . Lorsque les contraintes de surface sont assez fortes, la structure moléculaire du solide se modifie en surface, menant à une reconstruction de la surface [101] (modification de la structure atomique). Plusieurs travaux théoriques ont étudié les contraintes de surface, souvent dans l'hypothèse d'une température nulle et d'un solide rigide [97]. Des travaux récents s'intéressent aux solides mous, qui présentent l'avantage d'avoir des déformations plus facilement observables [95]. Les contraintes de surface ne sont pas uniquement dues aux interactions entre atomes solides : elles dépendent également de la présence de fluides adsorbés [96, 98]. Des capteurs mécaniques ont par exemple été développés qui permettent de détecter la présence d'une espèce chimique par la flexion induite d'un solide sur lequel elle s'adsorbe [97]. Les contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$

sont notoirement difficiles à mesurer expérimentalement [102]. Leur mesure en simulation est plus aisée, et repose sur le théorème du viriel présenté ci-dessous.

De la même manière que les propriétés mécaniques et thermodynamiques des milieux homogènes sont reliées par l'équation de Clausius-Duhem (Eq. (I.13)), la tension de surface  $\gamma_{sf}$  et la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  peuvent être exprimées l'une en fonction de l'autre par l'équation de Shuttleworth :

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)} = \gamma_{sf}\delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial\gamma_{sf}}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (\text{I.16})$$

avec  $\delta_{\alpha\beta}$  le tenseur identité et  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  le tenseur des déformations de surface linéarisé. L'Eq. (I.16), dérivée en 1950, a fait l'objet de débats dus en particulier à la définition ambiguë des variables thermodynamiques considérées [24, 103, 104]. Nous la redérivons au Chapitre III.2, ce qui nous permettra de préciser l'équilibre thermodynamique et le sens physique des grandeurs  $\gamma_{sf}$  et  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  mesurées en simulation moléculaire.

Les quantités  $\gamma_{sf}$  et  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  sont parfois confondues malgré leurs natures différentes : alors que la tension de surface  $\gamma_{sf}$  est un scalaire faisant référence à une énergie libre par unité de surface, la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  est un tenseur, pouvant ainsi caractériser des propriétés directionnelles potentiellement anisotropes [95, 104, 105]. La distinction entre contrainte de surface et tension de surface disparaît dans le cas d'une interface fluide-fluide simple, car une telle interface ne peut pas supporter de contraintes anisotropes. Le tenseur des contraintes de surface fluide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(ff)}$  se réduit alors à un tenseur isotrope  $\sigma_{\alpha\beta}^{(ff)} = \gamma_{ff}\delta_{\alpha\beta}$ , avec  $\gamma_{ff}$  la tension de surface fluide-fluide. La tension de surface peut alors être identifiée à la contrainte de surface (Figure 8). Dès lors que l'une des phases en présence peut supporter des contraintes anisotropes, cette identification n'est plus valide. C'est évidemment le cas si l'une des phases est solide, mais aussi dans le cas d'interfaces fluide-fluide structurées par des adsorptions multiples comme par exemple les membranes phospholipides en biologie [106]. Le terme de tension de surface anisotrope est parfois utilisée dans le cas d'une interface entre un solide et un fluide, entretenant la confusion entre contraintes de surface et tensions de surface. L'adjectif anisotrope fait alors référence à une dépendance des tensions de surface par rapport au plan de coupe cristallin, et n'est pas lié à une quelconque nature tensorielle de  $\gamma$  [107, 108].

Une remarque importante concerne la dimensionnalité du tenseur des contraintes de surface.  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  est défini comme l'excès du tenseur des contraintes de Cauchy  $\sigma_{\alpha\beta}$  à une interface solide-fluide, et est donc *a priori* un tenseur d'ordre 2 et de dimension 3. En considérant une interface solide-fluide plane au repos, l'équilibre mécanique implique que le tenseur des contraintes vérifie :

$$\nabla \cdot \sigma_{\alpha\beta} = 0 \quad (\text{I.17})$$

dans toute la région interfaciale. En appelant  $z$  la direction normale à l'interface et en supposant les propriétés invariantes par translation dans les direction  $x$  et  $y$ , l'Eq. (I.17) s'écrit :  $\partial\sigma_{xz}/\partial z = \partial\sigma_{yz}/\partial z = \partial\sigma_{zz}/\partial z = 0$ . L'équilibre mécanique implique que les paramètres  $\sigma_{\alpha z}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) gardent une valeur uniforme dans la région interfaciale et leurs excès de surface sont donc nuls (Figure 5). Le tenseur des contraintes de surface peut alors être représenté comme un tenseur en deux dimensions dans le plan de l'interface (Figure 8).

## I.2.2 Expression microscopiques des contraintes

Les lois de comportement des matériaux sont issues des structures et interactions de la matière à plusieurs échelles. À l'échelle moléculaire, le théorème du viriel et ses variantes expriment les contraintes en fonction des propriétés moléculaires. Largement consensuelle pour les cas de systèmes et de déformations homogènes, l'application du théorème du viriel à des systèmes ou des déformations hétérogènes est débattue. Nous présentons le théorème du viriel et les questions qu'il soulève à une interface solide-fluide.

### I.2.2.1 Théorème du viriel : bref historique

En 1870, Rudolf Clausius introduit le terme « viriel », issu du latin *vis* (force), pour désigner la quantité  $\sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i$  associée à un système de  $N$  particules gazeuses situées aux positions  $\mathbf{r}_i$ , soumises aux forces  $\mathbf{f}_i$  et confinées dans un réservoir. Des considérations de mécanique classique permettent de montrer l'identité  $\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \rangle = -2K$  avec  $K$  l'énergie cinétique moyenne et  $\langle \dots \rangle$  la moyenne réalisée sur une trajectoire longue [109, 110]. Le viriel peut se diviser en un terme relatif aux forces entre particules gazeuses  $\mathbf{f}_i^{int}$  et un terme relatif aux forces exercées par les parois sur le gaz  $\mathbf{f}_i^{ext}$  :  $\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \rangle = \langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{ext} \rangle + \langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{int} \rangle$  (Figure 9). En supposant que la boîte est grande comparée aux longueurs d'interaction moléculaire, le terme dû aux forces extérieures peut se réécrire :

$$\left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{ext} \right\rangle = - \oint_{\partial V} P \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} dA = -P \int_V \nabla \cdot \mathbf{r} dV = -3PV \quad (\text{I.18})$$

avec  $P$  la pression,  $A$  la surface de la boîte,  $\mathbf{n}$  le vecteur normal à la surface dirigé vers l'extérieur et  $V$  le volume. Le théorème d'Ostrogradski a été utilisé pour passer de la seconde expression à la troisième. L'injection de l'Eq. (I.18) dans la décomposition du viriel indique que la pression est égale à la combinaison du viriel interne et de l'énergie cinétique :

$$P = \frac{2K}{3V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{int} \right\rangle \quad (\text{I.19})$$

Lorsque les interactions entre particules gazeuses sont additives par paire,  $\mathbf{f}_i^{int} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}$  avec  $\mathbf{f}_{ij}$  la force exercée par la particule  $j$  sur la particule  $i$ . En utilisant la troisième loi de Newton  $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$  et l'Eq. (I.19) peut être réécrite comme :

$$P = \frac{2K}{3V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \right\rangle \quad (\text{I.20})$$

avec  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . Les Eqs. (I.19) et (I.20) sont deux des formulations les plus connues du théorème du viriel. Ce théorème est utilisé dans plusieurs branches de la physique. En astrophysique, il a notamment permis à Fritz Zwicky de prédire l'existence de la matière noire.

En 1947, Bogoliubov et Green considèrent un système fluide homogène à l'équilibre canonique dans une boîte cubique avec des conditions aux bords périodiques et dont les interactions moléculaires sont additives par paire [111, 112]. Ils étudient la variation infinitésimale d'énergie libre  $\delta F$  relative à l'augmentation réversible  $\delta V$  du volume de la boîte, et appliquent pour cela une déformation uniforme et isotrope à chaque configuration moléculaire  $\mathbf{r}^N$  de la fonction de partition  $Q$ . Ils montrent alors que la variation d'énergie

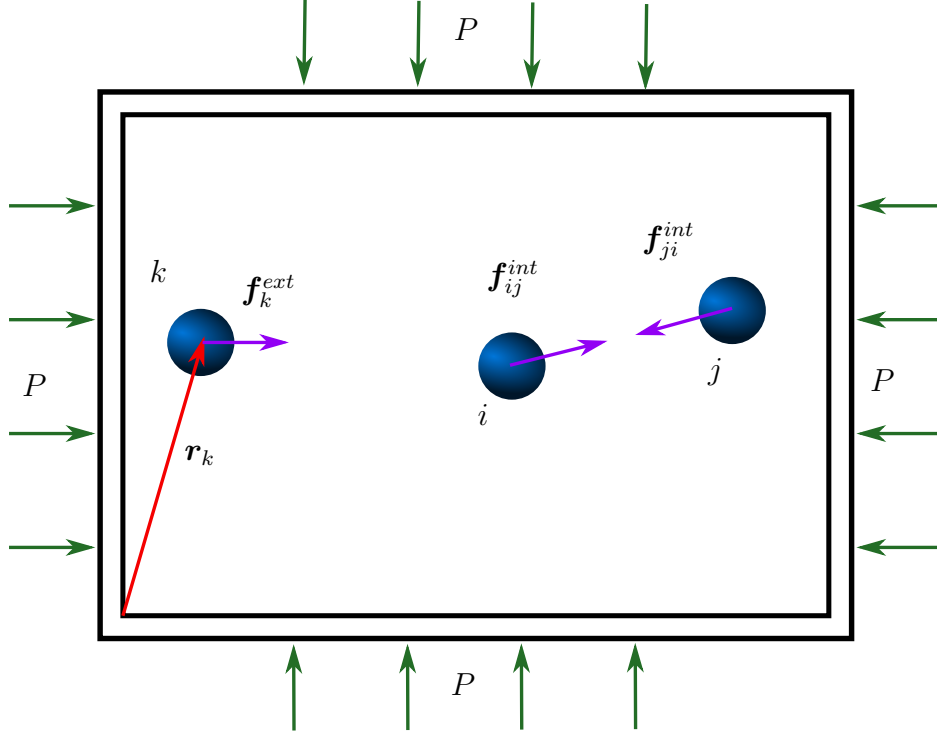


FIGURE 9 – Le théorème du viriel (Eq. (I.19)) exprime la pression  $P$  exercée par le réservoir sur le fluide normalement aux parois (flèches vertes) en fonction des positions  $\mathbf{r}_i$  et des forces internes  $\mathbf{f}_i^{int}$  d'interaction entre les particules fluides.

libre totale est  $-P\delta V$  avec  $P$  la pression donnée par l'Eq. (I.20) où le terme  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  est remplacé par  $\mathbf{r}'_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j$  avec  $\mathbf{r}'_j$  l'image par les conditions périodiques de la particule  $j$  la plus proche de la particule  $i$  (convention d'image minimale) et la moyenne  $\langle \dots \rangle$  est la moyenne dans l'ensemble canonique avant déformation. L'application d'une déformation hétérogène dans une seule direction, par exemple  $x$ , mène à l'expression de la composante  $P_{xx}$  du tenseur des pressions (le tenseur des pressions est l'opposé du tenseur des contraintes, cf. Eq. (I.11)) :

$$P_{xx} = \frac{2K}{3V} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i < j}^N x'_{ij} \cdot f_{ij}^x \right\rangle \quad (\text{I.21})$$

avec  $x'_{ij}$  et  $f_{ij}^x$  les composantes suivant  $x$  de  $\mathbf{r}'_{ij}$  et  $\mathbf{f}_{ij}$ .

Dans des articles de 1950 et 1955, Irving et Kirkwood puis Noll s'affranchissent de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique et dérivent l'expression d'un champ de contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  valable à chaque instant  $t$  et en chaque point  $\mathbf{r}$  pour un système constitué d'une densité de probabilité arbitraire dans l'espace des phases d'un système moléculaire [113, 114]. L'expression de  $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  qu'ils obtiennent est infiniment localisée en chaque point  $\mathbf{r}$  et n'est pas utilisable telle quelle en simulation moléculaire. Hardy, dans un article de 1982, développe une méthodologie permettant d'obtenir un champ de contraintes à l'échelle moléculaire à partir d'une simulation moléculaire [115]. Le champ de contraintes obtenu dépend par contre de conventions arbitraires et la distribution spatiale de contraintes est donc une quantité thermodynamiquement équivoque à l'échelle moléculaire.

En 1982, Schofield et Henderson s'intéressent à des systèmes hétérogènes pour lesquels les contraintes sont potentiellement anisotropes [116]. Ils généralisent à un champ

de déformation quelconque la démarche de Green et Bogoliubov consistant à déformer les configurations  $\mathbf{r}^N$  apparaissant dans la fonction de partition  $Q$  et à en déduire une variation infinitésimale d'énergie libre  $\delta F$ . Ils montrent que l'énergie libre  $\delta F$  est égale au travail effectué par le champ de contraintes moyen  $\langle \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \rangle$  défini par la méthode de Irving-Kirkwood-Noll et relativement au même champ de déformation. Les auteurs soulignent néanmoins que la valeur en chaque point  $\mathbf{r}$  de  $\langle \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \rangle$  dépend de conventions arbitraires et est donc mal définie à l'échelle moléculaire.

Ces travaux ont depuis été étendus au cas de molécules rigides [117, 118, 119, 120, 121] et à l'utilisation de conditions périodiques avec un potentiel d'interaction quelconque [122]. Des algorithmes de régulation de la pression et des contraintes s'appuient sur le théorème du viriel [93, 123, 124] et des formulations du viriel adaptées au cas d'interactions de longue portée dans des boîtes de simulation périodiques ont été dérivées, permettant la simulation de systèmes électrostatiques [125, 126, 127].

### I.2.2.2 Distribution spatiale des contraintes

Dans le cas de système hétérogènes, la mesure de certains paramètres thermodynamiques et mécaniques nécessite la connaissance de la distribution spatiale des contraintes. L'article fondateur de 1949 de Kirkwood et Buff indique par exemple que la tension de surface  $\gamma$  d'une interface fluide-fluide plane peut se déduire du champ de pression par [35] :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [p_N(z) - p_T(z)] dz \quad (\text{I.22})$$

avec  $p_N$  et  $p_T$  les pressions normale et tangentielle et  $z$  à la surface d'équation  $z = 0$ . Les valeurs locales des champs de pressions définis par la méthodes de Irving-Kirkwood-Noll dépendent des conventions adoptées et sont donc équivoques. Schofield et Henderson ont néanmoins démontré que l'intégration spatiale sur l'ensemble du système du champ de pression, réalisée dans l'Eq. (I.22), conduit par contre à une valeur univoque, ne dépendant pas des conventions adoptées [11, 116]. La tension de surface  $\gamma$  est donc définie de manière univoque par l'Eq. (I.22). Cette propriété d'indépendance par rapport aux conventions adoptées pour obtenir le champ de pression n'est plus vérifiée pour les moments d'ordre supérieur, et la position de la surface de tension  $z_t$ , définie par :

$$z_t = \frac{1}{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} z [p_N(z) - p_T(z)] dz \quad (\text{I.23})$$

dépend par exemple de la convention adoptée pour définir les distributions spatiales de pression [11]. Cette dépendance peut fortement influencer la mesure de paramètres mécaniques et thermodynamiques [128], et des travaux théoriques sont dédiés à la recherche d'une définition univoque du champ de pression [129]. Dans la suite de cette thèse, nous travaillerons principalement avec des contraintes intégrées sur l'ensemble du volume, évitant ainsi les problématiques liées aux conventions devant être adoptées pour travailler sur des contraintes locales.

### I.2.2.3 Application du théorème du viriel à une interface solide-fluide

**Contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$**  Une interface solide-fluide plane infinie peut être modélisée en simulation moléculaire au sein d'une boîte de simulation périodique (Figure 10B).

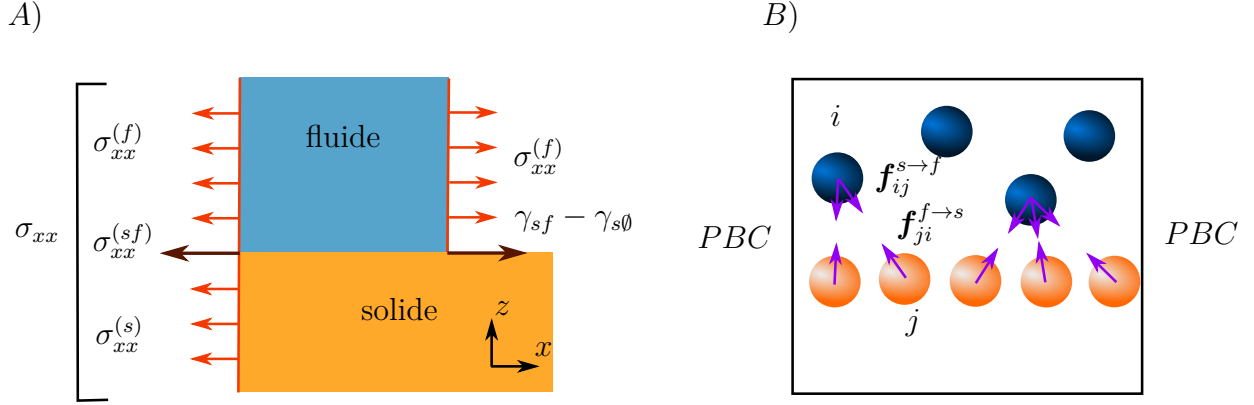


FIGURE 10 – A) À l'échelle mésoscopique, la contrainte moyenne  $\sigma_{xx}$  s'exerçant tangentielle-ment à une surface solide-fluide est une combinaison des contraintes des phases fluide  $\sigma_{xx}^{(f)}$ , solide  $\sigma_{xx}^{(s)}$  et de surface  $\sigma_{xx}^{(sf)}$ . Le processus de mouillage, où seule la phase fluide est déformée, est décrit mécaniquement par une combinaison de contraintes fluides  $\sigma_{\alpha\beta}^{(f)}$  et de  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$ , la différence de tensions de surface entre un solide mouillé et un solide sec. B) Une interface solide-fluide infinie est modélisée à l'échelle moléculaire en utilisant des conditions aux bords périodiques (PBC). Dans le cas d'une énergie additive par paire de molécules, le théorème du viriel exprime les contraintes en fonction d'une somme sur les couples de particules. Pour le calcul de  $\sigma_{xx}$ , tous les couples de particules sont sommés dans le théorème du viriel (Eq. (I.21)), que les particules soient solides ou fluides. Pour le calcul de  $\sigma_{xx}^{(f)}$  et  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$ , la méthodologie de Nijmeijer et van Leeuwen préconise d'omettre dans le théorème du viriel (Eq. (I.21)) les couples de particules comprenant au moins une particule solide [12].

L'application du théorème du viriel dans la direction  $x$  parallèle à l'interface (Eq. (I.21)) fournit une valeur moyenne  $\sigma_{xx}$  qui est une combinaison des contraintes des phases fluide  $\sigma_{xx}^{(f)}$  (opposé de la pression du fluide), solide  $\sigma_{xx}^{(s)}$  et de surface  $\sigma_{xx}^{(sf)}$  (Figure 10A). Dans le cas d'interactions additives par paire, tous les couples de particules sont sommés dans le théorème du viriel (Eq. (I.21)). Broughton et Gilmer, dans leur article de 1983 [33] mesurent les valeurs des contraintes  $\sigma_{xx}^{(f)}$  et  $\sigma_{xx}^{(s)}$  dans les phases liquides et solides loin de l'interface, et les soustraient à la contrainte moyenne  $\sigma_{xx}$  mesurée par le théorème du viriel, pour en extraire la contrainte de surface  $\sigma_{xx}^{(sf)}$ . Depuis lors, plusieurs études reprennent leur méthodologie [130, 131, 132, 133]. Une difficulté récurrente est liée aux contraintes du solide loin des surfaces. Il est souvent souhaité d'avoir un solide en état de contrainte hydrostatique, c'est-à-dire ayant un champ de contraintes uniforme et isotrope loin des surfaces. Une phase solide peut néanmoins soutenir des contraintes anisotropes et il ne suffit pas d'imposer un barostat dans la direction normale à l'interface pour obtenir une contrainte hydrostatique. Une étape de calibration initiale de la taille de la boîte est alors nécessaire. Une légère erreur de calibration a pour conséquence des contraintes solides  $\sigma_{xx}^{(s)}$  importantes qui deviennent la composante dominante de la contrainte moyenne  $\sigma_{xx}$ , compliquant l'extraction de la contrainte de surface  $\sigma_{xx}^{(sf)}$  [33, 132].

**Tension de surface  $\gamma_{sf}$**  À une échelle mésoscopique, la contrainte relative à l'extension de la phase fluide sur un solide sec est une combinaison de contraintes fluides  $\sigma_{xx}^{(f)}$  (opposé de la pression fluide) et de la différence de tensions de surface  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$ , avec  $\gamma_{sf}$  et  $\gamma_{s\emptyset}$  les tensions de surface des surfaces mouillée et sèche (Figure 10A). Pour une telle



déformation hétérogène (le solide n'est pas déformé), la prise en compte du couplage solide-fluide dans le théorème du viriel n'est pas évidente, et l'inclusion des termes solide-fluide  $\sum_{i \in s} \sum_{j \in f} x_{ij} f_{ij}^x$  du viriel est l'objet de débats. L'utilisation de conditions périodiques en simulation moléculaire est à l'origine d'une difficulté supplémentaire : la limite entre la phase mouillée et la phase sèche n'est généralement pas explicitement simulée, soulevant la question de la nature physique des déformations étudiées par les différentes formulations du viriel présentées ci-dessous (Figure 10B).

En 1977, Navascués et Berry considèrent un solide non-thermalisé (les particules solides sont fixes, contrairement au cas des particules fluides) et montrent que la fonction de partition peut alors se factoriser par rapport aux positions des molécules du solide. En s'inspirant de la technique de dilatation de Bogoliubov et Green [111, 112], ils en déduisent que la tension de surface  $\gamma_{sf}$  peut se calculer comme :

$$\gamma_{sf} = \int_{-\infty}^{\infty} [p_N^*(z) - p_T^*(z)] dz \quad (\text{I.24})$$

avec  $p_N^*$  et  $p_T^*$  les contraintes définies par le théorème du viriel appliqué dans les directions normale et tangentielle, auquel les termes relatifs à la force exercée par le fluide sur le solide ont été soustraits (Eqs. (27) et (28) de la référence [134]). Leur méthodologie a été étendue en 1981 au calcul de la tension de ligne par Tarazona et Navascués [77].

En 1983, lors de l'un des premiers calculs de tension de surface solide-fluide en simulation moléculaire, Broughton et Gilmer n'utilisent pourtant pas la technique de Navascués et Berry [33, 135]. Ils ont recours à une technique plus lourde d'intégration thermodynamique pour mesurer la tension de surface  $\gamma_{sf}$  d'une interface solide-fluide (méthode du clivage, cf. partie I.1). En 1987, Sikkenk, Indekeu, van Leeuwen et Vossnack utilisent le théorème du viriel (Eq. (I.21)) appliqué aux molécules solides et fluides pour mesurer une tension de surface  $\gamma_{sf}$ , menant à un échange avec van Swol qui souligne la différence entre contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  et tension de surface  $\gamma_{sf}$  [136, 137, 138]. En 1990, Nijmeijer et van Leeuwen publient un article théorique, dans lequel ils indiquent que la tension de surface  $\gamma_{sf}$  d'une interface entre un fluide et un solide dont les atomes sont fixes (solide non-thermalisé) et arrangés suivant un motif périodique (solide périodique) peut être mesurée par l'équation [12] :

$$\gamma_{sf} = \int_{z_s}^{\infty} [\bar{p} - p_T^*(z)] dz \quad (\text{I.25})$$

avec  $z_s$  la position de la surface de Gibbs,  $\bar{p}$  la pression du fluide loin de la surface et  $p_T^*(z)$  la pression tangentielle mesurée par le théorème du viriel (Eq. (I.21)) limité aux interactions fluide-fluide. En 1995, suite à un article de Tang et Harris, Nijmeijer et Bruin insistent sur le fait que la moyenne des termes d'interaction solide-fluide dans le théorème du viriel (Eq. (I.21)) n'est pas nulle, mais doit être volontairement omise pour mesurer la tension de surface  $\gamma_{sf}$  [139, 140, 141]. En 1999, Henderson étudie une interface solide-fluide infinie et souligne les difficultés liées à la prise en compte des termes solide-fluide dans le théorème du viriel [14]. Depuis la fin des années 1990, de nombreuses publications reposent sur la mesure des tensions de surface solide-fluide par la méthode mécanique, soit en incluant tous les termes du théorème viriel (Eq. (I.21)) [142, 143], soit en supprimant les termes d'interaction solide-fluide conformément aux préconisations de Nijmeijer et van Leeuwen [5, 13, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152]. Certains articles comparent la méthode mécanique de Nijmeijer et van Leeuwen à d'autres méthodes, géométriques ou d'intégration thermodynamique [146, 147, 149, 150, 153]. De faibles différences entre les

valeurs obtenues par les différentes méthodes sont mesurées, amenant néanmoins certains auteurs à questionner la validité du résultat de Nijmeijer et van Leeuwen dans le cas d'une forte rugosité [15, 150].

**La méthode Test-Area** En 2005, Gloor *et al.* développent la méthode Test-Area pour mesurer les tensions de surface fluide-fluide dans les cas où le calcul des forces est impossible ou coûteux, par exemple pour des potentiels discontinus [154]. Leur méthode consiste à simuler une interface plane, et à déformer de manière homogène chaque configuration moléculaire de façon à augmenter la surface de l'interface de  $\Delta A$  tout en gardant le volume total  $V$  constant. En appelant  $\Delta U$  la différence d'énergie relative à cette déformation, la tension de surface fluide-fluide  $\gamma_{ff}$  s'écrit alors :

$$\gamma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle \quad (\text{I.26})$$

En 2012, Miguez *et al.* étendent cette méthodologie au cas des surfaces solide-fluide, et étudient un solide ne présentant pas d'hétérogénéité tangentielle (surface solide non structurée : l'interaction d'une particule fluide avec une telle surface solide est un potentiel ne dépendant que de la distance à la surface de la particule). Depuis, plusieurs publications ont appliqué cette méthodologie à des interfaces solide-fluide en utilisant une description atomique de la surface solide (surface solide structurée) [15, 155, 156]. Nous verrons au Chapitre III.1 que la méthode Test-Area est équivalente dans le cas de potentiels dérivables au calcul de contraintes par le théorème du viriel et soulève les mêmes questions.

### I.2.3 Problématiques liées à la mesure mécanique des contraintes et tensions de surface solide-fluide

Les contraintes de la mécanique des milieux continus peuvent être dérivées à partir de considérations thermodynamiques et d'expressions microscopiques moyennant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Loin des discontinuités, les contraintes mésoscopiques peuvent être exprimées microscopiquement par le théorème du viriel relatif à une déformation uniforme d'un système moléculaire homogène. Lorsqu'une interface solide-fluide est considérée, plusieurs types de contraintes peuvent être étudiées. La contrainte moyenne  $\sigma_{xx}$ , relative à la déformation conjointe des phases solide et fluide, peut être mesurée par le théorème du viriel. La contrainte de surface  $\sigma_{xx}^{(sf)}$  peut en être extraite si les contraintes des phases solides  $\sigma_{xx}^{(s)}$  et fluides  $\sigma_{xx}^{(f)}$  sont connues, mais la présence de contraintes résiduelles importantes dans la phase solide peut compliquer la mesure de  $\sigma_{xx}^{(sf)}$ . Une autre contrainte correspond à l'extension d'une phase fluide sur un solide sec. La force de mouillage liée à cette déformation hétérogène est une combinaison de la contrainte fluide  $\sigma_{xx}^{(f)}$  et de la différence de tensions de surface entre surface mouillée et surface sèche  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$ . L'expression microscopique des forces de mouillage est débattue, et plusieurs versions du théorème du viriel coexistent.

Dans cette thèse nous nous intéressons à l'utilisation d'une approche mécanique à une interface solide-fluide en vue de mesurer les énergies libres de mouillage et les contraintes de surface. Nous aborderons en particulier les questions suivantes :

- L'approche mécanique permet-elle de mesurer les tensions de surface solide-fluide ? Si oui, la formule de Nijmeijer et van Leeuwen (Eq. (I.25)) est-elle exacte ? Quelles

hypothèses physiques lui sont-elles nécessaires (périodicité du solide, solide non-thermalisé) ?

- Quel est le lien entre la méthode Test-Area et la méthode mécanique s'appuyant sur le théorème du viriel ?
- Comment mesurer la contrainte de surface solide-fluide  $\sigma_{xx}^{(sf)}$  en réduisant le bruit issu des contraintes résiduelles dans la phase solide ?



## Sommaire

---

<b>II.1</b>	<b>Dynamique moléculaire . . . . .</b>	<b>36</b>
II.1.1	Échantillonnage de l'espace des phases et hypothèse d'ergodicité	36
II.1.2	Schéma d'intégration . . . . .	36
II.1.3	Intégration de corps rigides . . . . .	36
II.1.4	Thermostat et barostat . . . . .	37
II.1.5	Calcul d'erreur . . . . .	37
II.1.6	Logiciels et machines utilisés . . . . .	37
<b>II.2</b>	<b>Modèles moléculaires et champs de force . . . . .</b>	<b>38</b>
II.2.1	Interactions fluide-fluide . . . . .	38
II.2.1.1	Fluides de Van der Waals . . . . .	38
II.2.1.2	Eau et CO <sub>2</sub> . . . . .	38
II.2.1.3	Calcul des interactions de courte et de longue portée .	39
II.2.2	Interactions solide-fluide . . . . .	39
II.2.2.1	Interactions dispersives . . . . .	39
II.2.2.2	Liaisons hydrogènes . . . . .	40

---

Nous présentons dans ce chapitre les outils de simulation moléculaire ainsi que les différents potentiels modélisant les interactions moléculaires utilisés dans cette thèse. Les méthodologies développées au cours de cette thèse seront présentées au cours des Chapitres III, IV et V.

### II.1.1 Échantillonnage de l'espace des phases et hypothèse d'ergodicité

Le formalisme de la physique statistique permet d'exprimer le potentiel thermodynamique d'un système en fonction de ses états microscopiques par le biais de la fonction de partition  $Q$ . L'évaluation numérique directe de la fonction de partition est généralement impossible à cause de la grande dimensionnalité des espaces mathématiques considérés. Néanmoins, le volume de l'espace des phases contribuant significativement à la physique du système est généralement limité : le facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta U)$  est négligeable pour les configurations de haute énergie. Un échantillonnage biaisé de la fonction de partition permet alors d'évaluer les observables d'intérêt. Deux grandes familles de méthodes sont généralement utilisées pour effectuer cet échantillonnage biaisé : les simulations de Monte Carlo et les simulations de dynamique moléculaire. Alors que les simulations de Monte Carlo consistent à passer d'une configuration à une autre en suivant un chemin aléatoire, la dynamique moléculaire consiste à intégrer les équations du mouvement de chaque particule. Dans les deux cas, lorsque une trajectoire assez longue est simulée, et que le système ne présente pas de barrière énergétique importante, on considère généralement que l'ensemble des configurations d'intérêt sont visitées : c'est l'hypothèse d'ergodicité. Dans la suite de cette thèse, nous utilisons des techniques de dynamique moléculaire qui présentent l'avantage d'être plus facilement parallélisables que les techniques de simulation de Monte Carlo.

### II.1.2 Schéma d'intégration

Les équations de la dynamique relient l'accélération de chaque particule aux forces qui lui sont appliquées. L'évaluation numérique de cette équation peut se faire suivant plusieurs schémas d'intégrations. Nous utilisons l'algorithme du Verlet dans sa formulation permettant d'évaluer la vitesse (velocity-Verlet), qui a l'avantage de préserver le volume de l'espace des phases et d'être réversible en temps [157]. Nous utilisons des pas d'intégration  $\Delta t$  valant  $\Delta t = 0,005\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$  dans le cas de fluides de Lennard-Jones, avec  $\varepsilon$  et  $\sigma$  les paramètres liés aux interactions fluide-fluide et  $m$  la masse d'une particule fluide. Les simulations d'eau utilisent  $\Delta t = 2$  fs dans le cas d'eau pure et  $\Delta t = 1$  fs dans le cas de l'eau au contact de  $\text{CO}_2$ . Un pas d'intégration plus court est adopté dans le cas du  $\text{CO}_2$  pour correctement prendre en compte les mouvements intramoléculaires.

### II.1.3 Intégration de corps rigides

Les mouvements intramoléculaires ont un temps caractéristique généralement plus faible que les mouvements intermoléculaires. De nombreuses propriétés thermodynamiques dépendent faiblement des degrés de liberté intramoléculaires, et nous utilisons par la suite un modèle d'eau rigide et un modèle de  $\text{CO}_2$  partiellement rigide.

Les équations de corps rigides peuvent être intégrées de deux manières différentes. Soit

les équations du mouvement de corps rigides sont considérées explicitement, soit les équations du mouvement de chaque atome sont considérées, et une force supplémentaire est ajoutée qui permet de conserver la géométrie de chaque molécule constante. Cette force est alors évaluée par un processus itératif, et nous utilisons par la suite l’algorithme SHAKE [158, 159]. L’algorithme SHAKE ne peut pas être utilisé pour contraindre les angles de molécules parfaitement linéaires, et n’est donc pas applicable à un modèle de CO<sub>2</sub>. L’angle plat intramoléculaire  $\theta = 180^\circ$  est alors contraint par un potentiel harmonique.

## II.1.4 Thermostat et barostat

L’échantillonnage de systèmes à température ou pression fixée nécessite des thermostats ou barostats. De nombreux algorithmes stochastiques ou déterministes permettent de contraindre la pression ou la température. Nous utilisons dans cette thèse les deux thermostats les plus courants : le thermostat de Langevin (stochastique) et le thermostat de Nosé-Hoover (déterministe). Le thermostat de Nosé-Hoover est préféré au thermostat de Langevin dans le cas de corps rigides, car il évite les fortes variations de forces intramoléculaires qui ajoutent un bruit important dans l’expression atomique du viriel.

Dans le Chapitre III, les simulations de fluides de Lennard-Jones font appel à un thermostat de Langevin. Toutes les autres simulations de cette thèse ont recours à un thermostat de Nosé-Hoover. Les temps caractéristiques des différents thermostats sont pris égaux à  $t_T = 100\Delta t$  dans le cas des fluides de Lennard-Jones et  $t_T = 1$  ps dans le cas de l’eau. Un barostat de Nosé-Hoover est utilisé dans les simulations de liquides de Lennard-Jones homogènes au Chapitre IV, de temps caractéristique  $t_P = 1000\Delta t$ .

## II.1.5 Calcul d’erreur

Les différentes barres d’erreur tracées dans cette thèse correspondent à l’intervalle  $[k - \sigma_k, k + \sigma_k]$  entourant une valeur  $k$  avec  $\sigma_k$  l’écart type de la mesure de  $k$ . Pour évaluer l’écart type, nous utilisons la méthode par moyennage de blocs (block averaging method, cf. référence [160]). La taille des blocs est de 450 ps dans les simulations d’eau et de  $9 \cdot 10^6 \Delta t$  dans les simulations de fluides de Lennard-Jones. Ces tailles sont comparables aux valeurs utilisées dans la littérature pour des systèmes similaires [161].

## II.1.6 Logiciels et machines utilisés

Les simulations sont réalisées en utilisant le logiciel LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator [162]). Il est distribué sous la licence open source GNU GPL et est écrit en c++. Il permet de réaliser des simulations de dynamique moléculaire utilisant les champs de force classiques et adapte la parallélisation de l’algorithme à l’infrastructure physique. Certaines simulations sont réalisées sur des GPU fournis gracieusement par NVIDIA Corporation (cartes Tesla K40 et Tesla P100) en utilisant la librairie GPU de LAMMPS [163]. Les GPU sont particulièrement bien adaptés aux calcul d’interactions de courte portée telles que les interactions de Lennard-Jones. Les simulations de systèmes comprenant des interactions électrostatiques (eau et CO<sub>2</sub>) sont principalement réalisées sur le calculateur national CINES dans le cadre du projet DARI numéro A0040807695. Les machines utilisées sont alors des processeurs Intel Xeon E5-2690 v3.

# II.2 Modèles moléculaires et champs de force

---

## II.2.1 Interactions fluide-fluide

Nous étudions dans cette thèse deux types de fluides différents : soit des fluides mono-atomiques de Van der Waals, soit des fluides moléculaires avec interactions électrostatiques (eau et CO<sub>2</sub>).

### II.2.1.1 Fluides de Van der Waals

Deux atomes d'un fluide de Van der Waals sont soumis à une interaction attractive due aux forces de dispersion. À courte distance, la répulsion des nuages électroniques induit une force de répulsion. L'interaction de paire totale est alors modélisée par un potentiel de Lennard-Jones :

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{II.1})$$

avec  $r$  la distance entre les particules,  $\sigma$  le diamètre moléculaire et  $\varepsilon$  l'intensité de l'interaction. Alors que la variation en  $r^{-6}$  des forces attractives est justifiée théoriquement, la variation en  $r^{-12}$  des forces répulsives est due à des considérations d'efficacité calculatoire. Les fluides de Lennard-Jones constituent un système modèle, et les grandeurs physiques sont souvent exprimées en version adimensionnées, en utilisant comme paramètres d'adimensionnement  $\varepsilon$  et  $\sigma$ . Lorsque des valeurs dimensionnées sont données, les valeurs utilisées pour  $\varepsilon$  et  $\sigma$  sont celles de l'argon ( $\varepsilon/k_B = 120$  K,  $\sigma = 3,405$  Å). Lorsque plusieurs fluides de Lennard-Jones interagissent entre eux, les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont adoptées.

Les fluides de Lennard-Jones présentés ici interagissent par des interactions de paire. Les interactions dispersives sont pourtant connues pour leur non-additivité. Malgré cela, la modélisation des interactions dispersives par des potentiels de paire reproduit une grande partie de la thermodynamique de fluides purement dispersifs tels que l'argon, probablement grâce à une compensation d'erreur entre les termes négligés qui sont relatifs aux interactions à trois corps et plus [109].

### II.2.1.2 Eau et CO<sub>2</sub>

Nous utilisons le modèle SPC/E rigide pour les molécules d'eau [164]. La géométrie de la molécule d'eau est gardée constante, et des charges partielles localisées au centres atomiques reproduisent l'aspect dipolaires de l'eau. Un potentiel de Lennard-Jones est associé aux interactions oxygène-oxygène pour reproduire les interactions dispersives et la répulsion courte portée. Le modèle SPC/E a été calibré pour reproduire la densité de l'eau liquide et l'enthalpie de vaporisation à  $T = 300$  K.

Nous utilisons le modèle EPM2 pour les molécules de CO<sub>2</sub> [165]. Les longueurs des liaisons intramoléculaires sont gardées constantes et l'angle  $\widehat{OCO}$  est associé à un potentiel harmonique de paramètre de raideur  $k_{\widehat{OCO}} = 1236$  kJ mol<sup>-1</sup> rad<sup>-2</sup>. Le temps caractéristique associé à ce paramètre de raideur s'écrit :  $t_{\widehat{OCO}} = 2\pi\sqrt{ml^2/k_{\widehat{OCO}}} = 7,1 \cdot 10^{-14}$  s. Des

charges partielles sont localisées au centres atomiques pour reproduire les propriétés quadrupolaires du  $\text{CO}_2$ . Les différents paramètres ont été calibrés pour reproduire les densités liquides et gazeuses au voisinage du point critique ( $T^c = 304 \text{ K}$  et  $P^c = 7,38 \text{ MPa}$ ). Les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour déterminer les paramètres de l'interaction dispersive entre atomes du  $\text{CO}_2$  et atomes de l'eau.

### II.2.1.3 Calcul des interactions de courte et de longue portée

Les interactions de Lennard-Jones sont négligées au delà d'un rayon de coupure  $r_c$ . Pour les simulations de fluides de Lennard-Jones au Chapitre III.3,  $r_c = 5\sigma$ , et pour les simulations des Chapitres IV.2 et V.1,  $r_c = 4\sigma$ . Pour les simulations d'eau, avec ou sans  $\text{CO}_2$ , le rayon de coupure des interactions dispersives est fixé à  $r_c = 9 \text{ \AA}$ .

Les interactions électrostatiques de l'eau et du  $\text{CO}_2$  sont de longue portée, et ne peuvent pas être correctement traitées par la simple considération d'un rayon de coupure. L'utilisation des conditions périodiques permet de simplifier les calculs en travaillant dans l'espace réciproque par la transformée de Fourier. La méthode des sommes d'Ewald consiste alors à diviser la somme d'interactions électrostatiques de paire en une somme de courte portée et une somme de longue portée. La somme de courte portée est traitée directement, et la somme de longue portée est traitée dans l'espace réciproque. Cet algorithme présente néanmoins une complexité  $\mathcal{O}(N^3/2)$  avec  $N$  le nombre de particules [157]. L'algorithme PPPM permet de réduire la complexité en discrétisant la distribution de charges sur un réseau et en appliquant des transformées de Fourier rapides, aboutissant à une complexité  $\mathcal{O}(N \log N)$ [166].

La périodicité dans les trois directions de l'espace est importante pour pouvoir travailler efficacement dans l'espace réciproque. Les systèmes n'étant périodiques que dans deux directions de l'espace, comme des fluides confinés entre deux plans infinis, ne peuvent *a priori* pas être traités de la même manière. Une solution consiste alors à simuler un système périodique dans les trois directions de l'espace, et à ajouter un espace vide entre les images périodiques dans la direction normale aux plans de confinement. Un terme correctif est également ajouté à l'énergie totale pour prendre en compte le coût énergétique d'un dipôle total dans la direction normal aux plans confinants (méthode de Yeh et Berkowitz [167]). Nous utilisons par la suite l'algorithme PPPM et, dans le cas de systèmes confinés, la méthode de Yeh et Berkowitz.

## II.2.2 Interactions solide-fluide

La majorité des simulations réalisées dans cette thèse considèrent des solides plans non-structurés, c'est-à-dire sans hétérogénéité tangentielle (le potentiel d'interaction d'une particule fluide avec le solide ne dépend que de sa distance au plan solide). Nous présentons ci-dessous les différents champs de forces non-structurés utilisés. Leur modification en vue d'ajouter une structuration solide sera discutée au Chapitre III.

### II.2.2.1 Interactions dispersives

Nous appelons dispersifs les solides dont les interactions intermoléculaires solide-fluide sont des interactions de Lennard-Jones. L'interaction totale d'une particule de Lennard-



Jones avec un demi espace solide homogène s'écrit alors [17] :

$$u_s(z) = \varepsilon_s \left[ 2 \left( \frac{\sigma_s}{z} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_s}{z} \right)^3 \right] \quad (\text{II.2})$$

avec  $z$  la distance au plan solide,  $\sigma_s$  et  $\varepsilon_s$  la longueur caractéristique et l'intensité des interactions solide-fluide. La mouillabilité du substrat peut être variée en modifiant la valeur de  $\varepsilon_s$ . Dans le cas des simulations d'eau avec du  $\text{CO}_2$  au contact de solides dispersifs (Chapitre V.2), les règles de Lorentz-Berthelot permettent d'exprimer les potentiels d'interaction d'une espèce  $I$  en fonction des paramètres de l'oxygène de l'eau :

$$\sigma_{s,I} = \sigma_{s,O} + \frac{1}{2}(\sigma_I - \sigma_O) \quad (\text{II.3})$$

$$\varepsilon_{s,I} = \varepsilon_{s,O} \sqrt{\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_O}} \quad (\text{II.4})$$

avec  $[\varepsilon_{s,I}, \sigma_{s,I}]$  et  $[\varepsilon_I, \sigma_I]$  les paramètres d'interaction solide-fluide et fluide-fluide de l'espèce  $I$ ,  $I$  étant l'atome de carbone ou un des atomes d'oxygène du  $\text{CO}_2$ .

### II.2.2.2 Liaisons hydrogènes

La mouillabilité d'une surface solide dépend fortement de la présence de groupes polaires à sa surface (par exemple des groupes hydroxyles). Les interactions de l'eau avec un solide polaire sont généralement modélisées soit par l'ajout explicite de dipôles de surface, soit par des potentiels d'interaction interatomiques reproduisant l'aspect directionnel des interactions hydrogènes. Nous réutilisons un potentiel existant dans la littérature que nous transformons en un potentiel non-structuré [168, 169] (ne dépendant que de la distance au mur  $z$ ) :

$$u_s(z) = \frac{\eta \varepsilon_s}{n_1 - n_2} \left[ n_2 \left( \frac{\sigma_s}{z} \right)^{n_1} - n_1 \left( \frac{\sigma_s}{z} \right)^{n_2} \right] \quad (\text{II.5})$$

avec  $\eta$  un paramètre permettant de varier l'intensité de l'interaction. Les paramètres  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\sigma_s$  et  $\varepsilon_s$  relatifs respectivement aux atomes d'oxygène et aux atomes d'hydrogène sont issus de l'article de Yoshida *et al.* [169] :

	$n_1$	$n_2$	$\sigma_s$ (Å)	$\varepsilon_s$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
O	12	6	3,85	0,25
H	12	8	2,14	1,52

La Figure 11 présente les potentiels d'interaction avec le solide d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène. L'atome d'hydrogène est fortement attiré par le solide à courte distance, alors que l'atome d'oxygène est maintenu à plus longue distance. Une interaction directionnelle est alors reproduite, sur le modèle d'une interaction hydrogène. L'interaction non-structurée (Eq. (II.5)) utilisée dans cette thèse n'a pas la prétention de reproduire une surface réelle. Elle permet néanmoins d'évaluer qualitativement l'impact de la directionnalité des interactions hydrogènes avec le substrat sur les différentes énergies libres mesurées.

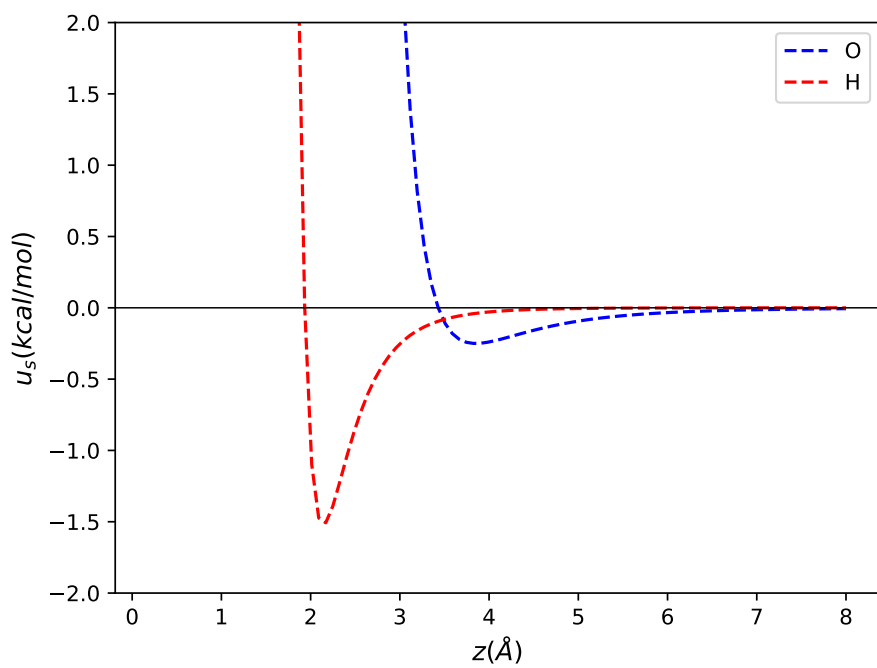


FIGURE 11 – Potentiels d’interaction d’un atome d’oxygène (bleu) et d’hydrogène (rouge) avec le solide en fonction de la distance normale  $z$  pour le potentiel solide-fluide tel que défini par l’Eq. (II.5) avec  $\eta = 1$ .





# Application du théorème du viriel aux interfaces solide-fluide

---

## Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>47</b>
<b>III.1 Définition microscopique du tenseur des contraintes : le théorème du viriel généralisé</b> . . . . .	<b>48</b>
III.1.1 Champs de déplacement à l'échelle microscopique . . . . .	48
III.1.2 Dérivation du théorème du viriel généralisé . . . . .	49
III.1.3 Lien avec la méthode Test-Area . . . . .	50
III.1.4 Comparaison du théorème du viriel et du théorème des puissances virtuelles . . . . .	50
III.1.5 Expressions volumique et surfacique des contraintes . . . . .	52
<b>III.2 Mesure mécanique des tensions et contraintes de surface</b> . .	<b>55</b>
III.2.1 Tensions de surface fluide-fluide . . . . .	55
III.2.2 Tensions et contraintes de surface solide-fluide : équation de Shuttleworth . . . . .	56
III.2.3 Expression microscopique des contraintes de surface solide-fluide	59
III.2.3.1 Le cas d'un solide thermalisé . . . . .	60
III.2.3.2 Le cas d'un solide non-thermalisé . . . . .	60
III.2.4 Expression microscopique des tensions de surface solide-fluide .	61
III.2.4.1 Le cas d'un solide non-structuré . . . . .	61
III.2.4.2 Difficultés liées au cas d'un solide structuré . . . . .	63
<b>III.3 Applicabilité du théorème du viriel à une interface solide-fluide structurée</b> . . . . .	<b>66</b>
III.3.1 Dérivation et résultat de Nijmeijer et van Leeuwen . . . . .	66
III.3.1.1 Expression mécanique des tensions de surface solide-fluide . . . . .	66
III.3.1.2 Dérivation . . . . .	67
III.3.2 Mise à l'épreuve par simulation moléculaire de la mesure mécanique des tensions de surface . . . . .	69
III.3.2.1 Méthodologie d'intégration thermodynamique . . . . .	69
III.3.2.2 Méthodologie mécanique . . . . .	71
III.3.2.3 Paramètres de simulation et structures solides . . . . .	72
III.3.2.4 Validation de la méthode : le cas d'un solide non-structuré . . . . .	73
III.3.2.5 Mise en défaut de la méthode mécanique : le cas d'un solide structuré dans une seule direction . . . . .	73

III.3.2.6 Étude de l'erreur induite par la méthode mécanique dans le cas d'un solide structuré . . . . .	76
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>81</b>

---

La modélisation thermodynamique et mécanique des surfaces solide-fluide fait intervenir les tensions de surface  $\gamma_{sf}$  et les contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$ , avec  $s$  et  $f$  les indices relatifs aux phases solide et fluide, et  $\alpha, \beta = x, y, z$ . Alors que la tension de surface  $\gamma_{sf}$  caractérise le coût énergétique de création d'une interface, la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  mesure les forces s'opposant à la déformation simultanée des phases solide et fluide de part et d'autre de l'interface (Chapitre I.2). Ces énergies libres et contraintes trouvent leur origine dans les interactions et structures moléculaires au voisinage des interfaces. La compréhension fine de la thermodynamique du mouillage et des déformations de surface requiert donc une modélisation de fluides et de solides à l'échelle moléculaire. Le formalisme de la physique statistique permet d'exprimer les énergies libres macro- et mésoscopiques en fonction des constituants moléculaires par le biais de fonctions de partition. Néanmoins, la grande dimensionnalité des espaces mathématiques considérés dans une fonction de partition empêche généralement son calcul direct à partir des champs de force interatomiques. Les outils de simulation moléculaire s'avèrent alors nécessaires pour estimer numériquement les énergies libres, et plusieurs approches différentes peuvent être mises en œuvre.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'approche que l'on qualifie habituellement de « mécanique » appliquée à une interface solide-fluide. Elle consiste à mesurer différentes contraintes travaillant lors de déformations microscopiques réalisées de façon réversible, et à identifier ces contraintes microscopiques à des énergies libres mésoscopiques telles que la tension de surface  $\gamma_{sf}$ . L'usage du terme tension pour désigner des énergies libres de surface souligne en effet les liens entre mécanique et thermodynamique des surfaces. À une interface fluide-fluide simple, le tenseur des contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(ff)}$  se réduit par exemple à un tenseur isotrope dont la composante est la tension de surface  $\gamma_{ff}$  et les concepts mécanique et thermodynamique sont alors équivalents (Chapitre I.2). Les interfaces solide-fluide ne permettent *a priori* pas une telle simplification : l'équation de Shuttleworth indique que la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$ , relative à la déformation simultanée des phases solide et fluide, est différente de la tension de surface  $\gamma_{sf}$  (Eq. (I.16)). Une approche intuitive pour mesurer  $\gamma_{sf}$  consiste alors à ne pas déformer le solide, et à mesurer les contraintes relatives à la déformation de la phase fluide sur un solide immobile, ou mouillage du solide par le fluide (Figure 10A).

La méthodologie pertinente à l'échelle microscopique permettant de mesurer les contraintes de mouillage est débattue (Chapitre I.2). Les différentes contraintes mécaniques sont généralement calculées à l'échelle microscopique à l'aide du théorème du viriel en mécanique statistique (Eq. (I.19)). Dérivé par Clausius, il exprime la force normale exercée sur les parois d'un réservoir par le fluide qui y est contenu en fonction des positions et vitesses des particules fluides (Figure 9). Des variantes de ce théorème ont été dérivées, qui permettent d'exprimer les contraintes s'opposant à des déformations homogènes d'un système moléculaire, comme par exemple la déformation simultanée des phases solide et fluide caractérisée mécaniquement à une interface solide-fluide par les contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  (Eq. (I.21)). La déformation consistant à étendre la phase fluide sur un solide sec est une déformation hétérogène (le solide n'est pas déformé), et plusieurs problématiques en découlent. Une première problématique concerne la prise en compte des forces exercées tangentiellement par le solide sur la phase fluide. Alors que le théorème du viriel dérivé par

Clausius exprime les contraintes normales à la paroi solide, l'expression des contraintes tangentielles pourrait éventuellement inclure des termes additionnels relatifs aux interactions solide-fluide. Une seconde problématique concerne l'importance de la zone de séparation entre le solide mouillé et le solide sec, la ligne triple. Les conditions aux bords du système sont régulièrement choisies périodiques en simulation moléculaire (conditions périodiques) pour éviter d'avoir à simuler les zones limites telles qu'une ligne triple ou un piston : le système simulé est alors une interface solide-fluide infinie. Est-il indispensable de simuler explicitement la ligne triple pour mesurer les contraintes de mouillage, ou la simulation d'une interface solide-fluide infinie contient-elle la physique pertinente ?

Dans deux articles, l'un théorique et l'autre de simulation moléculaire, Nijmeijer, Bruin, Bakker et van Leeuwen répondent à ces deux questions dans le cas d'un solide dont la structure atomique est périodique (solide périodique) et dont les atomes sont immobiles (solide non-thermalisé) [12, 13]. D'une part, selon ces auteurs, aucun terme d'interaction solide-fluide ne devrait apparaître dans l'expression microscopique des contraintes de mouillage. D'autre part, les contraintes mécaniques au voisinage de la ligne triple pourraient être négligées par rapport aux contraintes de surface solide-fluide, et une simulation moléculaire d'une surface solide-fluide infinie sans ligne triple contiendrait la physique pertinente. Ces résultats, bien qu'extrêmement pratiques d'un point de vue calculatoire, induisent des questionnements récurrents liés à leur applicabilité et à leur origine physique.

Nous étudions dans ce chapitre ces différentes questions relatives à l'application de la méthode mécanique à une interface solide-fluide. Dans une première partie, nous redécrivons l'expression microscopique des contraintes, le théorème du viriel, dans le cas d'un champ de déformation quelconque. Nous explicitons le lien entre le théorème du viriel en thermodynamique moléculaire, le théorème des puissances virtuelles en mécanique des milieux continus et la méthode Test-Area [122, 154, 170]. Nous discutons les différentes formulations du théorème du viriel et soulignons les hypothèses permettant de passer d'un formalisme distribué en surface à un formalisme distribué en volume, transformation qui s'avère centrale pour l'utilisation de conditions périodiques en simulation moléculaire. Dans une deuxième partie, nous nous appuyons sur l'équation de Shuttleworth et sur le théorème du viriel pour dériver plusieurs résultats propres aux interfaces solide-fluide. Nous présentons les expressions microscopiques des contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  liées à différentes modélisations du solide (solide thermalisé ou non, suivant que la trajectoire des particules solides est intégrée ou non). Nous discutons le calcul des tensions de surface  $\gamma_{sf}$  dans le cas de solides sans hétérogénéité tangentielle (solides non-structurés : l'interaction d'une particule fluide avec un solide plan ne dépend que de sa distance au plan solide, et pas de sa position latérale) et nous exposons les difficultés liées au calcul des tensions de surface dans le cas d'un solide structuré (par exemple constitué d'un plan cristallin). Dans une troisième partie, nous étudions l'applicabilité de l'approche mécanique pour mesurer les tensions de surface  $\gamma_{sf}$  à une surface solide structurée et nous discutons plus particulièrement le résultat de Nijmeijer et van Leeuwen [12]. Nous montrons que leur démonstration repose sur des hypothèses rarement discutées et dont la pertinence dans le cas de phases condensées est sujette à caution. Leur dérivation consiste en particulier à négliger les contraintes au voisinage de la ligne triple séparant les phases mouillée et sèche malgré leur importance potentielle dans la mécanique du mouillage. Un jeu de simulations moléculaires nous permet de comparer les tensions de surface  $\gamma_{sf}$  obtenues par l'approche mécanique appliquée à une interface solide-fluide infinie, aux valeurs issues d'une méthode d'intégration thermodynamique plus lourde à mettre en œuvre mais reposant sur

une théorie plus simple.



Nous présentons dans cette partie certains aspects du théorème du viriel. Plusieurs dérivations de ce théorème existent, qui reposent soit sur l'étude directe des propriétés du viriel  $\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \rangle$  avec  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{f}_i$  la position de la particule  $i$  et la force qui lui est appliquée [110, 171], soit sur une déformation microscopique de l'espace des phases et de sa fonction de partition associée [116, 121]. Cette section reprend la démonstration relative à une déformation microscopique et montre l'équivalence du théorème du viriel avec la méthode Test-Area. Le parallèle entre mécanique des milieux continus et thermodynamique des déformations à l'échelle moléculaire est explicité en comparant le théorème du viriel généralisé au théorème des puissances virtuelles.

Le théorème du viriel est généralement exprimé soit comme une somme sur les particules, soit comme une somme sur les paires de particules (Eqs. (I.19) et (I.20)). Nous montrons que la première formulation aboutit à la concentration des termes non nuls aux bords du système, alors que la seconde fait intervenir des termes distribués en volume. L'équivalence de ces deux formulations, au cœur de l'utilisation des conditions aux bords périodiques, n'est pas systématique et repose sur la considération d'une déformation homogène appliquée indistinctement à toutes les molécules. Le cas des déformations hétérogènes, telles que l'extension d'une phase fluide sur un solide, brisera cette équivalence. L'utilisation de simulations moléculaires périodiques en sera alors compliquée.

### III.1.1 Champs de déplacement à l'échelle microscopique

La mécanique des milieux continus suppose une séparation d'échelle entre l'échelle du système (macroscopique), une échelle intermédiaire (mésoscopique) où les propriétés de la matière sont homogènes, et une échelle moléculaire (microscopiques). Le champ de déplacement/vitesse d'un volume matériel est alors décrit par les équations du mouvement (Eq. (I.10)) à une échelle macroscopique.

La dérivation du théorème du viriel en mécanique statistique repose sur la définition d'un champ de déplacement supplémentaire à une échelle microscopique. Nous considérons un volume microscopique  $V$  contenant un système moléculaire. Nous appelons par la suite champ de déplacement  $\mathbf{e}(\mathbf{r})$  un champ vectoriel qui a chaque point  $\mathbf{r}$  de l'espace  $V$  associe un vecteur déplacement  $\mathbf{e}(\mathbf{r})$  (Figure 12). Nous ne considérons que des déplacements infinitésimaux. Ce champ de déplacement n'est pas attaché à un sous-système matériel. Nous considérons les champs  $\mathbf{e}$  qui constituent une bijection d'un espace  $V$  dans un espace  $V'$ . À toute configuration  $\mathbf{r}^N = [\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N]$  de  $N$  particules de l'espace  $V^N$  est associée une configuration  $\mathbf{r}'^N = [\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N]$  de l'espace  $V'^N$  avec  $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{e}(\mathbf{r}_i)$ . Le théorème du viriel généralisé permet d'exprimer la variation infinitésimale d'énergie libre  $\delta F$  relative à la variation de volume  $V \rightarrow V'$ . La démonstration du théorème du viriel imposera de ne considérer que les déplacements  $\mathbf{e}$  différentiables.

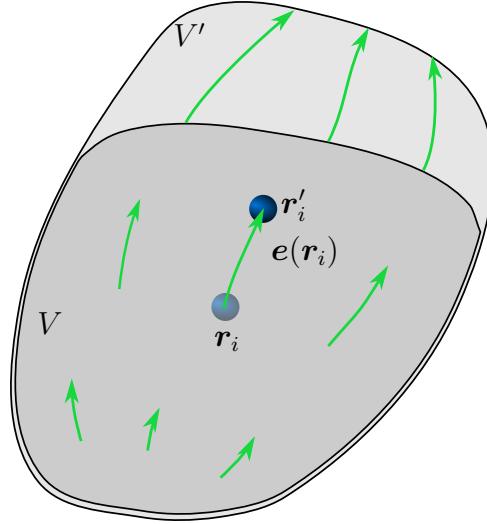


FIGURE 12 – Un volume  $V$  est transformé en un volume  $V'$  par un champ de déplacement infinitésimal  $\mathbf{e}(\mathbf{r})$  (flèches vertes). Une particule  $i$  située en  $\mathbf{r}_i$  est déplacée par le champ  $\mathbf{e}$  en un point  $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{e}(\mathbf{r}_i)$  (particule bleue, transparente avant déplacement et opaque après).

### III.1.2 Dérivation du théorème du viriel généralisé

Le théorème du viriel généralisé peut être dérivé dans plusieurs ensembles thermodynamiques, en particulier dans les ensembles canonique et grand canonique, comportant une ou plusieurs espèces chimiques. Dans le but de simplifier les notations, nous dérivons dans cette section le théorème du viriel dans le cas d'un fluide simple dans l'ensemble canonique. Son extension aux cas grand canoniques ou aux mélanges est directe. Nous discuterons dans les parties III.2 et III.3 son extension aux cas de systèmes solide-fluide.

Nous considérons un système composé de  $N$  particules fluides à la température  $T$  dans un volume  $V$  (les conditions aux bords peuvent être périodiques ou non). L'énergie libre  $F$  de ce système est reliée à la fonction de partition  $Q$  par l'équation  $F = -k_B T \ln Q$  où :

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, V)) \quad (\text{III.1})$$

avec  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\Lambda$  la longueur d'onde de de Broglie,  $\mathbf{r}^N$  les positions des  $N$  particules et  $U(\mathbf{r}^N, V)$  l'énergie associée à la configuration  $\mathbf{r}^N$  des  $N$  particules contenues dans le volume  $V$ . La dépendance de  $U(\mathbf{r}^N, V)$  par rapport à  $V$  est due aux conditions aux bords du système qui correspondent soit à une enceinte confinante (champ de force) soit à la position des conditions périodiques. Nous l'indiquons par un scalaire par souci de simplicité, mais suivant les conditions aux bords il peut s'agir d'un ensemble de paramètres définissant par exemple les positions de pistons. Soit  $V'$  un volume issu d'une déformation infinitésimale de  $V$  par un champ  $\mathbf{e}$  qui peut éventuellement modifier la position des pistons et des conditions périodiques. L'énergie libre  $F'$  associée aux  $N$  particules confinées dans le volume  $V'$  s'écrit  $F' = -k_B T \ln Q'$  avec :

$$Q' = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_{V'} d\mathbf{r}'^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}'^N, V')) \quad (\text{III.2})$$

En réalisant un changement de variable de  $\mathbf{r}'^N$  en  $\mathbf{r}^N$  dans l'Eq. (III.2), il est possible de comparer les fonctions de partition  $Q$  et  $Q'$ . En développant l'expression obtenue au

premier ordre par rapport au déplacement  $\mathbf{e}$  (Annexe A), nous obtenons le théorème du viriel généralisé :

$$\delta F = \left\langle -k_{\text{B}}T \sum_{i=1}^N \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right\rangle_{NVT} \quad (\text{III.3})$$

avec  $\delta F = F' - F$ ,  $\nabla_i$  le gradient par rapport à la position de la particule  $i$  et  $\langle \dots \rangle_{NVT}$  une moyenne thermodynamique effectuée dans l'ensemble de départ (énergie libre  $F$  et volume  $V$ ). Le premier terme de l'expression de droite correspond à une variation locale d'entropie due à la dilatation de l'espace par le déplacement  $\mathbf{e}$ . Le second terme correspond aux variations d'énergie  $U$  dues à la déformation de la configuration  $\mathbf{r}^N$  en  $\mathbf{r}'^N$ . Le troisième terme est lié aux variations d'énergie induites par le déplacement des champs confinant le fluide (par exemple des pistons) ou de la position des conditions périodiques. L'Eq. (III.3) a été dérivée dans plusieurs articles théoriques sous des formes différentes [14, 116].

L'Eq. (III.3) exprime la variation de l'énergie libre totale  $F$  par rapport à un déplacement infinitésimal  $\mathbf{e}$ . Les dérivées d'énergie libre par rapport à la forme d'un système homogène, vues au Chapitre I.2 (Eq. (I.11)), peuvent être exprimées microscopiquement en considérant dans l'Eq. (III.3) des déplacements  $\mathbf{e}$  relatifs à des déformations homogènes. Le tenseur de pressions total  $P_{\alpha\beta}$  peut par exemple être mesuré par le théorème du viriel (Eq. (III.3)) en considérant des déformations homogènes d'une boîte parallélépipédique.

### III.1.3 Lien avec la méthode Test-Area

Nous montrons maintenant le lien entre le théorème du viriel généralisé (Eq. (III.3)) et la méthode Test-Area (Eq. (I.26) et référence [154]). La variation d'énergie libre (Eq. (III.3)) fait intervenir des forces  $-\nabla_i U$  appliquées sur chaque atome  $i$ . La dérivation de l'énergie peut être une opération coûteuse voire impossible (potentiels discontinus). Il est alors parfois préférable de travailler avec des différences finies. En comparant les Eqs. (A.1) et (A.2) de l'Annexe A et en notant  $\Delta U = \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e}$  la différence finie d'énergie induite par le déplacement  $\mathbf{e}$  appliqué à une configuration moléculaire, l'expression de  $\delta F$  s'écrit :

$$\delta F = -k_{\text{B}}T \ln \left\langle \left| \det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N} \right| \exp(-\beta \Delta U) \right\rangle_{NVT} \quad (\text{III.4})$$

avec  $|\det \partial \mathbf{r}'^N / \partial \mathbf{r}^N|$  le déterminant du changement de variable  $\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{r}'^N$ . L'Eq. (III.4) correspond à une version généralisée à une déformation et à un système quelconques de la méthode Test-Area [154, 172]. La méthode Test-Area est donc un équivalent en différence finie de la méthode du viriel. Les problématiques soulevées par les surfaces solide-fluide seront donc équivalentes dans le formalisme du viriel généralisé et dans le formalisme de la Test-Area.

### III.1.4 Comparaison du théorème du viriel et du théorème des puissances virtuelles

Nous comparons maintenant le théorème du viriel au principe des puissances virtuelles de la mécanique des milieux continus. Le principe des puissances virtuelles est une formulation compacte des équations du mouvement d'un volume matériel  $V_0(t)$ . Il établit que,

pour tout champ de vitesse virtuel régulier  $\hat{\mathbf{v}}$  (continu, intégrable sur le bord du système et de gradient intégrable sur le volume du système [170]) qui ne viole pas les conditions cinétiques externes (par exemple un mur impénétrable) :

$$\int_{V_0} \rho_m \frac{Dv_\alpha}{Dt} \hat{v}_\alpha dV_0 = - \int_{V_0} \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial \hat{v}_\alpha}{\partial x_\beta} dV_0 + \int_{V_0} \rho_m f_\alpha \hat{v}_\alpha dV_0 + \int_{\partial V_0} T_\alpha \hat{v}_\alpha dA \quad (\text{III.5})$$

avec  $\rho_m \mathbf{f}$  et  $\mathbf{T}$  les forces extérieures de volume et de surface appliquées sur le système. Le terme de gauche de l'Eq. (III.5) est appelé puissance virtuelle des efforts d'accélération. Le premier terme de droite est appelé puissance virtuelle des efforts intérieurs. Les deux derniers termes sont appelés puissances virtuelles des efforts extérieurs.

En vue de comparer le théorème du viriel généralisé (Eq. (III.3)) avec le théorème des puissances virtuelles (Eq. (III.5)), nous considérons le cas d'un champ de déplacement  $\mathbf{e}$  qui est une bijection de  $V$  dans lui-même ( $V = V'$ ). Toutes les contraintes extérieures appliquées au système thermodynamique d'énergie  $F$  sont gardées constantes, *i.e.*  $F = F'$ . En subdivisant l'énergie  $U$  en une composante interne  $U^{int}$  due aux interactions entre particules du système et une composante externe  $U^{ext}$  due aux interactions avec le champ confinant, l'Eq. (III.3) s'écrit :

$$0 = \left\langle -kT \sum_{i=1}^N \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \nabla_i U^{int} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \nabla_i U^{ext} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) \right\rangle_{NVT} \quad (\text{III.6})$$

où le terme  $\frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}}$  de l'Eq. (III.3) a disparu grâce à l'invariance du volume  $V$  par le déplacement  $\mathbf{e}$  considéré. Nous divisons cette équation par une durée infinitésimale  $\delta t$  qui transforme ainsi le champ de déplacement infinitésimal  $\mathbf{e}$  en un champ de vitesses  $\hat{\mathbf{v}}_i \equiv \mathbf{e}(\mathbf{r}_i)/\delta t$ . L'Eq. (III.6) s'écrit alors :

$$0 = \left\langle -kT \sum_{i=1}^N \nabla \cdot \hat{\mathbf{v}}_i + \sum_{i=1}^N \nabla_i U^{int} \cdot \hat{\mathbf{v}}_i + \sum_{i=1}^N \nabla_i U^{ext} \cdot \hat{\mathbf{v}}_i \right\rangle_{NVT} \quad (\text{III.7})$$

Nous avons choisi arbitrairement le champ de déplacement  $\mathbf{e}$  et son champ de vitesse associé  $\hat{\mathbf{v}}$  dans l'ensemble des bijections de  $V$  dans lui-même. L'Eq. (III.7) est l'équivalent du théorème des puissances virtuelles de la mécanique des milieux continus dans le formalisme de l'espace des phases d'un système moléculaire. Les second et troisième termes de l'Eq. (III.7) sont comparables aux termes de puissance virtuelle des efforts intérieurs et extérieurs de l'Eq. (III.5). La principale différence est la transformation des efforts d'accélération en une variation d'entropie liée à la dilatation locale de l'espace des phases (terme  $\nabla \cdot \hat{\mathbf{v}}_i$ ). Cette différence est due au fait que toutes les transformations considérées dans le cadre thermodynamique sont quasi-statiques.

D'autres extensions du principe des puissances virtuelles à l'échelle moléculaire sont possibles. De nombreux travaux se concentrent en particulier sur une vision dynamique, qui maintient la présence d'un terme lié aux efforts d'accélération. La moyenne thermodynamique de l'Eq. (III.7) disparaît alors, et le théorème des puissances virtuelles considéré est valable à chaque instant  $t$ . Les concepts rattachés à l'équilibre thermodynamique, tels que la température, ne sont alors plus directement utilisables. Il devient en particulier difficile de distinguer les mouvements thermiques du champ de vitesse moyen. Cette approche n'est pas développée dans la suite de cette thèse, et le lecteur intéressé peut se reporter aux articles suivants [173, 174, 175, 176].

### III.1.5 Expressions volumique et surfacique des contraintes

L'Eq. (III.3) exprime la variation de l'énergie libre totale  $F$  par rapport à un champ de déplacement  $\mathbf{e}$ . Elle contient deux termes dépendant de l'énergie  $U$  : un terme  $\sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i)$  qui est une somme sur les particules du système et un terme  $\frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}}$  relatif à la variation des conditions aux bords du système (positions des pistons ou des conditions périodiques). Dans le cas général, les régions aux bords du système contribuent significativement au théorème du viriel global et le terme  $\frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}}$  ne peut en particulier pas être négligé. Pour illustrer cet effet, nous considérons la déformation homogène d'un système uniforme contenu dans une boîte de simulation moléculaire parallélépipédique rectangle avec des conditions aux bords périodiques (Figure 13). Le champ de déplacement s'écrit alors  $\mathbf{e}(\mathbf{r}) = \delta L_x [x/L_x, 0, 0]$  et le théorème du viriel (Eq. (III.3)) devient :

$$\frac{\delta F}{\delta L_x} = \left\langle -\frac{k_B T N}{L_x} - \sum_i^N f_i^x \frac{x_i}{L_x} + \frac{\partial U}{\partial L_x} \right\rangle_{NVT} \quad (\text{III.8})$$

avec  $f_i^x = -\partial U / \partial x_i$  la force appliquée suivant  $x$  sur la particule  $i$ . Pour une position  $\mathbf{r} = [x, y, z]$  donnée, la valeur moyenne du second terme de l'expression de droite de l'Eq. (III.8) s'écrit  $\langle \sum_i f_i^x x_i / L_x \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \rangle = x / L_x \langle f^x(\mathbf{r}) \rangle$  avec  $\delta(\mathbf{r})$  la fonction de Dirac et  $f^x(\mathbf{r})$  la force totale s'exerçant au point  $\mathbf{r}$  dans la direction  $x$ . De par la symétrie homogène et isotrope du système,  $\langle f^x(\mathbf{r}) \rangle = 0$  (Figure 13). Le terme  $\sum_i^N f_i^x x_i / L_x$  a donc une contribution moyenne uniformément nulle. Le terme  $\partial U / \partial L_x$  est en revanche non-nul et correspond au coût énergétique du déplacement des conditions périodiques en gardant la position des particules constantes. Sa valeur dépend donc des particules situées proches des surfaces extérieures du système (Figure 13). L'expression Eq. (III.8) du théorème du viriel apparaît donc comme une expression dépendant fortement des bords/surfaces du système.

Nous montrons maintenant que le théorème du viriel (Eq. (III.8)) peut être transformé en une équation distribuée en volume, *i.e.* sans terme concentré à la surface du système. Nous supposons pour cela l'additivité par paire des interactions moléculaires :  $U = \sum_{i<j} u_{ij}$  avec  $u_{ij}$  l'interaction entre les particules  $i$  et  $j$ . Le terme  $\sum_{i=1}^N f_i^x x_i$  peut alors se réécrire :

$$\sum_{i=1}^N f_i^x x_i = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} f_{ij}^x x_i \quad (\text{III.9})$$

avec  $\mathbf{f}_{ij}$  la force appliquée par la particule  $j$  sur la particule  $i$  et  $f_{ij}^x$  sa composante suivant  $x$ . La troisième loi de Newton implique  $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$ , et l'Eq. (III.9) devient :

$$\sum_{i=1}^N f_i^x x_i = \sum_{i<j} f_{ij}^x (x_i - x_j) = \sum_{i<j} f_{ij}^x x_{ij} \quad (\text{III.10})$$

avec  $x_{ij} = x_i - x_j$ . Nous montrons en Annexe B que cette expression combinée au terme  $\partial U / \partial L_x$  peut alors se réécrire comme :

$$-\frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^N f_{ij}^x x_{ij} + \frac{\partial U}{\partial L_x} = -\frac{1}{L_x} \sum_{i<j} f_{ij}^x x_{ij}^{pbc} \quad (\text{III.11})$$

avec  $x_{ij}^{pbc} = x_i - x'_j$ ,  $x'_j$  étant la coordonnée de l'image de la particule  $j$  la plus proche de la particule  $i$  par les conditions périodiques (convention d'image minimale). Le théorème

du viriel peut donc être réécrit comme une somme sur les paires de particules sans terme de bord/surface :

$$\frac{\delta F}{\delta L_x} = \frac{1}{L_x} \left\langle -k_B T N - \sum_{i < j}^N f_{ij}^x x_{ij}^{pbc} \right\rangle_{NVT} \quad (\text{III.12})$$

Cette équation est la forme la plus répandue du théorème du viriel. Elle quantifie le coût d'extension de chaque liaison interatomique  $ij$  (lignes pointillées rouges de la Figure 13). Une caractéristique importante de l'expression  $\sum_{i < j} f_{ij}^x x_{ij}^{pbc}$  apparaissant dans l'Eq. (III.12) est qu'elle est uniformément distribuée en volume (Figure 13). La localisation d'un terme de paire  $f_{ij}^x x_{ij}^{pbc}$  dépend néanmoins de définitions arbitraires (Chapitre I.2) mais la plus commune, la convention de Irving et Kirkwood [113], consiste à localiser chaque terme uniformément sur le segment séparant  $\mathbf{r}_i$  de  $\mathbf{r}_j$ .

L'utilisation d'une expression distribuée de manière uniforme en volume apparaît naturelle dans le cas des simulations utilisant des conditions aux bords périodiques car le but d'une simulation moléculaires périodique est justement d'éviter les effets de bord. Dans le cas d'interactions électrostatiques dans une boîte de simulation moléculaires, l'expression des contraintes peut également être obtenue en travaillant partiellement dans l'espace de Fourier (transformée d'Ewald) [125, 126, 127].

Mathématiquement, la transformation permettant de passer d'une expression en surface à une expression en volume peut être comparée au théorème de Green-Ostrogradski. Physiquement, la transformation d'un terme concentré en surface  $\partial U / \partial L_x$  en un terme distribué en volume  $\sum_{i < j}^N f_{ij}^x x_{ij}^{pbc}$  est la conséquence du fait que la tension d'un système invariant par translation peut être vue soit comme le coût énergétique d'une déformation uniforme dans une direction, soit comme la force appliquée de part et d'autre d'un plan de coupe arbitraire.

Pour réaliser la transformation de l'Eq. (III.11), nous avons utilisé deux propriétés du système considéré. D'une part, les énergies étaient additives par paire. D'autre part, les deux particules interagissant étaient soumises au même champ de déplacement  $\mathbf{e}$ . Nous verrons dans les parties III.2 et III.3 que la seconde propriété n'est plus vérifiée lorsqu'une déformation hétérogène est considérée, comme par exemple l'extension d'une phase fluide sur un solide sec. Les effets de bord ne pourront alors plus être transformés en effets de volume, et les bords du système devront donc être considérés explicitement.

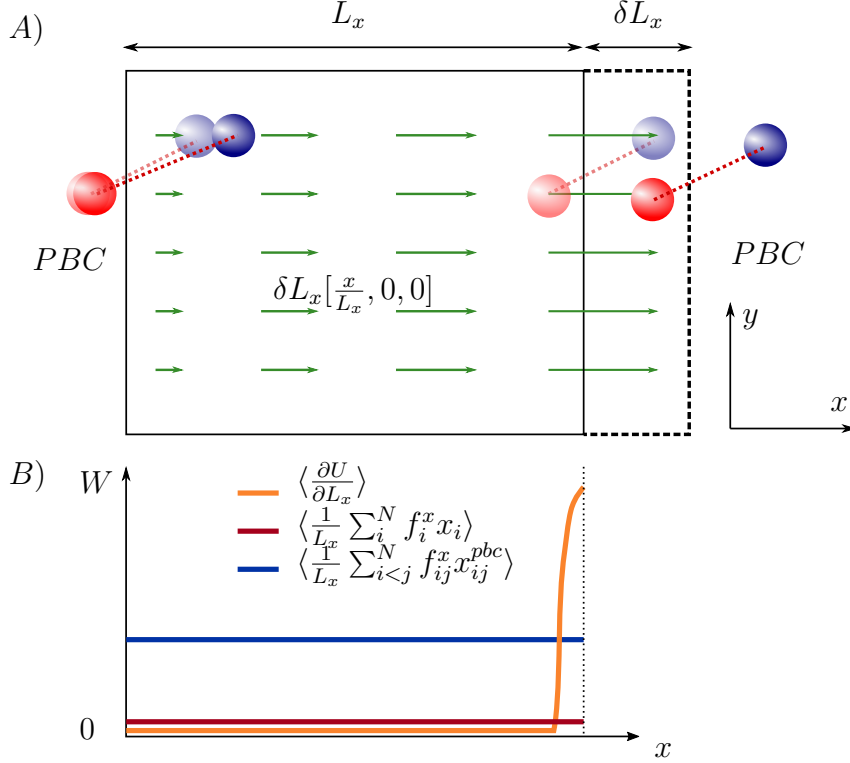


FIGURE 13 – A) Déformation homogène dans la direction  $x$  d’une boîte parallélépipédique et champ de déplacement associé  $\delta L_x [\frac{x}{L_x}, 0, 0]$  (flèches vertes). Des conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l’espace (PBC). Deux particules fluides sont représentées (bleue et rouge). Les particules transparentes et opaques représentent respectivement les particules avant et après déformation. B) Distribution spatiale typique des différents termes du viriel. Dans son expression par particule (Eq. (III.8)), le théorème du viriel est composé d’un terme  $1/L_x \sum_i^N f_i^x x_i$  dont la moyenne est nulle en chaque point et d’un terme  $\partial U/\partial L_x$ , qui décrit le coût d’extension de la boîte de  $\delta L_x$  en gardant la position des particules constantes. Seules les particules interagissant au travers des conditions périodiques sont impactées par la variation de  $L_x$ , et le terme  $\partial U/\partial L_x$  est donc un terme concentré aux bords du système. Dans le cas de la déformation homogène considérée ici, pour des interactions additives par paire, l’addition des deux termes précédents peut être réécrite comme une somme sur les paires de particules  $1/L_x \sum_{i<j}^N f_{ij}^x x_{ij}^{pbc}$  avec  $x_{ij}^{pbc}$  la différence des coordonnées entre les particules  $i$  et  $j$  en utilisant la convention d’image minimale. La formulation du théorème du viriel par paire (Eq. (III.12)) est alors distribuée en volume.

Le théorème du viriel généralisé (Eq. (III.3)) exprime la variation de l'énergie libre  $\delta F$  relative à un déplacement infinitésimal à l'échelle microscopique  $\mathbf{e}$ . Ce théorème est régulièrement utilisé pour mesurer des contraintes et tensions définies à une échelle mésoscopique telles que les contraintes de surface et les tensions de surface. Dans le cas d'une interface fluide-fluide, les deux concepts sont équivalents et nous rappelons ici la méthodologie mécanique permettant de les mesurer à partir d'une simulation d'un film liquide. Dans le cas d'une interface solide-fluide, l'équation de Shuttleworth indique que cette équivalence entre tensions et contraintes n'est *a priori* plus valide. L'équation de Shuttleworth prête souvent à confusion en raison de définitions ambiguës des variables thermodynamiques [24, 104, 177]. Nous la redérivons dans le cas d'une plaque solide infinie en précisant l'ensemble thermodynamique considéré. Nous appliquons ensuite le théorème du viriel au même système pour obtenir les expressions microscopiques des contraintes de surface solide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$ . Nous étudions l'application du théorème du viriel à la mesure des tensions de surface solide-fluide  $\gamma_{sf}$ . Dans le cas d'un solide non-structuré la mesure de la contrainte tangentielle relative à l'extension de la phase fluide sur un solide sec est directe. Dans le cas d'une interface structurée, la mesure de  $\gamma_{sf}$  par le théorème du viriel se heurte à de nombreuses difficultés que nous explicitons ci-dessous.

### III.2.1 Tensions de surface fluide-fluide

Nous présentons la méthodologie mécanique régulièrement utilisée pour mesurer les tensions de surface fluide-fluide. Nous considérons un système contenant deux phases fluides séparées par des interfaces planes dans une boîte parallélépipédique rectangle (Figure 14). Des conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace. Nous considérons l'ensemble canonique. Les variables d'état définissant l'équilibre thermodynamique sont alors  $T$ ,  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  et  $N_I$  avec  $T$  la température,  $L_\alpha$  les dimensions du système ( $\alpha = x, y, z$ ), et  $N_I$  les quantités des différentes espèces  $I$  considérées. L'identité thermodynamique relative à ce système et à son énergie libre  $F$  s'écrit :

$$dF = -SdT + \Sigma_x dL_x + \Sigma_y dL_y + \Sigma_z dL_z + \sum_I \mu_I dN_I \quad (\text{III.13})$$

avec  $S$  l'entropie,  $\mu_I$  le potentiel chimique de l'espèce  $I$  et  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$ ,  $\Sigma_z$  les forces relatives à l'extension réversible du système dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les valeurs de  $\Sigma_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) peuvent être mesurées par le théorème du viriel relatif à des déformations homogènes (Eq. (III.12)). Selon la modélisation de Gibbs (Chapitre I.1), ces forces totales se décomposent en termes de volume et de surface :

$$\Sigma_x = -P_1 h L_y - P_2 (L_z - h) L_y + 2\sigma_{xx}^{(12)} L_y \quad (\text{III.14})$$

$$\Sigma_z = -P_2 L_x L_y \quad (\text{III.15})$$

avec  $\sigma_{\alpha\beta}^{(12)}$  le tenseur des contraintes de surface à l'interface entre les fluides 1 et 2, et  $h$  l'épaisseur du film. Les phases considérées étant fluides, nous avons  $\sigma_{\alpha\beta}^{(12)} = \gamma_{12}$  avec  $\gamma_{12}$



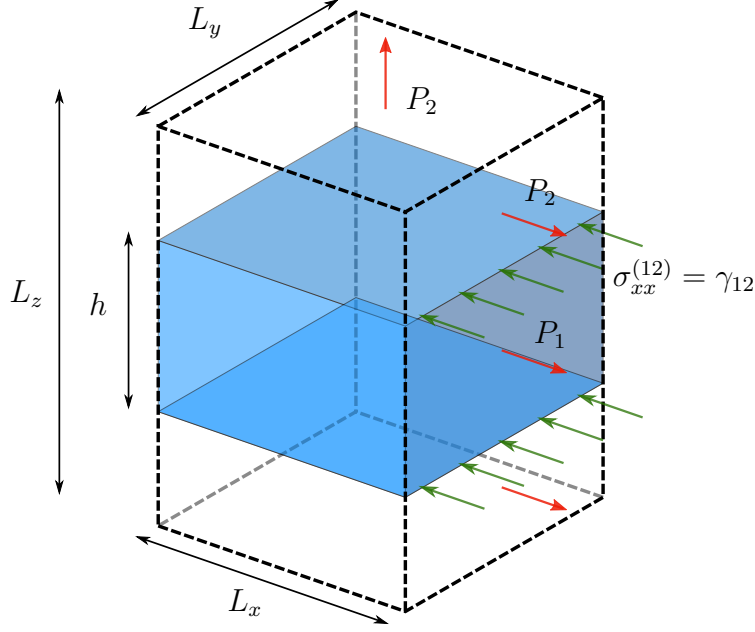


FIGURE 14 – Système biphasique comprenant deux fluides (1 et 2 contenus dans les zones bleue et transparente) occupant un volume parallélépipédique rectangle (pointillés noirs) avec des conditions aux bords périodiques dans les trois directions de l'espace. Les forces  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_z$  relatives à l'augmentation des longueurs  $L_x$  et  $L_z$  se décomposent dans le formalisme de Gibbs en pressions ( $P_1$  et  $P_2$ ) et contraintes de surface ( $\sigma_{\alpha\alpha}^{(12)}$ ). Dans le cas d'une interface fluide-fluide simple, les contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\alpha}^{(12)}$  sont égales aux tensions de surface  $\gamma_{12}$ .

la tension de surface si  $\alpha = \beta$  et  $\sigma_{\alpha\beta}^{(12)} = 0$  si  $\alpha \neq \beta$  (Chapitre I.2). L'équilibre mécanique dans la direction  $z$  entre les deux phases implique de plus que  $P_1 = P_2$ . En combinant les Eqs. (III.14) et (III.15) nous obtenons l'expression de la tension de surface comme une combinaison des forces  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_z$  :

$$\gamma_{12} = \sigma_{xx}^{(12)} = \frac{1}{2L_y} \left( \Sigma_x - \frac{L_z}{L_x} \Sigma_z \right) \quad (\text{III.16})$$

L'Eq. (III.16) est la méthode mécanique de mesure des énergies libres de surface entre deux fluides [35]. Elle s'appuie sur l'identification entre contraintes de surface et tension de surface dans le cas d'une interface fluide-fluide simple (qui ne soutient pas de contraintes anisotropes dans le plan de l'interface). Nous avons utilisé des forces totales  $\Sigma_\alpha$  qui sont univoques et les problèmes relatifs au caractère équivoque de la distribution spatiale de contraintes sont ainsi évités (Chapitre I.2).

### III.2.2 Tensions et contraintes de surface solide-fluide : équation de Shuttleworth

L'équivalence entre contraintes mécaniques et tensions thermodynamiques, valide à une interface fluide-fluide, n'est plus valide à une interface solide-fluide. L'équation de Shuttleworth relie alors ces deux paramètres. Nous la redériverons ici en précisant l'ensemble thermodynamique et les déformations considérés. Nous nous intéressons au cas d'une plaque solide infinie au contact d'une phase fluide, modélisés en utilisant une boîte

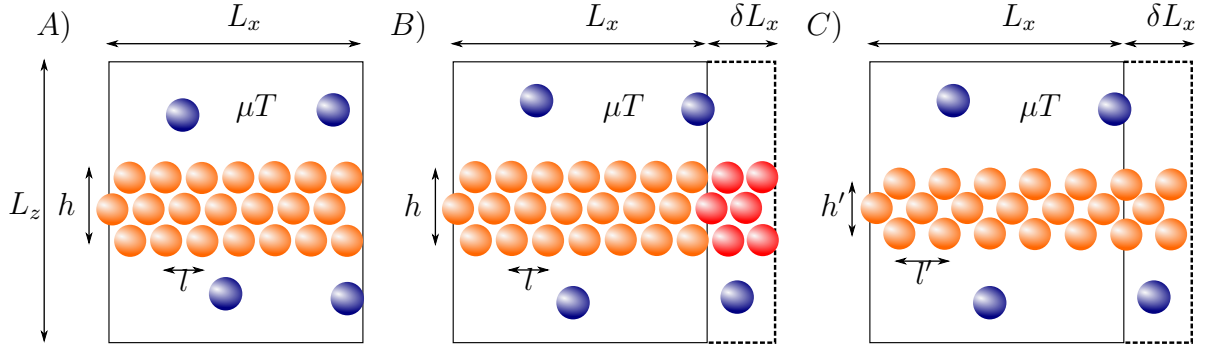


FIGURE 15 – A) Plaque solide infinie (orange) au contact d’un fluide (bleu) dont le potentiel chimique est  $\mu$ . La température de l’ensemble du système est  $T$  et des conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l’espace. B) Extension du système de  $\delta L_x$  en gardant les propriétés intensives constantes. De la matière solide est ajoutée par cristallisation/accrétion (rouge). C) Extension du système de  $\delta L_x$  en gardant la quantité de matière solide inchangée. Les propriétés intensives sont modifiées et le solide est déformé.

parallélépipédique rectangle et des conditions aux bords périodiques (Figure 15A). Les propriétés du système sont invariantes par translation dans les directions  $x$  et  $y$ , et symétriques par rapport au plan médian  $z = 0$ . La définition des propriétés mécaniques telles que les contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  ne nécessitent pas d’équilibre thermodynamique contrairement aux propriétés énergétiques telles que les tensions de surface  $\gamma_{sf}$ . Pour relier ces deux paramètres, la tension de surface doit être définie et il faut donc se placer dans le cadre d’un équilibre thermodynamique. Nous définissons maintenant l’équilibre thermodynamique élastique et les dérivées qui lui sont attachées.

Contrairement aux phases fluides, les phases solides ne peuvent pas se réarranger librement à l’échelle moléculaire. Lorsqu’une phase solide est soumise à une déformation, l’absence de réarrangement a pour conséquence l’apparition de champs de contraintes décrits par des tenseurs. Soit  $t_{solide}$  le temps caractéristique de réarrangement d’une configuration atomique du solide. Suivant le paysage d’énergie libre du solide,  $t_{solide}$  peut appartenir à des ordres de grandeurs très différents (cf. référence [178] et Figure 16). Trois situations sont envisageables en fonction du temps caractéristique d’observation  $t$ . Si  $t \gg t_{solide}$ , le solide s’écoule lorsqu’il est soumis à des contraintes (dans la limite de grands systèmes), et apparaît donc comme un fluide pouvant se réorganiser et caractérisé par un potentiel chimique  $\mu$ . Lorsque  $t \sim t_{solide}$ , la configuration atomique du solide est en constante évolution et aucun équilibre thermodynamique ne peut être décrit. Dans ce cas, des réarrangements peuvent être favorisés proche des surfaces et on parle alors de reconstruction de surface [101]. Lorsque  $t \ll t_{solide}$ , la structure atomique du solide est constante et la réponse mécanique à une déformation est purement élastique. Pour des temps d’observation longs par rapports aux modes de vibration de la structure solide  $t_{élastique}$ , un équilibre thermodynamique élastique est alors atteint. Nous restons dans la suite de cette thèse dans le cadre de l’équilibre thermodynamique élastique  $t_{élastique} \ll t \ll t_{solide}$ .

Le système solide-fluide de la Figure 15 est décrit par l’ensemble thermodynamique mixte grand canonique-élastique. Les propriétés intensives de la phase fluide sont décrites par son potentiel chimique  $\mu$  et sa température  $T$ . Dans la théorie de l’élasticité, les propriétés intensives du solide sont liées à son état de déformation par rapport à une configuration de référence ainsi que par sa température  $T$  identique à celle du fluide. Nous ne considérons par la suite que les déformations  $[L_x, L_y, L_z] \rightarrow [L_x + \delta L_x, L_y + \delta L_y, L_z + \delta L_z]$

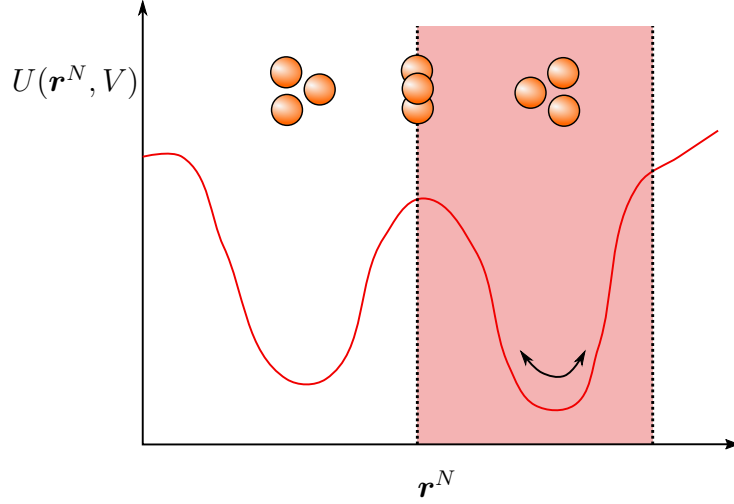


FIGURE 16 – Paysage d'énergie des configurations solides  $\mathbf{r}^N$  représenté en une dimension spatiale. L'équilibre élastique correspond au piégeage du système dans une vallée d'énergie relative à une structure solide (fond rose). La structure solide se réarrange sur un temps caractéristique  $t_{solide}$  relatif au franchissement des barrières énergétiques.

qui maintiennent la forme de parallélépipède rectangle du système. L'état de déformation de la phase solide est alors décrit par les paramètres  $\varepsilon_{xx} = L_x/L_x^{(0)} - 1$ ,  $\varepsilon_{yy} = L_y/L_y^{(0)} - 1$  et  $\varepsilon_{zz} = h/h^{(0)} - 1$  avec  $L_x^{(0)}$ ,  $L_y^{(0)}$  et  $h^{(0)}$  les dimensions de la phase solide dans son état de référence, et  $L_x$ ,  $L_y$  et  $h$  ses dimensions dans son état actuel.  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  et  $\varepsilon_{zz}$  sont les composantes du tenseur des déformations linéarisé décrivant la déformation globale du solide.

Nous considérons deux types de déformations réversibles du système montré sur la Figure 15A à  $\mu$  et  $T$  constants. La phase solide est étendue soit en gardant ses propriétés intensives  $\varepsilon_{\alpha\alpha}$  constantes et en ajoutant de la matière par exemple par accréation ou cristallisation (Figure 15B), soit en étendant élastiquement la phase solide existante (Figure 15C). Dans le premier cas, la variation d'énergie libre est liée à  $e_v$ ,  $P$  et  $\gamma_{sf}$  (respectivement la densité d'énergie libre volumique de la phase solide, la pression fluide et la tension de surface solide-fluide). Dans le second cas, les variations d'énergies libres sont liées à  $\sigma_{\alpha\beta}^{(s)}$ ,  $P$  et  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  (respectivement le tenseur des contraintes de Cauchy dans la phase solide, la pression fluide et le tenseur des contraintes de surface solide-fluide). Pour rendre compte de ces deux modes de déformation, nous décrivons notre système thermodynamique par le jeu de variables d'état  $T$ ,  $\mu$ ,  $L_x^{(0)}$ ,  $L_y^{(0)}$ ,  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ . Nous ne considérons pas les déformations du système dans la direction  $z$ , et gardons  $L_z$  et l'épaisseur de référence  $h^{(0)}$  constants. La déformation  $\varepsilon_{zz}$  de la phase solide dans la direction  $z$  est déterminée par la valeur du potentiel chimique  $\mu$  et l'équilibre mécanique dans la direction  $z$  entre phases solide et fluide. Elle ne constitue donc pas une variable d'état indépendante et n'est pas considérée dans l'identité thermodynamique présentée ci-dessous. L'identité thermodynamique décrivant cet ensemble et son potentiel  $\Omega$  s'écrit alors :

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + K_x dL_x^{(0)} + K_y dL_y^{(0)} + \Sigma_x d\varepsilon_{xx} + \Sigma_y d\varepsilon_{yy} \quad (\text{III.17})$$

avec  $K_\alpha$  et  $\Sigma_\alpha$  ( $\alpha = x, y$ ) les paramètres relatifs respectivement à l'extension du système à propriétés intensives constantes ( $dL_\alpha^{(0)}$ ) et à quantité de solide constante ( $d\varepsilon_{\alpha\alpha}$ ). Dans

le cadre de la modélisation de Gibbs, ces paramètres s'écrivent :

$$K_x = \left( 2\gamma_{sf} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v(z) \right) (1 + \varepsilon_{xx})(1 + \varepsilon_{yy}) L_y^{(0)} \quad (\text{III.18})$$

$$\Sigma_x = \left( 2\sigma_{xx}^{(sf)} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)}(z) \right) (1 + \varepsilon_{yy}) L_x^{(0)} L_y^{(0)} \quad (\text{III.19})$$

L'expression des paramètres  $K_y$  et  $\Sigma_y$  s'obtient directement en intervertissant les indices  $x$  et  $y$  dans les Eqs. (III.18) et (III.19). En utilisant la relation de Maxwell entre les paramètres relatifs aux variables d'état  $L_x^{(0)}$  et  $\varepsilon_{xx}$  dans l'Eq. (III.17), nous obtenons (cf. dérivation en Annexe C) :

$$\begin{aligned} 2\gamma_{sf} + 2 \frac{\partial \gamma_{sf}}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} - 2\sigma_{xx}^{(sf)} \\ + \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v + \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{h \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} - \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)} \\ + \left( \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial h} \Big|_{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} + P \right) \frac{\partial h}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} = 0 \quad (\text{III.20}) \end{aligned}$$

Cette équation relie les termes d'énergie libre  $e_v$ ,  $P$  et  $\gamma$  à des contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}^{(s)}$ ,  $P$  et  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$ . La première ligne rassemble les termes relatifs à l'extension de la surface. La seconde ligne caractérise les contraintes solides relatives à l'extension dans la direction  $x$  à  $h$  constant. La troisième ligne caractérise les variations d'épaisseur  $h$  de la plaque lorsqu'elle est étendue.

La contrainte de Cauchy  $\sigma_{xx}^{(s)}$  caractérise le coût énergétique lié à l'extension du matériau à quantité de matière constante. Une telle extension peut être décomposée en deux étapes : une première de création de volume à densité d'énergie  $e_v$  constante puis une deuxième de variation des propriétés intensives  $\varepsilon_{xx}$  pour conserver la quantité totale de matière inchangée. La seconde ligne de l'Eq. (III.20) compare  $\sigma_{xx}^{(s)}$  (troisième terme) à une telle décomposition (premier et second termes) et est donc nulle. En considérant de plus l'équilibre mécanique normal à la plaque entre les phases liquide et solide, la troisième ligne est nulle (la pression fluide compense la force élastique du solide normale à la paroi). Nous obtenons alors l'équation de Shuttleworth :

$$\gamma_{sf} + \frac{\partial \gamma_{sf}}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} = \sigma_{xx}^{(sf)} \quad (\text{III.21})$$

L'équation de Shuttleworth est donc une identité thermodynamique reliant un potentiel élastique de surface, la tension de surface  $\gamma_{sf}$ , aux contraintes relatives à une déformation élastique et quasi-statique de la surface. Elle est l'équivalent en deux dimensions de la décomposition de  $\sigma_{xx}^{(s)}$  évoquée ci-dessus en trois dimensions.

### III.2.3 Expression microscopique des contraintes de surface solide-fluide

Nous étudions maintenant l'application du théorème du viriel à la mesure des contraintes de surface solide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  par simulation moléculaire.

### III.2.3.1 Le cas d'un solide thermalisé

Nous considérons une plaque solide dans une boîte parallélépipédique rectangle avec conditions périodiques (Figure 15A). Lorsque l'intégralité du système est thermalisé, la trajectoire de toutes les particules, solides ou fluides, est intégrée. Si la durée de la simulation  $t$  vérifie les conditions de l'équilibre élastique ( $t_{\text{élastique}} \ll t \ll t_{\text{solide}}$ ), la structure solide et le nombre de particules solides restent constants et la structure solide est libre de vibrer suivant ses modes élastiques (phonons). L'application du théorème du viriel relatif à une déformation homogène fournit alors la valeur de  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$  et  $\Sigma_z$  selon l'Eq. (III.17) (cf. Annexe A pour l'applicabilité du théorème du viriel dans le cadre de l'ensemble mixte grand canonique-élastique). Le formalisme de Gibbs décompose ces forces totales en composantes de volume et de surface :

$$\Sigma_x = \left( 2\sigma_{xx}^{(sf)} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)}(z) \right) L_y \quad (\text{III.22})$$

$$\Sigma_y = \left( 2\sigma_{yy}^{(sf)} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{yy}^{(s)}(z) \right) L_x \quad (\text{III.23})$$

$$\Sigma_z = -PL_x L_y \quad (\text{III.24})$$

La connaissance simultanée des termes  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$  et  $\Sigma_z$  permet d'éliminer le terme de pression dans les Eqs. (III.22) et (III.23). Contrairement au cas d'un système purement fluide, il n'est néanmoins pas possible d'en déduire directement la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\alpha}^{(sf)}$  car le terme  $\int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{\alpha\alpha}^{(s)}(z)$  n'est pas connu (la phase solide peut soutenir des contraintes anisotropes). Pour se rattacher au cas purement fluide, un tel système est souvent préparé dans une configuration qualifiée d'hydrostatique, où le tenseur des contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}^{(s)}$  dans la phase solide loin des surfaces est supposé diagonal de composante  $-P$  [130, 132, 179, 180]. Une étape de calibration de la taille du système est alors nécessaire pour obtenir un tel solide. Une légère erreur de calibration induit alors une contrainte résiduelle importante dans  $\sigma_{\alpha\beta}^{(s)}$  qui s'ajoute à la contrainte totale, compliquant l'extraction de la contrainte de surface  $\sigma_{xx}^{(sf)}$ .

### III.2.3.2 Le cas d'un solide non-thermalisé

Les difficultés liées aux termes  $\int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{\alpha\alpha}^{(s)}(z)$  dans les Eqs. (III.22) et (III.23) soulèvent la question de l'importance de modéliser les effets volumiques du solide pour étudier les effets surfaciques. Lorsque seuls les effets d'adsorption sont étudiés, une hypothèse consiste à supposer la configuration solide indépendante de la phase fluide et de la figer [181]. Le solide n'est alors plus thermalisé, et est qualifié de non-thermalisé ou de « gelé » (frozen). En considérant une déformation homogène dans la direction  $x$  qui déplace à la fois les particules solides et les particules fluides, le théorème du viriel Eq. (III.12) s'écrit alors (Annexe A) :

$$\frac{\delta F}{\delta L_x} = \frac{1}{L_x} \left\langle -k_B T N_f - \sum_{i < j}^{N_f} f_{ij}^x x_{ij}^{pbc} - \sum_i^{N_f} \sum_j^{N_s} f_{ij}^x x_{ij}^{pbc} \right\rangle_{NVT} + \frac{1}{L_x} \sum_{i < j}^{N_s} f_{ij}^x x_{ij}^{pbc} \quad (\text{III.25})$$

avec  $N_f$  le nombre de particules fluides et  $N_s$  le nombre de particules solides. Le terme  $\sum_{i < j}^{N_s} f_{ij}^x x_{ij}^{pbc}$  peut être sorti de la moyenne thermodynamique car il est constant : les atomes solides ne bougent pas au cours de la simulation moléculaire. Le terme entropique ne fait

intervenir que les particules fluides, car aucun degré de liberté n'est associé aux particules solides, qui apparaissent comme des potentiels externes dans la fonction de partition (Annexe A). Les termes solide-solide se simplifient lorsque les dérivées  $\partial F/\partial L_x$  associées à deux fluides différents  $k$  et  $k'$  sont comparées, et le théorème du viriel ne fait donc plus apparaître de contrainte interne au solide. Dans le formalisme de Gibbs, la différence des dérivées spatiales s'écrit alors :

$$\left. \frac{\delta F}{\delta L_x} \right|_k - \left. \frac{\delta F}{\delta L_x} \right|_{k'} = -(P_k - P_{k'})(L_z - h)L_y + 2(\sigma_{xx}^{(sf),k} - \sigma_{xx}^{(sf),k'})L_y \quad (\text{III.26})$$

avec  $P_k$ ,  $P_{k'}$ ,  $\sigma_{xx}^{(sf),k}$  et  $\sigma_{xx}^{(sf),k'}$  les pressions fluides et les contraintes de surface aux conditions thermodynamiques  $k$  et  $k'$ . Les Eqs. (III.25) et (III.26) permettent donc de comparer les contraintes de surface à différentes conditions fluides en négligeant les contraintes internes au solide lorsque l'impact du fluide sur la structure solide peut être négligé.

### III.2.4 Expression microscopique des tensions de surface solide-fluide

L'équation de Shuttleworth (Eq. (III.21)) indique que les contraintes  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  et tensions de surfaces  $\gamma_{sf}$  sont distinctes dans le cas de systèmes solide-fluide. Le théorème du viriel, qui mesure une contrainte, semble donc inadapté à la mesure des tensions de surfaces  $\gamma_{sf}$ . La question se pose alors de la pertinence d'une approche mécanique pour leur mesure. Dans un premier temps, nous considérons dans cette partie le cas particulier d'un solide non-structuré (sans rugosité : le potentiel d'interaction du solide avec une particule fluide ne dépend que de la distance de cette dernière à la surface solide) pour lequel une approche mécanique permet, grâce à la simplicité de la modélisation du solide, de mesurer certaines énergies libres de surface. Dans un deuxième temps nous présentons les difficultés s'opposant à l'extension de la méthode mécanique aux surfaces structurées.

#### III.2.4.1 Le cas d'un solide non-structuré

Nous considérons un fluide au contact d'un solide non-structuré, simulé dans une boîte périodique en  $x$  et  $y$  (Figure 17). Le potentiel chimique  $\mu$  et la température  $T$  du fluide sont fixés, et l'énergie libre du système est le grand potentiel  $\Omega$ . Nous appelons solide non-structuré un solide représenté par un potentiel extérieur  $u_s(z)$  vu par les particules fluides et qui ne dépend ni de  $x$  ni de  $y$ . L'absence de longueur caractéristique dans les directions tangentielles  $x$  et  $y$  (telles que des paramètres de maille dans le cas d'un solide cristallin) permet de considérer une extension infinitésimale  $\delta L_x$  de la dimension  $L_x$  du système. Le théorème du viriel (Eq. (III.3)) appliqué à une déformation homogène  $\mathbf{e}(x, y, z) = \delta L_x [\frac{x}{L_x}, 0, 0]$  aboutit à :

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial L_x} \right|_{L_y \mu T} = \left\langle -\frac{N_f k_B T}{L_x} - \sum_{i=1}^{N_f} \frac{x_i f_i^x}{L_x} + \frac{\partial U}{\partial L_x} \right\rangle_{L_x L_y \mu T} \quad (\text{III.27})$$

avec  $f_i^x$  les forces suivant  $x$  s'appliquant à chaque particule  $i$  du fluide. Les forces  $f_i^x$  n'ont pas de contribution due au solide car les forces du solide sur le fluide sont toutes suivant  $z$ . L'interaction  $u_s(\mathbf{r}_i)$  d'une particule fluide avec le solide ne varie pas lorsque la position des conditions périodiques est modifiée, et le terme  $\frac{\partial U}{\partial L_x}$  ne fait donc intervenir que les

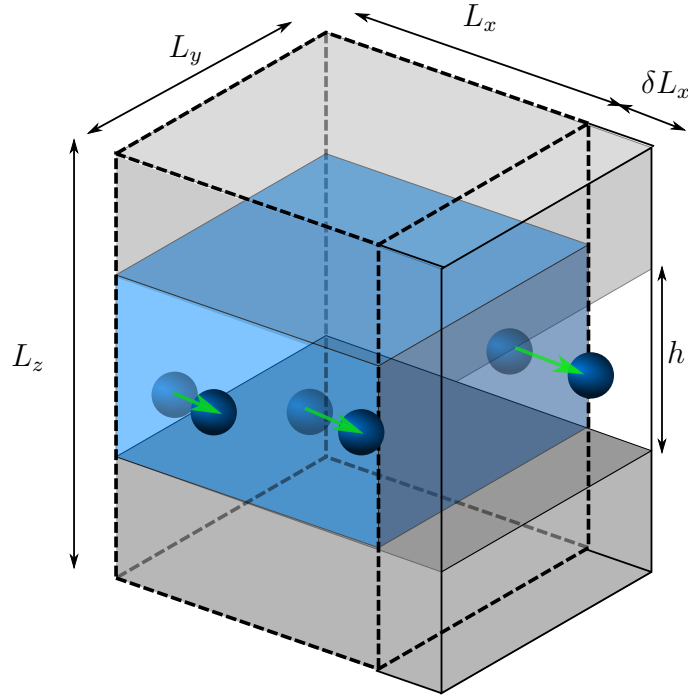


FIGURE 17 – Phase fluide (bleu) constituée de molécules confinées entre deux plans solides (gris) représentés par des potentiels extérieurs  $u_s(z)$ . Le théorème du viriel appliqué à un déplacement  $\mathbf{e}(x, y, z) = \delta L_x [x/L_x, 0, 0]$  (flèches vertes) mesure l'énergie libre de mouillage relative à l'extension de la phase fluide sur un solide pré-existant.

interactions fluide-fluide. La disparition de tous les termes dus au solide de l'Eq. (III.27) permet de réaliser la transformation d'un viriel distribué en surface à un viriel distribué en volume (cf. Chapitre III.1 et Eq. (III.11)) :

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial L_x} \right|_{L_y \mu T} = \frac{1}{L_x} \left\langle -N_f k_B T - \sum_{i < j}^{N_f} x_{ij}^{pb} f_{ij}^x \right\rangle_{L_x L_y \mu T} \quad (\text{III.28})$$

La décomposition de Gibbs de la force donnée par l'Eq. (III.28) est alors :

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial L_x} \right|_{L_y \mu T} = L_y \left[ 2(\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}) - P_f h \right] \quad (\text{III.29})$$

avec  $\gamma_{s\emptyset}$  l'énergie libre associée à un solide sec. En effet, la déformation considérée ne modélise pas le coût énergétique de création d'une surface solide qui est donc une référence que nous appelons  $\gamma_{s\emptyset}$ . Le théorème du viriel mesure alors la dérivée d'énergie libre correspondant à l'extension de la phase fluide sur un solide sec pré-existant. Les tensions de surface mesurées par les Eqs. (III.28) et (III.29) sont donc des énergies libres relatives à un processus de mouillage.

La possibilité de mesurer des énergies libres par la méthode mécanique semble paradoxale étant donnée la différence entre contraintes de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  et tensions de surface  $\gamma_{sf}$  apparaissant dans l'équation de Shuttleworth. En modélisant le solide par un champ externe ne dépendant que de  $z$  nous n'avons en fait modélisé ni l'énergie libre élastique du solide sec, ni la contrainte qui en résulte. La tension de surface  $\gamma_{sf}$  de l'équation de Shuttleworth (Eq. (III.21)), qui est un potentiel élastique de surface, n'est donc pas égale à la valeur  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$  mesurée par le viriel (cette dernière étant une différence de tensions de surface intervenant dans le processus de mouillage).

### III.2.4.2 Difficultés liées au cas d'un solide structuré

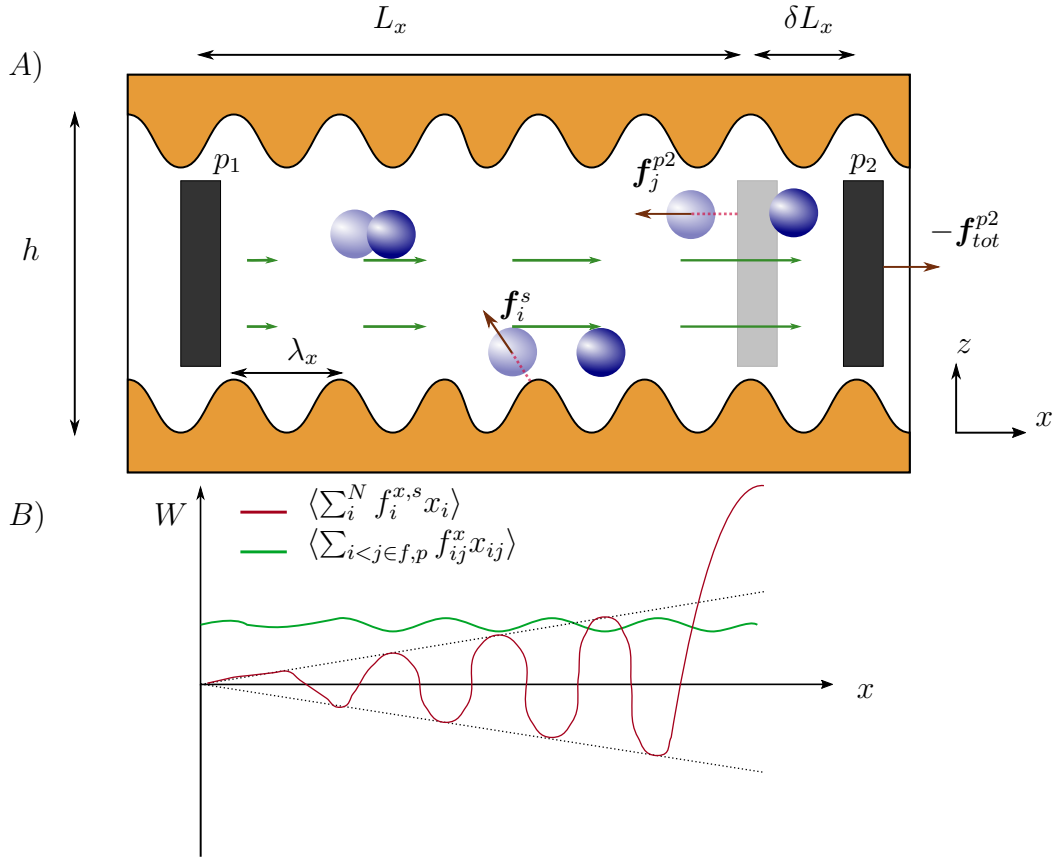


FIGURE 18 – A) Un système fluide (particules bleues) est confiné entre deux parois solides infinies (jaune) et deux pistons  $p_1$  et  $p_2$  (noir). Le solide est périodique avec une période  $\lambda_x$  dans la direction  $x$ . Le théorème du viriel relatif à un champ de déplacement  $\mathbf{e}(x, y, z) = \delta L_x [x/L_x, 0, 0]$  (flèches vertes) est appliqué aux particules fluides et aux pistons. B) La composante énergétique du théorème du viriel peut être divisée en un terme  $\sum_i^N f_i^{x,s} x_i$  lié aux interactions solide-fluide (ligne rouge) et un terme  $\sum_{i < j \in f,p} f_{ij}^x x_{ij}$  lié aux interactions fluide-fluide et fluide-piston (ligne verte). Alors que les termes fluide-fluide et fluide-piston peuvent être écrits comme un terme distribué en volume, aucune transformation ne permet de faire de même pour le terme solide-fluide qui est concentré proche du piston de droite  $p_2$ .

Nous avons dérivé le résultat Eq. (III.28) en considérant l'extension de la phase fluide sur un solide sec pré-existant. L'application du théorème du viriel était directe pour deux raisons. D'une part, les ensembles de taille  $L_x$  et  $L_x + \delta L_x$  avec conditions périodiques dans les directions  $x$  et  $y$  pouvaient être définis pour un  $\delta L_x$  arbitrairement petit. D'autre part, aucune force solide n'apparaissait dans le théorème du viriel exprimé dans les directions  $x$  et  $y$ . Le cas d'un solide structuré est plus difficile à traiter car ces deux simplifications ne sont plus valides. La granularité du solide fait apparaître une taille finie sur laquelle la déformation tangentielle de la phase fluide doit être opérée (par exemple une maille cristalline) et l'apparition de forces solide-fluide tangentielles rend impossible la transformation du théorème du viriel en une expression distribuée en volume permettant de négliger les effets de bord.

La Figure 18 illustre ces difficultés dans le cas d'un solide périodique de période  $\lambda_x$



dans la direction  $x$ . La taille  $L_x$  d'une boîte de simulation périodique doit alors vérifier la condition géométrique  $L_x = n\lambda_x$  avec  $n$  un entier. Cette situation a fait l'objet de nombreuses simulations moléculaires et ne pose pas de problème en soit. Néanmoins, lorsqu'une approche mécanique est considérée, le théorème du viriel quantifie le coût énergétique d'un déplacement infinitésimal des limites du système  $L_x \rightarrow L_x + \delta L_x$ , avec  $\delta L_x$  infiniment petit par rapport aux tailles moléculaires. Cette approche n'est *a priori* plus valide dans le cas où  $\delta L_x = \lambda_x$  prend une valeur finie non nulle. Une solution consiste alors à conserver des plans solides infinis, mais à remplacer les conditions périodiques par des pistons situés en  $x = 0$  et  $x = L_x$  (Figure 18). Le processus de mouillage est alors étudié en déplaçant le piston de droite. La variation moyenne du grand potentiel liée à l'extension de la phase fluide sur une maille cristalline s'écrit alors :

$$\Delta\Omega = \int_L^{L+\lambda_x} \frac{\partial\Omega}{\partial L_x}(L_x)dL_x \quad (\text{III.30})$$

où  $\partial\Omega/\partial L_x(L_x)$  correspond à la dérivée du grand potentiel par rapport à la position  $L_x$  du piston de droite. L'intégration sur une période  $\lambda_x$  dans l'Eq. (III.30) fournit la variation moyenne du grand potentiel liée à l'extension de la phase fluide sur un solide sec pré-existant, qui peut donc être identifiée aux énergies libres mésoscopiques :

$$\Delta\Omega = \lambda_x L_y \left[ 2(\gamma_{sf} - \gamma_{s\theta}) - P_f h \right] \quad (\text{III.31})$$

Cette méthode est exacte mais n'est pas régulièrement utilisée en simulation moléculaire pour plusieurs raisons. D'une part, elle consiste en une intégration thermodynamique (Eq. (III.30) qui nécessite donc une série de simulations pour obtenir des informations concernant l'intégralité du chemin d'intégration. D'autre part, la présence d'un piston peut perturber fortement le système en induisant par exemple une structuration en couches du fluide à son contact.

Face à ces difficultés, la question se pose de l'importance de la région proche du piston par rapport au paramètre devant être mesuré,  $\partial\Omega/\partial L_x$ . En effet, si la thermodynamique d'intérêt peut être extraite de la région éloignée des pistons, une simulation moléculaire avec conditions périodiques et sans piston pourrait suffire. En considérant un champ de déplacement  $\mathbf{e}(x, y, z) = [\delta L_x \frac{x}{L_x}, 0, 0]$ , appliqué aux particules fluides et aux pistons du système de la Figure 18, le théorème du viriel s'écrit (Eq. (III.3)) :

$$\frac{\partial\Omega}{\partial L_x} = \frac{1}{L_x} \left\langle -Nk_B T - \sum_{i \in f} x_i f_i^{x,f} - \sum_{i \in f} x_i (f_i^{x,p1} + f_i^{x,p2} + x_i f_i^{x,s}) + L_x f_{tot}^{x,p2} \right\rangle \quad (\text{III.32})$$

avec  $f_i^{x,f}$ ,  $f_i^{x,p1}$ ,  $f_i^{x,p2}$  et  $f_i^{x,s}$  les forces appliquées par le fluide, le piston 1, le piston 2 et le solide sur la particule fluide  $i$ , et  $f_{tot}^{x,p2} = \sum_i f_i^{x,p2}$  la force totale appliquée par le piston 2 sur le fluide. Le dernier terme de l'expression de droite de l'Eq. (III.32) correspond au déplacement du piston et à la force qui lui est appliquée. L'Eq. (III.32) est une expression en surface du théorème du viriel : loin des pistons, le fluide est un film à l'équilibre et les forces tangentielles qui lui sont appliquées sont donc en moyenne nulles. Les contributions importantes au théorème du viriel sont donc concentrés aux bords du système fluide, proche des pistons.

Nous considérons maintenant le cas d'interactions additives par paire. Pour toutes les interactions fluide-fluide et piston-fluide, les deux particules interagissant (fluide ou

piston) sont sommées dans l'Eq. (III.32). Il est donc possible de transformer partiellement l'Eq. (III.32) en une équation distribuée en volume (cf. Chapitre III.1 et Eq. (III.11)) :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial L_x} = \frac{1}{L_x} \left\langle -Nk_B T - \sum_{\substack{i < j \\ i, j \in f, p}} x_{ij} f_{ij}^x - \sum_{i \in f} x_i f_i^{x, s} \right\rangle \quad (\text{III.33})$$

avec  $f_{ij}^x$  la composante suivant  $x$  de la force appliquée par la particule  $j$  sur la particule  $i$  (les particules pouvant être des molécules fluides ou les pistons). Les deux premiers termes de l'expression de droite sont distribués en volume. Une telle transformation n'est *a priori* pas possible pour le dernier terme de l'Eq. (III.33), car la déformation est hétérogène et les termes dus aux forces solides ne peuvent pas être regroupés par paire (les forces appliquées par le fluide sur le solide n'apparaissent pas). Sur la Figure 16, une distribution spatiale possible des second et troisième termes de l'Eq. (III.33) est indiquée. Le second terme est distribué en volume, et la contribution des régions proches des pistons est négligeable par rapport au reste du système dans la limite de grands systèmes ( $L_x$  grand). Une telle simplification n'est pas possible pour le troisième terme. Loin des pistons, la force moyenne exercée par le solide sur le fluide dans la direction  $x$  est nulle (sinon le système serait hors équilibre) et le terme  $\langle \sum_{i \in f} x_i f_i^{x, s} \rangle$  est une fonction périodique de moyenne nulle modulée par la fonction  $x$ . La contribution totale de la zone éloignée des pistons est donc faible car les contributions positives et négatives se compensent. Proche du piston de droite, le terme  $\langle \sum_{i \in f} x_i f_i^{x, s} \rangle$  fournit une contribution importante (car modulée par  $x$ ) reflétant la thermodynamique de la région où solide, fluide et piston interagissent. Alors qu'une simulation moléculaire sans piston explicite permettrait de mesurer la contribution du terme  $\sum_{\substack{i < j \\ i, j \in f, p}} x_{ij} f_{ij}^x$ , elle ne permettrait pas *a priori* d'obtenir d'information sur le terme  $\sum_{i \in f} x_i f_i^{x, s}$  qui est fortement concentré proche du piston de droite (Figure 18).

L'importance relative des effets de bord (proche des pistons) par rapport aux effets distribués en volume est au cœur des raisonnements théoriques et des paradoxes présents dans la littérature. Si les termes liés aux pistons disparaissaient en valeur relative lorsque la dimension du système  $L_x$  tendait vers l'infini (limite thermodynamique), alors les énergies libres de mouillage seraient directement obtenues à partir du théorème du viriel appliqué loin des pistons. En considérant un volume de contrôle  $V_c$  loin des pistons, le terme  $\langle \sum_{i \in V_c} x_i f_i^{x, s} \rangle$  semble fournir la contribution des interactions solide-fluide au viriel. Ce terme a néanmoins la propriété paradoxale de dépendre de l'emplacement choisi pour  $V_c$ . Cette situation est à l'origine d'une certaine confusion dans la littérature [139, 140, 141]. Henderson, dans son article de 1999 [14] part de l'hypothèse que la limite thermodynamique est valide et considère une surface solide-fluide infinie. Dans le cas spécial d'un solide dont les propriétés sont constantes par morceau et périodiques, le terme  $\langle \sum_{i \in f} x_i f_i^{x, s} \rangle$  se transforme alors en une somme infinie  $\sum_n n(-1)^n f$  qui n'a pas de limite (Eq. (33) de la référence [14]). Nijmeijer et van Leeuwen, dans leur article de 1990 [12], sont conscients de l'aspect problématique des termes de bords et de la nécessité *a priori* de les considérer. Ils affirment pourtant que la somme de tous les termes solide-fluide se simplifie lorsque l'intégration sur une période  $\lambda_x$  est réalisée (Eq. (III.30)), et qu'il ne faut donc en considérer aucun. La prochaine partie revient sur leur démonstration.

L'approche mécanique à une interface solide-fluide structurée nécessite donc à première vue une approche de type intégration thermodynamique (Eq. (III.30)) ainsi que la simulation explicite d'un piston. L'intérêt de l'approche mécanique par rapport à d'autres stratégies d'intégration thermodynamique apparaît alors limité.

## III.3

# Applicabilité du théorème du viriel à une interface solide-fluide structurée

Les résultats de la section précédente indiquent que l'approche mécanique permet de caractériser efficacement les contraintes de surface solide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  dans les cas de solides thermalisés ou non. Nous avons également discuté la possibilité de mesurer mécaniquement la tension de surface solide-fluide  $\gamma_{sf}$  dans le cas particulier de solides non-structurés. Cette méthode ne semble *a priori* pas pouvoir être étendue au cas des solides structurés. Néanmoins, deux articles de Nijmeijer, Bruin, Baker et van Leeuwen [12, 13], publiés en 1990 et largement repris depuis, affirment que la méthode mécanique de mesure des tensions de surface s'étend au cas des solides structurés périodiques dont les atomes sont fixes (non-thermalisé, ou « frozen »), en omettant les termes solide-fluide dans le théorème du viriel (Eq. (III.33)). Dans cette partie, nous présentons les grandes lignes de leur démonstration [12], et discutons les hypothèses sous-jacentes à leur résultat. Une étude d'interfaces modèles nous permettra de montrer les incohérences auxquelles mène leur résultat dans le cas de liquides simples et de surfaces fortement structurées (rugueuses).

### III.3.1 Dérivation et résultat de Nijmeijer et van Leeuwen

#### III.3.1.1 Expression mécanique des tensions de surface solide-fluide

Nijmeijer et van Leeuwen, dans leur article théorique [12], considèrent un fluide mono-atomique interagissant par interaction de paire  $u_{ij}$  et soumis à un champ externe  $u_s(x, y, z)$  représentant le solide. Le solide, situé en  $z = 0$ , est périodique dans les directions  $x$  et  $y$  avec des périodes  $\lambda_x$  et  $\lambda_y$ . Les auteurs affirment que la tension de surface  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$  d'une interface entre un solide non-thermalisé périodique et une phase fluide située en  $z > 0$ , s'écrit (Eq. (6.17) de la référence [12]) :

$$\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset} = \frac{1}{\lambda_x \lambda_y} \int_{x \in [x_0, x_0 + \lambda_x]} \int_{y \in [y_0, y_0 + \lambda_y]} \int_{z \in [0, \infty]} dx dy dz \left[ \bar{p} - p_{xx}(x, y, z) \right] \quad (\text{III.34})$$

avec  $p_{\alpha\beta}(x, y, z)$  le tenseur des pressions fluides défini localement [116] et  $\bar{p}$  la pression du fluide loin des interfaces. Nous avons ajouté le terme  $\gamma_{s\emptyset}$  définissant l'énergie libre de référence d'une surface sèche pour être cohérent avec la section précédente (même si ce terme est implicite dans l'article considéré). Par tenseur des pressions fluides, les auteurs entendent l'opposé du tenseur des contraintes défini par le théorème du viriel limité aux interactions fluide-fluide (Eq. (2.1) de la référence [12]). L'intégration selon  $x$  et  $y$  se fait sur une maille définissant la périodicité, prise en un point de référence  $[x_0, y_0]$  loin des limites du système en  $x$  et  $y$  (pistons etc.). L'intégration selon  $z$  se fait entre une position de référence  $z = 0$  (surface de Gibbs) et l'infini. Loin de la surface,  $p_{xx} = \bar{p}$  et l'intégrande est nul.

L'Eq. (III.34) a la propriété importante de ne pas dépendre des limites du système (conditions périodiques ou piston) contrairement à l'Eq. (III.33) que nous avons dérivée dans la section précédente. De plus, l'Eq. (III.34) indique que les contraintes mécaniques pour un système donné suffisent pour obtenir les tensions de surface  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$  alors qu'une procédure d'intégration thermodynamique apparaissait nécessaire dans la section III.2.4.2.

Ainsi, l'application de la méthode mécanique à un système périodique ne simulant pas explicitement la présence d'un piston permettrait-elle de mesurer les tensions de surface solide-fluide.

Une remarque importante concerne l'isotropie de l'Eq. (III.34). Nous avons utilisé la composante  $p_{xx}$  du tenseur des pressions, mais nous aurions aussi bien pu utiliser la composante  $p_{yy}$  (Eq. (6.17) de la référence [12]). La tension de surface étant un scalaire, elle ne dépend pas de la direction dans laquelle elle est mesurée (Chapitre I.2). Par contre, les contraintes sont les composantes d'un tenseur, et pourraient donc en théorie être anisotropes. Le fait que la tension de surface  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$  puisse être calculée soit en étendant la phase fluide dans la direction  $x$ , soit dans la direction  $y$  implique le corollaire suivant de l'Eq. (III.34) :

$$0 = \frac{1}{\lambda_x \lambda_y} \int_{x \in [x_0, x_0 + \lambda_x]} \int_{y \in [y_0, y_0 + \lambda_y]} \int_{z \in [0, \infty]} dx dy dz \left[ p_{xx}(x, y, z) - p_{yy}(x, y, z) \right] \quad (\text{III.35})$$

### III.3.1.2 Dérivation

Nijmeijer et van Leeuwen ont conscience des difficultés présentées en III.2.4.2 : « Some knowledge about the density in the edges is necessary in order to be able to perform the average » [12]. Ils considèrent un système identique à celui décrit sur la Figure 18, et étudient la variation d'énergie libre liée au déplacement du piston de droite d'une période  $\lambda_x$ . Leur point de départ est l'Eq. (III.33). Dans l'Annexe 3 de leur article, ils montrent, moyennant certaines hypothèses implicites que nous discutons ci-dessous, que la composante liée aux forces solide-fluide s'annule une fois qu'elle est intégrée sur une période  $\lambda_x$  [12] :

$$\Delta\Omega^s = \int_L^{L+\lambda_x} \frac{\partial\Omega^s}{\partial L_x}(L_x) dL_x = - \int_L^{L+\lambda_x} \frac{1}{L_x} \left\langle \sum_i^{N_f} x_i f_i^{x,s} \right\rangle_{L_x} dL_x = 0 \quad (\text{III.36})$$

où  $\Delta\Omega^s$  est la variation sur une période  $\lambda_x$  du grand potentiel due aux termes solide-fluide du théorème du viriel et  $L_x$  est la position du piston de droite. Nous résumons dans cette section les grandes lignes de leur démonstration. Une première étape consiste à ré-exprimer la dérivée  $\partial\Omega^s/\partial L_x$  de l'Eq. (III.36) comme une intégrale faisant intervenir explicitement la densité moyenne  $\rho(\mathbf{r}_1)$  du fluide en chaque point de l'espace  $\mathbf{r}_1$  (Eq. (A.3.3) de la référence [12]) :

$$\frac{\partial\Omega^s}{\partial L_x} = \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}_1)x_1}{L_x} \frac{\partial u_s}{\partial x_1}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (\text{III.37})$$

avec  $V$  le volume du système à une position du piston  $L_x$  donnée et  $\mathbf{r}_1 = [x_1, y_1, z_1]$ . La théorie de l'expansion diagrammatique permet de ré-exprimer certaines grandeurs physiques tels que la densité  $\rho(\mathbf{r}_1)$  par rapport à des intégrales sur la position d'ensembles de particules (grappes ou « clusters »). Des ensembles de tailles différentes doivent alors être considérés, amenant à des expansions par rapport au nombre de particules considérées dans chaque grappe. Une brève introduction à la théorie de l'expansion diagrammatique est présentée en Annexe D. Dans le cas du système considéré ici, la densité  $\rho(\mathbf{r}_1)$  en un point s'exprime par exemple comme la limite d'une expansion de l'activité  $a = \exp \beta\mu$ , avec  $\mu$  le potentiel chimique et  $\beta = 1/k_B T$  :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{N=1}^{\infty} c_N(\mathbf{r}_1) a^N \quad (\text{III.38})$$

Les coefficients  $c_N(\mathbf{r}_1)$  sont les intégrales de grappe (cluster integrals) :

$$c_N(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N [F_N^{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + 1] F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{III.39})$$

avec  $F_N^{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \exp \left[ -\beta u_s(\mathbf{r}_1) - \beta u_s(\mathbf{r}_2) \dots - \beta u_s(\mathbf{r}_N) \right] - 1$  et  $u_s$  le potentiel extérieur induit par le solide.  $F_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  est une combinaison linéaire de produits de fonctions de Mayer  $w_{ij} = \exp(-\beta u_{ij}) - 1$  (Eqs. (A.3.5-11) de la référence [12], présentation du formalisme en Annexe D). En injectant l'expression Eq. (III.38) de la densité dans l'Eq. (III.37), et en intervertissant les intégrales et la série, les auteurs obtiennent (Eqs. (A.3.11) et (A.3.12) de la référence [12]) :

$$\frac{\partial \Omega^s}{\partial L_x} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\partial \Omega_N^s}{\partial L_x} a^N \quad (\text{III.40})$$

avec

$$\frac{\partial \Omega_N^s}{\partial L_x} = \int_V \frac{c_N(\mathbf{r}_1) x_1}{L_x} \frac{\partial u_s}{\partial x_1}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (\text{III.41})$$

L'intégrale sur une période  $\lambda_x$  de la dérivée donnée dans l'Eq. (III.40) fournit la variation d'énergie libre recherchée. Nijmeijer et van Leeuwen intervertissent une fois de plus série et intégrale pour obtenir (Eqs (A.3.14-16) de la référence [12]) :

$$\Delta \Omega^s = \int_L^{L+\lambda_x} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\partial \Omega_N^s}{\partial L_x}(L_x) a^N dL_x = \sum_{N=1}^{\infty} \left[ \int_L^{L+\lambda_x} \frac{\partial \Omega_N^s}{\partial L_x}(L_x) dL_x \right] a^N \quad (\text{III.42})$$

Le reste de leur démonstration consiste à montrer que, pour un  $N$  donné, le coefficient d'ordre  $N$  de l'expansion Eq. (III.42) tend vers 0 lorsque la limite thermodynamique  $L \rightarrow \infty$  est prise (Eqs. (A.3.17) à (A.3.38) de [12] avec passage à la limite thermodynamique entre (A.3.34) et (A.3.35)) :

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_L^{L+\lambda_x} \frac{\partial \Omega_N^s}{\partial L_x}(L_x) dL_x = 0 \quad \forall N \quad (\text{III.43})$$

Ils en déduisent leur résultat principal :

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \Delta \Omega^s = 0 \quad (\text{III.44})$$

La dérivation de Nijmeijer et van Leeuwen repose sur l'idée implicite qu'un nombre réduit de coefficients  $N < N_0$  intervient dans les séries géométriques de l'activité  $a$ , et que la limite  $N_0$  ne dépend pas de la taille du système  $L$ . Si l'expansion de  $\Delta \Omega_s$  par rapport à l'activité (Eq. (III.42)) ne dépendait que des coefficients  $N < N_0$  alors le fait que chaque coefficient  $N$  tende vers 0 dans la limite thermodynamique  $L \rightarrow \infty$  impliquerait le résultat Eq. (III.44). Cette hypothèse est raisonnable dans le cas de phases peu denses et homogènes, menant par exemple à l'expansion de la pression par rapport à la densité d'un gaz (dont les premiers coefficients sont les plus importants). Dans le cas de phases condensées, une telle approximation n'est pas valide, et les grappes de taille macroscopique, et donc de grand  $N$ , doivent être prises en compte dans les différentes expansions de l'activité  $a$  (cf. références [182, 183] et Annexe D de ce manuscrit). Les tailles des grappes macroscopiques varient comme la taille du système, *i.e.*  $N^{macro} \propto L$ . Lorsque la limite thermodynamique est prise, des coefficients d'ordre  $N$  de plus en plus

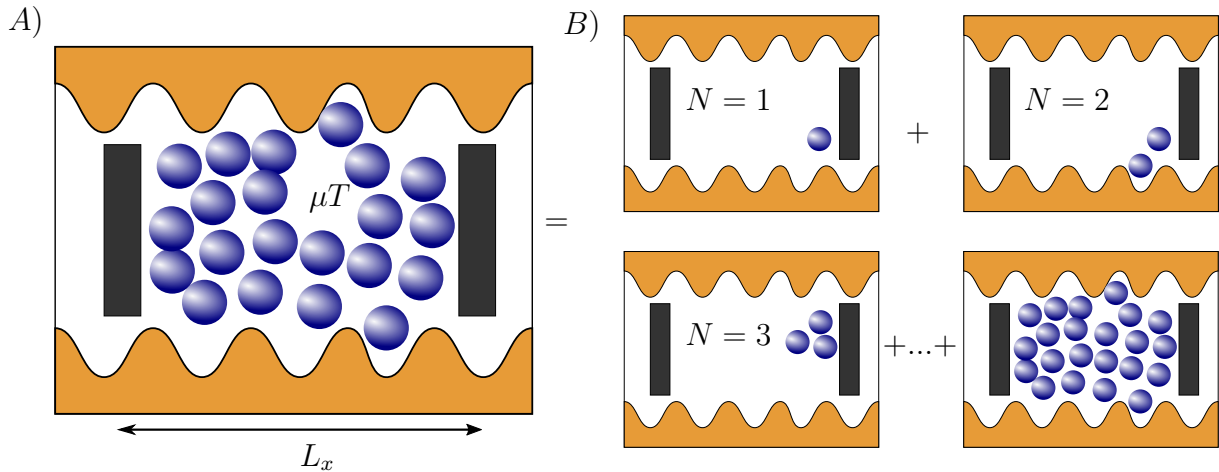


FIGURE 19 – A) Nous considérons une phase fluide (particules bleues) à un potentiel chimique  $\mu$  et une température  $T$  fixés. Cette phase est confinée entre deux plans solides structurés (jaune) et deux pistons (noir). B) L’expansion diagrammatique consiste à exprimer les propriétés physiques tels que la densité de fluide  $\rho(\mathbf{r}_1)$  en un point  $\mathbf{r}_1$  en fonction de grappes (clusters) de  $N$  particules. Pour des systèmes peu denses, les grappes de petite taille (petit  $N$ ) sont décisives. Pour les systèmes denses, la physique dépend fortement des grappes de taille macroscopique (grand  $N$ ) emplissant l’intégralité du volume [182].

grand deviennent importants dans les expansions en fonction de l’activité  $a$  (Figure 19). Il est donc impossible de déduire l’Eq. (III.44) de l’Eq. (III.43), et l’interversion des limites n’est *a priori* pas valide (la limite de la série Eq. (III.42) n’est pas égale à la série des limites Eq. (III.43)). La dérivation de Nijmeijer et van Leeuwen repose donc sur des hypothèses fortes et sujettes à caution dans le cas de phases condensées.

### III.3.2 Mise à l’épreuve par simulation moléculaire de la mesure mécanique des tensions de surface

Nous avons souligné les hypothèses implicites de la dérivation de Nijmeijer et van Leeuwen. Nous complétons maintenant ces considérations théoriques par une mise à l’épreuve numérique par simulation moléculaire. Nous considérons différents solides, structurés ou non, et différents fluides (fluide de Lennard-Jones et eau). Nous calculons leurs énergies libres de surface par une méthode d’intégration thermodynamique et comparons les valeurs obtenues avec celles données par la formule de Nijmeijer et van Leeuwen Eq. (III.34).

#### III.3.2.1 Méthodologie d’intégration thermodynamique

Nous considérons le système représenté dans la Figure 20 : une phase fluide confinée entre deux plans solides et présentant un équilibre liquide-vapeur au niveau d’une interface plane. Nous fixons la température  $T$  et le nombre de particules fluide  $N_f$ . L’équilibre liquide-vapeur impose que  $P_f = P_{sat}$  et  $\mu = \mu_{sat}$  avec  $P_f$  la pression de la phase fluide,  $P_{sat}$  la pression de vapeur saturante et  $\mu_{sat}$  le potentiel chimique à saturation (nous prenons des interactions solide-fluide de courte portée et une épaisseur de fluide suffisante pour pouvoir négliger les effets de pression de disjonction). Des conditions périodiques sont appliquées dans les direction  $x$  et  $y$  du système. Le solide supérieur est non-structuré et

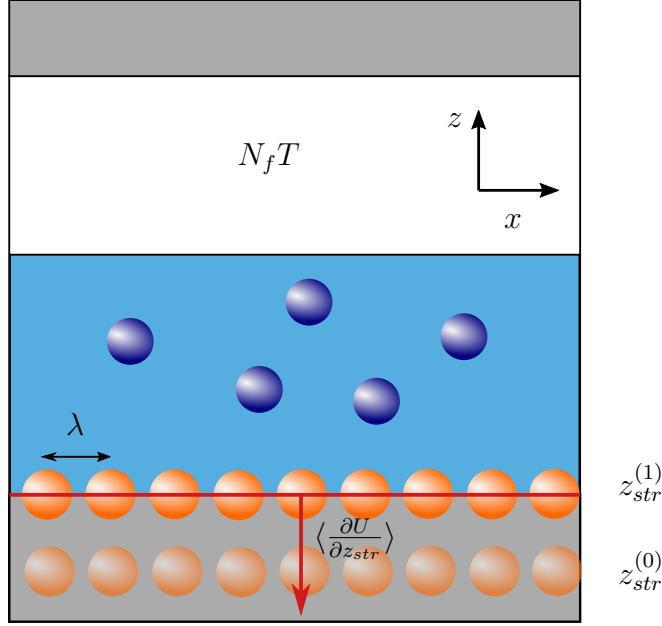


FIGURE 20 – Système fluide (zones bleues et blanches) confiné entre deux parois solides. Des conditions périodiques sont appliquées dans les directions  $x$  et  $y$ . Le nombre de particules fluides  $N_f$  et la température  $T$  sont gardés constants. Un équilibre liquide-gaz est maintenu à une interface plane, assurant  $\mu = \mu_{sat}$  et  $P_f = P_{sat}$ , avec  $\mu_{sat}$  et  $P_{sat}$  les potentiel chimique et pression à saturation. Les murs sont constitués de potentiels non-structurés (gris) et le mur inférieur comprend également une structuration atomique périodique (orange) de période  $\lambda$  située à la position  $z_{str}$ . La force moyenne exercée par le fluide sur la structuration  $-\langle \partial U / \partial z_{str} \rangle$  est mesurée à différents  $z_{str}$ .  $z_{str}^{(1)}$  correspond à la situation de structuration maximale (orange opaque) et  $z_{str}^{(0)}$  à la situation de structuration minimale de l'interface (orange transparent).

hydrophobe (pour éviter l'apparition d'un film liquide). Le solide inférieur est constitué d'une composante non-structurée additionnée à une interaction structurée et est hydrophile. Les variables d'état définissant notre système sont  $T$ ,  $N_f$ ,  $A$ ,  $z_h$ ,  $z_b$ ,  $z_{str}$  avec  $T$  la température,  $N_f$  le nombre de particules fluides,  $A$  l'aire dans le plan  $xy$ ,  $z_h$  et  $z_b$  les positions de référence des murs non-structurés haut et bas, et  $z_{str}$  la position de référence des atomes constituant la structuration. L'énergie libre de Helmholtz  $F$  de ce système s'écrit :

$$F = -P_f V_f + (\gamma_{sv} + \gamma_{lv} + \gamma_{sl})A + \mu N_f \quad (\text{III.45})$$

avec  $P_f$  et  $V_f$  la pression et le volume de la phase fluide,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{lv}$  et  $\gamma_{sl}$  les tensions de surface solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide. L'énergie libre  $F$  est reliée aux degrés de liberté microscopiques par la fonction de partition  $Q$  :

$$F = -k_B T \ln Q \quad (\text{III.46})$$

avec

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N_f} N_f!} \int_V d\mathbf{r}^{N_f} \exp \left( -\beta U(\mathbf{r}^{N_f}, z_{str}, z_h, z_b) \right) \quad (\text{III.47})$$

et  $\Lambda$  la longueur d'onde de de Broglie. Nous dérivons l'Eq. (III.46) par rapport à la variable d'état  $z_{str}$  :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial z_{str}} \right|_{N_f z_h z_b T} = -k_B T \frac{\partial Q}{Q} \quad (\text{III.48})$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial z_{str}} \right|_{N_f z_h z_b T} = \frac{\frac{k_B T}{\Lambda^{3N_f N_f!}} \int_V d\mathbf{r}^{N_f} \beta \frac{\partial U}{\partial z_{str}} \exp(-\beta U)}{\frac{1}{\Lambda^{3N_f N_f!}} \int_V d\mathbf{r}^{N_f} \exp(-\beta U)} \quad (\text{III.49})$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial z_{str}} \right|_{N_f z_h z_b T} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial z_{str}} \right\rangle_{N_f z_{str} z_h z_b T} \quad (\text{III.50})$$

Nous définissons la position des surfaces solide-fluide comme étant l'origine des potentiels non-structurés. Lorsque  $z_{str}$  varie, les paramètres géométriques  $V$  et  $A$  restent donc constants. La condition d'équilibre liquide-vapeur impose également  $\mu = \mu_{sat}$  et  $P_f = P_{sat}$  : la pression de la phase fluide ne dépend donc pas de la position de la structuration  $z_{str}$ . Nous considérons deux systèmes 0 et 1 correspondant à deux positions de la structuration  $z_{str}^{(0)}$  et  $z_{str}^{(1)}$ , avec  $z_{str}^{(1)} > z_{str}^{(0)}$  (la structuration du system 1 est plus forte que la structuration du système 0, cf. Figure 20). Les Eqs. (III.45) et (III.50) nous permettent alors d'écrire :

$$F^{(1)} - F^{(0)} = A(\gamma_{sl}^{(1)} - \gamma_{sl}^{(0)}) \quad (\text{III.51})$$

$$F^{(1)} - F^{(0)} = \int_{z_{str}^{(0)}}^{z_{str}^{(1)}} dz_{str} \left. \frac{\partial F}{\partial z_{str}} \right|_{N_f z_h z_b T} = \int_{z_{str}^{(0)}}^{z_{str}^{(1)}} dz_{str} \left\langle \frac{\partial U}{\partial z_{str}} \right\rangle_{N_f z_{str} z_h z_b T} \quad (\text{III.52})$$

Les Eqs. (III.51) et (III.52) permettent de calculer les variations de la tension de surface solide-liquide  $\gamma_{sl}$  lorsqu'un solide structuré (par exemple un plan cristallin, atomes oranges sur la Figure 20) est approché de la phase liquide. Cette méthode d'intégration thermodynamique est proche de la méthode historique d'évaluation des énergies libres de surfaces solide-fluide par clivage [33] et de la méthode récemment développée du « mur fantôme » [34].

### III.3.2.2 Méthodologie mécanique

En supposant que l'Eq. (III.34) soit valide, l'énergie libre relative à l'extension homogène dans la direction  $x$  de la phase fluide sur un solide sec peut être calculée en omettant les termes solide-fluide dans le théorème du viriel (Eq. (III.33)) :

$$\frac{1}{L_x} \left[ -P_f V + A(\gamma_{sf}^{(0)} + \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\gamma_{s\emptyset}) \right] = \left\langle -\frac{N_f k_B T}{L_x} - \sum_{i < j} \frac{x_{ij}^{pbc} f_{ij}^x}{L_x} \right\rangle_0 \quad (\text{III.53})$$

$$\frac{1}{L_x} \left[ -P_f V + A(\gamma_{sf}^{(1)} + \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\gamma_{s\emptyset}) \right] = \left\langle -\frac{N_f k_B T}{L_x} - \sum_{i < j} \frac{x_{ij}^{pbc} f_{ij}^x}{L_x} \right\rangle_1 \quad (\text{III.54})$$

avec  $\gamma_{s\emptyset}$  la tension de surface du solide sec,  $x_{ij}^{pbc}$  la distance suivant  $x$  entre les particules  $i$  et  $j$  d'après la convention d'image minimale. La différence entre les Eqs. (III.53) et (III.54), ainsi que l'utilisation de l'Eq. (III.51) aboutissent à :

$$F^{(1)} - F^{(0)} = -\left\langle \sum_{i < j} x_{ij}^{pbc} f_{ij}^x \right\rangle_1 + \left\langle \sum_{i < j} x_{ij}^{pbc} f_{ij}^x \right\rangle_0 \quad (\text{III.55})$$

Comparer la valeur de  $F^{(1)} - F^{(0)}$  fournie par l'Eq. (III.52) à celle issue de l'Eq. (III.55) permet d'évaluer la cohérence du résultat de Nijmeijer et van Leeuwen avec l'intégration thermodynamique classique. De plus, la considération de l'extension homogène dans la direction  $y$  de la phase fluide conduit à des équations équivalentes aux Eqs. (III.53) et



(III.54) pour lesquelles les expressions de droite ont recours aux coordonnées  $y$  des forces et des particules, conduisant à :

$$F^{(1)} - F^{(0)} = -\left\langle \sum_{i < j}^{N_f} y_{ij}^{pbc} f_{ij}^y \right\rangle_1 + \left\langle \sum_{i < j}^{N_f} y_{ij}^{pbc} f_{ij}^y \right\rangle_0 \quad (\text{III.56})$$

La validité simultanée des Eqs. (III.55) et (III.56) est l'expression pour le système considéré ici du corollaire Eq. (III.35) du résultat de Nijmeijer et van Leeuwen.

### III.3.2.3 Paramètres de simulation et structures solides

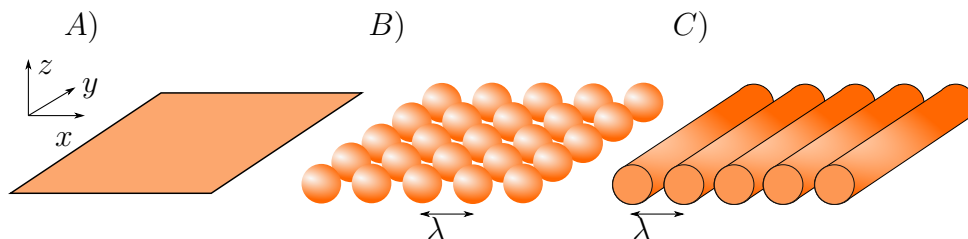


FIGURE 21 – Trois types de solide sont considérés : non-structurés (A), structurés dans les directions  $x$  et  $y$  (B), structurés uniquement dans la direction  $x$  (C).

Nous considérons par la suite deux types de fluides et trois types de solides. Les fluides sont soit un fluide de Lennard-Jones de paramètres d'interaction  $\varepsilon$  et  $\sigma$  soit de l'eau modélisée par le modèle SPC/E rigide (les contraintes rigides sont satisfaites en utilisant l'algorithme SHAKE). Les dimensions du système sont  $[L_x; L_y; L_z] = [20\sigma; 20\sigma; 80\sigma]$  dans le cas de fluides de Lennard-Jones et  $[L_x; L_y; L_z] = [4 \text{ nm}; 4 \text{ nm}; 10,5 \text{ nm}]$  dans le cas des simulations d'eau. Le nombre de molécules est fixé à  $N_{LJ} = 3200$  et  $N_{eau} = 2016$ , et la température à  $T^{LJ} k_B / \varepsilon = 0,8$  et  $T^{eau} = 300 \text{ K}$ . Le rayon de coupure des interactions est fixé à  $r_c^{LJ} = 5\sigma$  dans le cas Lennard-Jones et  $r_c^{eau} = 9 \text{ \AA}$  dans le cas de l'eau. Les interactions électrostatiques de longue portée sont calculées à l'aide de l'algorithme PPPM. Un thermostat de Langevin est utilisé dans le cas des simulations de Lennard-Jones et un thermostat de Nosé-Hoover dans le cas des simulations d'eau. Chaque trajectoire est simulée sur une durée de  $10^7 \Delta t$  pour les simulations de Lennard-Jones (avec  $\Delta t = 0,005\sigma \sqrt{m/\varepsilon}$  le pas de temps) et 10 ns pour les simulations d'eau. Après un temps de relaxation de respectivement  $10^6 \Delta t$  et 1 ns, les différentes forces et termes du viriel sont mesurés. L'intégration des courbes  $\langle \partial U / \partial z_{str} \rangle$  est réalisée par la méthode des trapèzes.

Les structures solides étudiées sont soit planes (non-structurées), soit structurées dans les deux directions de l'espace, soit structurées uniquement dans une direction de l'espace (Figure 21). Nous notons  $\lambda$  la période de la structuration solide. Dans le cas de structuration dans les deux directions de l'espace, les atomes définissant la structuration sont arrangés sur un réseau carré de paramètre  $\lambda$ . Dans le cas de simulations de Lennard-Jones, le fluide interagit avec la structure solide par des potentiels 12-6 dépendant soit uniquement de  $z$  (cas non-structuré, Figure 21A), soit de la distance aux atomes solides (cas structuré, Figure 21B), soit de la distance aux rondins (cas structuré anisotrope, Figure 21C). Dans les simulations d'un solide structuré uniquement dans une direction de l'espace (Figure 21C), les particules fluides interagissent soit avec les quatre rondins les plus proches (simulations de fluides de Lennard-Jones) soit avec les deux rondins les plus proches (simulation d'eau). Dans le cas des simulations d'eau, les potentiels de la

structuration sont des potentiels 12-8 et 12-6 représentatifs des interactions hydrogène, d'intensité  $\eta = 2,34$  (Chapitre II.2).

Les solides non-structurés fixes délimitant la phase fluide (zones grises dans la Figure 20) sont constitués de potentiels 12-6 dépendant uniquement de  $z$  et interagissant soit avec les particules du fluide de Lennard-Jones soit avec l'oxygène de l'eau. Les paramètres des potentiels 12-6 sont  $\sigma_s = \sigma$ ,  $\varepsilon_s^{haut} = 0,1\varepsilon$  et  $\varepsilon_s^{bas} = 0,8\varepsilon$  dans le cas du fluide de Lennard-Jones et  $\sigma_s = 3 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_s^{haut} = 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $\varepsilon_s^{bas} = 0,375 \text{ kcal mol}^{-1}$  dans le cas de l'eau. Les positions des solides fixes sont  $z_b^{LJ} = -\sigma$  et  $z_h^{LJ} = 30\sigma$  dans le cas d'un fluide de Lennard-Jones et  $z_b^{eau} = -3 \text{ \AA}$  et  $z_h^{eau} = 70 \text{ \AA}$  dans le cas de l'eau.

### III.3.2.4 Validation de la méthode : le cas d'un solide non-structuré

Nous validons la méthode de comparaison des expressions mécaniques (Eqs. (III.55) et (III.56)) et par intégration thermodynamique (Eq. (III.52)) de la variation d'énergie  $F^{(1)} - F^{(0)}$  relative au rapprochement d'un potentiel solide (orange sur la Figure 20) en considérant dans un premier temps le déplacement d'un potentiel non-structuré  $u_s(z)$  d'origine  $z_{str}$  (cas A de la Figure 21). Dans le cas d'un fluide de Lennard-Jones, le potentiel déplacé est un potentiel 12-6 de paramètres  $\sigma_s = \sigma$  et  $\varepsilon_s = 0,8\varepsilon$ . Dans le cas de l'eau, le potentiel déplacé est un potentiel hydrogène de paramètre  $\eta = 2,34$ . Les Figures 22 et 23 présentent les profils de force  $\langle \partial U / \partial z_{str} \rangle$  intégrés lors de la procédure d'intégration thermodynamique (Eq. (III.52)), ainsi que les différences d'énergie  $F^{(1)} - F^{(0)}$  obtenues. Ces différences d'énergie sont comparées à celles obtenues par la méthode mécanique appliquée soit dans la direction  $x$  (Eq. (III.55)) soit dans la direction  $y$  (Eq. (III.56)). Les trois méthodes donnent la même différence d'énergie  $F^{(1)} - F^{(0)}$ . Dans le cas d'un solide non-structuré, la méthode mécanique permet d'éviter la lourde démarche d'intégration thermodynamique et est donc une méthode extrêmement efficace de mesure de tensions de surface solide-fluide.

### III.3.2.5 Mise en défaut de la méthode mécanique : le cas d'un solide structuré dans une seule direction

Nous considérons maintenant le cas d'un solide structuré uniquement dans la direction  $x$  (cas C de la Figure 21). Les particules fluides interagissent alors avec les rondins suivant des potentiels dépendant uniquement de la distance des particule fluide aux rondins (la coordonnée  $y_i$  d'une particule  $i$  n'intervient pas). La période de la structuration solide (espacement des rondins) vaut  $\lambda^{LJ} = 2\sigma$  dans le cas Lennard-Jones et  $\lambda^{eau} = 8 \text{ \AA}$  dans le cas de l'eau. Dans le cas d'un fluide de Lennard-Jones, le potentiel d'interaction solide-fluide est un potentiel 12-6 de paramètres  $\sigma_s = \sigma$  et  $\varepsilon_s = \varepsilon$ . Dans le cas de l'eau, le potentiel solide est un potentiel hydrogène de paramètre  $\eta = 2,34$ . Ces deux solides présentent volontairement une rugosité forte pour tester la méthodologie mécanique. Les Figures 24 et 25 présentent les profils de force  $\langle \partial U / \partial z_{str} \rangle$  intégrés lors de la procédure d'intégration thermodynamique (Eq. (III.52)), ainsi que les différences d'énergie  $F^{(1)} - F^{(0)}$  obtenues. Ces différences d'énergie sont comparées à celles obtenues par la méthode mécanique appliquée soit dans la direction  $x$  (Eq. (III.55)) soit dans la direction  $y$  (Eq. (III.56)). La méthode mécanique n'est en accord avec la méthode d'intégration thermodynamique que dans la direction  $y$  où aucune structuration n'est présente. Le fait que la méthode mécanique appliquée dans la direction  $x$  soit en désaccord avec les deux autres méthodes

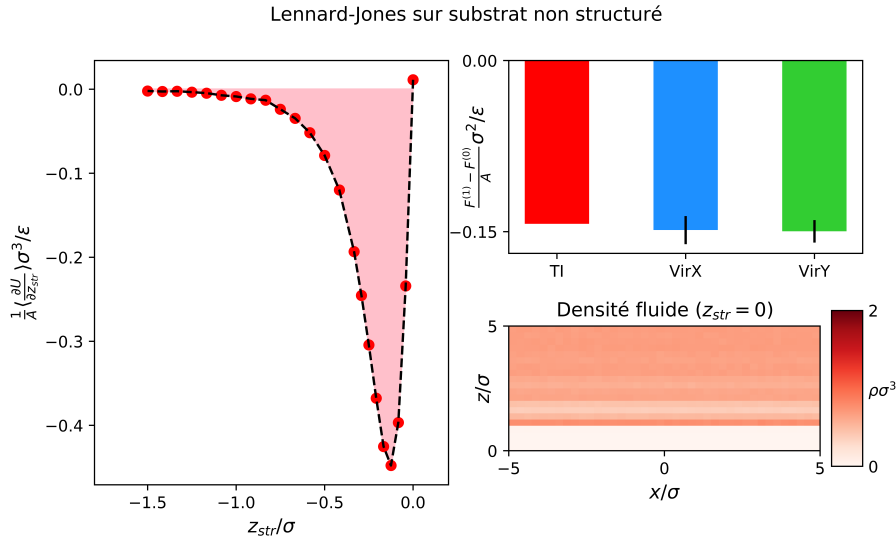


FIGURE 22 – Fluide de Lennard-Jones sur substrat non-structuré. Gauche : profil de force intégré par la méthode d’intégration thermodynamique. Droite, haut : différences d’énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d’intégration thermodynamique (TI, Eq. (III.52)) par la méthode mécanique dans la direction  $x$  (VirX, Eq. (III.55)) et dans la direction  $y$  (VirY, Eq. (III.56)). Droite, bas : carte de densité proche de la paroi à  $z_{str}$  maximal.

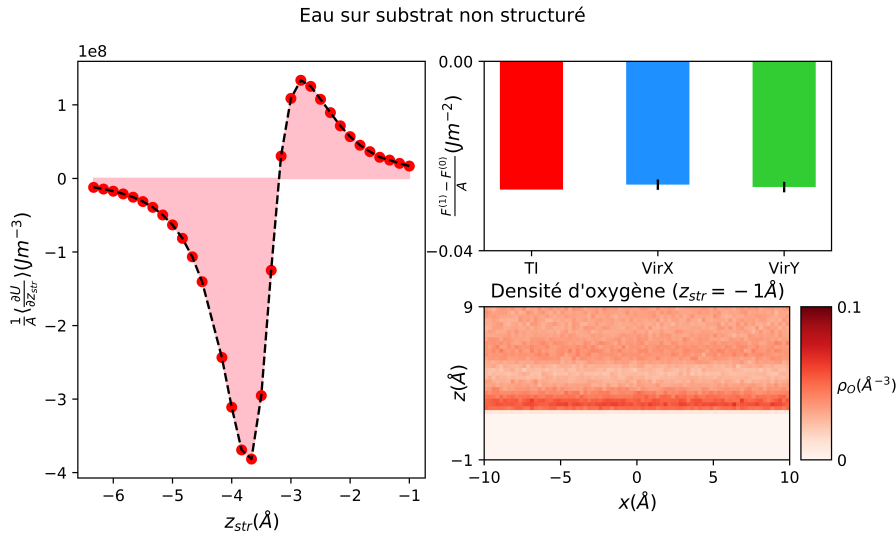


FIGURE 23 – Eau sur substrat non-structuré. Gauche : profil de force intégré dans la méthode d’intégration thermodynamique. Droite, haut : différences d’énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d’intégration thermodynamique (TI, Eq. (III.52)) par la méthode mécanique dans la direction  $x$  (VirX, Eq. (III.55)) et dans la direction  $y$  (VirY, Eq. (III.56)). Droite, bas : carte de densité de l’oxygène de l’eau proche de la paroi à  $z_{str}$  maximal.

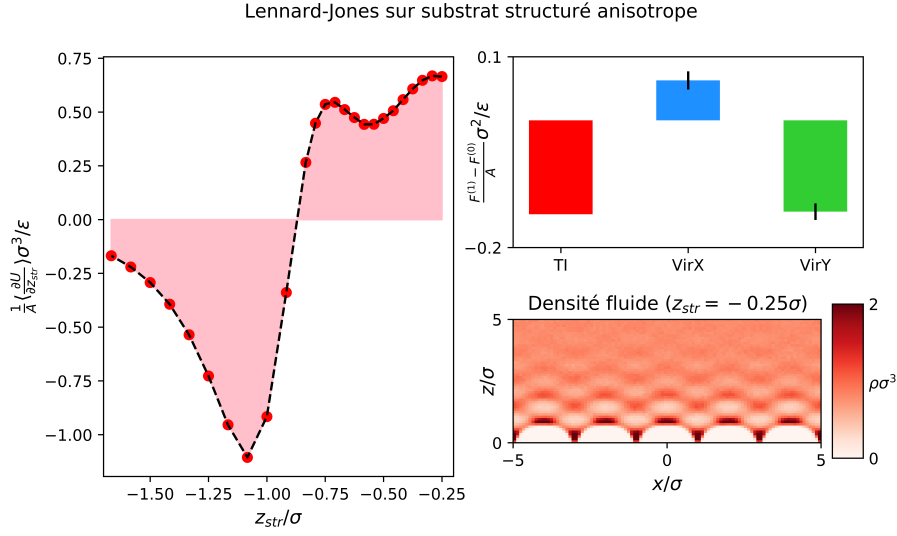


FIGURE 24 – Fluide de Lennard-Jones sur substrat structuré dans la direction  $x$ . Gauche : profil de force intégré par la méthode d’intégration thermodynamique. Droite, haut : différences d’énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d’intégration thermodynamique (TI, Eq. (III.52)) par la méthode mécanique dans la direction  $x$  (VirX, Eq. (III.55)) et dans la direction  $y$  (VirY, Eq. (III.56)). Droite, bas : carte de densité proche de la paroi à  $z_{str}$  maximal.

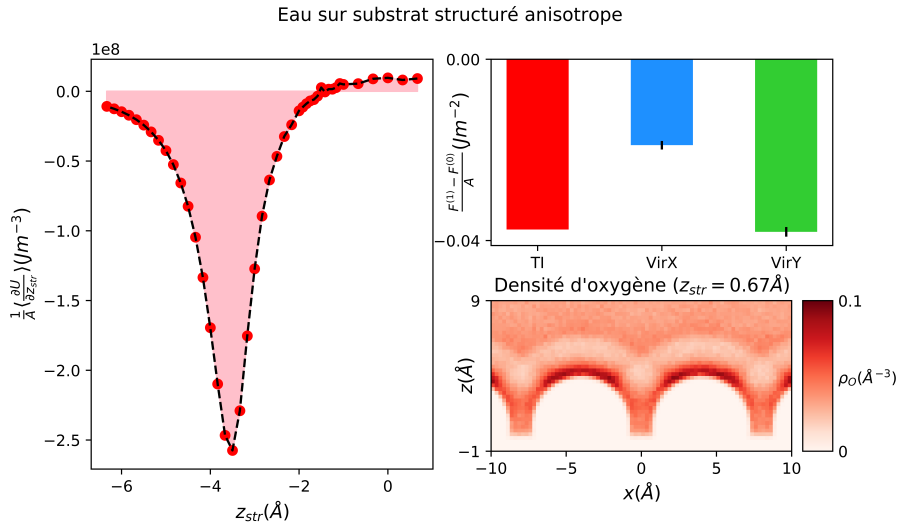


FIGURE 25 – Eau sur substrat structuré dans la direction  $x$ . Gauche : profil de force intégré par la méthode d’intégration thermodynamique. Droite, haut : différences d’énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d’intégration thermodynamique (TI, Eq. (III.52)) par la méthode mécanique dans la direction  $x$  (VirX, Eq. (III.55)) et dans la direction  $y$  (VirY, Eq. (III.56)). Droite, bas : carte de densité de l’oxygène de l’eau proche de la paroi à  $z_{str}$  maximal.

indique que la méthodologie consistant à supprimer les termes de couplage solide-fluide dans le théorème du viriel ne semble pas permettre de mesurer les énergies libres de mouillage d'une surface structurée (Eq. (III.34)). La différence obtenue en appliquant la méthode mécanique dans les directions  $x$  et  $y$  pour mesurer la même énergie libre indique de plus que le corollaire du résultat de Nijmeijer et van Leeuwen n'est pas vérifié (Eq. (III.35) de ce chapitre et Eq. (6.17) de la référence [12]). Les contraintes mesurées par le théorème du viriel, même réduites aux interactions fluide-fluide, restent des quantités tensorielles et donc potentiellement anisotropes. Pour s'assurer de l'absence de cristallisation du fluide à la surface solide, *i.e.* d'un ordre à longue portée, qui pourrait invalider les deux méthodes, nous avons mesuré les corrélations de densité tangentielles dans la première couche de liquide dans le cas LJ. Elles indiquent l'absence de corrélation longue portée, et donc de cristallisation (Annexe E).

### III.3.2.6 Étude de l'erreur induite par la méthode mécanique dans le cas d'un solide structuré

Nous présentons maintenant quelques résultats indiquant l'influence de l'hydrophilicité, de la rugosité et de la directionnalité des interactions sur l'erreur commise en utilisant la méthode mécanique à une surface solide structurée.

**Impact de l'hydrophilicité** Nous considérons le cas d'un fluide de Lennard-Jones au contact d'un substrat structuré dans les deux directions (Figure 21B) avec  $\lambda = \sigma$  et  $\sigma_s = 1.125\sigma$ . Cette structuration est plus dense que celle présentée dans la Figure 24, et correspond à une situation plus commune en simulation moléculaire. Trois hydrophilicités différentes sont considérées, rattachées aux paramètres d'interaction solide-fluide  $[\varepsilon_{s,0}, \varepsilon_{s,1}, \varepsilon_{s,2}] = [\sqrt{0.15}\varepsilon, \sqrt{0.3}\varepsilon, \sqrt{0.6}\varepsilon]$ . La Figure 26 montre que l'erreur liée à l'utilisation de la méthode mécanique est extrêmement faible quelle que soit l'hydrophilicité. Ce résultat explique les nombreuses utilisations non problématiques de la méthode mécanique au voisinage d'interfaces constituées de particules densément agencées dans un plan.

**Impact de la rugosité** Pour étudier l'influence de la densité de particules dans le premier plan solide, nous considérons la même situation que dans la Figure 26 (structuration dans les deux directions et fluide de Lennard-Jones) mais avec  $\lambda = 2\sigma$  et  $\varepsilon_s = \varepsilon$ . La surface apparaît alors quadrillée par des interstices entre les atomes de la structurations. La Figure 27 indique que l'erreur induite par la mesure mécanique est plus forte. Lorsque la méthode mécanique est utilisée, la rugosité de surface est donc un facteur d'erreur bien plus important que l'hydrophilicité de surface. Une simulation avec un rayon de coupure  $r_c = 8\sigma$  est réalisée, mais aucune modification des résultats n'est observée.

**Impact de la directionnalité** Nous étudions l'impact de la directionnalité des interactions. Alors que les systèmes de Lennard-Jones présentent des interactions non-directionnelles, l'interaction d'une molécule d'eau avec un substrat par des liaisons hydrogènes est fortement directionnelle (Chapitre II.2). Nous considérons deux substrats polaires structurés dans les deux directions  $x$  et  $y$ , avec  $\lambda_0 = 8 \text{ \AA}$  et  $\lambda_1 = 4 \text{ \AA}$  au contact d'un film d'eau. La Figure 28 indique que l'erreur commise en utilisant la méthode mécanique reste forte, même pour des structurations denses. La directionnalité des interactions est

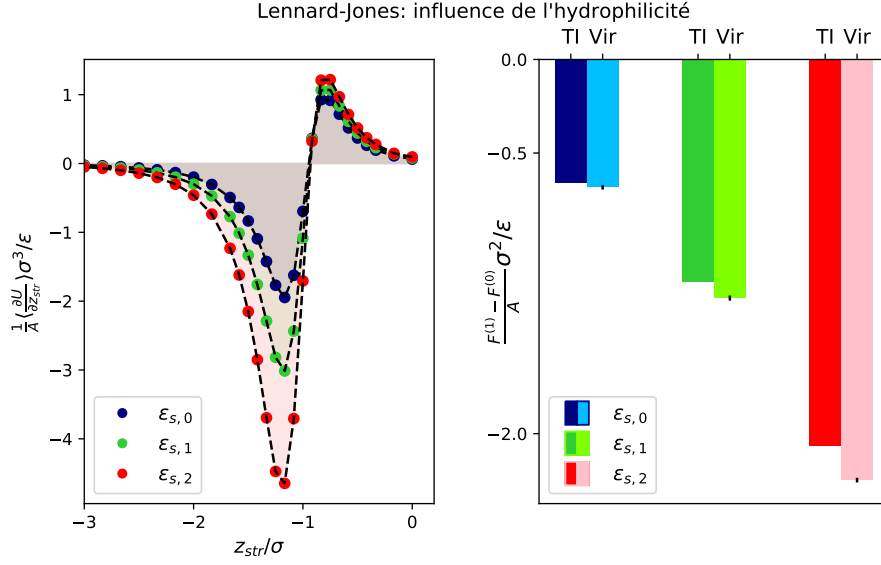


FIGURE 26 – Fluide de Lennard-Jones sur substrat structuré dans les directions  $x$  et  $y$ . Gauche : profil de force intégré dans la méthode d'intégration thermodynamique à différents paramètres d'interaction solide-fluide  $\epsilon_{s,0}$ ,  $\epsilon_{s,1}$  et  $\epsilon_{s,2}$  (couleurs bleue, verte et rouge). Droite : différences d'énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d'intégration thermodynamique (couleurs sombres, Eq. (III.52)) et par la méthode mécanique (couleurs claires, Eq. (III.55)).

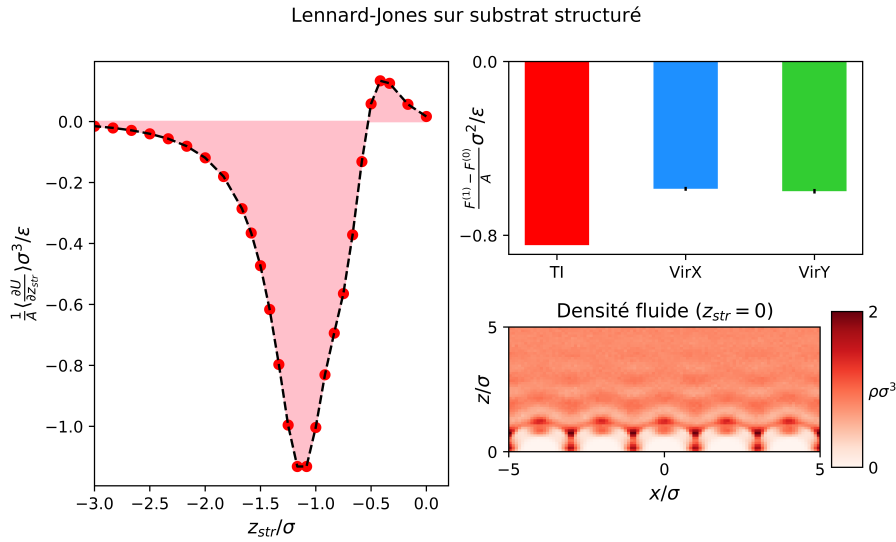


FIGURE 27 – Lennard-Jones sur substrat structuré dans les directions  $x$  et  $y$ . Gauche : profil de force intégré dans la méthode d'intégration thermodynamique. Droite, haut : différences d'énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d'intégration thermodynamique (TI, Eq. (III.52)) par la méthode mécanique dans la direction  $x$  (VirX, Eq. (III.55)) et dans la direction  $y$  (VirY, Eq. (III.56)). Droite, bas : carte de densité proche de la paroi à  $z_{str}$  maximal.

donc un facteur renforçant l'erreur commise en utilisant la méthode mécanique, invalidant ainsi en particulier son application à une interface présentant des liaisons hydrogènes.

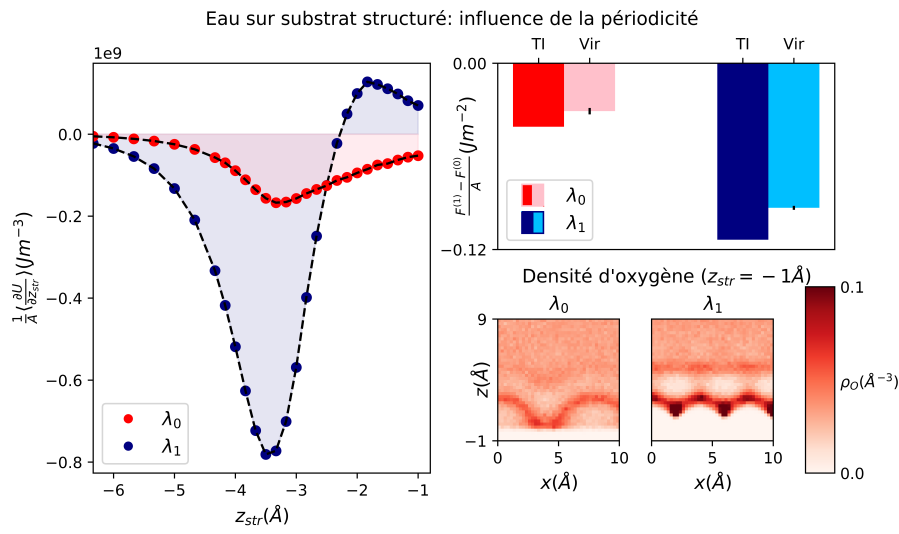


FIGURE 28 – Eau sur substrat structuré dans les directions  $x$  et  $y$  avec  $\lambda_0 = 8 \text{\AA}$  (rouge) et  $\lambda_1 = 4 \text{\AA}$  (bleu). Gauche : profil de force intégré dans la méthode d’intégration thermodynamique. Droite, haut : différences d’énergie libre  $F^{(1)} - F^{(0)}$  entre la situation avec structuration au contact du fluide et la situation avec la structuration éloignée, mesurée par la méthode d’intégration thermodynamique (TI, Eq. (III.52)) et par la méthode mécanique (Vir, Eq. (III.55)). Droite, bas : carte de densité de l’oxygène de l’eau proche de la paroi à  $z_{str}$  maximal.



## Conclusion

---

En simulation moléculaire, les contraintes et les tensions de surface sont régulièrement mesurées par une approche mécanique. Le théorème du viriel en mécanique statistique est alors utilisé pour exprimer la force s'opposant à une déformation réversible du système. Dans le cas d'une interface plane simulée dans une boîte de simulation périodique, le théorème du viriel relatif à des déformations homogènes permet de mesurer les contraintes de surface. Si l'interface sépare deux fluides, la contrainte de surface est identifiée à la tension de surface. Si l'interface sépare un solide d'un fluide, cette identification n'est plus possible et seule la contrainte de surface solide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  est mesurée. Différentes modélisations du solide sont possibles. Si les degrés de liberté associés aux atomes solides sont explicitement simulés (solide thermalisé), l'extraction de la contrainte de surface nécessite une étape de calibration des contraintes à l'intérieur de la phase solide. Une légère erreur de calibration induit alors une contrainte solide résiduelle qui impacte négativement la mesure de la contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$ . Si seuls les effets d'adsorption sont étudiés, une approximation raisonnable consiste à geler les degrés de liberté du solide (solide non-thermalisé). Une expression du théorème du viriel réduite aux interactions solide-fluide et fluide-fluide permet alors de comparer les contraintes induites par différentes phases fluides en évitant les problématiques liées aux contraintes internes au solide (Eqs. (III.25) et (III.26)).

Les concepts de tension de surface  $\gamma_{sf}$  et de contrainte de surface  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  sont distincts à une interface solide-fluide mais peuvent être reliés l'un à l'autre. Dans le cas d'un équilibre élastique, l'équation de Shuttleworth (Eq. (III.21)) indique que les contraintes de surface solide-fluide  $\sigma_{\alpha\beta}^{(sf)}$  s'expriment comme une combinaison de la tension de surface  $\gamma_{sf}$  et de ses dérivées par rapport au tenseur des déformations. La tension de surface  $\gamma_{sf}$  est alors un potentiel élastique de surface. Si la structure atomique du solide parallèlement à l'interface est négligée (solide non-structuré), l'application du théorème du viriel relatif à une extension de la phase fluide sur un solide sec pré-existant (Eq. (III.28)) permet de mesurer l'énergie libre surfacique de mouillage d'un solide sec  $\gamma_{sf} - \gamma_{s\emptyset}$  avec  $\gamma_{s\emptyset}$  l'énergie libre de surface d'un solide sec. L'étude de la même déformation hétérogène dans le cas d'un solide structuré atomiquement se heurte à deux problèmes. D'une part, l'apparition d'une taille caractéristique de la structure solide tangentiellement à la surface implique de devoir intégrer le déplacement sur une distance finie, et donc d'avoir recours à une technique d'intégration thermodynamique. D'autre part, la contribution au théorème du viriel des forces liées à l'interaction solide-fluide est *a priori* concentrée dans la région de la ligne triple qui doit donc être simulée explicitement.

En 1990, Nijmeijer et van Leeuwen affirment pourtant qu'une formulation du viriel réduite aux interactions fluide-fluide permettrait de mesurer la tension de surface  $\gamma_{sf}$  dans une simulation moléculaire d'une interface solide-fluide infinie en évitant ainsi d'avoir recours à une intégration thermodynamique ou d'avoir à simuler la ligne triple [12]. Leur démonstration repose sur l'expansion diagrammatique de la densité et sur la possibilité implicite de tronquer cette expansion à un degré fini et indépendant de la taille du système. Une telle hypothèse, pertinente dans le cas d'un gaz, est discutable dans le cas d'une phase condensée. La mise à l'épreuve en simulation indique en effet que la méthode de Nijmeijer et van Leeuwen conduit à des résultats incohérents dans le cas de solides fortement structurés. L'erreur induite par la méthode mécanique est faible dans le cas d'une faible

rugosité et d'interactions non-directionnelles mais s'avère importante sinon. L'utilisation de la méthode Test-Area, qui est une expression en différence finie du théorème du viriel, soulève les mêmes problèmes.

Il n'est donc *a priori* pas possible de mesurer mécaniquement les énergies libres de mouillage en déformant une interface solide-liquide structurée atomiquement. Dans le cas d'un solide non-structuré, la méthodologie mécanique est néanmoins extrêmement efficace comparée à l'intégration thermodynamique pour mesurer les énergies libres de mouillage.



# IV

## Interfaces liquide-gaz confinées et tension de ligne

---

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>86</b>
<b>IV.1 Mesure mécanique de l'énergie libre des interfaces fluide- fluide confinées et de leurs tensions de ligne</b> . . . . .	<b>87</b>
IV.1.1 Descriptions géométrique et mécanique . . . . .	87
IV.1.1.1 Équilibres externes et internes . . . . .	88
IV.1.1.2 Anisotropie du tenseur des contraintes . . . . .	89
IV.1.1.3 Définition des surfaces . . . . .	90
IV.1.1.4 Définition de l'angle de contact . . . . .	91
IV.1.2 Mesure mécanique de l'énergie libre de ménisque et décomposi- tion en termes de volume, de surface et de ligne . . . . .	92
IV.1.2.1 Expression de l'énergie libre du ménisque et de la ten- sion de ligne en fonction des forces fluides . . . . .	93
IV.1.2.2 Variations des composantes de volume et de surface avec l'angle de contact . . . . .	94
IV.1.2.3 Énergie libre intrinsèque, énergie libre paramétrique .	94
<b>IV.2 Fluide de Van der Waals</b> . . . . .	<b>96</b>
IV.2.1 Modèle . . . . .	96
IV.2.2 Phases homogènes et interfaces liquide-vapeur infinies . . . . .	97
IV.2.3 Interfaces liquide-vapeur confinées . . . . .	98
IV.2.3.1 Angles de contact . . . . .	98
IV.2.3.2 Énergies libres de ménisque . . . . .	102
IV.2.3.3 Tensions de ligne . . . . .	102
<b>IV.3 Eau : interactions dispersives et liaisons hydrogènes</b> . . . . .	<b>110</b>
IV.3.1 Modèle . . . . .	111
IV.3.2 Phases homogènes et interfaces liquide-vapeur infinies . . . . .	111
IV.3.3 Interfaces liquide-vapeur confinées . . . . .	112
IV.3.3.1 Angles de contact . . . . .	112
IV.3.3.2 Énergies libres de ménisque . . . . .	114
IV.3.3.3 Tensions de ligne . . . . .	115
IV.3.3.4 Impact de la structuration du solide . . . . .	118
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>120</b>

---



La présence d'une interface entre deux phases modifie les structures et interactions moléculaires dans une couche dont l'épaisseur nanométrique est négligée aux échelles macroscopiques. Les interfaces sont alors modélisées par des surfaces d'épaisseur nulle et dont l'énergie libre est l'aire multipliée par la tension de surface  $\gamma$ . Cette modélisation est discutable pour des systèmes de taille nanométrique : les longueurs d'interaction et de corrélation moléculaires sont alors du même ordre de grandeur que les longueurs et rayons de courbure définissant la géométrie du système, induisant des interactions entre interfaces et une dépendance des énergies libres par rapport aux courbures. La modélisation classique de la capillarité à l'échelle moléculaire consiste alors à prolonger la validité du formalisme macroscopique en introduisant des paramètres additionnels rendant compte des interactions entre interfaces et des effets de courbure. Au voisinage d'une ligne triple par exemple, les trois interfaces s'intersectant interagissent entre elles et le paramètre introduit pour rendre compte de la modification de l'énergie libre induite par l'existence d'une région linéique d'épaisseur nanométrique impactée par les trois interfaces est la tension de ligne  $\tau$ .

L'estimation analytique de la tension de ligne  $\tau$  se réduit généralement au cas limite de la transition de mouillage  $\theta \rightarrow 0^\circ$  et d'interactions solide-fluide dispersives de longue portée variant en  $1/r^6$  [56]. Dans le cas général, la valeur de la tension de ligne dépend des interactions et structures moléculaires dans le voisinage immédiat de la ligne triple et une estimation numérique s'avère nécessaire [58]. Elle peut être réalisée en utilisant différents outils tels que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ou la simulation moléculaire.

La méthode de mesure de la tension de ligne  $\tau$  la plus couramment utilisée expérimentalement et en simulation moléculaire est une méthode géométrique. Elle consiste à observer les angles de contact  $\theta$  de gouttes de différentes tailles situées sur un substrat plan. Lorsque la taille d'une goutte varie, l'équation de Young modifiée (Eq. (I.7)) prédit une évolution linéaire de  $\cos \theta$  avec  $1/r$  dont l'amplitude est dictée par la tension de ligne  $\tau$ , avec  $r$  le rayon de courbure de la ligne triple. Mesurer les caractéristiques géométriques de différentes gouttes permet alors de remonter à la tension de ligne  $\tau$ . La méthode de mesure géométrique conduit à des valeurs de  $\tau$  fortement dispersées, variant typiquement entre  $10^{-12} \text{ Jm}^{-1}$  et  $10^{-9} \text{ Jm}^{-1}$ , et pouvant être soit positives soit négatives [4]. Les raisons de cette forte dispersion ainsi que les origines physiques de la tension de ligne restent débattues. Les résultats contradictoires entre simulation moléculaire et calculs de DFT suggèrent par exemple un impact important de la structuration moléculaire du fluide (négligée en DFT), impact qui n'est encore que partiellement étudié [5].

De nombreuses critiques ont été émises à l'encontre de la méthode géométrique. L'attribution de la variation de l'angle de contact  $\theta$  à un seul effet de ligne suppose que les autres paramètres  $(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})/\gamma_{lg}$  et  $\gamma_{lg}$  apparaissant dans l'équation de Young modifiée Eq. (I.7) soient indépendants de la taille de la goutte. La prise en compte de la variabilité des tensions de surface solide-fluide avec la pression pourrait ainsi expliquer certains résultats injustement attribués à la tension de ligne [7]. La constance de la tension de ligne  $\tau$  par rapport à l'angle de contact  $\theta$  ou le rayon de courbure  $r$  a également été questionnée, laissant entendre que les différents termes de l'équation de Young modifiée pourraient être couplés de manière non-triviale [9, 10, 59]. De plus, la méthode géomé-

trique suppose de pouvoir définir un angle de contact  $\theta$  avec une grande précision. En simulation moléculaire, une régression géométrique de cercles sur des points de densité intermédiaire entre la densité liquide et la densité gazeuse est généralement pratiquée. Une telle définition de l'angle de contact n'est pas univoque : elle dépend des techniques de régression employées et est perturbée par la présence du solide qui induit par exemple une structuration moléculaire en couches du fluide à son contact.

Dans ce chapitre, nous développons une méthode mécanique alternative à la méthode géométrique et permettant de mesurer des énergies libres de mouillage et en particulier la tension de ligne  $\tau$ . Nous considérons un système biphasique liquide-gaz confiné dans un pore plan infini et mesurons les forces s'opposant à différentes déformations du système. Nous en déduisons l'énergie libre d'un ménisque séparant une phase mouillée d'une phase sèche  $F_m$ , ainsi que sa composante de ligne, la tension de ligne  $\tau$ . L'applicabilité de la méthode mécanique est néanmoins limitée aux cas de solides non-structurés (modélisés par un potentiel d'interaction solide-fluide ne dépendant que de la distance de la particule fluide à la paroi solide, cf. Chapitre III). Il n'est pas évident *a priori* de distinguer la physique engendrée par la structuration du solide de la physique n'en dépendant pas. Les simulations moléculaires de surfaces solide-fluide ont indiqué que la structure solide avait un impact limité sur la tension de surface de certains systèmes [34, 107, 135], et un impact majeur pour d'autres [79, 184, 185, 186]. Malgré ces limitations quant à la modélisation de la structure solide, l'approche mécanique que nous implémentons constitue une méthode rapide et précise de mesure des énergies libres de mouillage et des tensions de ligne en simulation moléculaire, permettant ainsi de tester systématiquement l'influence de paramètres tels que la mouillabilité du substrat, la température, la pression et la nature des fluides en présence. Elle ne nécessite pas de comparer des systèmes de tailles différentes pour mesurer la tension de ligne et s'affranchit ainsi de nombreuses hypothèses sous-jacentes à l'utilisation de la méthode géométrique.

Dans un premier temps, nous présentons la méthodologie de mesure mécanique de l'énergie libre d'une interface fluide-fluide confinée en simulation moléculaire. Nous détaillons la procédure permettant d'en extraire la tension de ligne  $\tau$ . Nous considérons dans un second temps des fluides de Van der Waals au contact de solides dont les interactions solide-fluide sont dispersives, et étudions la validité de la modélisation des énergies libres de mouillage par des énergies libres de volume, de surface et de ligne. Nous nous intéressons en particulier à la tension de ligne  $\tau$  et à la physique qui lui est associée. Dans un troisième temps, nous nous intéressons au cas de l'eau en équilibre avec sa vapeur et étudions l'impact de la polarité des interactions fluide-fluide et solide-fluide sur les énergies libres de mouillage et la tension de ligne  $\tau$ .

# Mesure mécanique de l'énergie libre des interfaces fluide-fluide confinées et de leurs tensions de ligne

## IV.1

---

Une caractéristique importante du tenseur des contraintes est son anisotropie au voisinage des régions de discontinuité, anisotropie qui est couramment utilisée en simulation moléculaire pour mesurer les tensions de surface fluide-fluide (Eq. (III.16)). En géométrie confinée, la séparation entre les régions d'un pore mouillées par deux fluides différents est appelée interface fluide-fluide confinée, ou ménisque. Son énergie libre inclut dans la modélisation de Gibbs (Chapitre I.1) des contributions volumiques, surfaciques et linéiques. L'objet de cette partie est le développement d'une méthode mécanique s'appuyant sur l'anisotropie des contraintes au voisinage d'un ménisque pour mesurer son énergie libre  $F_m$  et en extraire sa composante de ligne, la tension de ligne  $\tau$ . Nous décrivons dans un premier temps la géométrie étudiée dans cette thèse ainsi que les différents équilibres thermodynamiques et mécaniques mis en jeu. Nous montrons que l'énergie libre de l'interface fluide-fluide confinée, ou énergie libre de ménisque  $F_m$ , peut être directement obtenue à partir des contraintes fluides tangentielles au solide mesurées par le théorème du viriel. Nous étudions dans un second temps l'extraction de la tension de ligne  $\tau$  de l'énergie libre de ménisque  $F_m$ . Les notions de grandeurs intrinsèques et de grandeurs paramétriques, associées respectivement à l'énergie libre de ménisque  $F_m$  et à la tension de ligne  $\tau$ , sont en particulier discutées.

### IV.1.1 Descriptions géométrique et mécanique

Nous considérons un système fluide confiné dans un pore plan infini d'épaisseur  $h$ . Le solide est supposé infiniment rigide et atomiquement non-structuré (sans hétérogénéité tangentielle). Il est modélisé par un potentiel d'interaction externe vu par les particules fluide  $u_s(z)$ , avec  $z$  la coordonnée de la particule fluide normale à la paroi. Pour simplifier les notations, nous nous plaçons dans le cas d'un équilibre thermodynamique entre une phase mouillée et une phase sèche (Figure 29). La méthodologie développée est néanmoins applicable à n'importe quel équilibre entre deux phases fluides, qu'elles soient gazeuses ou liquides. Les phases mouillée et sèche sont séparées par un ménisque invariant par translation dans la direction  $y$ , dont la géométrie est décrite par une interface liquide-gaz de rayon de courbure  $R$  constant formant un angle de mouillage  $\theta$  avec le solide.

La géométrie rectiligne infinie n'est pas observable dans des systèmes réels car elle est métastable : pour une quantité de fluide donnée dans un pore plan, la géométrie qui minimise l'énergie libre de ménisque est une goutte circulaire. La géométrie rectiligne est choisie pour deux raisons principales. D'une part, cette géométrie permet de s'affranchir des considérations liées à la courbure dans le plan  $xy$  qui peut impacter la valeur des paramètres d'énergie libre (cf. Chapitre I.1 et la référence [25]). D'autre part, elle est particulièrement bien adaptée aux outils de simulation moléculaire tels que la mesure des contraintes mécaniques par le théorème du viriel. Les simulations moléculaires sont réalisées dans l'ensemble canonique en fixant le nombre de molécules fluides. Des conditions périodiques stabilisant le ménisque rectiligne sont appliquées dans les directions  $x$  et  $y$  et les dimensions de la boîte de simulations  $L_x$  et  $L_y$  sont gardées constantes.



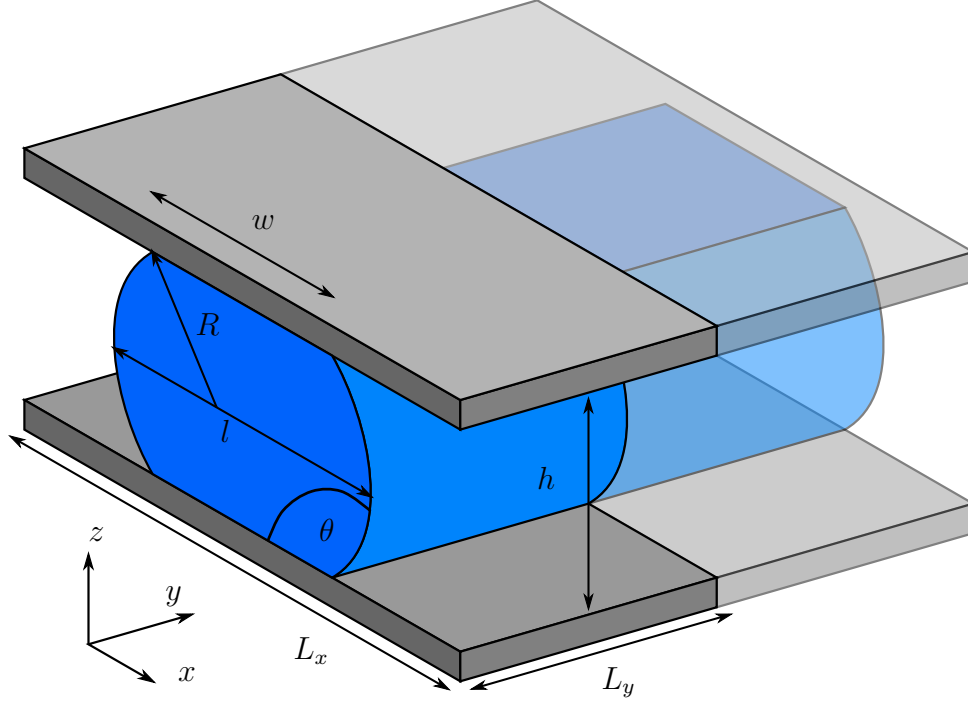


FIGURE 29 – Système modèle consistant en une phase liquide (bleu) en équilibre avec un gaz (non indiqué), confinés dans un pore plan (gris). Le système est invariant par translation dans la direction  $y$  (transparence) et représente un ménisque rectiligne infinie.

#### IV.1.1.1 Équilibres externes et internes

Les variables d'état définissant l'équilibre thermodynamique du système considéré sont  $N_I$ ,  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $z_{s,haut}$ ,  $z_{s,bas}$  et  $T$ , avec  $N_I$  le nombre de particules fluide de l'espèce  $I$ ,  $L_x$  et  $L_y$  les dimensions du système dans les direction  $x$  et  $y$ ,  $z_{s,haut}$  et  $z_{s,bas}$  les positions de référence des potentiels solides à l'origine du confinement et  $T$  la température. L'identité thermodynamique décrivant l'énergie libre  $F$  de ce système s'écrit :

$$dF = -SdT + \Sigma_x dL_x + \Sigma_y dL_y + \Sigma_z d(z_{s,haut} - z_{s,bas}) + \sum_I \mu_I dN_I \quad (\text{IV.1})$$

avec  $S$  l'entropie,  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$  et  $\Sigma_z$  les forces liées à l'extension du système dans les direction  $x$ ,  $y$  et  $z$ , et  $\mu_I$  le potentiel chimique de l'espèce  $I$ .

La description de Gibbs (Chapitre I.1) de la thermodynamique interne de ce système fait appel à des grandeurs spécifiques aux phases volumiques, surfaciques et linéiques ainsi qu'à une description géométrique des volumes, surfaces et lignes considérées. Cette modélisation nécessite l'introduction de paramètres supplémentaires que sont  $\theta$ ,  $w$ ,  $h$ ,  $N_{a,I}$  (Figure 29), avec  $\theta$  l'angle de contact,  $w$  la distance entre les deux lignes triples,  $h$  le confinement et  $N_{a,I}$  les quantités de particules  $I$  associées à chaque phase volumique, surfacique et linéique  $a$ , avec  $a = l, g, sl, sg, lg, slg$  (les indices  $s$ ,  $l$  et  $g$  font référence aux phases solide, liquide et gazeuse). Les paramètres internes doivent respecter les contraintes externes :  $w < L_x$  et  $\sum_a N_{a,I} = N_I$ . Dans la modélisation de Gibbs, l'énergie libre  $F$  s'écrit :

$$F = -P_l V_l - P_g V_g + \gamma_{sl} A_{sl} + \gamma_{sg} A_{sg} + \gamma_{lg} A_{lg} + \tau L_{slg} + \sum_a \sum_I \mu_{a,I} N_{a,I} \quad (\text{IV.2})$$

avec  $P_a$  et  $V_a$  les pressions et volumes des phases liquides et gazeuses ( $a = l, g$ ),  $\gamma_a$  et

$A_a$  les tensions de surface et les aires des différentes surfaces ( $a = sl, sg, lg$ ),  $\tau$  et  $L_{slg}$  la tension de ligne et la longueur de la ligne triple, et  $\mu_{a,I}$  et  $N_{a,I}$  les potentiels chimiques et quantités de particules de l'espèce  $I$  dans chaque phase  $a$  ( $a = l, g, sl, sg, lg, slg$ ). La thermodynamique du solide n'est pas modélisée : il est considéré comme un simple champ externe vu par le fluide.

L'équilibre thermodynamique interne entre les différentes phases volumiques surfaciques et linéiques implique que les dérivées de l'énergie libre  $F$  par rapport aux degrés de liberté internes  $w$ ,  $\theta$  et  $N_{a,I}$  soient nulles :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial w} \right|_{\theta N_{a,I}} = 0 \quad (\text{IV.3})$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \theta} \right|_{w N_{a,I}} = 0 \quad (\text{IV.4})$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N_{a,I}} \right|_{\theta w} - \left. \frac{\partial F}{\partial N_{b,I}} \right|_{\theta w} = 0 \quad (\text{IV.5})$$

Où la présence de deux termes dans l'Eq. (IV.5) reflète la contrainte  $\sum_a N_{a,I} = N_I$  : les quantités de matière allouées à chaque phase ne peuvent être modifiées qu'en gardant la quantité totale constante. L'Eq. (IV.5) correspond au passage de particules de l'espèce  $I$  de la phase  $b$  dans la phase  $a$ . En explicitant ces dérivées à partir de l'expression de  $F$  donnée en Eq. (IV.2) nous obtenons (dérivation en Annexe F) :

$$-P_l h + 2\gamma_{sl} + P_g h - 2\gamma_{sg} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

$$\gamma_{lg} \cos \theta - \gamma_{sg} + \gamma_{sl} = 0 \quad (\text{IV.7})$$

$$\mu_a - \mu_b = 0 \quad (\text{IV.8})$$

Les Eqs. (IV.6), (IV.7) et (IV.8) sont respectivement les équations de Young-Laplace, de Young et l'équilibre des potentiels chimiques entre les différentes phases.

#### IV.1.1.2 Anisotropie du tenseur des contraintes

Les dérivées de l'énergie libre  $F$  par rapport aux paramètres géométriques  $L_x$ ,  $L_y$  et  $z_{s,haut} - z_{s,bas}$  sont les forces  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$  et  $\Sigma_z$ . La force  $\Sigma_z$  peut être directement mesurée comme la force normale appliquée par le fluide sur chaque plan solide.  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$  sont des contraintes de mouillage relatives à l'extension de la phase fluide sur un solide pré-existant, et peuvent être mesurées par le théorème du viriel limité aux particules fluides (cf. Chapitre III et Eq. (III.28)).

Dans le cadre du formalisme de Gibbs, les contraintes thermodynamiques peuvent être définies localement, et la force  $\Sigma_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) s'appliquant sur une surface est la somme de ses composantes locales. Les régions de discontinuité que sont les interfaces et les lignes triples engendrent des contraintes spécifiques que sont les tensions de surface et de ligne. La force totale s'appliquant sur un plan de coupe arbitraire est la somme des pressions, tensions de surface et tensions de ligne des volumes, surfaces et lignes intersectés. Les Figures 30ABC indiquent les forces normales à trois plans de coupe particuliers ayant des vecteurs normaux dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Alors que la force  $\Sigma_x$  dans la direction  $x$  ne comprend que des composantes liées à la pression de la phase gazeuse et à la tension de surface solide-gaz, la force  $\Sigma_y$  dans la direction  $y$  inclut des composantes liées à la présence du ménisque, telles que la tension de ligne ou la tension de surface liquide-gaz.

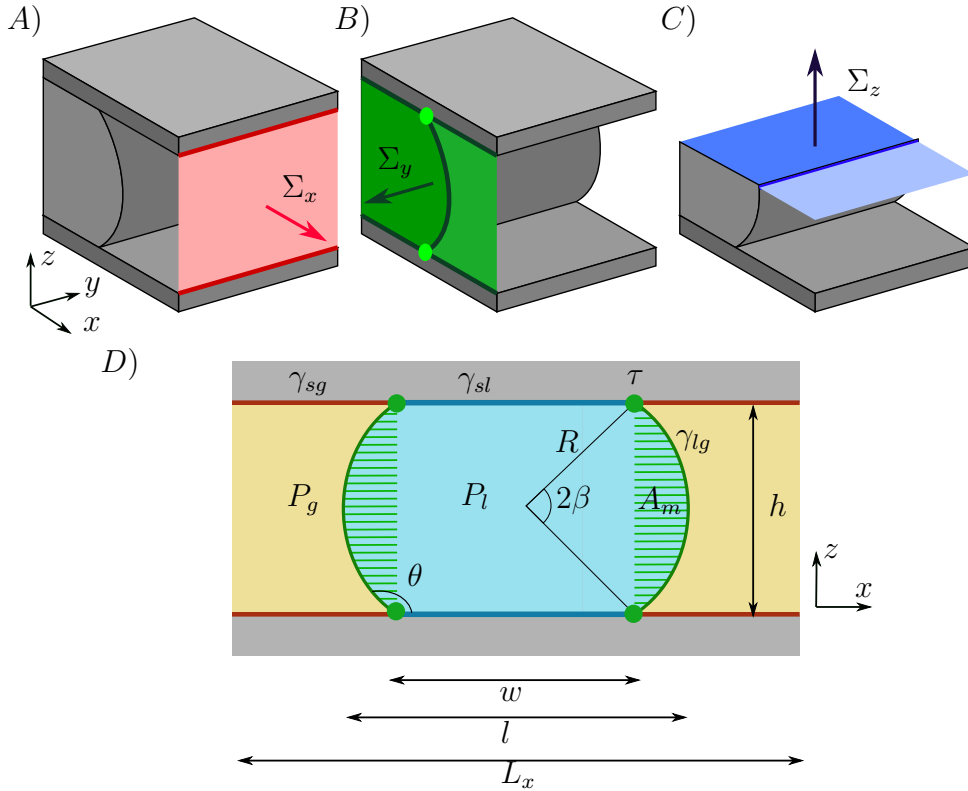


FIGURE 30 – A) La force  $\Sigma_x$  dans la direction  $x$  est due à la pression gazeuse  $P_g$  (rose) et à la tension de surface solide-gaz  $\gamma_{sg}$  (rouge). B) La force  $\Sigma_y$  dans la direction  $y$  est due aux pressions liquide  $P_l$  et gazeuse  $P_g$  (vert intermédiaire et vert clair), aux tensions de surface solide-liquide  $\gamma_{sl}$ , solide-gaz  $\gamma_{sg}$  et liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  (vert sombre) et à la tension de ligne  $\tau$  (vert très clair). C) La force  $\Sigma_z$  dans la direction  $z$  peut s'exprimer en fonction des pressions  $P_g$  (bleu clair) et  $P_l$  (bleu intermédiaire) et de la tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  (bleu sombre) en considérant un plan de coupe au centre du pore. D) La force  $\Sigma_y$  se décompose en termes liés à la phase sèche  $\gamma_{sg}$  et  $P_g$  (rouge et orange), en termes liés à la phase mouillée  $\gamma_{sl}$  et  $P_l$  (bleu sombre et clair), et en termes liés à l'énergie libre de ménisque  $\tau$ ,  $\gamma_{lg}$  et  $P_l - P_g$  (vert). La géométrie du système est définie par les paramètres  $w$ ,  $l$ ,  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $h$ ,  $\theta$ ,  $\beta$ ,  $R$  et  $A_m$ .

#### IV.1.1.3 Définition des surfaces

La formalisme de Gibbs nécessite de définir les paramètres géométriques  $h$ ,  $l$  et  $\theta$ , respectivement le confinement, la distance entre les ménisques au centre du pore et l'angle de contact (Figure 30D). À l'échelle moléculaire, les interfaces sont diffuses et ne sont donc pas définies de façon univoque. Il est nécessaire de spécifier une méthodologie de positionnement des interfaces attachée à certaines grandeurs thermodynamiques.

Nous définissons le confinement  $h$  en imposant la condition de zéro-adsorption de liquide à l'interface solide-liquide au milieu de la phase mouillée :

$$h \equiv \frac{n_l}{\rho_l} \quad (\text{IV.9})$$

avec  $n_l = \int dz \rho(x=0, z)$  le nombre moyen de particules fluides par unité de surface dans le plan  $xy$  au milieu de la phase mouillée, et  $\rho_l$  la densité d'une phase liquide homogène aux mêmes conditions de pression et de température (Figure 31). Dans le cas

d'un système comportant plusieurs espèces fluides, le confinement est défini par rapport à une espèce fluide choisie arbitrairement. La définition Eq. (IV.9) permet de supprimer l'excès surfacique de fluide à l'interface solide-liquide, ou adsorption surfacique  $\Gamma_\gamma$ . Dans le cas d'un système ne comportant qu'une seule espèce fluide, l'équation d'adsorption de Gibbs (Eq. (I.2)) indique alors que la dérivée première de la tension de surface solide-liquide  $\gamma_{sl}$  par rapport au potentiel chimique du fluide  $\mu$  est nulle :

$$d\gamma_{sl} = -\Gamma_\gamma d\mu = 0 \quad (\text{IV.10})$$

La définition Eq. (IV.9) limite donc la variabilité de  $\gamma_{sl}$  avec le potentiel chimique  $\mu$ .

Nous définissons la distance entre les ménisques  $l$  en supprimant l'adsorption de fluide à la surface liquide-gaz au milieu du pore :

$$l \equiv \frac{n_c - \rho_c^g L_x}{\rho_c^l - \rho_c^g} \quad (\text{IV.11})$$

avec  $n_c = \int dx \rho(x, z = 0)$  le nombre moyen de particules au centre du pore ( $z = 0$ ),  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$  les densités au milieu du pore dans les phases gazeuse et liquide (Figure 31). La définition Eq. (IV.11) supprime l'excès de fluide à l'interface liquide-gaz au milieu du pore ( $z = 0$ ).

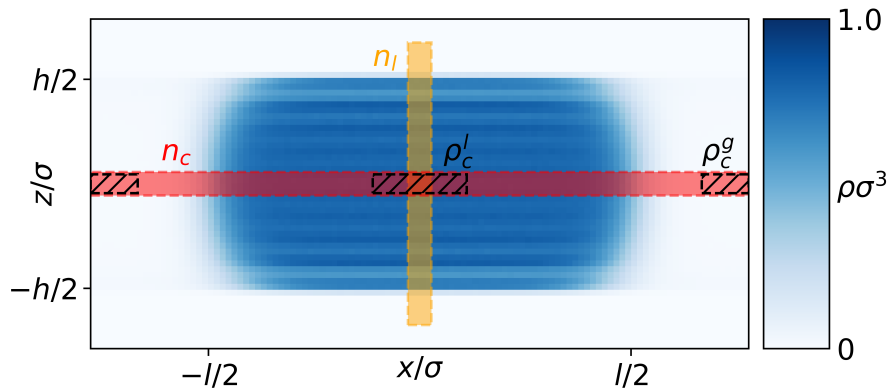


FIGURE 31 – Les paramètres géométriques  $h$  et  $l$ , respectivement le confinement et la distance entre les ménisques, sont définis par rapport à la densité  $\rho(x, z)$  du fluide à l'équilibre (bleu) en utilisant la condition de zéro-adsorption. Le confinement est défini par  $h \equiv n_l/\rho_l$  avec  $n_l = \int dz \rho(x = 0, z)$  la densité intégrée dans la direction  $z$  au milieu de la phase liquide (volume jaune), et  $\rho_l$  la densité volumique d'une phase liquide homogène aux mêmes conditions de pression et de température. La distance entre ménisques  $l$  est définie par  $l \equiv (n_c - \rho_c^g L_x)/(\rho_c^l - \rho_c^g)$  avec  $n_c = \int dx \rho(x, z = 0)$  la densité intégrée dans la direction  $x$  au milieu du pore (volume rouge),  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$  les densités moyennes au milieu du pore dans les phases gazeuses et liquides (zones hachurées) et  $L_x$  la taille du système dans la direction  $x$ . La carte de densité présentée ici correspond au système défini par  $\varepsilon_s/\varepsilon = 0,75$ ,  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$  et  $\Delta z_s/\sigma = 12$  étudié au chapitre IV.2.

#### IV.1.1.4 Définition de l'angle de contact

De même que le confinement  $h$  et la distance  $l$ , la définition de l'angle de contact  $\theta$  nécessite de choisir une convention. De nombreuses études expérimentales et en simulation

reposent sur la définition de  $\theta$  par une reconnaissance de forme appliquée à la carte de densité fluide. Cette méthode présente deux inconvénients importants. D'une part, elle perd en précision à mesure que les dimensions d'un système sont réduites à des dimensions moléculaires et que les interfaces apparaissent de plus en plus diffuses et de plus en plus fortement impactées par la présence du solide (pression de disjonction, structuration en couches du fluide, etc.). D'autre part, elle dépend du détail et la procédure de régression et ne s'appuie donc pas sur une définition thermodynamique univoque, posant ainsi des problèmes de reproductibilité.

Nous utiliserons par la suite deux définitions différentes de l'angle  $\theta$ , qui reposent sur la mesure respectivement de la force  $\Sigma_z$  et du potentiel chimique  $\mu$ . La comparaison des résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre de ces définitions nous permettra d'évaluer leur dépendance par rapport aux conventions géométriques adoptées.

**Définition mécanique** Nous appelons angle de contact mécanique l'angle de contact défini par rapport à la force  $\Sigma_z$ . Dans le formalisme de Gibbs, la valeur de  $\Sigma_z$  peut s'exprimer en fonction des pressions et tensions de surface exerçant une force au travers d'une plan de coupe horizontal situé au centre du pore ( $z = 0$ , cf. Figure 30C) :

$$\Sigma_z = -P_l l L_y - P_g (L_x - l) L_y + 2\gamma_{lg} L_y \quad (\text{IV.12})$$

L'application de la loi de Young-Laplace  $P_l - P_g = -2\gamma_{lg} \cos \theta / h$  et quelques opérations élémentaires aboutissent à :

$$\cos \theta^{Meca} \equiv \frac{h}{l} \left[ \frac{1}{2\gamma_{lg} L_y} \left( \Sigma_z + P_g L_x L_y \right) - 1 \right] \quad (\text{IV.13})$$

**Définition chimique** Nous considérons un système composé d'une unique espèce fluide en équilibre liquide-vapeur. À température fixée, les relations de Gibbs-Duhem donnent  $dP_l = \rho_l d\mu$  et  $dP_g = \rho_g d\mu$  avec  $\rho_l$  et  $\rho_g$  les densités des phases homogènes liquide et gazeuse. En intégrant ces relations, nous obtenons :

$$P_a - P_{sat} = \int_{\mu_{sat}}^{\mu} \rho_a(\mu) d\mu \quad (\text{IV.14})$$

avec  $a = l, g$ ,  $P_{sat}$  et  $\mu_{sat}$  la pression et le potentiel chimique à saturation. La différence de pression  $P_l - P_g$  peut se réécrire :  $P_l - P_g = P_l - P_{sat} - (P_g - P_{sat}) = \int_{\mu_{sat}}^{\mu} (\rho_l - \rho_g) d\mu$ . Dans les intervalles de potentiels chimiques et de températures considérés par la suite, la densité de la phase gazeuse reste toujours négligeable par rapport à la densité de la phase liquide. De plus, la variation de la densité liquide avec la pression est faible. Nous approchons la différence de pression par  $P_l - P_g = (\mu - \mu_{sat})\rho_l$ . L'équation de Young-Laplace aboutit à l'expression :

$$\cos \theta^{Chim} \equiv -\frac{(\mu - \mu_{sat})\rho_l h}{2\gamma_{lg}} \quad (\text{IV.15})$$

## IV.1.2 Mesure mécanique de l'énergie libre de ménisque et décomposition en termes de volume, de surface et de ligne

Dans cette partie, nous décrivons les relations permettant de mesurer l'énergie libre de ménisque  $F_m$  et d'en extraire la tension de ligne  $\tau$  à partir des forces  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$  et  $\Sigma_z$ .

### IV.1.2.1 Expression de l'énergie libre du ménisque et de la tension de ligne en fonction des forces fluides

Dans le cadre de la modélisation de Gibbs, les forces  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$  sont engendrées par les pressions, les tensions de surface et les tensions de ligne (Figure 30ABD) :

$$\Sigma_x = L_y(-P_g h + 2\gamma_{sg}) \quad (\text{IV.16})$$

$$\Sigma_y = w(-P_l h + 2\gamma_{sl}) + (L_x - w)(-P_g h + 2\gamma_{sg}) - 2A_m(P_l - P_g) + 4\tau + 4\gamma_{lg}R\beta \quad (\text{IV.17})$$

avec  $w$  la longueur de la phase mouillée dans la direction  $x$  séparant les deux lignes triples,  $A_m$  l'aire additionnelle dans le plan  $xz$  de la phase liquide due à la présence d'un ménisque (considérée algébriquement : elle est négative dans le cas hydrophile) et  $\beta$  le demi angle définissant l'arc formé par la surface liquide-gaz (Figure 30D). Les deux premiers termes de l'Eq. (IV.17) sont liés respectivement aux contributions des phases mouillée et sèche, et les trois derniers termes sont liés à l'énergie libre des ménisques. En utilisant les Eqs. (IV.6) et (IV.16), l'Eq. (IV.17) devient :

$$\Sigma_y = \frac{L_x}{L_y}\Sigma_x - 2A_m(P_l - P_g) + 4\tau + 4\gamma_{lg}R\beta \quad (\text{IV.18})$$

où les trois termes de droite correspondent à l'énergie libre due à la présence des ménisques (Figure 30D). En injectant la loi de Laplace  $P_l - P_g = \gamma_{lg}/R$  et l'expression géométrique de l'aire  $A_m = \frac{R^2}{2}(2\beta - \sin(2\beta))$ , l'Eq. (IV.18) devient :

$$\Sigma_y = \frac{L_x}{L_y}\Sigma_x + R\gamma_{lg} \sin(2\beta) + 4\tau + 2\gamma_{lg}R\beta \quad (\text{IV.19})$$

L'identité géométrique  $R = h/2 \sin(\beta)$  mène à :

$$\Sigma_y = \frac{L_x}{L_y}\Sigma_x + \gamma_{lg}h \frac{\sin(2\beta) + 2\beta}{2 \sin(\beta)} + 4\tau \quad (\text{IV.20})$$

L'angle  $\beta$  est relié à l'angle de mouillage  $\theta$  par  $\beta = \theta - \pi/2$ . Nous définissons une fonction trigonométrique  $K(\theta)$  :

$$K(\theta) = \frac{\sin(2\beta) + 2\beta}{8 \sin(\beta)} = \frac{\sin(\theta)}{4} - \frac{\theta - \pi/2}{4 \cos(\theta)} \quad (\text{IV.21})$$

En nommant  $F_m$  l'énergie libre d'un ménisque par unité de longueur dans la direction  $y$ , l'Eq. (IV.20) se réécrit alors sous la forme du système suivant :

$$F_m = \frac{1}{2}(\Sigma_y - \frac{L_x}{L_y}\Sigma_x) \quad (\text{IV.22})$$

$$F_m = 2\gamma_{lg}hK(\theta) + 2\tau \quad (\text{IV.23})$$

L'Eq. (IV.22) indique que l'énergie libre de ménisque  $F_m$  s'exprime comme une combinaison linéaire des forces fluides  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$ . Elle est l'équivalent en confinement de l'Eq. (III.16) permettant de mesurer la tension de surface d'un film liquide infini. L'Eq. (IV.23) décompose cette énergie libre sous forme d'un terme lié aux composantes de volume et de surface  $2\gamma_{lg}hK(\theta)$  et d'un terme lié aux composantes de ligne  $2\tau$ . Couplés à l'expression des forces  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$  par le théorème du viriel (Eq. (III.28)), ces équations permettent de mesurer en simulation moléculaire l'énergie libre de ménisque  $F_m$  et la tension de ligne  $\tau$ .

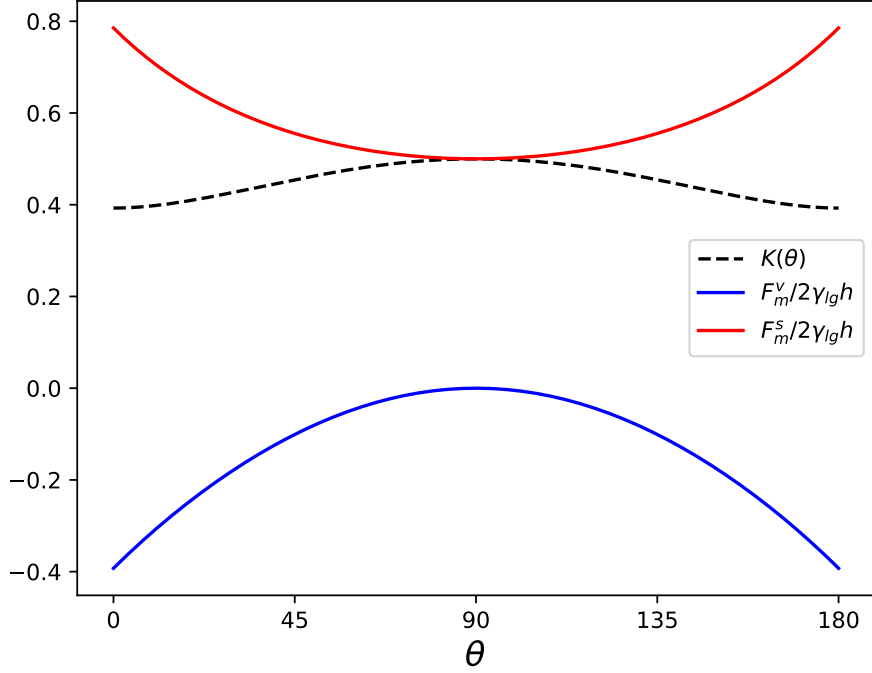


FIGURE 32 – Composantes adimensionnées de volume  $F_m^v$  (coubre bleue) et de surface  $F_m^s$  (courbe rouge) de l'énergie libre de ménisque  $F_m$ . Leurs variations opposées par rapport à l'angle de contact  $\theta$  ont pour conséquence une faible variation de leur somme  $K(\theta)$  dans l'énergie libre de ménisque  $F_m$  (courbe pointillée noire).

#### IV.1.2.2 Variations des composantes de volume et de surface avec l'angle de contact

Le terme  $2h\gamma_{lg}K(\theta)$  de l'Eq. (IV.23) regroupe les composantes de surface  $F_m^s = 2\beta R\gamma_{lg}$  et de volume  $F_m^v = -A_m(P_l - P_g)$  de l'énergie libre du ménisque  $F_m$ . Une propriété importante de la fonction  $K(\theta)$  est sa faible dépendance par rapport à l'angle  $\theta$  (Figure 32). Cette propriété est due au fait que les variations d'énergie libre surfacique et volumique avec  $\theta$  se compensent partiellement.

#### IV.1.2.3 Énergie libre intrinsèque, énergie libre paramétrique

Les Eqs. (IV.22) et (IV.23) représentent les deux étapes de la méthodologie mécanique de mesure de la tension de ligne  $\tau$  employée dans ce chapitre. Dans un premier temps, la comparaison des forces totales  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$  donne accès à la valeur de l'énergie libre de ménisque  $F_m$ , et ne fait intervenir aucune paramétrisation géométrique. La grandeur  $F_m$  est donc une grandeur intrinsèque du système, qui ne dépend pas de la paramétrisation adoptée. Dans un second temps,  $F_m$  est divisée en composantes volumiques, surfaciques et linéiques. La tension de ligne  $\tau$  en particulier peut être extraite de  $F_m$  par l'Eq. (IV.23) moyennant la définition des paramètres géométriques  $h$  et  $\theta$ . La valeur de  $\tau$  dépend de cette paramétrisation, et la tension de ligne est donc une valeur paramétrique.

La différence entre valeurs intrinsèques et valeurs paramétriques est illustrée dans la Figure 33. L'énergie libre totale  $F_m$  est constituée de la somme des énergies libres de volume (bleu), de surface (rouge) et de ligne (vert). Nous supposons la courbure de

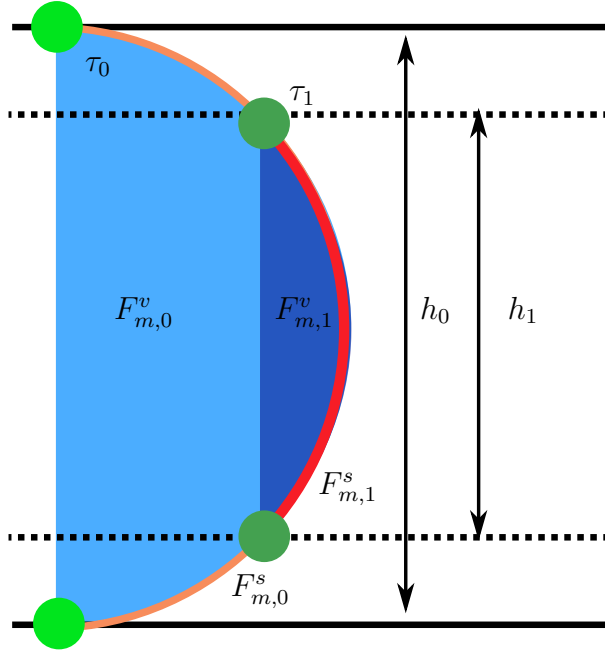


FIGURE 33 – Deux paramétrisations géométriques du confinement,  $h_0$  et  $h_1$  pour un système physique donné. À chaque paramétrisation sont associées des énergies libres de volume, de surface et de ligne, respectivement  $F_{m,0}^v$  (bleu clair),  $F_{m,1}^v$  (bleu sombre),  $F_{m,0}^s$  (rouge clair),  $F_{m,1}^s$  (rouge sombre),  $\tau_0$  (vert clair) et  $\tau_1$  (vert sombre). L'énergie libre de ménisque  $F_m$  est une grandeur intrinsèque contrairement à ses composantes de volume et de surface qui dépendent de la paramétrisation géométrique (grandeurs paramétriques). La tension de ligne, qui est définie comme la différence entre l'énergie libre de ménisque  $F_m$  et ses composantes de volume et de surface, est donc une grandeur paramétrique (Eq. (IV.23)).

l'interface fixée, par exemple par l'équation de Laplace. Une variation de la définition du confinement  $h$  entre  $h_0$  et  $h_1$  engendre une variation des énergies libres de surface et de volume (aires bleu clair et bleu sombre, arc de cercle rouge clair et rouge sombre). L'énergie libre de ménisque  $F_m$  ne dépendant pas de la paramétrisation géométrique, et la tension de ligne  $\tau$  étant définie comme la grandeur d'excès  $2\tau = F_m - F_m^v - F_m^s$ , sa valeur dépend donc de la paramétrisation géométrique adoptée.



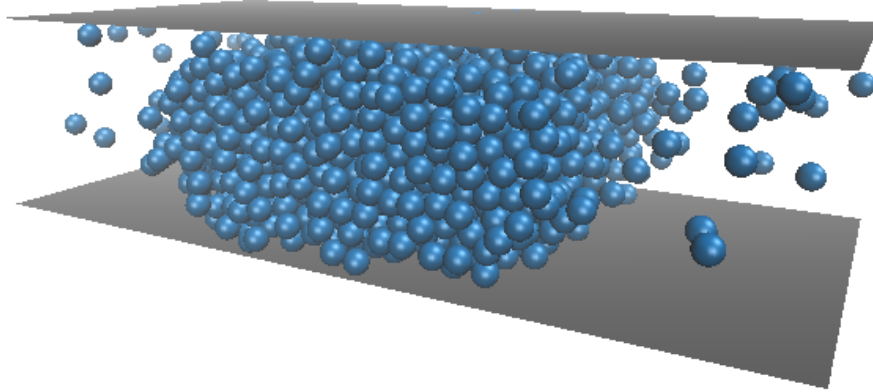


FIGURE 34 – Un fluide monoatomique (bleu) est confiné entre deux plans solides infinis et non-structurés (gris). Les interactions sont purement dispersives, et le fluide est un fluide de Van der Waals. Des conditions périodiques sont appliquées dans les deux directions parallèles aux plans solides. Le nombre de particules est gardé constant, et un équilibre entre une phase mouillée et une phase sèche est atteint. L’image est tirée de la simulation  $\varepsilon_s/\varepsilon = 0,25$ ,  $\Delta z_s/\sigma = 12$ ,  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ .

Nous considérons un fluide monoatomique de Van der Waals confiné entre deux plans solides infinis non-structurés (Figure 34). La simplicité de ce système et sa capacité à reproduire des propriétés structurelles et énergétiques de fluides simples en fait un modèle pour l’étude de la thermodynamique du mouillage. L’utilisation du potentiel de Lennard-Jones limite le temps de calcul, permettant ainsi de réaliser un nombre important de simulations, et d’étudier l’influence de différents paramètres géométriques et thermodynamiques tels que le confinement, la température et l’intensité des interactions solide-fluide. Nous présentons dans un premier temps les modèles moléculaires employés. Nous discutons dans un second temps les propriétés des phases homogènes et des interfaces liquide-vapeur infinies. Dans un troisième temps, nous étudions les interfaces liquide-vapeur confinées et leur modélisation par des pressions, des tensions de surface et des tensions de ligne.

### IV.2.1 Modèle

Les forces entre particules fluides sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones de paramètres  $\varepsilon$  et  $\sigma$  (Eq. (II.1)), avec un rayon de coupure de  $r_c = 4\sigma$ . Les interactions solide-fluide sont modélisées par deux potentiels 93 de paramètre  $\varepsilon_s$  et  $\sigma_s$  et de coordonnées  $z_{s,bas}$  et  $z_{s,haut}$  (Eq. (II.2)). Sauf indication contraire,  $\sigma_s/\sigma = 2$ . Une grande longueur d’interaction solide-fluide est choisie afin de souligner les effets liés à la longue portée des interactions. Les interactions solide-fluide d’une particule  $i$  sont calculées jusqu’à une distance  $|z_i - z_s| = 20\sigma$ , avec  $z_i$  la position de la particule  $i$ . Pour chaque système, une trajectoire longue de  $10^8 \Delta t$  est simulée, avec  $\Delta t = 0.005 \sigma \sqrt{m/\varepsilon}$  la durée du pas de temps et  $m$  la masse d’une particule fluide. Les quantités d’équilibre sont mesurées après un

temps de relaxation  $t_{relax} = 10^7 \Delta t$ . Les forces  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$ , calculées par le théorème du viriel (Eq. (III.28)), sont enregistrées à un intervalle de  $100 \Delta t$ . Les positions atomiques sont enregistrées tous les  $10^4 \Delta t$  pour une analyse ultérieure. La température est fixée par un thermostat de Nosé-Hoover de temps caractéristique  $t_{damp} = 100 \Delta t$ . Plusieurs températures entre  $T k_B / \varepsilon = 0,7$  et  $T k_B / \varepsilon = 1,0$  sont simulées. La température de point triple d'un fluide de Lennard-Jones est approximativement de  $T_{pt} k_B / \varepsilon = 0,7$ , et la température critique de  $T_c k_B / \varepsilon = 1,33$ . Les simulations considérées ne présentent donc ni de cristallisation ni de phénomène critique. Le nombre de particules  $N$  est fixé de telle sorte à obtenir un équilibre entre une phase sèche et une phase mouillée et à avoir une distance importante entre les ménisques. Les dimensions de la boîte de simulation dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ . Des conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace. Chaque simulation est réalisée en gardant  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $z_{s,bas}$ ,  $z_{s,haut}$  et  $N$  constants. Plusieurs jeux de simulations permettent d'étudier l'impact du confinement, de la température et des paramètres d'interaction solide-fluide (cf. Annexe G pour le détail des paramètres utilisés). Dans tout le Chapitre IV.2, les barres d'erreur sont du même ordre de grandeur que les symboles, et ne sont donc pas indiquées.

La définition chimique de l'angle de contact  $\theta$  nécessite la mesure du potentiel chimique  $\mu$ . Nous le mesurons en utilisant la méthode d'insertion de Widom [187] :

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{\rho(r)}{\langle \exp(-\beta U_{N+1}(r)) \rangle} \right) \quad (\text{IV.24})$$

avec  $\rho(r)$  la densité au point  $r$  et  $U_{N+1}(r)$  le changement d'énergie associé à l'insertion d'une  $N+1^{\text{ème}}$  particule au point  $r$ . Nous mesurons  $\rho(r)$  et  $\langle \exp(-\beta U_{N+1}(r)) \rangle$  dans un volume de contrôle d'épaisseur  $\Delta z = \sigma$  au milieu de la phase gazeuse (pour éviter les gradients de densité liés aux interfaces). Nous réalisons 10 000 insertions aléatoires pour chaque configuration moléculaire enregistrée.

Les paramètres  $n_c$ ,  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$  intervenant dans la définition de la distance entre les ménisques  $l$  (Eq. (IV.11) et Figure 31) sont mesurées dans une couche d'épaisseur  $\Delta z = \sigma$  située au centre du pore  $z = 0$ . Pour le calcul de  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$ , une région de  $\Delta x = 5\sigma$  au centre des phases liquide et gazeuse est utilisée. Le paramètre  $n_l$  est mesuré dans une région d'épaisseur  $\Delta x / \sigma = 2,5$  au centre de la phase liquide  $x = 0$ .

## IV.2.2 Phases homogènes et interfaces liquide-vapeur infinies

Nous étudions la densité  $\rho_l$  d'une phase liquide homogène, la pression  $P_g$  d'une phase gazeuse homogène et la tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{lg}$  qui interviennent dans la méthodologie de mesure de la tension de ligne appliquée dans la prochaine partie. La densité de la phase liquide homogène  $\rho_l(P, T)$  intervient dans la définition du confinement  $h$  via l'Eq. (IV.9). La Figure 35 présente la variation de la densité d'une phase liquide homogène d'un fluide de Lennard-Jones simulé à différentes pressions dans l'ensemble NPT. Les variations de  $\rho_l$  avec  $P$  restent faibles dans les intervalles de pression et de température considérés, et nous approchons par la suite la densité par  $\rho_l(P, T) = \rho_l(P_{sat}, T)$  avec  $P_{sat}$  la pression de vapeur saturante à la température  $T$ .

La pression de la phase vapeur  $P_g$  est utilisée dans la définition mécanique de l'angle de contact (Eq. (IV.13)). Nous l'approchons par la suite à partir de la densité de gaz au milieu du pore dans la phase sèche  $\rho_c^g$  en utilisant la loi des gaz parfaits. La tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  d'une interface plane est mesurée par la méthode mécanique

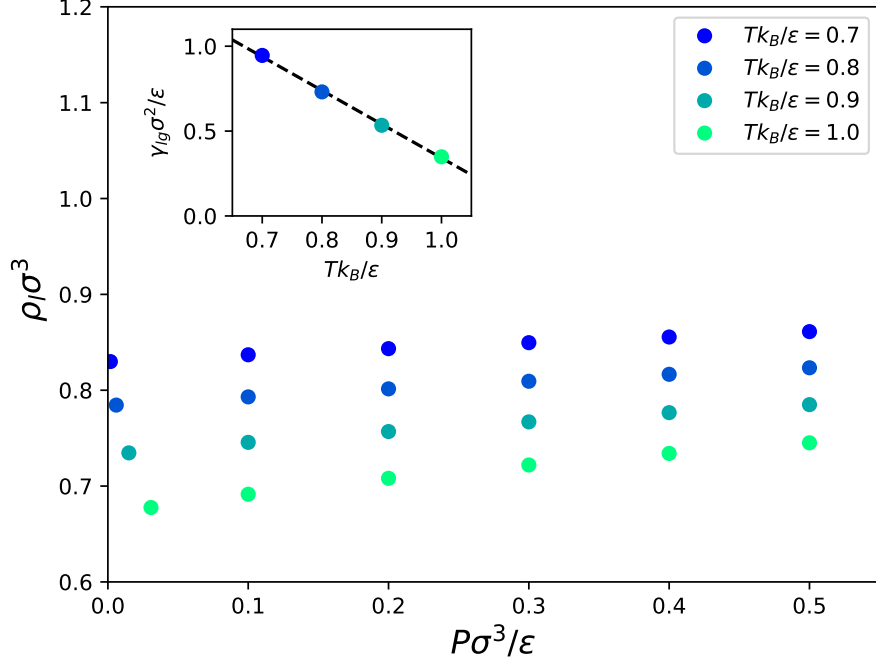


FIGURE 35 – Densité  $\rho_l$  d'une phase liquide homogène d'un fluide de Lennard-Jones en fonction de la pression  $P$  à différentes températures  $T$ . Encart : tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{lg}$  associée à une interface plane en fonction de la température. La fonction  $\gamma_{lg} = f(T)$  est approchée par une fonction linéaire (ligne pointillée).

dans une simulation d'un film liquide infini (Eq. (III.16)). Sa dépendance par rapport à la température est linéaire dans l'intervalle de températures considéré (encart de la Figure 35).

### IV.2.3 Interfaces liquide-vapeur confinées

Nous étudions une interface liquide-vapeur confinée dans un pore plan infini (Figure 29).

#### IV.2.3.1 Angles de contact

L'angle de contact  $\theta$  est utilisé pour caractériser l'hydrophilicité d'un solide et pour réaliser la décomposition de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  en des composantes de volume, de surface et de ligne (Eq. (IV.21)). Nous comparons maintenant différentes définitions de l'angle de contact, ainsi que la variation des angles obtenus lorsque le confinement, la température et de la pression sont modifiés.

Nous validons dans un premier temps la définition mécanique de l'angle de contact  $\theta$  (Eq. (IV.13)). Dans la limite de systèmes de grande taille par rapport à l'échelle moléculaire, la définition mécanique devrait correspondre à l'image intuitive d'une interface liquide-gaz dont la carte de densité forme un arc de cercle. La Figure 36 compare les angles de contact obtenus par la méthode mécanique dans le cas de faibles confinements ( $16 < h/\sigma < 21$ ) à l'angle de contact obtenu par une reconnaissance de forme sur des gouttes à symétrie cylindrique (goutte "bidimensionnelles" montrées en encart de la Figure

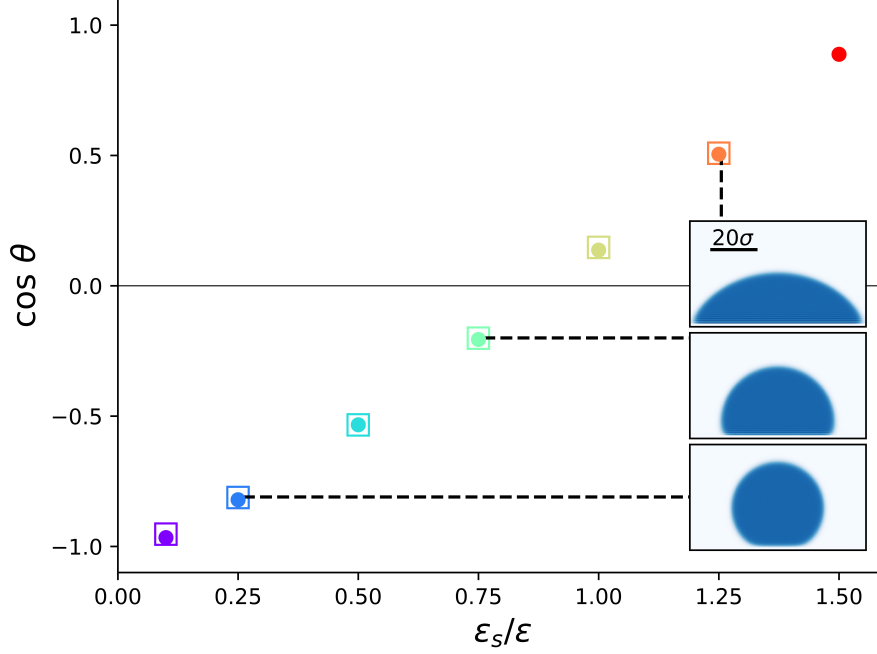


FIGURE 36 – Cosinus de l’angle de contact  $\theta$  mesuré soit par la méthode mécanique dans des pores de faible confinement (ronds pleins, moyenne effectuée sur les systèmes  $16 < h/\sigma < 21$ ), soit par reconnaissance de forme (carrés vides) sur des gouttes bidimensionnelles de grande taille (encarts) à différentes valeurs du paramètre d’interaction solide-fluide  $\varepsilon_s$  (couleurs) et à  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ .

36, cf. Annexe G). La méthodologie employée pour la reconnaissance de forme consiste à réaliser la régression d’un cercle sur les points de densité intermédiaire  $\rho \approx (\rho_l + \rho_g)/2$  situés loin du solide ( $z - z_s > 10\sigma$ ). Les mesures mécaniques et géométriques de  $\theta$  sont cohérentes, validant la méthode mécanique de mesure de  $\theta$ . Dans le cas d’une forte hydrophilicité, la mesure par reconnaissance de forme de  $\theta$  n’est néanmoins pas indiquée car l’interface liquide-gaz dévie fortement d’un arc de cercle, à cause d’effets de pression de disjonction, impactant d’autant la pertinence de la régression circulaire. Les définitions mécanique et chimique de  $\theta$  sont applicables dans toute la gamme d’hydrophilicité et de confinement, contrairement à la méthode par reconnaissance de forme qui est limitée aux cas de grands systèmes et d’hydrophilicités limitées.

Nous étudions maintenant les variations de l’angle de contact  $\theta$  en fonction des paramètres thermodynamiques et géométriques. La Figure 37 présente les cosinus des angles de contact  $\theta$  obtenus à différents confinements  $h$ , interactions solides-fluides  $\varepsilon_s$  et températures  $T$ , soit par la méthode mécanique (Eq. (IV.13)) soit par la méthode chimique (Eq. (IV.15)). À faible confinement (grand  $h$ ), les deux méthodes convergent vers une même valeur macroscopique. À fort confinement (petit  $h$ ), les angles de contact s’écartent fortement de cette valeur macroscopique, suivant des lois dépendant de la méthode employée. La dépendance de l’angle de contact  $\theta$  par rapport à la convention adoptée (ici mécanique ou chimique, cf. Chapitre IV.1) souligne le fait que la paramétrisation géométrique d’un système n’est pas évidente à une échelle où les interfaces sont diffuses.

La dépendance de  $\theta$  par rapport au confinement peut s’expliquer par une modélisation rudimentaire que nous présentons maintenant. Dans le formalisme de Gibbs, l’équilibre de la phase mouillée et de la phase sèche s’écrit  $2\gamma_{sg} - P_g h = 2\gamma_{sl} - P_l$  (Eq. (IV.6)). Cette

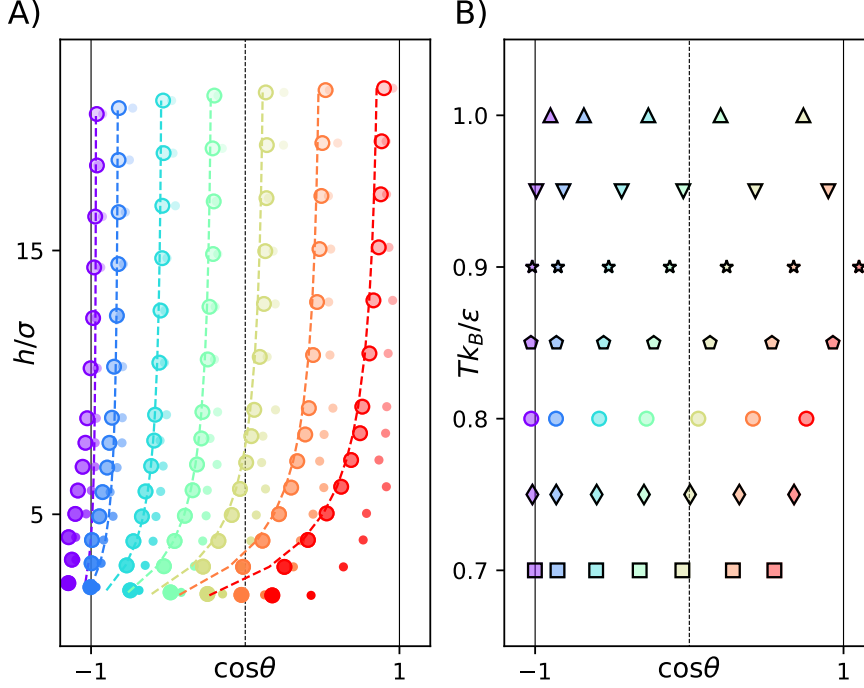


FIGURE 37 – A)  $\cos\theta$  mesuré mécaniquement à différents confinements  $h$  (cercles) pour différents paramètres d’interaction solide-fluide  $\varepsilon_s$  (du violet au rouge,  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,1;0,25;0,5;0,75;1,0;1,25;1,5]$ ) et à  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ . La variation de l’angle de contact  $\theta$  avec le confinement  $h$  est reproduit par un modèle analytique simple (lignes pointillées, cf. texte). Les angles de contact mesurés par la méthode du potentiel chimique sont indiqués par des points. B)  $\cos\theta$  mesuré mécaniquement à différentes températures  $T$  (symboles) pour différents paramètres d’interaction solide-fluide  $\varepsilon_s$  (couleur) et pour un confinement  $h/\sigma \approx 9$ .

égalité suppose que les interfaces solide-fluide sont d’épaisseur nulle et devient donc de plus en plus fautive à mesure que les interfaces se rapprochent et que les régions interfaciales se superposent. l’interaction entre les interfaces peut alors être modélisée en introduisant des paramètres d’énergie additionnels par unité de surface solide, respectivement  $W_{sls}(h)$  et  $W_{sgs}(h)$  dans les phases mouillée et sèche. L’équilibre phase sèche-phase mouillée s’écrit alors :

$$2\gamma_{sg}^\infty - P_g h + W_{sgs}(h) = 2\gamma_{sl}^\infty - P_l h + W_{sls}(h) \quad (\text{IV.25})$$

avec  $\gamma_{sg}^\infty$  et  $\gamma_{sl}^\infty$  les tensions de surface dans la limite de grands système où les interactions entre interfaces sont négligeables. Les corrections  $W_{sas}$  ( $a = l, g$ ) peuvent s’approcher en considérant les pertes énergétiques solide-fluide liées à l’absence de fluide en  $|z| > h/2$ . Les paramètres correctifs s’écrivent alors :

$$W_{sas} \approx -2 \int_{h/2}^{\infty} \rho_a u_{s,bas}(z) dz \quad (\text{IV.26})$$

avec  $u_{s,bas}(z)$  le potentiel d’interaction avec la paroi solide inférieure d’une particule située en  $z$  et  $\rho_a$  la densité dans une phase  $a$  homogène avec  $a = g, l$  indiquant la phase gazeuse ou liquide. Le facteur 2 vient du fait que les deux tensions de surfaces  $\gamma_{sa}$  sont corrigées. La densité en phase gaz étant négligeable par rapport à la densité en phase liquide,  $W_{sgs}$  est négligeable par rapport à  $W_{sls}$ . Le potentiel répulsif de puissance 9

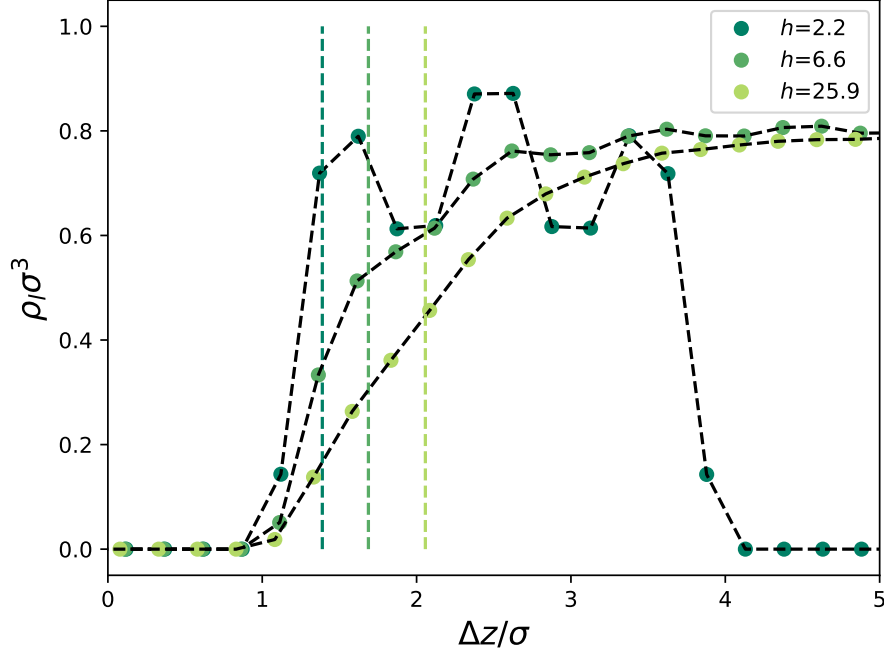


FIGURE 38 – Densité de fluide  $\rho_l(z)$  normale à la paroi dans la phase liquide ( $x = 0$ ) et le cas superhydrophobe ( $\varepsilon_s/\varepsilon = 0,1$ ), à différents confinements  $h$  (couleurs) et à  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ , avec  $\Delta z = z - z_{s,bas}$  la coordonnée par rapport à l'origine du potentiel solide. Lorsque le confinement est fort (faible  $h$ ), la pression liquide à l'équilibre est importante. L'augmentation de pression à faible  $h$  engendre une modification de la structure du fluide et de la position de l'interface de zero-adsorption (lignes pointillées verticales).

décroît rapidement, et n'aura donc qu'une influence marginale sur la correction de longue portée. Nous nous limitons donc au potentiel attractif en puissance 3 :

$$W_{sls} \approx 2\rho_l \int_{h/2}^{\infty} \varepsilon_s \left( \frac{\sigma_s}{z - z_{s,bas}} \right)^3 dz \quad (\text{IV.27})$$

$$W_{sls} \approx \rho_l \frac{\varepsilon_s \sigma_s^3}{(h/2 - z_{s,bas})^2} \quad (\text{IV.28})$$

De plus, le terme  $W_{sls}$  induit une force normale sur les parois solides (pression de disjonction) modifiant ainsi la valeur de  $\Sigma_z$  (Eq. (IV.12)) :

$$\Sigma_z = -(P_l + \frac{\partial W_{sls}}{\partial z_{s,bas}})lL_y - P_g(L_x - l)L_y + 2\gamma_{lg}L_y \quad (\text{IV.29})$$

Nous injectons l'Eq. (IV.29) dans la définition mécanique de l'angle de contact  $\theta$  (Eq. (IV.13)) pour aboutir à :

$$\cos \theta = -\frac{(P_l - P_g)h}{2\gamma_{lg}} - \frac{h}{2\gamma_{lg}} \frac{\partial W_{sls}}{\partial z_{s,bas}} \quad (\text{IV.30})$$

Nous injectons l'expression Eq. (IV.25) de la différence de pression  $P_l - P_g$  dans l'Eq. (IV.30) :

$$\cos \theta^{Méca} = \frac{\gamma_{sg}^{\infty} - \gamma_{sl}^{\infty}}{\gamma_{lg}} - \frac{W_{sls}}{2\gamma_{lg}} - \frac{h}{2\gamma_{lg}} \frac{\partial W_{sls}}{\partial z_{s,bas}} \quad (\text{IV.31})$$

Le jeu d'équations Eqs. (IV.31) et (IV.28) constitue le modèle tracé sur la Figure 37 (lignes pointillées), en prenant pour  $(\gamma_{sg}^\infty - \gamma_{sl}^\infty)/\gamma_{lg}$  les valeurs de l'angle de contact  $\cos\theta$  à faible confinement. L'efficacité de cette modélisation a déjà été observée pour le calcul de la pression de disjonction de systèmes similaires [188]. Pour la grande majorité des hydrophilicités étudiées, les effets de confinement sont modélisés convenablement par cette estimation. Le cas superhydrophobe présente néanmoins des spécificités : la dérive à fort confinement (faible  $h$ ) de  $\cos\theta$  est due à une modification de la structure du fluide à une interface hydrophobe lorsque la pression et le confinement sont accrus (Figure 38).

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant la variabilité de  $\cos\theta$ . D'une part, l'effet de confinement est renforcé par le choix des paramètres d'interaction. Nous avons choisi dans cette partie d'avoir une longueur caractéristique d'interaction solide-fluide  $\sigma_s$  deux fois plus importantes que la longueur d'interaction fluide-fluide  $\sigma$ , afin de souligner les effets de longue portée de l'interaction solide-fluide. En prenant une valeur  $\sigma_s = \sigma$ , les Eqs. (IV.28) et (IV.31) indiquent que la variation de  $\cos\theta$  avec le confinement serait huit fois plus faible pour un  $\varepsilon_s$  donné. Nous ferons un tel choix dans les parties suivantes. D'autre part, la méthode de mesure mécanique de la tension de ligne employée ici est peu dépendante de l'angle  $\theta$  grâce à la relative constance de  $K(\theta)$ .

Nous nous concentrons par la suite sur la définition mécanique de l'angle de contact  $\theta$ , qui a l'avantage de ne pas nécessiter la mesure du potentiel chimique  $\mu$  (mesure difficile à réaliser dans le cas d'une densité faible de la phase gazeuse). Une comparaison des tensions de ligne obtenues en utilisant les définitions mécanique et chimique est réalisée à la fin du Chapitre IV.2.

### IV.2.3.2 Énergies libres de ménisque

L'énergie libre par unité de longueur d'une interface entre une phase mouillée et une phase sèche est l'énergie libre de ménisque  $F_m$ . Dans le cadre de la modélisation de Gibbs l'Eq. (IV.23) indique que cette énergie libre se décompose en une composante de ligne  $2\tau$  et une composante liée aux termes de volume et de surface  $2\gamma_{lg}hK(\theta)$ . Lorsque le confinement diminue ( $h$  augmente), l'importance relative des termes de surface et de volume augmente par rapport aux termes de ligne. La Figure 39 représente le ratio  $F_m/h\gamma_{lg}$ , en fonction de l'angle de contact  $\theta$ . A faible confinement (forte transparence), ce ratio se rapproche de sa valeur théorique  $2K(\theta)$  en l'absence de tension de ligne. A fort confinement (forte opacité), la valeur de  $F_m$  s'écarte fortement de la valeur de ses composantes de surface et de volume : il est nécessaire de prendre en compte une composante supplémentaire d'énergie libre, la tension de ligne. À confinement donné, l'augmentation de la température accroît l'écart de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  à la somme de ses composantes de surface et de volume : l'excès relatif d'énergie libre de ligne est d'autant plus important que la température est grande.

### IV.2.3.3 Tensions de ligne

Lorsque l'énergie libre de ménisque  $F_m$  est comparée à sa modélisation par des termes surfaciques et volumiques, il apparaît nécessaire d'introduire un paramètre correctif à fort confinement (Figure 39). Nous attribuons ce terme correctif à la tension de ligne  $\tau$  grâce à l'Eq. (IV.23). L'objet de cette section est de quantifier cette énergie libre  $\tau$ , et d'évaluer la pertinence de sa modélisation par une énergie liée à la ligne triple.

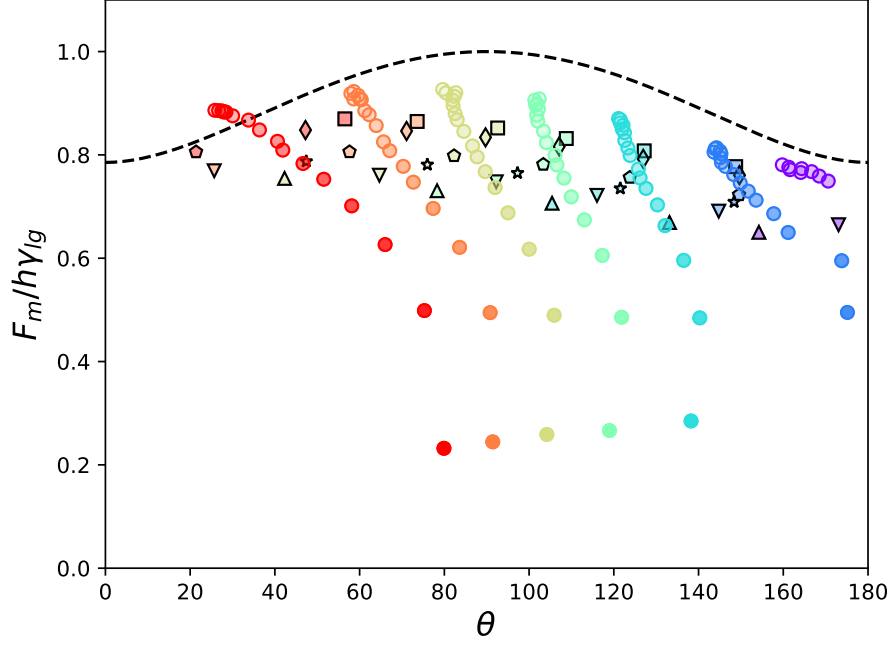


FIGURE 39 – Ratio de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  sur  $h\gamma_{lg}$  à plusieurs hydrophilités  $\varepsilon_s$  (du violet au rouge,  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,1;0,25;0,5;0,75;1,0;1,25;1,5]$ ) et confinements ( $h$  croît de l'opaque au transparent,  $2 \lesssim h/\sigma \lesssim 21$ ) en fonction de l'angle de contact défini par la méthode mécanique. Les valeurs pour  $h/\sigma \approx 9$  à différentes températures  $T$  sont indiquées par différents symboles ( $\square, \diamond, \hexagon, \star, \nabla, \triangle$  pour  $k_B T/\varepsilon = [0,7;0,75;0,85;0,90;0,95;1,0]$ ). La fonction limite  $2K(\theta)$  représente la valeur du ratio  $F_m/h\gamma_{lg}$  en l'absence de tension de ligne (ligne pointillée noire).

**La tension de ligne comme fonction de l'angle de contact** La Figure 40 présente la tension de ligne  $\tau$ , définie comme l'excès d'énergie libre de  $F_m$  par rapport à une modélisation purement surfacique et volumique (Eqs. (IV.22) et (IV.23)). L'ordre de grandeur de  $\tau$  est en accord avec les valeurs les plus faibles évoquées dans la littérature [62, 78], et correspond à des effets de tension de surface sur une longueur inférieure à un diamètre moléculaire :  $|\tau|/\gamma_{lg} < \sigma$ . Alors que les systèmes considérés diffèrent de par leurs confinements  $h$ , leurs potentiels chimiques  $\mu$ , leurs températures  $T$  et leurs interactions solide-fluide  $\varepsilon_s$ , les valeurs de  $\tau$  présentent une forte régularité par rapport à l'angle de contact  $\theta$ . La variabilité de  $\tau$  peut donc être réduite en première approximation à une fonction ne dépendant que de l'angle de contact  $\theta$ , malgré les théories indiquant de possibles dépendances multiples [25].

La forme de la courbe  $\tau(\theta)$  peut s'expliquer qualitativement. À la transition de dé-mouillage ( $\theta \rightarrow 180^\circ$ ), la disparition progressive de  $\tau$  est une conséquence de la disparition de la singularité liée à la ligne triple quand l'angle de contact se rapproche d'un angle plat. À la transition de mouillage ( $\theta \rightarrow 0^\circ$ ), l'interaction solide-fluide est forte (le solide est hydrophile), et les effets dus aux interactions dispersives solide-fluide de longue portée deviennent importants [56]. De plus, la faiblesse de l'angle de contact  $\theta$  implique que l'interface liquide-gaz se rapproche du solide, et est donc impactée par lui dans une région de taille plus importante. La courbure de l'interface liquide-gaz est en particulier modifiée par la proximité du solide. Le modèle de déplacement d'interface (IDM), développé par Joanny et de Gennes, modélise cet effet [56]. Il consiste à considérer les effets de longue



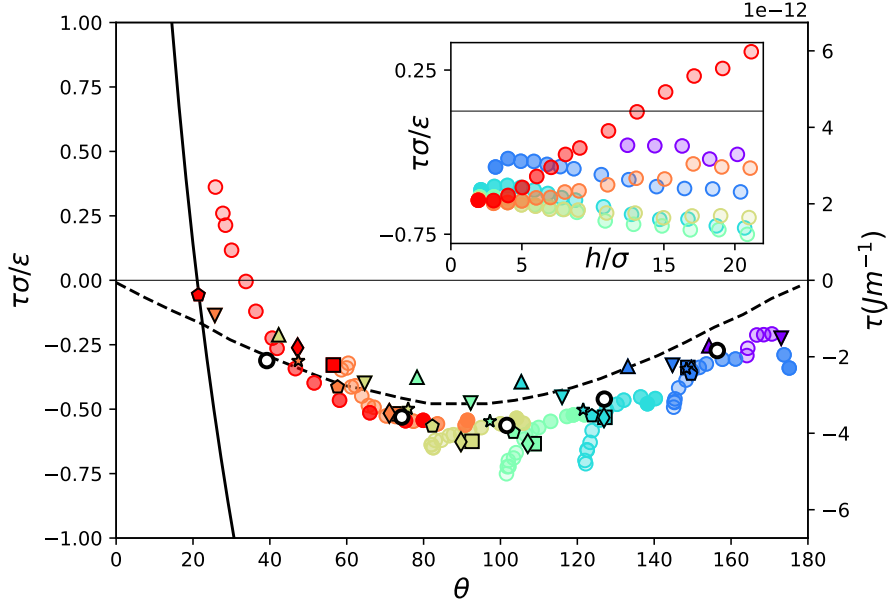


FIGURE 40 – Tension de ligne  $\tau$  mesurée à différents confinements ( $2 \lesssim h/\sigma \lesssim 21$  de l’opaque au transparent), interactions solide-fluide  $\varepsilon_s$  (du violet au rouge,  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,1;0,25;0,5;0,75;1,0;1,25;1,5]$ ), températures ( $h/\sigma \approx 9$ , symboles  $\square, \diamond, \hexagon, \star, \nabla, \triangle$  pour  $k_B T/\varepsilon = [0,7;0,75;0,85;0,90;0,95;1,0]$ ) et à  $\sigma_s/\sigma = 2$ . Quelques simulations sont réalisées en prenant une longueur d’interaction solide-fluide deux fois plus faible  $\sigma_s/\sigma = 1$ , à  $h/\sigma \approx 9$ ,  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$  et  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,5;1,0;1,5;2,0;2,5]$  (cercles noirs). Les valeurs de tensions de ligne  $\tau$  issues d’un calcul de DFT non-locale réalisée dans l’approximation sharp-kink et une géométrie sans courbure (interfaces planes) sont indiquées par la ligne pointillée noire (d’après Weijs *et al.* [5]). La divergence de la tensions de ligne à la transition de mouillage est indiquée par une ligne continue (cf. texte et [56]). L’axe de droite indique les valeurs de tension de ligne correspondant aux paramètres de l’argon. Encart, variation de la tension de ligne  $\tau$  avec le confinement  $h$  pour différentes valeurs de  $\varepsilon_s$  (couleurs).

portée des interactions solide-fluide tout en gardant l’approximation de localité de la tension de surface liquide-gaz, interface dont l’épaisseur est négligée. Un calcul analytique aboutit alors à la divergence positive de  $\tau$  à la transition de mouillage, et à l’estimation de  $\tau$  [56] :

$$\tau = \gamma_{lg} a \left( \ln \frac{1}{\theta} - 1 \right) \quad (\text{IV.32})$$

avec  $a$  une longueur caractéristique de la pression de disjonction solide-liquide-gaz ( $a = \sqrt{A/6\pi\gamma_{lg}}$  avec  $A$  la constante de Hamaker).

Nous estimons maintenant la valeur  $a$  de l’Eq. (IV.32) pour les systèmes considérés ici. L’estimation des énergies d’interaction entre interfaces solide-liquide donnée par l’Eq. (IV.28) peut facilement être étendue au cas de l’interaction entre une interface solide-liquide et une interface liquide-gaz parallèles (pression de disjonction) en négligeant la densité de la phase gazeuse. Pour un film liquide d’épaisseur  $e$ , le terme d’énergie additionnel aux tensions de surface s’écrit alors  $W_{slg}(e) \approx \frac{\rho_l \varepsilon_s \sigma_s^3}{2e^2}$  (le facteur 2 par rapport à l’Eq. (IV.28) provient du fait qu’il n’y a plus qu’un seul solide interagissant avec le

fluide). En dérivant cette expression par rapport à  $e$ , nous pouvons estimer la constante de Hamaker par  $A = 6\pi\rho_l\varepsilon_s\sigma_s^3$  menant à l'estimation de  $a$  :

$$a = \sqrt{\frac{\rho_l\varepsilon_s\sigma_s^3}{\gamma_{lg}}} \quad (\text{IV.33})$$

La ligne continue tracée sur la Figure 40 correspond au modèle constitué des Eqs. (IV.32) et (IV.33) dans le cas  $\varepsilon_s/\varepsilon = 1,5$ . Le modèle de déplacement d'interface est valide à la transition de mouillage  $\theta \rightarrow 0^\circ$  pour laquelle l'effet dominant à l'origine de la tension de ligne est la longue portée des interactions solide-fluide. Lorsque l'hydrophilicité est plus limitée, les interactions à l'origine de la tension de ligne sont de plus courte portée et impliquent les interactions fluide-fluide. Une modélisation différente de la tension de ligne  $\tau$  s'avère alors nécessaire [58], et nous évoquons maintenant un tel modèle.

Un autre modèle théorique consiste à négliger les structurations du fluide spécifiques au voisinage de la ligne triple, et à approcher la phase liquide par une phase homogène (approximation « sharp-kink »). En négligeant de plus la courbure de la surface liquide-gaz, qui est supposée droite jusqu'à la ligne triple, un calcul numérique en théorie de la densité de fonctionnelle (DFT) aboutit à la courbe pointillée indiquée sur la Figure 40 (d'après Weijs *et al.* [5]). En dehors des cas les plus hydrophiles, les mesures de  $\tau$  sont en bon accord avec cette théorie, indiquant que la structuration du liquide induite par la ligne triple n'a que peu d'impact sur  $\tau$ . La différence paradoxale observée entre les résultats de simulation moléculaire et les résultats de DFT dans l'article de Weijs *et al.* est donc due soit aux limitations de la méthode de mesure géométrique de  $\tau$ , soit à des effets de la structuration du solide [5].

Les valeurs de  $\tau$  mesurées permettent d'évaluer la constance de la tension de ligne par rapport au confinement (encart de la Figure 40), qui est l'une des hypothèses centrales de la mesure de  $\tau$  par la méthode géométrique (variation de la taille d'une goutte). Cette hypothèse s'avère raisonnable dans le cas d'hydrophilicités limitées, mais ne rend pas compte des cas fortement hydrophiles. Dans le cas le plus hydrophile  $\tau \propto h$ . Cette loi d'échelle peut se comprendre qualitativement en considérant que les interactions solide-fluide de longue portée impactent l'intégralité du volume du ménisque. L'excès énergétique attribué à la tension de ligne  $\tau$  rejoint alors la loi d'échelle des composantes de surface et de volume  $2h\gamma_{lg}K(\theta)$ . Le concept d'une énergie libre localisée à la ligne triple est alors discutable.

**Étude de la localité de l'excès d'énergie libre attribué à la ligne triple** Nous avons défini la tension de ligne  $\tau$  comme l'excès d'énergie libre de ménisque  $F_m$  par rapport à un modèle ne comprenant que des énergies libres volumiques et surfaciques dont la somme s'écrit  $F_m^v + F_m^s = 2h\gamma_{lg}K(\theta)$  (Eq. (IV.23)). Nous avons attribué l'excès d'énergie libre de  $F_m$  observé à la présence d'une ligne triple, mais d'autres effets pourraient être invoqués, comme par exemple la dépendance de  $\gamma_{lg}$  par rapport au confinement, ou des effets de courbure de la surface liquide-gaz (cf. Chapitre I.1.4). Une différence importante entre ces différentes corrections à l'échelle nanométrique tient à leurs localisations respectives. Alors que la tension de ligne est un concept attaché à la ligne triple, les effets concurrents sont distribués sur l'ensemble du ménisque.

Nous nous intéressons à la distribution spatiale des contraintes, des énergies libre de ménisque  $F_m$  et de l'excès d'énergie libre attribué à la tension de ligne  $\tau$  dans le cas

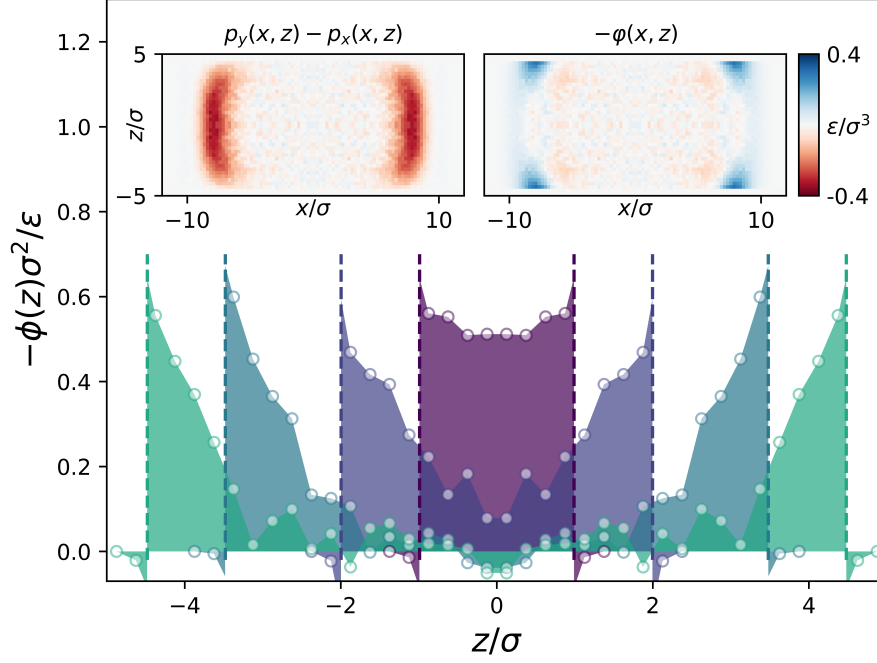


FIGURE 41 – Distribution spatiale dans la direction  $z$  de l'excès d'énergie libre du ménisque  $\phi(z)$  attribué à la tension de ligne  $\tau$ , à différents confinements  $h/\sigma$  (couleurs) dans le cas  $\theta \approx 90^\circ$  ( $\varepsilon_s/\varepsilon = 1$  et  $\sigma_s/\sigma = 2$ ). Encarts : coupes dans le plan  $xz$  du système  $h/\sigma \approx 9$ . Gauche : distribution spatiale de l'anisotropie de pression  $p_y - p_x$  contribuant à l'énergie libre de ménisque  $F_m$ . Droite : distribution spatiale de l'excès d'énergie libre  $\varphi(x, z)$  contribuant à la tension de ligne  $\tau$ .  $\varphi$  est calculé en soustrayant la contribution d'une interface liquide-gaz plane à l'anisotropie de pression  $p_x - p_y$  (Eq. (IV.34)).  $\phi(z)$  est l'intégrale de  $\varphi(x, z)$  suivant  $x$ . Les distributions de pressions sont calculées en adoptant la convention d'Irving et Kirkwood [113].

$\theta \approx 90^\circ$ . La considération d'un angle droit simplifie en effet l'expression des contributions volumique et surfacique de  $F_m$  : la contribution de volume  $F_m^v$  est nulle et la contribution de surface  $F_m^s$  correspond à une interface liquide-gaz plane de longueur  $h$  dans le plan  $xz$  (cf. Figure 32 pour la comparaison des contributions  $F_m^s$  et  $F_m^v$  de  $F_m$ ). La distribution spatiale des contraintes est mesurée dans la Figure 41 en utilisant la convention d'Irving et Kirkwood [113]. D'autres conventions auraient mené à des distributions spatiales légèrement différentes, et le détail de la distribution ne peut donc pas être tenu pour une mesure thermodynamiquement univoque (cf. Chapitre I.2). Une indication qualitative quant à la distribution spatiale des contraintes et des énergies libres peut néanmoins en être déduite. La Figure 41 présente la distribution spatiale de l'excès d'énergie libre  $\varphi(x, z)$  attribué à la tension de ligne  $\tau$ , ainsi que de son intégrale  $\phi(z) = \int dx \varphi(x, z)$ . La densité d'énergie libre  $\varphi(x, z)$  mesure l'excès d'énergie libre de  $F_m$  par rapport à ses composantes surfacique et volumique. Elle est calculée en soustrayant l'anisotropie de pression due à une interface liquide-gaz plane de longueur  $h$  dans le plan  $xz$  à l'anisotropie de pression  $p_x(x, z) - p_y(x, z)$  mesurée, anisotropie mesurée qui est à l'origine de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  :

$$\varphi(x, z) = p_x(x, z) - p_y(x, z) - \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{2\pi d^2}} \exp\left(-\frac{(|x| - x_0)^2}{2d^2}\right) \quad (\text{IV.34})$$

avec  $d$  et  $x_0$  des paramètres issus de la régression de la fonction  $\frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{2\pi d^2}} \exp \frac{-(|x|-x_0)^2}{2d^2}$  sur le profil d'anisotropie de pression  $p_x(x, z) - p_y(x, z)$  au centre du pore ( $z = 0$ ). Le graphe principal de la Figure 41 ainsi que son encart de droite indiquent que les excès d'énergie libre  $\varphi(x, z)$  et  $\phi(z)$  sont localisés proche des lignes triples et des parois solides, indiquant la pertinence du concept de tension de ligne. La forte localisation de l'excès d'énergie libre  $\phi(z)$  proche des parois solides explique également la relative constance de  $\tau$  lorsque le confinement  $h$  est varié.

Dans le cas  $\theta = 90^\circ$ , l'excès d'énergie libre  $\varphi$  est une conséquence de la diminution de la tension de surface liquide-gaz lorsque le solide est approché. Proche des parois, moins de paires de particules fluides interagissent, et l'amplitude des contraintes fluides et de leur anisotropie diminue en conséquence. La longueur caractéristique sur laquelle cette diminution intervient est la longueur d'interaction fluide-fluide  $\sigma$ , et la diminution d'énergie libre surfacique liquide-gaz au voisinage d'une ligne triple peut être approché par  $\tau \approx -\gamma_{lg}\sigma$ . Cette valeur est en accord avec les valeurs de  $\tau$  mesurées (Figure 40).

Dans le cas général ( $\theta \neq 90^\circ$ ) des effets de courbure peuvent apparaître à l'interface liquide-gaz, effets qui sont modélisés par la longueur de Tolman [8, 11]. Une estimation des effets liés à la longueur de Tolman peut être réalisée à partir de la littérature existante. La valeur et le signe exacts de la longueur de Tolman  $\delta_T$  restent débattus [28], mais l'ordre de grandeur généralement obtenu est  $|\delta_T|/\sigma \approx 0,1 - 0,2$  [9, 26, 28]. L'équation  $\gamma_{lg}(R) = \gamma_{lg}^\infty(1 - \frac{\delta_T}{R})$  et l'expression du rayon de courbure de l'interface liquide-vapeur  $R = -h/(2 \cos \theta)$  nous permettent d'estimer l'amplitude de l'excès d'énergie libre de ménisque lié à la longueur de Tolman :  $F_m^T \approx 2h(\gamma_{lg}(R) - \gamma_{lg}^\infty)K(\theta) \approx 4 \cos \theta \gamma_{lg}^\infty \delta_T K(\theta)$ . En prenant l'ordre de grandeur  $|\delta_T|/\sigma \approx 0,2$ , nous obtenons un effet sur notre mesure de tension de ligne de  $|\Delta\tau| \approx |\cos \theta| \gamma_{lg} \sigma / 5 \approx 0,15 |\cos \theta| \varepsilon \sigma^{-1}$ , qui est plus faible que la plupart des valeurs mesurées. La courbe obtenue dans la Figure 40 ne peut donc pas être attribuée à un seul effet de la longueur de Tolman, renforçant d'autant son attribution à une énergie de ligne.

**Importance de la paramétrisation géométrique** Les valeurs de tension de ligne présentées jusqu'ici ont été mesurées en utilisant la définition mécanique de l'angle de contact  $\theta$  (Eq. (IV.13)) et la définition de zéro-adsorption du confinement  $h$  (Eq. (IV.9)). La tension de ligne  $\tau$  étant une grandeur paramétrique, elle dépend de la paramétrisation géométrique du système.

La Figure 42 compare les tensions de ligne  $\tau$  correspondant à différentes paramétrisations géométriques. Le premier graphique reprend les valeurs de la Figure 40 (angle de contact mécanique,  $h$  de zéro adsorption) et le deuxième graphique présente la tension de ligne calculée en adoptant la définition chimique de l'angle de contact  $\theta$  (Eq. (IV.15)). Les valeurs de  $\tau$  sont faiblement impactées par ce changement de définition, indiquant que les deux définitions peuvent être utilisées sans changement majeur.

Le troisième graphique adopte la convention d'un angle de contact  $\theta$  constant, égal à sa valeur macroscopique (il est déterminé ici dans le cas  $h/\sigma \approx 21$ ). Cette convention ne change pas fortement la valeur de la tension de ligne, mais souligne que la tension de ligne  $\tau$  n'est pas indépendante de la taille du système dans le cas le plus hydrophile.

Le quatrième graphique indique la valeur de la tension de ligne dans le cas d'un confinement  $h$  défini par la différence entre les origines des potentiels solides  $h = z_{s,haut} - z_{s,bas}$ . Dans ce cas, l'angle de contact des systèmes fortement hydrophiles ou hydrophobes

ne peuvent pas être définis et ne sont pas indiqués (le rayon de courbure de l'interface liquide-gaz  $R$  est plus petit que  $h/2$ , empêchant l'intersection de l'arc de cercle de la surface liquide-gaz avec la surface solide-fluide). De plus, la valeur de la tension de ligne est fortement impactée par la définition de  $h$ . La forte dépendance de la tension de ligne  $\tau$  par rapport à la définition de l'interface est une conséquence de sa faible valeur absolue : les effets de tension de ligne correspondent à des effets de tension de surface sur une taille sub-moléculaire ( $|\tau|/\gamma_{lg} < \sigma$ ). Une modification d'ordre moléculaire de la définition du confinement  $\Delta h$  a pour conséquence une modification de l'excès attribué à la ligne triple  $\Delta\tau \sim \Delta h\gamma_{lg}/2$  comparable à sa valeur absolue (Eq. (IV.23)).

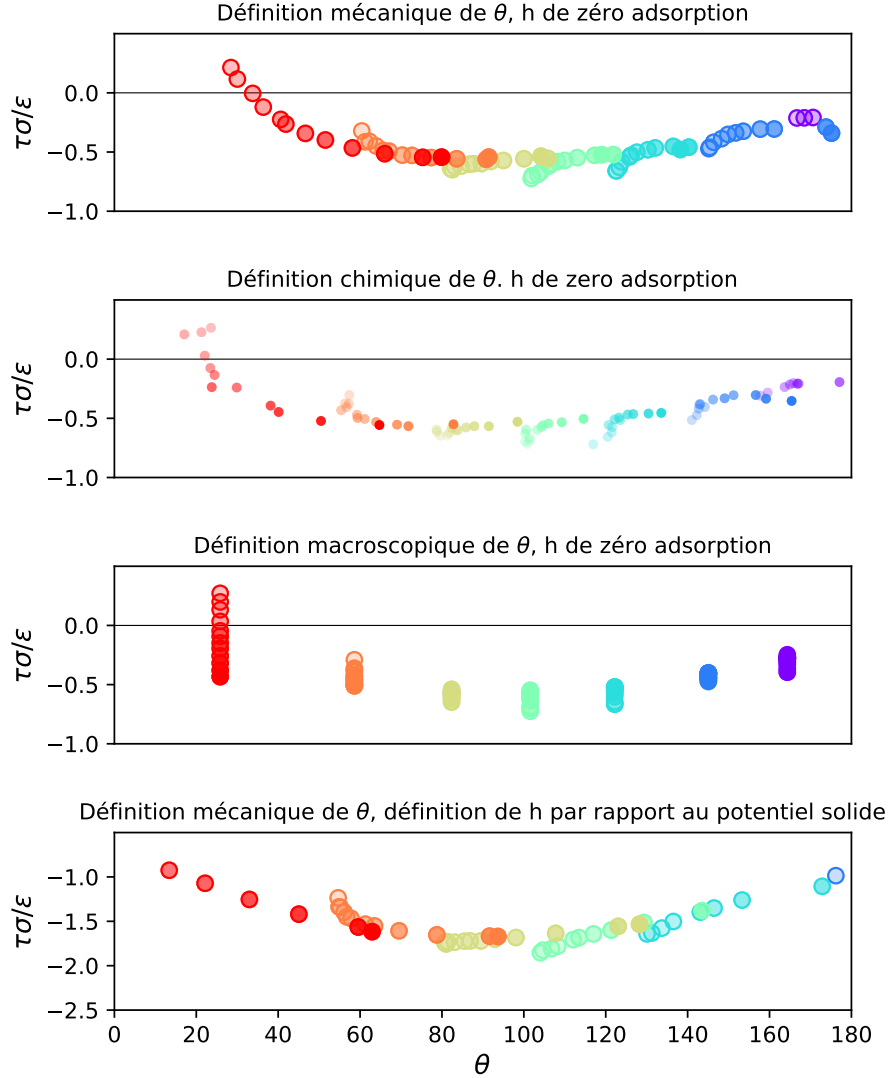


FIGURE 42 – Tensions de ligne  $\tau$  à différents paramètres d'interaction solide-fluide (du violet au rouge,  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5]$ ), différents confinements (de l'opaque au transparent,  $2 \lesssim h/\sigma \lesssim 21$ ),  $\sigma_s/\sigma = 2$  et  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$  mesurées en adoptant différentes définitions des paramètres géométriques  $h$  et  $\theta$ . De haut en bas : définition mécanique de l'angle de contact (Eq. (IV.13)) et définition de  $h$  de zéro-adsorption (Eq. (IV.9)); définition chimique de l'angle de contact (Eq. (IV.15)) et définition de zéro-adsorption de  $h$ ; définition macroscopique de l'angle de contact et définition de zéro-adsorption de  $h$  (angle de contact défini mécaniquement à  $h/\sigma \approx 21$  et gardé constant à plus fort confinement); définition mécanique de l'angle de contact et définition de  $h$  par rapport à la séparation des potentiels solides  $h = z_{s,haut} - z_{s,bas}$ .

## IV.3

Les interactions électrostatiques sont à l'origine de nombreuses propriétés thermodynamiques et structurales de l'eau, telles que son organisation tétraédrique ou sa forte tension de surface liquide-vapeur. Les propriétés de mouillage d'un solide sont également fortement influencées par la présence de groupes polaires à sa surface. En plus de l'intérêt évident porté à l'eau, sa simulation permet donc d'étudier l'impact du type d'interaction fluide-fluide et solide-fluide ainsi que l'effet de la structure du fluide sur les interfaces confinées et les lignes triples. Nous présentons dans un premier temps les modèles utilisés et les paramètres des simulation réalisées. Dans un deuxième temps, certaines propriétés d'une phase liquide homogène ainsi que la tension de surface d'une interface liquide-vapeur infinie sont mesurées. Dans un troisième temps, différentes simulations d'interfaces liquide-vapeur confinées nous permettent d'étudier l'influence du type d'interaction et de la structure de l'eau sur l'énergie libre de ménisque  $F_m$  et sur la tension de ligne  $\tau$ . Nous considérons deux types de solides, l'un dont les interactions avec l'eau sont purement dispersives (solide dispersif), et l'autre dont les interactions avec l'eau sont réalisées par des liaisons hydrogènes (solide HB-accepteur).

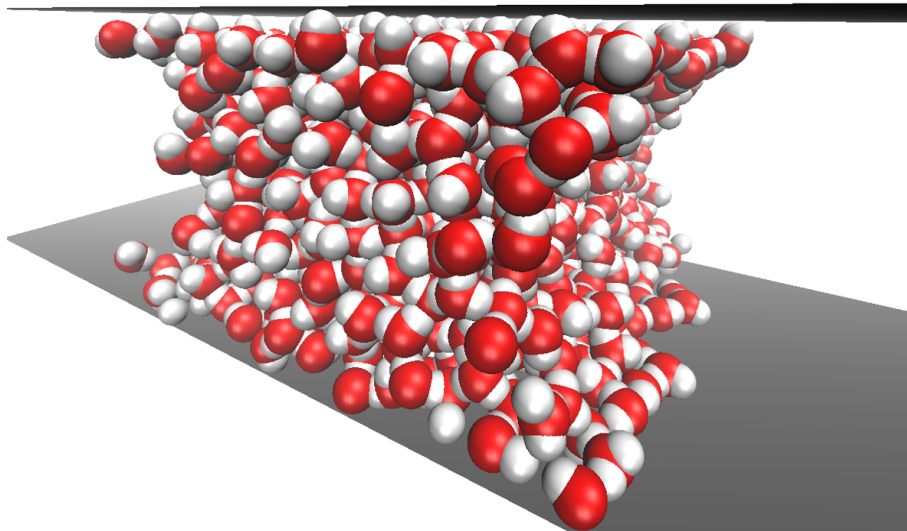


FIGURE 43 – De l'eau (hydrogène en blanc, oxygène en rouge) est confinée entre deux plans solides infinis et non-structurés (gris). Le solide interagit avec le fluide par des liaisons hydrogènes (solide HB-accepteur). Des conditions périodiques sont appliquées dans les deux directions parallèles aux plans solides. Le nombre de particules est gardé constant, et un équilibre entre une phase mouillée et une phase sèche est atteint. L'image est tirée de la simulation  $\eta = 5$ ,  $\Delta z_s = 29 \text{ \AA}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ .

### IV.3.1 Modèle

Nous utilisons le modèle d'eau SPC/E [164]. Les calculs des interactions électrostatiques est réalisé avec l'algorithme PPPM et un rayon de coupure de  $r_c = 9 \text{ \AA}$ . Les interactions électrostatiques entre images périodiques dans la direction  $z$  sont supprimées en utilisant la méthodologie exposée dans [167] avec un facteur 3 (nombre de boîtes de simulation vides insérées dans la direction  $z$ ).

Deux types de solides sont simulés : un solide dispersif et un solide accepteur de liaisons hydrogènes (HB-accepteur). Une particule fluide  $i$  interagit avec un plan solide de position  $z_s$  jusqu'à une distance  $|z_i - z_s| = 30 \text{ \AA}$ , avec  $z_i$  la position de l'atome  $i$ . Les solides dispersifs sont représentés par un potentiel 93 interagissant uniquement avec les atomes d'oxygène (Eq. (II.2)) de paramètres d'interaction  $\sigma_s = 3 \text{ \AA}$  et  $\varepsilon_s = [0,375; 0,6; 0,825; 1,05; 1,275; 1,5; 1,725] \text{ kcal mol}^{-1}$ . Les solides HB-accepteurs sont représentés par des potentiels en loi puissance (Eq. (II.5)) modulés par un paramètre  $\eta$  avec  $\eta = [1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,25]$ .

Pour chaque système, une trajectoire longue de 50 ns est simulée à l'aide d'un intégrateur rigide de pas de temps  $\Delta t = 2 \text{ fs}$ . Les quantités d'équilibre sont mesurées après un temps de relaxation  $t_{relax} = 5 \text{ ns}$ . Les forces  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$ , calculées par le théorème du viriel, sont enregistrées à un intervalle de 0,2 ps. Les positions atomiques sont enregistrées toutes les 2 ps pour une analyse ultérieure.

La température est fixée par défaut à  $T = 300 \text{ K}$  par un thermostat de Nosé-Hoover de temps caractéristique  $t_{damp} = 1 \text{ ps}$ . Certaines simulations sont réalisées à des températures  $T = [275 \text{ K}; 330 \text{ K}; 360 \text{ K}]$  qui sont supérieures à la température de point triple de l'eau  $T_{pt} = 273,15 \text{ K}$  et largement inférieures à la température de point critique  $T_c = 647 \text{ K}$ . Le nombre de molécules  $N$  est fixé de telle sorte à obtenir un équilibre entre une phase sèche et une phase mouillée et à avoir une distance importante entre les ménisques. Les dimensions de la boîte de simulation dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ . Des conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace. Chaque simulation est réalisée en gardant  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $z_{s,bas}$ ,  $z_{s,haut}$  et  $N$  constants. Plusieurs jeux de simulations permettent d'étudier l'impact du confinement, de la température et des paramètres d'interaction solide-fluide (cf. Annexe H pour le détail des paramètres utilisés).

Les paramètres  $n_c$ ,  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$  intervenant dans la définition de la distance entre les ménisques  $l$  (cf. Eq. (IV.11) et Figure 31) sont mesurés dans une couche d'épaisseur  $\Delta z = 0,5 \text{ \AA}$  située au centre du pore  $z = 0$ . Pour le calcul de  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$ , une région de  $\Delta x = 5 \text{ \AA}$  au centre des phases liquides et gazeuses est utilisée. Le paramètre  $n_l$  est mesuré dans une région d'épaisseur  $\Delta x/\sigma = 2,5 \text{ \AA}$  au centre de la phase liquide  $x = 0$ .

### IV.3.2 Phases homogènes et interfaces liquide-vapeur infinies

La densité  $\rho_l$  d'une phase liquide à  $P = P_{sat}$  (pression de vapeur saturant) est indiquée dans la Figure 44C à plusieurs températures  $T$ . Sa variation avec  $T$  est approchée par une fonction linéaire. La dépendance de  $\rho_l$  par rapport à la pression est négligée, car la compressibilité de l'eau liquide est faible (compressibilité isotherme de  $\chi_T \approx 4,4 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  d'après la référence [189]). La pression de la phase vapeur est utilisée dans la définition mécanique de l'angle de contact (Eq. (IV.13)). Nous l'approchons à partir de la densité de gaz au milieu du pore dans la phase sèche  $\rho_c^g$  en utilisant la loi des gaz parfaits.



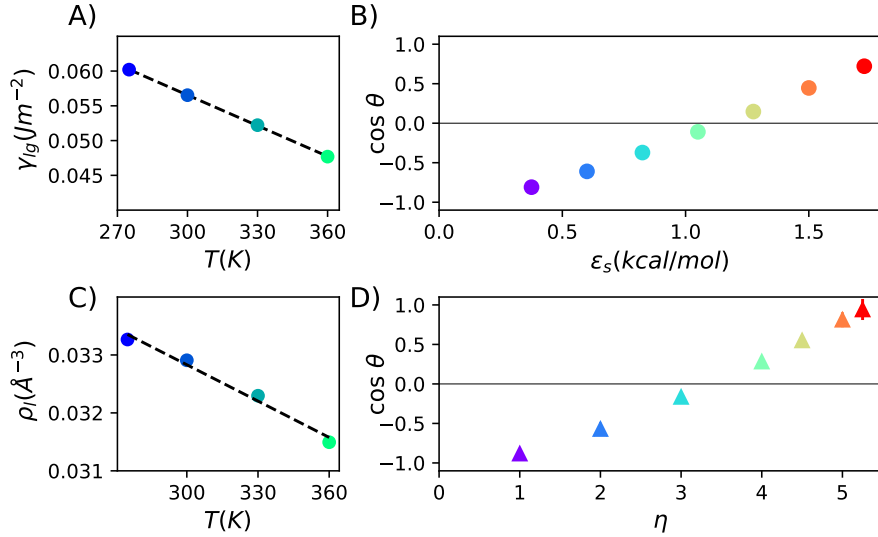


FIGURE 44 – Tension de surface  $\gamma_{lg}$  (A) et densité liquide  $\rho_l$  (C) à différentes températures et à  $P = P_{sat}$ . Les deux paramètres sont approchés par des fonctions linéaires de la température (lignes pointillées). B) et D) Cosinus de l’angle de contact  $\theta$  en fonction du paramètre d’hydrophilicité  $\varepsilon_s$  (solide dispersif) et  $\eta$  (solide HB-accepteur) à  $T = 300$  K,  $\Delta z_s = 29$  Å (solide dispersif) et  $\Delta z_s = 30$  Å (solide HB-accepteur).

La tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{lg}$  d’une interface plane infinie est présentée dans la 44A, et sa variation avec  $T$  est approchée par une fonction linéaire. La tension de surface du modèle SPC/E est plus faible que la valeur réelle qui vaut  $\gamma_{lg} = 72 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$  à  $T = 300$  K. Plusieurs aspects du modèle d’eau SPC/E sont à l’origine de cet écart. D’une part, le modèle a été calibré pour reproduire des propriétés des phases homogènes, et non pas des propriétés interfaciales (cf. Chapitre II.2). D’autre part, un modèle moléculaire rigide néglige la polarisabilité des molécules situées dans la région interfaciale. Une différence significative apparaît en conséquence entre l’énergie libre des systèmes hétérogènes réels et simulés, et les valeurs de tension de ligne mesurées dans ce chapitre doivent donc également être considérées avec précaution.

### IV.3.3 Interfaces liquide-vapeur confinées

Nous étudions une interface liquide-vapeur confinée dans un pore plan infini (Figure 29).

#### IV.3.3.1 Angles de contact

L’angle de contact  $\theta$  est utilisé pour caractériser l’hydrophilicité d’un solide et pour extraire la tension de ligne  $\tau$  à partir de l’énergie libre de ménisque  $F_m$  (Eq. (IV.23)). Les Figures 44B et 44D présentent les angles de contact  $\theta$  définis par la méthode mécanique (Eq. (IV.13)) en fonction des paramètres d’interaction solide-fluide  $\varepsilon_s$  (solide dispersif) et  $\eta$  (solide HB-accepteur) dans le cas  $h \approx 26$  Å. Toutes les hydrophilicités entre la transition de mouillage et la transition de démouillage sont simulées, et une variation régulière de  $\cos \theta$  est obtenue.

La Figure 45 compare les angles de contact  $\theta$  et confinements  $h$  définis par les Eqs.

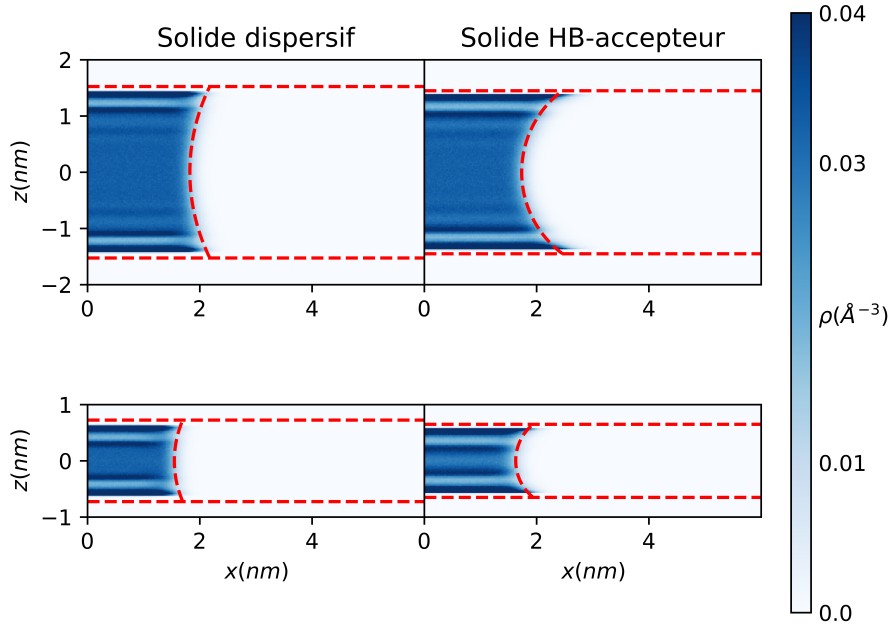


FIGURE 45 – Densité d’oxygène (bleu) pour des solides dispersifs de paramètre  $\varepsilon_s = 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  (gauche) et HB-accepteurs de paramètre  $\eta = 5$  (droite) à  $T = 300 \text{ K}$ . Les espacements entre plans solides sont  $\Delta z_s = 33 \text{ \AA}$  (haut gauche)  $\Delta z_s = 34 \text{ \AA}$  (haut droite)  $\Delta z_s = 17 \text{ \AA}$  (bas gauche) et  $\Delta z_s = 18 \text{ \AA}$  (bas droite). Les surfaces et angles de contact définis par les Eqs. (IV.9) et (IV.13) sont indiqués par des lignes pointillées rouges.

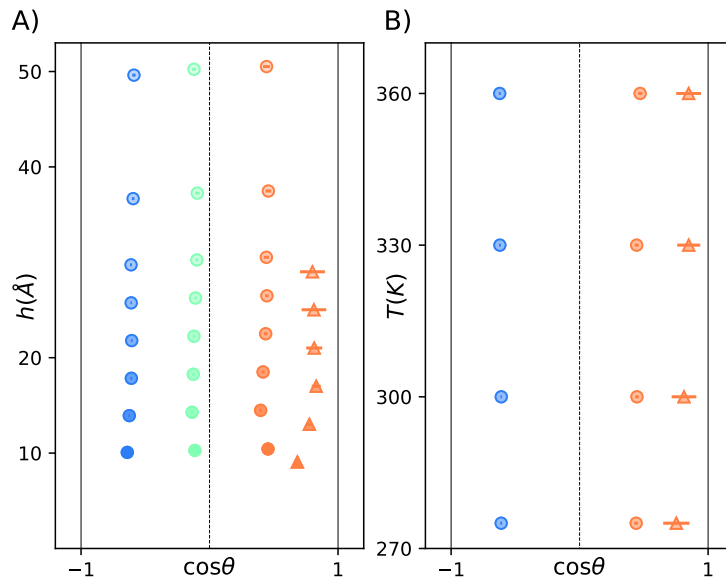


FIGURE 46 – Cosinus de l’angle de contact  $\theta$  en fonction du confinement  $h$  (A) et de la température  $T$  (B) pour des solides dispersifs (ronds bleus, verts et oranges pour  $\varepsilon_s = [0,6;1,05;1,5] \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et HB-accepteurs (triangles oranges,  $\eta = 5$ ). Lorsque le confinement  $h$  est varié (A), la température est fixée à  $T = 300 \text{ K}$ . Lorsque la température est variée (B), la séparation entre parois solides est  $\Delta z_s = 29 \text{ \AA}$  (solide dispersif) et  $\Delta z_s = 30 \text{ \AA}$  (solide HB-accepteur).

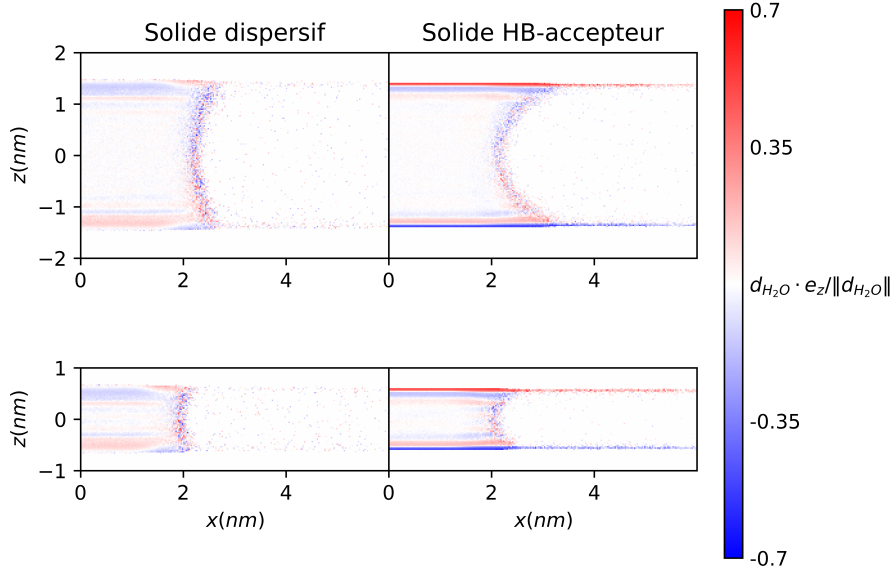


FIGURE 47 – Produit scalaire moyen du dipôle d’une molécule d’eau avec la direction  $z$ , normalisé par l’amplitude du dipôle  $\mathbf{d}_{H_2O} \cdot \mathbf{e}_z / \|\mathbf{d}_{H_2O}\|$ , pour un solide dispersif (gauche) et HB-accepteur (droite). Dans le cas dispersif, le paramètre d’interaction solide-fluide est  $\varepsilon_s = 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  et les distances entre plans solides sont égales à  $\Delta z_s = 33 \text{ \AA}$  (haut) et  $\Delta z_s = 17 \text{ \AA}$  (bas). Dans le cas du solide HB-accepteur, le paramètre d’interaction solide-fluide est  $\eta = 5$  et les distances entre plans solides sont égales à  $\Delta z_s = 34 \text{ \AA}$  (haut) et  $\Delta z_s = 18 \text{ \AA}$  (bas).

(IV.9) et (IV.13) à la carte de densité d’oxygène. Les paramètres géométriques  $h$  et  $\theta$  sont en accord qualitatif avec la carte de densité.

Les angles de contact  $\theta$  dépendent peu de la température  $T$  (Figure 46B) et du confinement  $h$  (Figure 46A) jusqu’à des confinements de  $h \approx 1 \text{ nm}$ . Les effets dus aux interactions de longue portée observés dans le Chapitre IV.2 sont ici évités grâce à l’utilisation, dans le cas de solides dispersifs, d’une longueur d’interaction solide-fluide  $\sigma_s = 3 \text{ \AA}$  approximativement égale à un diamètre moléculaire (deux fois plus faible que dans le Chapitre IV.2). L’angle de contact  $\theta$  de l’eau au contact d’un solide HB-accepteur est plus sensible au confinement que son équivalent dispersif. La plus grande sensibilité au confinement du solide HB-accepteur peut être due à la structuration de l’eau induite par la directionnalité de l’interaction avec le solide (l’orientation d’une molécule d’eau est plus fortement impactée par la présence d’un solide HB-accepteur que par la présence d’un solide dispersif, cf. Figure 47). L’orientation induite par le solide HB-accepteur est surtout concentrée dans la première couche de liquide et s’étend jusque dans la région de la ligne triple (Figure 47).

### IV.3.3.2 Énergies libres de ménisque

L’énergie libre de ménisque  $F_m$  est mesurée à l’aide de l’anisotropie des forces fluides  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$  (Eq. (IV.22)). Les valeurs obtenues de  $F_m$  sont présentées dans la Figure 49. Le faible écart entre  $F_m$  et la somme de ses composantes de surface et de volume  $2\gamma_{lg}hK(\theta)$  indique que le terme correctif attribué à la tension de ligne  $\tau$  a une contribution faible. La modélisation macroscopique de  $F_m$ , négligeant la tension de ligne, s’avère donc plus

robuste à une diminution de la taille du système dans le cas de l'eau que dans le cas d'un fluide de Lennard-Jones.

Ce résultat peut paraître surprenant. En effet, le réseau hydrogène de l'eau est à l'origine de forces s'étendant sur plusieurs nanomètres, telles que la pression d'hydratation entre deux surface [40]. Malgré cette relative longue portée des interactions entre parois solides en milieu aqueux, l'énergie libre des ménisques considérés ici correspond extrêmement bien à leur modélisation macroscopique distinguant des tensions de surface et des pressions.

### IV.3.3.3 Tensions de ligne

L'excès d'énergie libre du ménisque  $F_m$  par rapport au modèle macroscopique comprenant uniquement des composantes de volume et de surface est attribué à la tension de ligne  $\tau$ . La Figure 49 présente les valeurs de la tension de ligne  $\tau$  mesurées dans le cas  $h \approx 2,6$  nm. Elles sont inférieures d'un ordre de grandeur à la plupart des valeurs publiées dans la littérature [4] : les corrections de l'énergie libre de ménisque induites par la tension de ligne représentent un effet de tension de surface sur une distance de l'ordre de l'angström, voire inférieure ( $-\tau/\gamma_{lg} \approx -5 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}/0,056 \text{ J m}^{-2} \approx 0,9 \text{ \AA}$ ). Pour les deux types de solides considérés (dispersifs et HB-accepteurs) la tension de ligne est généralement négative, a un minimum autour de  $\theta = 90^\circ$  et tend vers 0 à la transition de démoillage  $\theta \rightarrow 180^\circ$ . Les solides dispersifs et HB-accepteurs présentent par contre des comportements différents de  $\tau$  à la transition de mouillage  $\theta \rightarrow 0^\circ$ . Alors que la divergence de la tension de ligne observée au Chapitre IV.2 est retrouvée pour les solides dispersifs, la tension de ligne semble converger vers une valeur finie négative pour les solides HB-accepteurs. Des résultats théoriques indiquent en effet que la divergence de  $\tau$  à la transition de mouillage est conditionnée à la longue portée des interactions solide-fluide [57] et l'interaction solide-fluide utilisée ici pour induire des liaison hydrogènes du fluide avec le solide est de plus courte portée que son équivalent dispersif (Eqs. (II.2) et (II.5)).

L'encart de la Figure 49 indique la dépendance de la tension de ligne  $\tau$  par rapport à la température  $T$ . Une faible décroissance de  $\tau$  est observée dans le cas dispersif  $\theta \approx 70^\circ$ , mais aucun effet de la température n'est mesuré dans les cas  $\theta \approx 130^\circ$  HB-accepteur et  $\theta \approx 30^\circ$  dispersif. L'effet du confinement  $h$  sur la tension de ligne  $\tau$  est présenté dans la Figure 50. L'impact du confinement est limité pour  $h > 2$  nm, mais est important pour  $h < 1$  nm, indiquant que la limite de validité du modèle de Gibbs distinguant des volumes, des surfaces et des lignes se situe probablement entre ces deux confinements.

La Figure 51 présente quelques indicateurs de la structure moléculaire de l'eau dans la région de la ligne triple pour des solides hydrophiles, soit dispersifs soit HB-accepteurs. La densité en oxygène  $\rho_O$  et le nombre moyen de liens hydrogènes d'une molécule d'eau avec une autre molécule d'eau  $n_{OH}$  y sont légèrement plus importants dans le cas d'un solide HB-accepteur que dans le cas d'un solide dispersif. Le paramètre de tétraédralité  $q$  renforce cette constatation : l'eau préserve mieux ses caractéristiques structurales dans la région de la ligne triple lorsque le solide est HB-accepteur. Les variations structurales du fluide mesurées sont néanmoins faibles dans les deux cas. Les définitions de  $n_{OH}$  et  $q$  sont données dans l'Annexe I.

Nous avons attribué l'excès d'énergie libre du ménisque par rapport à sa modélisation purement volumique et surfacique  $2\gamma_{lg}hK(\theta)$  à la tension de ligne  $\tau$ , mais un effet concurrent pourrait être la variation de la tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  avec la courbure de la surface, effet généralement modélisé par la longueur de Tolman (cf. Chapitre I.1.4).

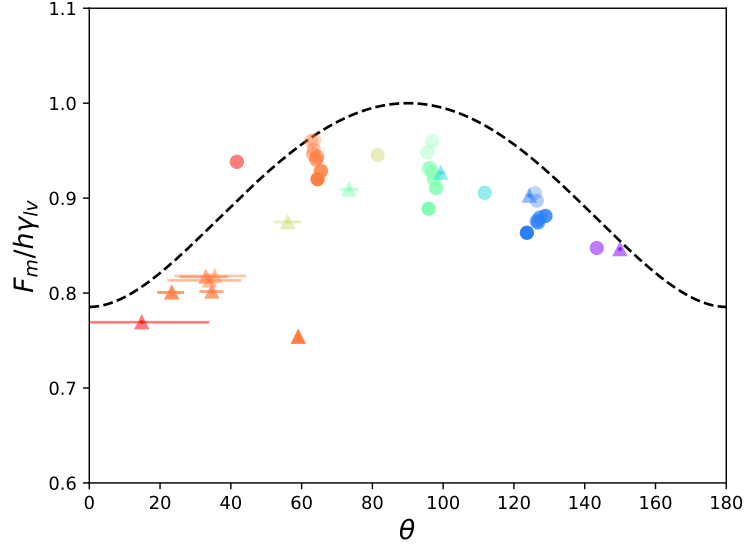


FIGURE 48 – Ratio de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  sur  $h\gamma_{lg}$  dans le cas d'un solide dispersif (ronds) et HB-accepteur (triangles) à  $T = 300$  K, à différentes hydrophilicités (du violet au rouge,  $\varepsilon_s$  et  $\eta$  croissent) et à différents confinements ( $h$  croît de l'opaque au transparent  $1 \text{ nm} \lesssim h \lesssim 5 \text{ nm}$ ) en fonction de l'angle de contact  $\theta$  défini par la méthode mécanique. La fonction limite  $2K(\theta)$  représente la valeur du ratio  $F_m/h\gamma_{lg}$  en l'absence de tension de ligne (pointillés noirs). L'écart entre  $F_m$  et  $2h\gamma_{lg}K(\theta)$  étant plus faible que dans la section IV.2, l'échelle verticale est agrandie. Les barres d'erreur ne sont pas indiquées dans le cas dispersif, car elles sont plus petites que les symboles.

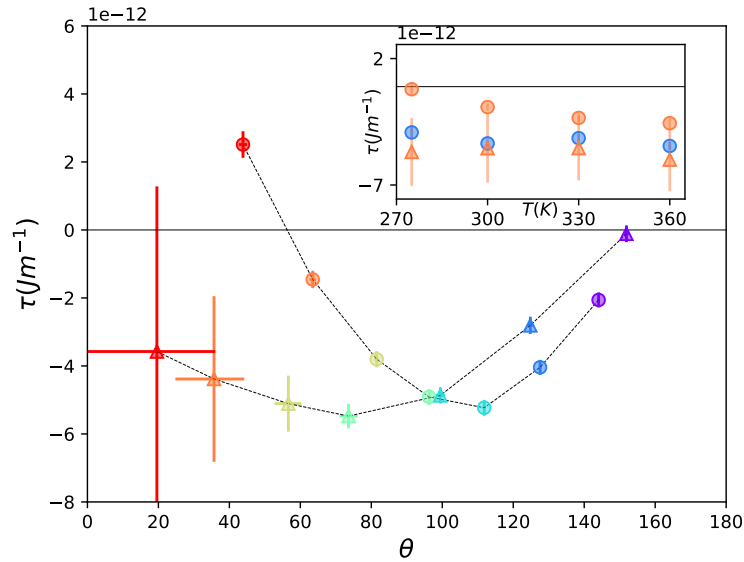


FIGURE 49 – Tension de ligne  $\tau$  en fonction de l'angle de contact  $\theta$  à différentes hydrophilicités (du violet au rouge) dans le cas d'un solide dispersif (ronds) ou HB-accepteur (triangles) à  $T = 300$  K et à un confinement  $h \approx 26 \text{ \AA}$  ( $\Delta z_s = 29 \text{ \AA}$  et  $\Delta z_s = 30 \text{ \AA}$  dans les cas dispersifs et HB-accepteurs). Le cas dispersif semble présenter une divergence de la tension de ligne à la transition de mouillage  $\theta \rightarrow 0^\circ$ , contrairement au cas HB-accepteur. Encart : tension de ligne  $\tau$  en fonction de la température  $T$  dans le cas dispersif (ronds bleus et oranges,  $\varepsilon_s = [0,6; 1,5] \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et HB-accepteur (triangles oranges,  $\eta = 5$ ).

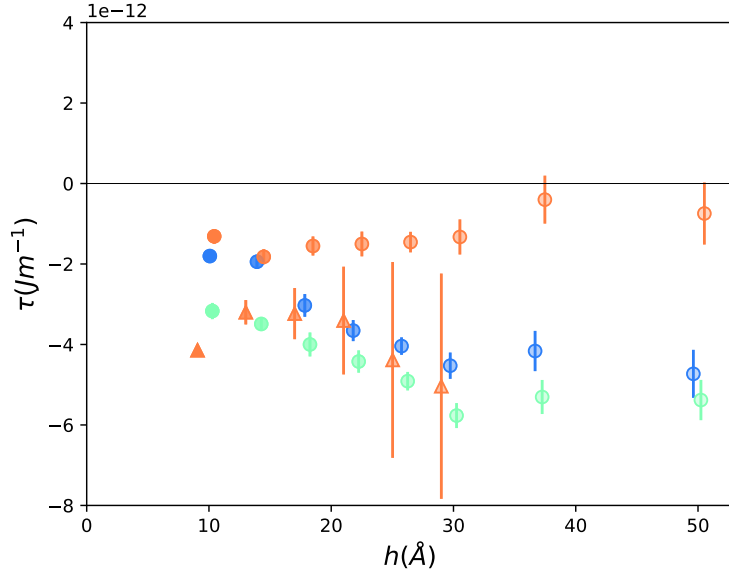


FIGURE 50 – Tension de ligne  $\tau$  en fonction du confinement  $h$  à  $T = 300$  K pour un solide dispersif (ronds bleus, cyans, oranges pour  $\varepsilon_s = [0,6;1,05;1,5]$  kcal mol $^{-1}$ ) et pour un solide HB-accepteur (triangles oranges  $\eta = 5$ ).

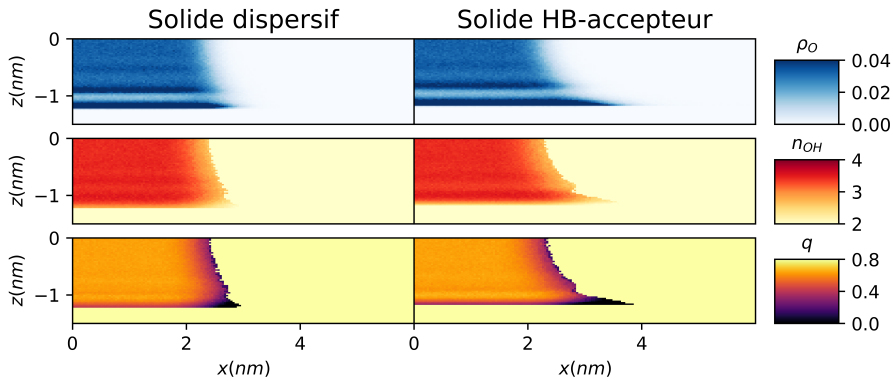


FIGURE 51 – Paramètres caractérisant la structure de l'eau dans la région de la ligne triple, pour un solide dispersif  $\varepsilon_s = 1,725$  kcal mol $^{-1}$ ,  $\Delta z_s = 29$  Å (gauche) et pour un solide HB-accepteur  $\eta = 5,25$ ,  $\Delta z_s = 30$  Å (droite). De haut en bas, densité d'oxygène  $\rho_O$ , nombre de liaisons hydrogènes moyen d'une molécule d'eau avec les autres molécules d'eau  $n_{OH}$ , paramètre de tétraédralité de l'eau  $q$ .

Nous estimons l'impact d'un effet de courbure en prenant la valeur de longueur de Tolman  $\delta_T = -0,5 \text{ \AA}$  mesurée dans la référence [9]. Nous obtenons une modification induite de la tension de ligne  $|\Delta\tau| = |2\gamma_{lg}\delta_T \cos\theta K(\theta)| \lesssim |\cos\theta| \times 2,8 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$ . Cette valeur est légèrement plus faible que les valeurs de  $\tau$  mesurées ici (Figure 49).

Les interactions électrostatiques de l'eau sont de longue portée, et peuvent potentiellement induire des effets de taille finie importants en simulation. Nous estimons ces effets dans le cas d'un solide dispersif  $\varepsilon_s = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $\Delta z_s = 29 \text{ \AA}$ . Nous réalisons trois simulations additionnelles en doublant alternativement les longueurs de la boîte de simulation  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  et en gardant les autres paramètres constants (dans le cas  $L_y \rightarrow 2L_y$  le nombre de molécules est doublé). Les tensions de ligne  $\tau$  mesurées pour les simulations doublées en  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont respectivement  $-3,0 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$ ,  $-4,9 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$  et  $-3,9 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$  pour une valeur avant modification de  $-4,1 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$ . Les effets de taille finie restent donc limités.

#### IV.3.3.4 Impact de la structuration du solide

Les faibles valeurs des tensions de ligne  $\tau$  mesurées, qui correspondent à un effet de tension de surface sur une longueur sub-angströmique, questionne la pertinence de la modélisation non-structurée du solide utilisée jusqu'ici. En effet, une faible déformation du ménisque tangentiellement à la paroi solide, due par exemple à des groupes hydroxyles localisés sur la surface solide, induirait une variation de la tension de ligne  $\tau$  du même ordre de grandeur que sa valeur mesurée dans le cas non-structuré [18, 190]. La structure du solide apparaît alors comme un déterminant potentiellement crucial de la tension de ligne  $\tau$ . Malheureusement, la méthode mécanique mise en œuvre dans ce chapitre ne s'applique pas au cas général d'un solide structuré (cf. Chapitre III).

Nous étudions néanmoins le cas particulier d'une structuration du solide limitée à la direction  $x$  (cf. Figure 52 gauche). Cette structuration limitée autorise l'utilisation du théorème du viriel dans la direction  $y$  pour la mesure de  $\Sigma_y$ , mais l'empêche dans la direction  $x$  pour la mesure de  $\Sigma_x$  (définitions de  $\Sigma_x$  et  $\Sigma_y$  données au Chapitre IV.1). La faiblesse de la pression de vapeur saturante de l'eau et sa faible adsorption aux interfaces solide-gaz a pour conséquence la propriété que la force  $\Sigma_x$  est extrêmement faible, et  $\Sigma_x/\Sigma_y \approx 4 - 8 \cdot 10^{-2}$  dans toutes les simulations présentées jusqu'ici dans cette partie. La valeur de  $\Sigma_x$  apparaît également relativement indépendante des caractéristiques du solide et est probablement principalement liée à l'interaction de longue portée entre les images du bloc d'eau liquide par les conditions périodiques. Nous faisons l'hypothèse que la force  $\Sigma_x$  garde la même valeur dans le cas structuré, nous évitant ainsi d'avoir à la calculer.

Nous considérons des solides HB-accepteurs dont la structure est similaire à ceux considérés en III.3 dans le cas de l'eau, de périodicité  $\lambda = 4 \text{ \AA}$  (cf. Annexe H pour le détail de l'interaction). Les origines des potentiels solides sont séparées de  $\Delta z_s = 30 \text{ \AA}$ . Nous faisons varier le paramètre  $\eta$  modulant l'interaction pour étudier toutes les hydrophilicités entre  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$ . Nous mesurons la valeur de la tension de ligne  $\tau$  en utilisant les valeurs mesurées précédemment pour  $\Sigma_x$  et en mesurant la valeur de  $\Sigma_y$ . Les valeurs de tension de ligne obtenues sont présentées dans la Figure 52, et indiquent que la structure solide ne semble modifier la valeur de  $\tau$  par rapport au cas non-structuré (Figure 49) que pour les solides très hydrophiles. Les comportements de la tension de ligne  $\tau$  présentés dans les cas non-structurés (Figure 49) apparaissent donc robustes à l'introduction d'une structure atomique limitée de la surface solide.

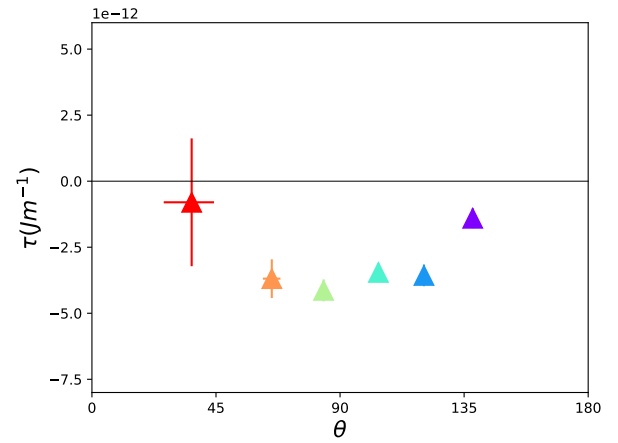
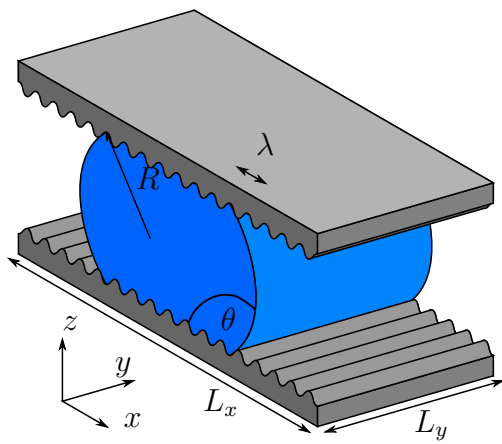


FIGURE 52 – Gauche : équilibre entre une phase liquide (bleu) et une phase gazeuse (transparent) confinées entre deux parois solides structurées dans la direction  $x$  (gris), dont la structure est périodique de période  $\lambda$ . Droite : tensions de ligne  $\tau$  de l'eau sur un solide structuré dans la direction  $x$  en fonction de l'angle de contact  $\theta$  à  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Delta z_s = 30 \text{ \AA}$  et à différentes valeurs de  $\eta$  (du violet au rouge,  $\eta = [0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0]$ ).



## Conclusion

---

Dans ce chapitre, nous avons développé une nouvelle méthodologie mécanique de mesure de l'énergie libre d'une interface fluide-fluide confinée entre deux parois solides non-structurées, ou énergie libre de ménisque  $F_m$ . La tension de ligne  $\tau$  peut alors être extraite de  $F_m$  moyennant la définition du confinement  $h$  et de l'angle de contact  $\theta$ . Nous avons défini ces différents paramètres en nous appuyant sur des grandeurs thermodynamiques telles que la densité de liquide dans la phase mouillée, la force appliquée sur les parois solides par le fluide ou le potentiel chimique.

L'étude de l'équilibre liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals au contact d'un solide dispersif a montré que la modélisation continue de l'énergie libre de ménisque reste pertinente jusqu'à des échelles moléculaires. Les tensions de ligne  $\tau$  mesurées à différentes températures, confinements, potentiels chimiques et hydrophilicités du solide se concentrent sur une courbe dépendant uniquement de l'angle de contact  $\theta$ , indiquant que l'hydrophilicité est le facteur principal de variabilité de la tension de ligne. Les résultats théoriques dérivés de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et du modèle de déplacement d'interfaces (IDM) sont retrouvés, résolvant ainsi la différence paradoxale observée précédemment entre ces approches et la dynamique moléculaire [5]. L'étude de la distribution spatiale des contraintes et une comparaison avec un effet de Tolman ont montré que, à part dans les cas les plus hydrophiles, l'excès d'énergie libre de  $F_m$  par rapport à ses composantes de pression et de tension de surface était dû majoritairement à un effet localisé au voisinage de la ligne triple, et donc attribuable à la tension de ligne  $\tau$ . Dans les cas les plus hydrophiles, les interactions solide-fluide de longue portée impliquent que l'angle de contact  $\theta$  et la tension de ligne  $\tau$  varient fortement avec le confinement et la modélisation de l'excès d'énergie libre  $\tau$  par une énergie localisée à la ligne triple est alors discutable.

Des simulations d'eau au contact de solides dispersifs ou accepteurs de liaisons hydrogènes indiquent que l'ordre de grandeur de la tension de ligne de l'eau est de  $\tau \approx -5 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$ . Cette valeur est comparable aux plus faibles tensions de lignes publiées dans la littérature [4], et correspond à une correction des énergies libres de surface sur des distances sub-angströmiques. Dans le cas d'un solide dispersif,  $\tau$  semble diverger positivement à la transition de mouillage alors qu'elle tend vers une valeur finie négative dans le cas d'un solide accepteur de liaisons hydrogènes.

# V

## Phénomènes d'adsorption à une interface liquide-gaz confinée

---

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>124</b>
<b>V.1 Adsorbats et fluides de Van der Waals</b> . . . . .	<b>125</b>
V.1.1 Modèle . . . . .	125
V.1.2 Adsorption et solubilisation à une interface liquide-gaz . . . . .	127
V.1.2.1 Étude du soluté . . . . .	127
V.1.2.2 Isotherme d'adsorption de Gibbs . . . . .	128
V.1.3 Adsorption à une interface liquide-gaz confinée . . . . .	129
V.1.3.1 Variations de l'angle de contact . . . . .	129
V.1.3.2 Énergies libres de ménisque . . . . .	130
V.1.3.3 Tensions de ligne . . . . .	132
<b>V.2 Adsorption de CO<sub>2</sub> à une interface aqueuse</b> . . . . .	<b>135</b>
V.2.1 Modèle . . . . .	136
V.2.2 Adsorption et solubilisation à une interface eau-CO <sub>2</sub> . . . . .	137
V.2.2.1 Étude du soluté . . . . .	137
V.2.2.2 Isotherme d'adsorption de Gibbs . . . . .	138
V.2.3 Adsorption à une interface eau-CO <sub>2</sub> confinée . . . . .	139
V.2.3.1 Variations de l'angle de contact . . . . .	139
V.2.3.2 Énergies libres de ménisque . . . . .	139
V.2.3.3 Tensions de ligne . . . . .	141
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>145</b>

---



Les équilibres de mouillage sont déterminés à l'échelle macroscopique par les énergies libres volumiques et surfaciques, les pressions et les tensions de surface. L'importance relative des énergies de surface par rapport aux énergies de volume s'accroît à mesure que la taille du système est diminuée. Lorsque des dimensions moléculaires sont atteintes, la question se pose de l'impact des régions de dimensionnalité encore plus faible que les surfaces, à savoir les lignes triples. La modélisation de Gibbs de l'énergie libre d'un système inclut en effet, en plus des termes de volume (pression) et de surface (tension de surface), un terme de ligne dont le paramètre intensif est la tension de ligne. La pertinence de cette description additive est régulièrement questionnée à l'échelle nanométrique où les longueurs d'interaction et de corrélation moléculaires sont comparables à la taille du système. Ces problématiques font l'objet de nombreux travaux, dont un grand nombre indiquent l'efficacité de la description additive jusqu'à des confinements de quelques molécules (cf. Chapitres I.1 et Chapitre IV). Néanmoins, des difficultés expérimentales et théoriques limitent les systèmes pouvant être étudiés, et la grande majorité des études existantes se concentrent sur le cas d'une unique espèce fluide en équilibre liquide-vapeur. Les situations réelles s'écartent souvent de cette vision idéale par la présence d'espèces fluides additionnelles, dues par exemple à des gaz dissouts ou des contaminations diverses. L'effet de ces espèces fluides minoritaires sur les phénomènes capillaires est débattu. Suivant les expériences, l'impact des gaz dissouts sur la nucléation hétérogène d'une bulle de gaz a par exemple été mesuré négligeable [191] ou majeur [84, 192, 193]. La modélisation des interfaces fluide-fluide confinées en présence de deux espèces fluides différentes apparaît donc comme un complément nécessaire de l'étude des systèmes ne contenant qu'une seule espèce fluide.

Une approche régulièrement adoptée pour étudier les équilibres de mouillage consiste à s'intéresser séparément à la physique de chaque interface entre deux phases. De nombreux travaux ont été consacrés aux tensions de surface entre deux phases fluides constituées d'un mélange de deux espèces différentes, indiquant que les phénomènes d'adsorption surfacique peuvent alors conduire à des variations importantes des tensions de surface, variations qui sont correctement décrites par l'équation d'adsorption de Gibbs (Eq. (I.2)) [22, 85, 87]. La mesure des tensions de surface solide-fluide est plus rare, car elle présente des difficultés supplémentaires liées à la rupture d'équivalence entre tension de surface et contrainte de surface (cf. Chapitres I.2 et III). L'impact potentiel des gaz dissouts sur l'interaction hydrophobe (cf. Chapitre I.1 et [17]) a néanmoins conduit à l'étude d'interfaces entre un solide hydrophobe et deux espèces fluides, et en particulier à la mesure des phénomènes d'adsorption. En 2005, Doshi *et al.* observent par réflectométrie de neutrons une adsorption de gaz dissouts à une surface solide-liquide hydrophobe [81]. En revanche, en 2006 Mezger *et al.* étudient des surfaces similaires par réflectométrie de rayons X sans observer d'adsorption importante [82]. Par simulation moléculaire, Damer et Lohse observent en 2006 une forte adsorption de gaz dissouts aux interfaces entre un solide hydrophobe et la phase liquide dans le cas de fluides de Van der Waals [83]. Plusieurs travaux de simulation ont depuis mesuré des adsorptions importantes de gaz aux interfaces solide-liquide, que le solide soit hydrophobe ou non [80, 83, 84, 146], et ont distingué plusieurs mécanismes à l'origine de l'adsorption (interaction directe avec le solide, adsorption liée à la structuration en couches du solvant etc. [80, 194]).

Les simulations moléculaires de systèmes triphasiques solide-fluide-fluide et des phénomènes d'adsorption qui leur sont associés sont plus rares. Les travaux existants se concentrent généralement sur les variations de l'angle de contact avec la pression de la phase gazeuse [88, 89]. Une mesure de l'impact des phénomènes d'adsorption sur la tension de ligne n'a pas encore été réalisée à notre connaissance. Pourtant, des phénomènes d'adsorption spécifiques à la ligne triple sont envisageables et un équivalent unidimensionnel de l'isotherme d'adsorption de Gibbs a été proposé (Eq. (I.9), cf. référence [11]). Néanmoins, Djikaev et Widom soulignent en 2004 que l'Eq. (I.9) pourrait être incomplète, et que des termes additionnels par rapport au cas surfacique pourraient s'avérer nécessaires en raison de la dépendance de la tension de ligne par rapport à la géométrie du système (angles de contact, courbures, etc.)[91].

Dans ce chapitre nous considérons des interfaces liquide-gaz confinées dans un pore solide, et mesurons par la méthode mécanique présentée au Chapitre IV.1 les énergies libres de ménisque et la tension de ligne. Dans une première partie, nous considérons le système modèle constitué de liquides et de gaz de Van der Waals au contact de solides dispersifs. Dans une seconde partie, nous étendons notre étude aux fluides présentant des interactions électrostatiques. Nous considérons le cas de l'eau au contact du  $\text{CO}_2$  confinés dans un solide dispersif. L'importance des interactions dipôle-quadrupôle de ces deux espèces est connue, et est à l'origine de la forte solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau ainsi que de son adsorption aux surfaces liquide-gaz. Nous étudions l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur les lignes triples solide-eau- $\text{CO}_2$  ainsi que la variation de tension de ligne en découlant. Dans le cadre de ces simulations, nous ne modélisons pas les réactions chimiques pouvant avoir lieu, comme par exemple les réactions de carbonatation.

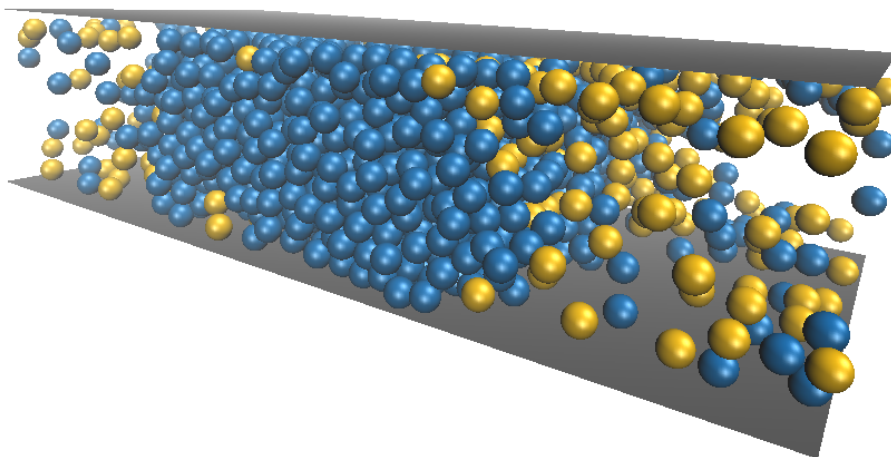


FIGURE 53 – Deux espèces fluides monoatomiques différentes, un solvant (bleu) et un soluté (jaune) sont confinées entre deux plans solides infinis (gris). Les interactions sont purement dispersives, et les fluides sont des fluides de Van der Waals. Des conditions périodiques sont appliquées dans les deux directions parallèles aux plans solides. Le nombre de particules de chaque espèce est gardé constant, et un équilibre entre une phase mouillée et une phase sèche est atteint. L'image est tirée de la simulation du solvant avec le soluté C et  $\varepsilon_s/\varepsilon = 1,7$ ;  $\Delta z_s/\sigma = 10$ ;  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$  (cf. texte).

Nous considérons dans un premier temps des systèmes modèles constitués de fluides monoatomiques (Figure 53). Nous appelons par la suite solvant l'espèce fluide étant en équilibre liquide-vapeur, et soluté l'espèce fluide sous forme gazeuse ou dissoute. Nous complétons l'étude des énergies libres de mouillage effectuée au Chapitre IV (en confinement, température et hydrophilicité du substrat) en nous intéressant à l'impact de la pression partielle du soluté en phase gazeuse sur les tensions de surface et les tensions de ligne. Nous nous concentrons pour cela sur le cas d'une hydrophilicité intermédiaire, définie par  $\theta \approx 90^\circ$  en l'absence de soluté, et sur un confinement  $h \approx 9\sigma$ , avec  $\sigma$  le diamètre moléculaire du solvant. Trois solutés différents, notés A, B et C sont simulés. Nous nous intéressons dans un premier temps aux systèmes diphasiques liquide-gaz en l'absence de solide et à leurs tensions de surface, équations d'état en phase gazeuse et à la solubilité du soluté. Dans un second temps, nous confinons l'interface solide-gaz entre deux plans solides non-structurés (le potentiel d'interaction d'une particule fluide avec le solide ne dépend que de sa distance normale à la paroi) et nous mesurons à l'aide de la méthode mécanique développée au Chapitre IV.1 l'énergie libre de l'interface confinée et de sa composante de ligne, la tension de ligne. Nous mesurons également les différentes adsorptions surfaciques et linéiques, et évaluons la pertinence de l'équation d'adsorption de Gibbs linéique pour décrire les variations observées de la tension de ligne.

### V.1.1 Modèle

Dans cette partie, les indices  $L$  et  $G$  font référence aux particules respectivement du solvant et du soluté, et les indices  $s$ ,  $l$  et  $g$  aux phases solide, liquide et gazeuse. La variable

$\rho_G^l$  est par exemple à la densité volumique de soluté en phase liquide.

Toutes les particules fluides interagissent suivant des potentiels de Lennard-Jones. Les paramètres d'interaction utilisés s'inspirent librement de l'article de Dammer et Lohse [83]. Les longueur et énergie de référence sont  $\sigma$  et  $\varepsilon$ , respectivement le diamètre moléculaire et l'énergie d'interaction des particules du solvant. Trois solutés différents, notés A, B et C sont simulés. Les particules du soluté interagissent entre elles suivant un paramètre d'interaction  $\varepsilon_{GG} = 0,3 \varepsilon$ , et des diamètres moléculaires  $\sigma_{GG}^A = \sigma$ ,  $\sigma_{GG}^B = 1,47 \sigma$  et  $\sigma_{GG}^C = 1,62 \sigma$ . Les particules de soluté interagissent avec les particules de solvant suivant les paramètres d'interaction  $\varepsilon_{GL}^A = 0,3 \varepsilon$ ,  $\varepsilon_{GL}^B = 0,692 \varepsilon$ ,  $\varepsilon_{GL}^C = 0,712 \varepsilon$  et  $\sigma_{GL}^\alpha = 0,5 (\sigma + \sigma_{GG}^\alpha)$  avec  $\alpha = A, B, C$ . La quantité de particules de solvant est fixée à  $N_L = 2520$  et des simulations sont réalisées en variant la quantité de soluté  $N_G = [38; 75; 113; 150; 188; 225; 263; 300]$  (par la suite les cas  $N_G = [225; 263; 300]$  ne sont pas tracés pour le soluté A afin d'avoir des intervalles de pression partielle identiques pour les trois solutés).

Toutes les particules du solvant et du soluté sont soumises aux champs externes des parois solides qui sont deux potentiels 93 (Chapitre II.2) de paramètres  $\varepsilon_s = 1,7 \varepsilon$ ,  $\sigma_{sL} = \sigma$  et  $\sigma_{sG}^\alpha = 0,5 (\sigma + \sigma_{GG}^\alpha)$ , avec  $\alpha = A, B, C$  et de coordonnées  $z_{s,bas}, z_{s,haut} = \pm 5\sigma$ .

Les dimensions de la boîte de simulation sont fixées à  $[L_x; L_y; L_z] = [42\sigma; 21\sigma; 80\sigma]$ . La température est fixée à  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ . Le point critique d'un fluide de Lennard-Jones d'interaction  $\varepsilon$  est d'environ  $T_c \approx 1,33 \varepsilon/k_B$  [195], et les simulations sont donc effectuées à une température bien inférieure au point critique du solvant et bien supérieure au point critique des solutés. Cette configuration correspond à de nombreuses situations d'intérêt, par exemple de gaz dissouts dans de l'eau à température ambiante ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ). Les trajectoires moléculaires sont simulées sur des durées de  $10^8 \Delta t$  avec  $\Delta t = 0,005 \sigma \sqrt{m}/\varepsilon$  la durée du pas de temps et  $m$  la masse d'une particule de solvant. Les quantités d'équilibre sont mesurées après un temps de relaxation  $t_{relax} = 10^7 \Delta t$ . Les forces  $\Sigma_x$ ,  $\Sigma_y$  et  $\Sigma_z$ , calculées par le théorème du viriel (Eq. (III.28)), sont enregistrées à un intervalle de  $100 \Delta t$ . Les positions atomiques sont enregistrées tous les  $10^4 \Delta t$  pour une analyse ultérieure.

Les simulations d'un film liquide infini considèrent  $N_L = 3475$  particules de solvant au contact de  $N_G = [0; 50; 100; 150; 200; 250; 300; 400]$  particules de soluté confinées dans une boîte de simulation de taille  $[L_x; L_y; L_z] = [15\sigma; 15\sigma; 80\sigma]$  (par la suite le cas  $N_G = 400$  n'est pas tracé pour le soluté A afin d'avoir des intervalles de pression partielle identiques pour les trois solutés). Les simulations de gaz pur de soluté considèrent  $N_G = [0; 50; 100; 150; 200; 250]$  particules dans une boîte de simulation de taille  $[L_x; L_y; L_z] = [15\sigma; 15\sigma; 80\sigma]$ .

Nous définissons la position des différentes interfaces (paramètres  $l$  et  $h$ , cf. Figure 31) par la condition de zéro adsorption de solvant. Les densités de solvant au centre du pore  $n_c$ ,  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$  intervenant dans la définition de  $l$  (Eq. (IV.11) et Figure 31) sont mesurées dans une couche d'épaisseur  $\Delta z = \sigma$  située au centre du pore  $z = 0$ . Pour le calcul de  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$ , une région de  $\Delta x = 5\sigma$  au centre des phases liquides et gazeuses est utilisée. Le paramètre  $n_l$  est mesuré dans une région d'épaisseur  $\Delta x/\sigma = 2,5$  au centre de la phase liquide  $x = 0$ . Le confinement  $h$  est défini par la condition de zéro adsorption  $h = n_l/\rho_c^l$ . Les angles de contact  $\theta$  sont définis par la méthode mécanique (Eq. (IV.13)).

## V.1.2 Adsorption et solubilisation à une interface liquide-gaz

### V.1.2.1 Étude du soluté

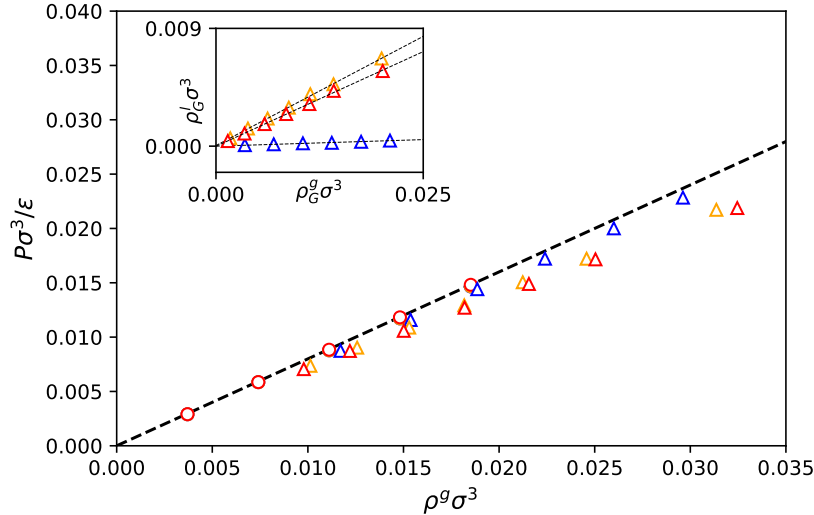


FIGURE 54 – Pression d’une phase gazeuse homogène en fonction de la densité totale ( $\rho^g = \rho_L^g + \rho_G^g$ ), soit dans le cas d’un gaz de soluté pur (cercles,  $\rho_L^g = 0$ ) soit dans le cas d’un mélange gazeux de soluté avec la vapeur du solvant (triangles,  $\rho_L^g \neq 0$ , simulations d’équilibre liquide-gaz avec une interface plane). Les couleurs bleue, jaune et rouge correspondent aux solutés A, B et C. La fonction d’état est approchée par la loi des gaz parfaits (ligne pointillée noire). Encart : densité de soluté en phase liquide  $\rho_G^l$  par rapport à la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$  dans le cas d’une interface liquide-gaz infinie. La dépendance est linéaire et la loi de Henry est donc vérifiée pour les trois solutés considérés.

Nous étudions dans un premier temps les caractéristiques des gaz considérés. Nous nous intéressons en particulier à l’équation d’état de la phase gazeuse et à la solubilité des différents gaz. La pression d’une phase gazeuse  $P$  en fonction de sa concentration totale  $\rho^g = \rho_L^g + \rho_G^g$  est présentée dans la Figure 54 (l’utilisation des paramètres de l’argon pour le solvant donne l’équivalence :  $0,01\epsilon/\sigma^3 \approx 4,2$  bar). Deux types de système sont simulés, soit un gaz de soluté pur, soit un mélange entre vapeur de solvant et soluté gazeux (simulé en considérant un équilibre entre un film de liquide et une phase gazeuse). Dans les deux cas, l’équation d’état de la phase gazeuse est relativement bien approchée par l’équation des gaz parfaits. Une différence notable entre solutés est visible : dans le cas de mélange vapeur-soluté B ou vapeur-soluté C, l’écart à la loi des gaz parfaits est plus important que dans le cas du mélange vapeur-soluté A. Cela est dû à la fois à la plus forte interaction des solutés B et C avec le solvant et à leurs diamètres moléculaires plus grands que celui du soluté A, qui conduisent plus rapidement à des effets non-idéaux (plus forte densité). Dans la suite de cette étude, la pression des phases gazeuses sera approchée à partir de leur densité en faisant l’approximation des gaz parfaits. Cela reviendra à approcher la fugacité des différentes espèces chimiques par la fugacité de gaz parfaits en mélange idéal. La pression de la phase gazeuse est nécessaire pour déterminer l’angle de contact par la méthode mécanique, mais elle est généralement au moins un ordre de grandeur plus faible que la pression en phase liquide, et l’écart à la loi des gaz parfaits impacte donc peu la valeur des angles mesurés (Eq. (IV.13)).



L'encart de la Figure 54 indique la concentration de soluté en phase liquide par rapport à sa concentration en phase gazeuse, qui caractérise la propension du soluté à se solubiliser. Une relation linéaire, caractéristique de la loi de Henry, est retrouvée :

$$\rho_G^l = K_G \rho_G^g \quad (\text{V.1})$$

avec  $\rho_G^l$  et  $\rho_G^g$  les densités de soluté en phase liquide et gazeuse, et  $K_G$  la constante de Henry du soluté. Nous obtenons des constantes  $K_G^A = 0.02$ ,  $K_G^B = 0.33$  et  $K_G^C = 0.29$ . Ces valeurs sont toutes plus faibles que les valeurs expérimentales obtenues pour du  $\text{CO}_2$  en phase aqueuse ( $K_G^{\text{CO}_2} = 0,83$  d'après [196]). La valeur de  $K_A$  peut être rapportée aux valeurs du dihydrogène ou du diazote en phase aqueuse ( $K_G^{\text{H}_2} = 1,9 \times 10^{-2}$  et  $K_G^{\text{N}_2} = 1,5 \times 10^{-2}$  d'après [196]). Les interactions solvant-soluté reproduisent donc des constantes de Henry raisonnables.

### V.1.2.2 Isotherme d'adsorption de Gibbs

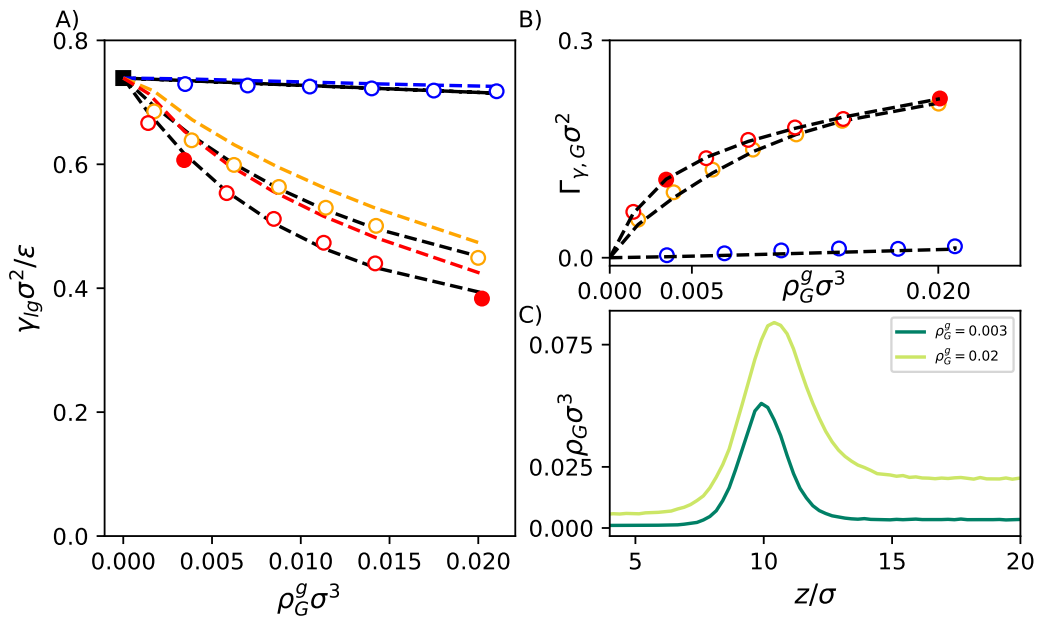


FIGURE 55 – A) Tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  calculée pour une interface plane soumise à différentes concentrations de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . Les couleurs bleue, jaune et rouge correspondent aux solutés A, B et C. La couleur noire correspond à la simulation sans soluté. La valeur de  $\gamma_{lg}$  est approchée par une régression en double exponentielle (lignes pointillées noires). L'intégration de l'équation d'adsorption de Gibbs constitue une bonne approximation de la variation de  $\gamma_{lg}$  par rapport à la pression partielle de soluté (lignes pointillées de couleur, voir texte). B) Adsorption de soluté  $\Gamma_{\gamma,G}$  aux interfaces liquide-gaz soumise à différentes concentrations de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . C) Profil de densité  $\rho_G(z)$  de soluté normalement à une interface liquide-gaz plane soumise à différentes concentrations de soluté C en phase gazeuse (couleurs). Pour faciliter la comparaison, les valeurs correspondant aux mêmes simulations sont représentées par des symboles pleins dans les graphiques A) et B).

Nous étudions maintenant les phénomènes d'adsorption de soluté à une interface liquide-gaz plane et à l'impact de l'adsorption sur sa tension de surface  $\gamma_{lg}$ . La Figure

55A présente la tension de surface  $\gamma_{lg}$  d'une interface liquide-gaz plane en fonction de la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . Les valeurs de  $\gamma_{lg}$  ont été obtenues en utilisant l'anisotropie du tenseur des pressions dans une simulation d'un film en contact avec une phase gazeuse (cf. Figure 14 et Eq. (III.16)). La diminution de  $\gamma_{lg}$  avec la pression partielle de soluté est importante dans le cas des solutés B et C, et faible dans le cas du soluté A, reflétant la différence de solubilité entre ces différents gaz. La diminution de la tension de surface  $\gamma_{lg}$  avec l'augmentation de la densité de soluté gazeux  $\rho_G^g$  est due à une adsorption localisée sur les interfaces liquide-gaz, comme indiqué dans les Figures 54B et 54C. L'adsorption surfacique de soluté  $\Gamma_{\gamma,G}$  est définie comme l'excès surfacique de soluté à chaque interfaces :  $\Gamma_{\gamma,G} = 0,5[L_z(\rho_G^{tot} - \rho_G^g) - h(\rho_G^l - \rho_G^g)]$ , avec  $\rho_G^{tot}$  la densité moyenne de soluté dans le système et  $h$  l'épaisseur du film liquide (Figure 14). La Figure 55C montre que l'adsorption à l'interface liquide-gaz a lieu sur une épaisseur augmentant avec la pression partielle de soluté.

L'identité thermodynamique donnée par l'équation d'adsorption de Gibbs (Eq. (I.2)) permet de relier les variations de la tension de surface  $\gamma_{lg}$  aux variations de potentiel chimique des espèces adsorbées. Dans le cas isotherme, elle s'écrit  $d\gamma_{lg} = -\Gamma_{\gamma,G}d\mu_G$  avec  $\Gamma_{\gamma,G}$  la quantité de soluté adsorbée par unité de surface et  $\mu_G$  le potentiel chimique du soluté. En supposant de plus que le soluté est un gaz parfait et que la phase gazeuse est un mélange idéal,  $P_G^g = \rho_G^g k_B T$  avec  $P_G^g$  la pression partielle de soluté en phase gazeuse et  $\rho_G^g d\mu_G = dP_G^g$ . L'équation d'adsorption de Gibbs peut alors être réécrite comme :

$$d\gamma_{lg} = -\Gamma_{\gamma,G} k_B T \frac{d\rho_G^g}{\rho_G^g} \quad (\text{V.2})$$

Le calcul par intégration de l'Eq. (V.2) (méthode des trapèzes) est tracé sur la Figure 54A (lignes pointillées de couleur) indiquant qu'elle constitue une bonne approximation de la dépendance de la tension de surface  $\gamma_{lg}$  par rapport à la densité de soluté en phase gazeuse. Dans la suite de cette section, la dépendance de la tension de surface  $\gamma_{lg}$  par rapport à la densité de soluté en phase gazeuse est approchée par la régression d'une double exponentielle montrée sur la Figure 54A (lignes pointillées noires). De plus, la dépendance de  $\gamma_{lg}$  par rapport à la courbure de la surface est négligée.

### V.1.3 Adsorption à une interface liquide-gaz confinée

Nous considérons maintenant une interface liquide-gaz confinée entre deux plans solides (Figure 29).

#### V.1.3.1 Variations de l'angle de contact

L'angle de contact  $\theta$  formé par la phase liquide au contact du solide est régulièrement utilisé pour caractériser la mouillabilité d'un solide. Il est également utilisé dans la méthodologie mécanique développée au Chapitre IV.1 pour évaluer la contribution des énergies libres volumiques et surfaciques de l'énergie libre d'un ménisque  $F_m$  (Eq. (IV.23)). Les angles de contact sont mesurés par la suite en utilisant la méthode mécanique (Eq. (IV.13)) qui nécessite de connaître la pression de la phase gazeuse. La pression de la phase gazeuse est approchée à partir de la densité de la phase gazeuse au milieu du pore en utilisant la loi des gaz parfaits. La Figure 56A indique en effet qu'un plateau de densité est atteint loin des parois solides justifiant que la phase gazeuse puisse y être modélisée par une

phase volumique homogène. La Figure 57 indique que les paramètres géométriques définis en utilisant la condition de zéro adsorption de solvant aux interfaces ainsi que l'angle de contact  $\theta$  défini mécaniquement sont en accord qualitatif avec les cartes de densité.

Les tensions de surface sont modifiées par les gaz s'adsorbant sur les surfaces, et l'équation de Young indique que l'angle de contact  $\theta$  s'en trouve impacté (Eq. (I.6)). L'encart de gauche de la Figure 58 présente le cosinus de l'angle de contact,  $\cos\theta$ , en fonction de la densité de soluté au milieu de la phase gazeuse  $\rho_G^g$ . Une telle variation de  $\cos\theta$  avec la pression partielle de gaz a été régulièrement observée dans la littérature [2]. Dans le cas présent la variation de  $\cos\theta$  reste faible dans la gamme de pression partielle de soluté étudiée. Elle est négligeable pour le soluté A et plus importante pour les solutés B et C, reflétant les forts effets d'adsorption pour ces deux derniers cas (Figure 57).

### V.1.3.2 Énergies libres de ménisque

La région séparant le pore mouillé du pore sec présente un coût d'énergie libre qui intervient dans la dynamique des changements de phase en confinement (nucléation hétérogène, etc.). L'énergie libre par unité de longueur de cette interface liquide-gaz confinée est appelée énergie libre de ménisque  $F_m$ . Elle est mesurée en utilisant l'anisotropie du tenseur des contraintes (Chapitre IV.1). La Figure 58 présente les valeurs de  $F_m$  à différentes concentrations de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . La valeur théorique de  $F_m$  dans la modélisation de Gibbs (Chapitre IV.1) s'écrit  $F_m = 2\tau + 2h\gamma_{lg}K(\theta)$  où  $\tau$  est la tension de ligne et le terme  $2h\gamma_{lg}K(\theta)$  est constitué des contributions volumiques et surfaciques de l'énergie libre  $F_m$ . Nous normalisons l'énergie libre  $F_m$  par  $2\gamma_{lg}K(\theta)\sigma$  pour obtenir un confinement effectif  $h_{eff}/\sigma$  caractérisant l'amplitude de l'énergie libre  $F_m$ . La diminution de  $h_{eff}$  avec la pression partielle de soluté indique que la réduction de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  avec la pression partielle de soluté est plus importante que la réduction induite par les seules variations de  $\gamma_{lg}$  et  $\theta$ . La diminution de  $F_m$  avec la pression partielle de soluté est plus importante dans le cas des solutés B et C que dans le cas du soluté A, reflétant les solubilités et adsorptions respectives de ces espèces chimiques à une interface liquide-gaz.

Une première explication de la diminution importante de  $F_m$  avec la pression partielle de soluté est liée à la variation du confinement de zéro-adsorption  $h$ . L'encart de droite de la Figure 58 présente le confinement  $h$  (défini d'après la condition de zéro adsorption de solvant en phase mouillée Eq. (IV.9)) en fonction de la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$  au centre du pore. Le confinement  $h$  diminue fortement avec la pression partielle de soluté dans les cas des solutés B et C, et reste constant dans le cas du soluté A. Cet effet est visible sur la carte de densité de la Figure 57 : le soluté C vient s'intercaler entre la phase liquide et la phase solide, alors que le soluté A ne présente qu'une faible adsorption à cette surface. De cette manière, le confinement  $h$  vu par le solvant apparaît réduit dans le cas du soluté C par rapport au soluté A. Les deux solutés ont une interaction similaire avec le solide, et c'est donc la différence d'interaction avec le solvant qui détermine le type d'adsorption à l'interface liquide-solide. La diminution du confinement avec la densité de soluté en phase gazeuse explique une grande partie de la diminution du confinement effectif  $h_{eff}$ , mais pas sa totalité.

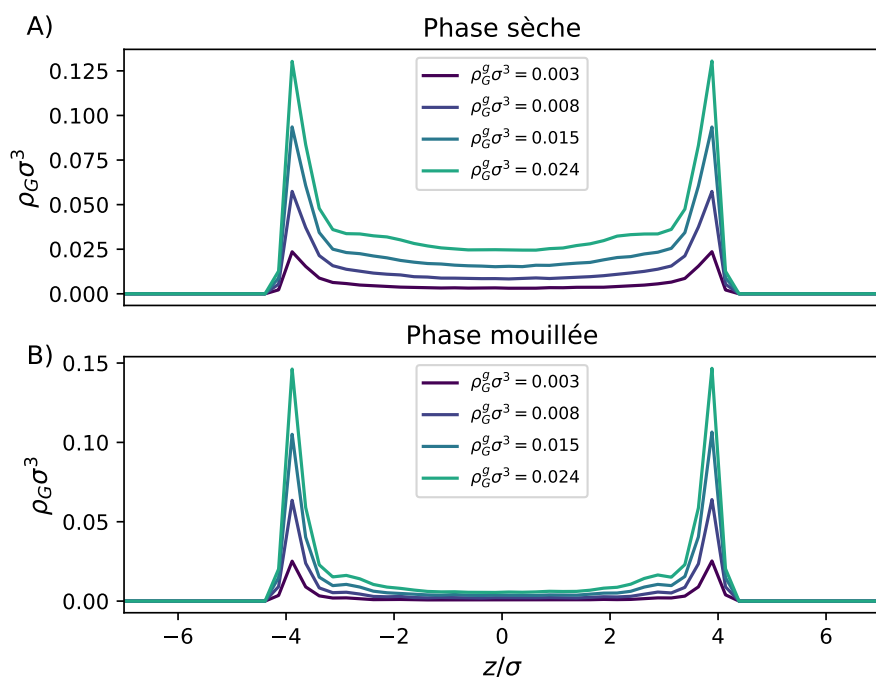


FIGURE 56 – Profil de densité de soluté C dans la direction normale aux parois solides, dans la phase sèche (A) et mouillée (B). Une forte adsorption sur les parois solides a lieu dans les deux phases, mouillée et sèche.

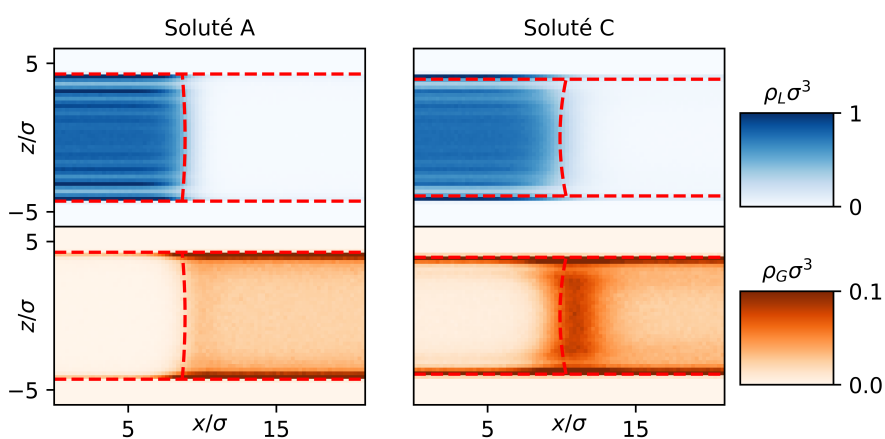


FIGURE 57 – Densité de solvant (haut) et de soluté (bas) dans le cas du soluté A (gauche) et C (droite) à des densités de soluté au milieu de la phase gazeuse de respectivement  $\rho_G^g = 0,026\sigma^{-3}$  (gauche) et  $\rho_G^g = 0,024\sigma^{-3}$  (droite). Les pointillés rouges indiquent la position des surfaces et lignes définies d'après la condition de zéro adsorption de solvant. Le soluté C s'adsorbe fortement aux interfaces liquide-gaz, solide-liquide, et solide-gaz contrairement au soluté A dont l'adsorption est concentrée aux interfaces solide-gaz.

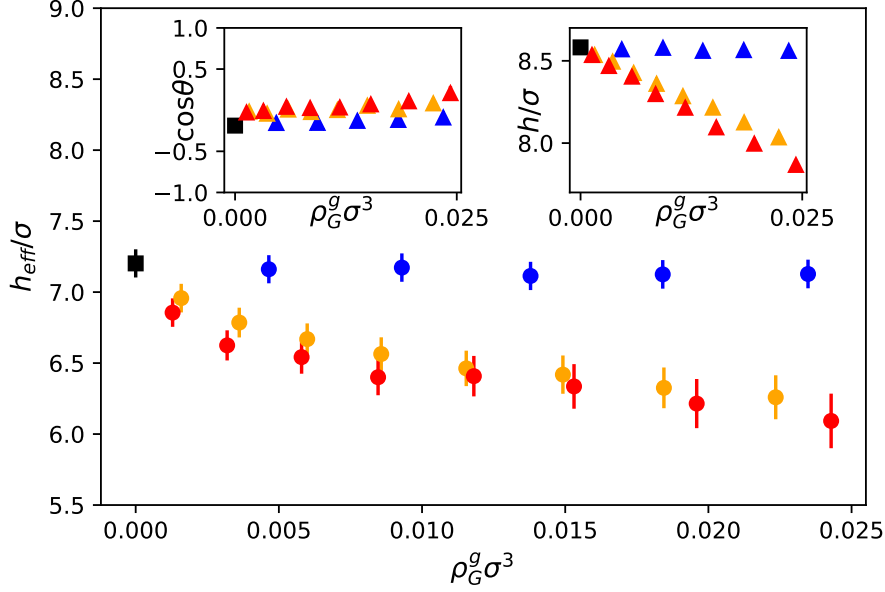


FIGURE 58 – Le confinement effectif  $h_{eff}/\sigma$  défini comme le ratio de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  par  $2\gamma_{lg}K(\theta)\sigma$  en fonction de la densité du soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . Les couleurs bleue, jaune et rouge correspondent aux solutés A, B et C. La couleur noire correspond à la simulation sans soluté. Encart de gauche : cosinus de l'angle de contact,  $\cos\theta$ , en fonction de la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . Encart de droite : confinement  $h$  en fonction de la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ .

### V.1.3.3 Tensions de ligne

Une seconde contribution impactant l'énergie libre de ménisque  $F_m$  est la tension de ligne  $\tau$ . La méthodologie développée en IV.1 permet de mesurer l'excès d'énergie libre par rapport à une modélisation purement surfacique et volumique de  $F_m$ , et de l'attribuer à la tension de ligne  $\tau$ . La Figure 59A présente la tension de ligne  $\tau$  en fonction de la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . La tension de ligne reste remarquablement stable dans le cas du soluté A. La tension de ligne varie avec la pression de soluté dans le cas des solutés B et C, et présente un comportement non-monotone : lorsque la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$  est légèrement augmentée par rapport à une situation sans soluté, la tension de ligne diminue, mais lorsque la densité  $\rho_G^g$  augmente davantage, la tension de ligne se met à augmenter continûment. Dans le cas des solutés B et C, la valeur à très haute pression de soluté (fort  $\rho_G^g$ ) est diminuée de moitié en valeur absolue par rapport au système sans soluté.

Pour modéliser la variation de  $\tau$  avec la pression partielle de soluté, il apparaît naturel de rechercher un équivalent de l'équation d'adsorption de Gibbs surfacique applicable à une ligne triple. L'extension la plus naturelle s'écrit [11] :

$$d\tau = -\Gamma_{\tau,G}d\mu_G - \Gamma_{\tau,L}d\mu_L \quad (\text{V.3})$$

avec  $\Gamma_{\tau,L}$  et  $\Gamma_{\tau,G}$  les adsorptions linéiques de solvant et de soluté, et  $\mu_L$  et  $\mu_G$  leurs potentiels chimiques. Les adsorptions linéiques sont définies comme les excès de particules par unité de longueur de ligne triple par rapport à un modèle ne comprenant que des surfaces et des volumes homogènes (Chapitre I.1).

Pour comparer les variations observées dans la Figure 59A avec la modélisation de

l'Eq. (V.3), nous calculons les quantités d'excès  $\Gamma_{\tau,L}$  et  $\Gamma_{\tau,G}$ . La méthodologie employée est détaillée dans l'Annexe J. En considérant le gaz comme un mélange idéal de gaz parfaits, l'utilisation de l'équation de Gibbs-Duhem isotherme appliquée au solvant et au soluté conduit de plus aux relations  $d\mu_L = k_B T d\rho_L^g / \rho_L^g$  et  $d\mu_G = k_B T d\rho_G^g / \rho_G^g$ . L'Eq. (V.3) peut alors se réécrire comme :

$$d\tau = -\Gamma_{\tau,G} k_B T \frac{d\rho_G^g}{\rho_G^g} - \Gamma_{\tau,L} k_B T \frac{d\rho_L^g}{\rho_L^g} \quad (\text{V.4})$$

L'Eq. (V.4) est intégrée (méthode des trapèzes) et le résultat est indiqué sur le graphique 59A) (lignes pointillées de couleur). Le comportement général de la tension de ligne  $\tau$  est bien reproduit, en particulier sa variation non-monotone avec la pression partielle de soluté. La pertinence de l'équivalent unidimensionnel de l'équation d'adsorption de Gibbs (Eq. (V.4)) semble donc confirmée, même si son intégration ne permet pas dans le cas présent de reproduire quantitativement les variations de tension de ligne  $\tau$  observées.

Le comportement non-monotone de la tension de ligne  $\tau$  avec la pression partielle de soluté est due aux différentes adsorptions mises en jeu. Le graphique 59B indique une adsorption linéique de soluté  $\Gamma_{\tau,G}$  positive aux faibles pressions partielles de soluté, qui disparaît aux fortes pressions partielles. Cette adsorption, positive, induit d'après l'Eq. (V.4) une diminution de  $\tau$  lorsque la densité de soluté en phase gazeuse augmente, ce qui est vérifié. À plus forte pression partielle de soluté, cet effet d'adsorption disparaît, mais l'adsorption linéique de solvant  $\Gamma_{\tau,L}$  est négative et augmente en valeur absolue. De plus, l'accroissement de densité de soluté en phase gazeuse s'accompagne d'un accroissement de la densité de solvant en phase gazeuse. Les variations de la tension de ligne avec la pression partielle de soluté fait donc intervenir deux effets opposés. L'adsorption positive de soluté induit une diminution de  $\tau$  et l'adsorption négative de solvant une augmentation de  $\tau$ .

La Figure 59C étudie l'adsorption à différentes pressions partielles de soluté C. Les distributions spatiales d'adsorption linéique dans la direction  $z$ ,  $\partial\Gamma_{\tau,L}/\partial z$  et  $\partial\Gamma_{\tau,G}/\partial z$  sont tracées à différentes pressions partielles de soluté (cf. Annexe J pour la méthode de mesure). La répartition spatiale de l'adsorption dans la direction  $z$  indique sa localisation au voisinage des lignes triples, justifiant ainsi son attribution à une adsorption linéique  $\Gamma_{\tau}$ .

Les résultats précédents soulèvent la question de l'importance des effets d'adsorption à la ligne triple. Une hypothèse courante en simulation moléculaire consiste en effet à négliger tous les effets d'adsorption, et à définir l'angle de contact à partir de la quantité totale de fluide [10]. Les résultats de la Figure 59 indiquent qu'une telle hypothèse néglige certains effets d'adsorption importants au voisinage de la ligne triple.

Des travaux théoriques ont souligné que la dérivation de l'Eq. (V.3) négligeait la dépendance de la tension de ligne par rapport à la géométrie du système (angle de contact  $\theta$  etc.) [91]. L'angle de contact  $\theta$  dépend de plus de la pression partielle de soluté, et la variation de la tension de ligne  $\tau$  avec les potentiels chimiques du soluté et du solvant ne peut donc pas *a priori* être réduite à l'Eq. (V.3). Les valeurs de  $\tau$  obtenues par l'intégration de l'Eq. (V.3) indiquent néanmoins qu'un accord qualitatif peut être obtenu en négligeant les termes additionnels relatifs aux dépendances géométriques de  $\tau$ .

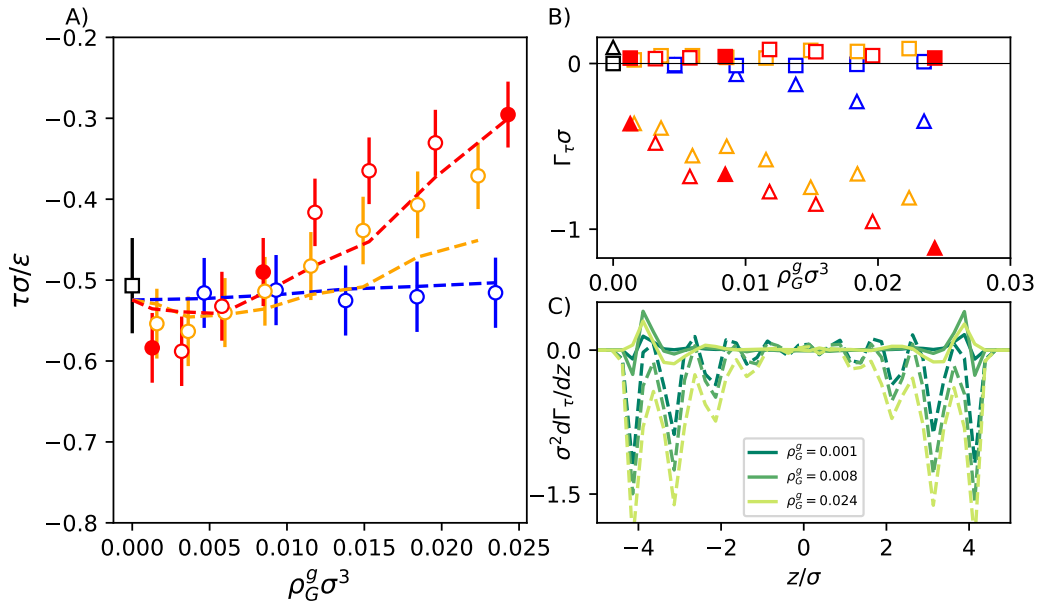


FIGURE 59 – A) Tension de ligne  $\tau\sigma/\varepsilon$  en fonction de la concentration de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . Les couleurs bleue, jaune et rouge correspondent aux solutés A, B et C. La couleur noire correspond à la simulation sans soluté. Les lignes pointillées correspondent à l'intégration de l'équation d'adsorption de Gibbs linéique (Eq. (V.4)). B) Adsorptions linéiques  $\Gamma_\tau$  de solvant (triangles) et de soluté (carrés) en fonction de la densité de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$ . C) Distribution spatiale de l'adsorption linéique  $\partial\Gamma_\tau/\partial z$  du solvant (lignes pointillées) et du soluté (lignes pleines) à différentes densités de soluté en phase gazeuse  $\rho_G^g$  dans le cas du soluté C. Pour faciliter la comparaison, les valeurs correspondant aux mêmes simulations sont représentées par des symboles pleins dans les graphiques A) et B).

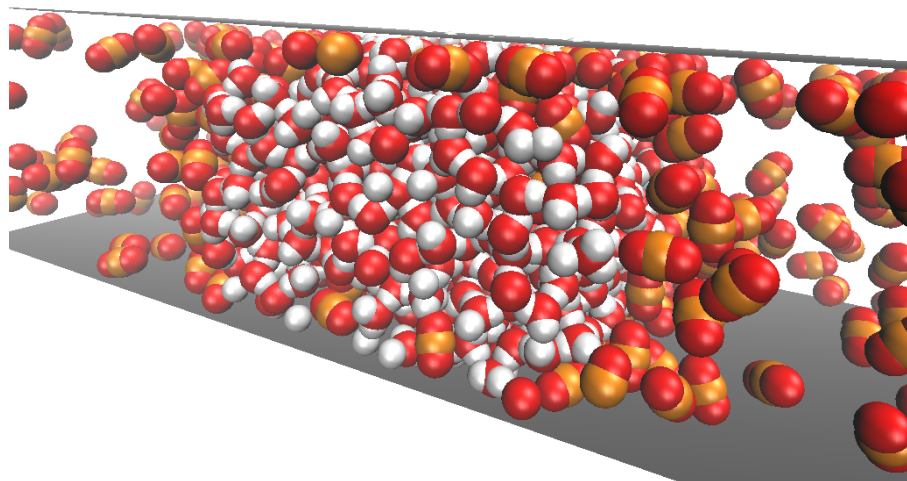


FIGURE 60 – Eau (hydrogène en blanc, oxygène en rouge) et dioxyde de carbone (carbone en orange) confinés entre deux plans solides infinis (gris). Les interactions solide-fluide sont dispersives. Des conditions périodiques sont appliquées dans les deux directions parallèles aux plans solides. Le nombre de particules est gardé constant, et un équilibre entre une phase mouillée et une phase sèche est atteint. L'image est tirée de la simulation  $\varepsilon_{s,O} = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta z_s = 29 \text{ \AA}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  et  $P_{\text{CO}_2} \approx 43 \text{ bar}$ .

L'étude présentée dans la partie précédente nous a permis de souligner la diversité des phénomènes d'adsorption ayant lieu à l'échelle moléculaire lorsque plusieurs espèces fluides sont confinées dans une matrice solide. Nous avons considéré le cas modèle de fluides monoatomiques interagissant par des interactions attractives purement dispersives. Les liquides et gaz d'intérêt pratique, au premier rang desquels l'eau, présentent souvent de nombreuses spécificités liées à leur nature moléculaire et à leurs interactions électrostatiques. Des modèles moléculaires plus complexes doivent alors être simulés en vue de reproduire et d'étudier la thermodynamique qui leur est associée. Nous nous intéressons dans cette partie au cas de l'eau au contact d'un gaz se solubilisant. Une multitude de gaz dissouts sont spontanément présents dans l'eau aux conditions atmosphériques, tels que le dioxygène, le dioxyde de carbone ou le diazote. Nous nous concentrons dans cette section sur le cas de l'eau au contact du  $\text{CO}_2$  (Figure 60). Le choix du  $\text{CO}_2$  comme gaz n'est pas uniquement lié à son utilisation massive dans l'industrie ou pour son rôle central dans le réchauffement climatique (Chapitre I.1). Parmi les différents gaz présents dans l'atmosphère, le  $\text{CO}_2$  se distingue par son exceptionnelle solubilité dans l'eau (fraction molaire en phase aqueuse liquide pour une pression partielle en phase gazeuse d'une atmosphère, à une température de 300 K :  $x_{\text{CO}_2} \approx 6 \times 10^{-4}$  contre  $x_{\text{H}_2} \approx 1,4 \times 10^{-5}$ ,  $x_{\text{Ar}} \approx 2,5 \times 10^{-5}$ ,  $x_{\text{O}_2} \approx 2,3 \times 10^{-5}$ ,  $x_{\text{N}_2} \approx 1,2 \times 10^{-5}$  pour le dihydrogène, l'argon, le dioxygène, et le diazote). Cette forte solubilité du  $\text{CO}_2$  est due aux interactions électrostatiques entre le quadrupôle du  $\text{CO}_2$  et le dipôle de l'eau. L'affinité du  $\text{CO}_2$  pour les interfaces liquide-gaz est également forte, conduisant à des modifications des tensions de surface liées aux phénomènes d'adsorption [197]. La forte réactivité chimique du  $\text{CO}_2$ , qui conduit à des



phénomènes de carbonatation, n'est pas étudiée dans le cadre des simulations moléculaires présentées dans cette partie.

De nombreuses simulations moléculaires ont considéré l'effet de l'adsorption aux interfaces eau liquide-CO<sub>2</sub> gazeux ou solide-eau liquide en présence de CO<sub>2</sub> dissout [84, 85, 197, 198]. Elles ont vérifié la pertinence de l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour décrire la variation des tensions de surface en résultant [85, 198]. Des systèmes triphasiques solide-eau liquide-CO<sub>2</sub> gazeux on également fait l'objet d'études, et les résultats obtenus indiquent une dépendance de l'angle de contact  $\theta$  par rapport à la pression de CO<sub>2</sub> [2, 22, 88]. Néanmoins la mesure de l'énergie libre d'un ménisque eau-CO<sub>2</sub> confiné, et en particulier de sa tension de ligne n'a pas encore été entreprise à notre connaissance.

Dans un premier temps, nous présentons ci-dessous des résultats concernant le thermodynamique du CO<sub>2</sub> gazeux et des interfaces entre eau liquide et CO<sub>2</sub> gazeux. Dans un second temps, nous abordons les effets d'adsorption sur l'énergie libre de ménisque  $F_m$  d'une interface entre de l'eau liquide et du CO<sub>2</sub> gazeux confinée dans un pore plan. Nous considérons deux solides dont les interactions solide-liquide attractives sont purement dispersives, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe ( $\theta = 64^\circ$  et  $\theta = 126^\circ$  pour de l'eau pure sans CO<sub>2</sub>). La tension de ligne  $\tau$  est calculée, et ses variations par rapport à la pression partielle de CO<sub>2</sub> sont comparées à l'isotherme d'adsorption de Gibbs linéique.

### V.2.1 Modèle

Nous utilisons dans ce chapitre les modèles moléculaires SPC/E et EPM2 pour l'eau et le CO<sub>2</sub> [164, 165]. Ces modèles moléculaires, calibrés pour reproduire des propriétés des corps purs dans une phase homogène (Chapitre II.2), ne reproduisent quantitativement ni la solubilité [199], ni les tensions de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  et leur dépendance en pression [87]. La faiblesse des phénomènes d'adsorption de CO<sub>2</sub> observés en simulation moléculaire est en partie due à des effets de polarisation des molécules situées à l'interface qui ne sont pas reproduits par les modèles moléculaires rigides [22, 199]. Ces modèles ne reproduisent également pas les réactions chimiques telles que la carbonatation. Les résultats présentés dans cette partie sont donc vraisemblablement des approximations des effets d'adsorption réels. La quantité de molécules d'eau est fixée à  $N_{H_2O} = 1152$  et des simulations sont réalisées en variant le nombre de molécules de CO<sub>2</sub> ( $N_{CO_2} = [0; 40; 80; 120; 160; 200; 240; 280]$  dans le cas hydrophobe et  $N_{CO_2} = [0; 160; 320; 480; 640]$  dans le cas hydrophile).

Nous considérons deux solides dispersifs, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Les solides sont modélisés par des potentiels 93 (Chapitre II.2) de coordonnées  $z_{s,bas}, z_{s,haut} = \pm 14,5 \text{ \AA}$  et de paramètres d'interaction avec l'oxygène de l'eau  $\sigma_s = 3 \text{ \AA}$  et  $\varepsilon_s = 0,6$  et  $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Le solide n'interagit pas avec l'hydrogène, et les paramètres d'interaction avec le carbone et l'oxygène du CO<sub>2</sub> sont déterminés d'après les règles de Lorentz-Berthelot adaptées à un solide (Chapitre II.2).

Les dimensions de la boîte de simulation sont fixées à  $[L_x; L_y; L_z] = [120 \text{ \AA}; 40 \text{ \AA}; 37,5 \text{ \AA}]$ . La température est fixée à 300 K, proche de la température du point critique du CO<sub>2</sub> ( $T_{CO_2}^c = 304 \text{ K}$ ), mais les pressions considérées restent inférieures à la pression critique ( $P_c \approx 7,4 \text{ MPa}$ ). Dans la suite de cette section, nous appelons pression de CO<sub>2</sub> la pression de la phase gazeuse, estimée à partir de la densité de carbone du CO<sub>2</sub> au milieu du pore dans la phase gazeuse. Les trajectoires sont simulées sur des durées de 50 ns. Les différentes

propriétés d'équilibre sont mesurées après un temps de relaxation de 5 ns. L'algorithme SHAKE est utilisé pour contraindre les longueurs des liaisons intramoléculaires et l'angle  $\widehat{OHO}$  de l'eau.

Les simulations d'un film liquide infini considèrent  $N_{H_2O} = 3456$  molécules d'eau au contact de  $N_{CO_2} = [0; 100; 200; 400; 800]$  molécules de  $CO_2$  dans une boîte de simulation de taille  $[L_x; L_y; L_z] = [40 \text{ \AA}; 40 \text{ \AA}; 300 \text{ \AA}]$ . Les simulations de gaz pur de  $CO_2$  comprennent  $N_{CO_2} = [12; 25; 37; 50; 62; 75; 87; 100]$  molécules dans une boîte de simulation de taille  $[L_x; L_y; L_z] = [40 \text{ \AA}; 40 \text{ \AA}; 40 \text{ \AA}]$ .

Nous définissons la position des différentes interfaces (paramètres  $l$  et  $h$ , cf. Figure 31) par la condition de zéro-adsorption pour l'eau. Les densités d'eau au centre du pore  $n_c$ ,  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$  intervenant dans la définition de  $l$  (Eq. (IV.11) et Figure 31) sont mesurées dans une couche d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  située au centre du pore  $z = 0$ . Pour le calcul de  $\rho_c^g$  et  $\rho_c^l$ , une région de  $\Delta x = 5 \text{ \AA}$  au centre des phases liquides et gazeuses est utilisée. Le paramètre  $n_l$  est mesuré dans une région d'épaisseur  $\Delta x/\sigma = 2,5$  au centre de la phase liquide  $x = 0$ . Le confinement  $h$  est défini par la condition de zéro-adsorption  $h = n_l/\rho_c^l$ . Les angles de contact  $\theta$  sont définis par la méthode mécanique (Eq. (IV.13)).

## V.2.2 Adsorption et solubilisation à une interface eau- $CO_2$

### V.2.2.1 Étude du soluté

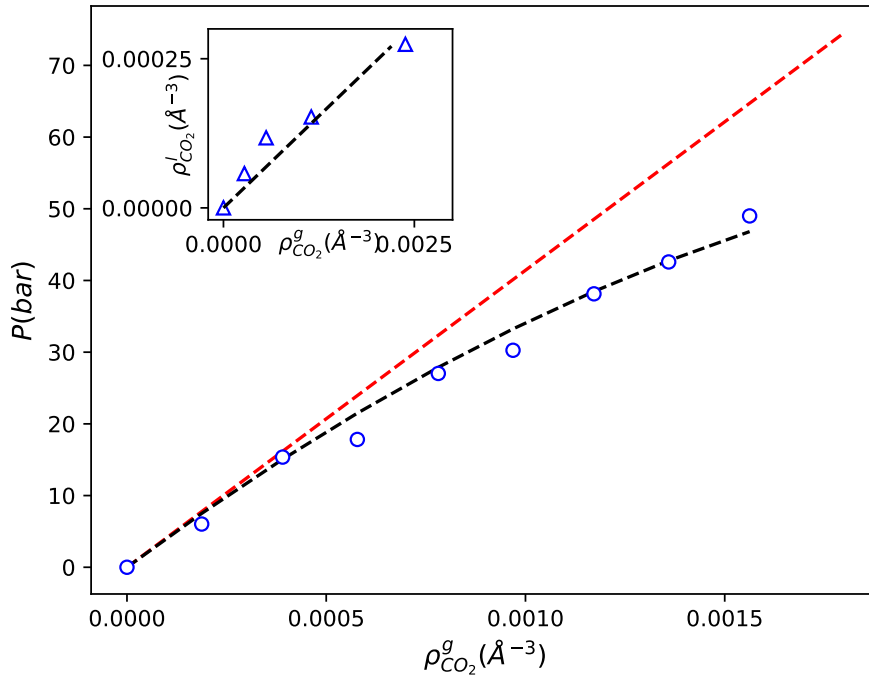


FIGURE 61 – Pression d'une phase de  $CO_2$  pur en fonction de la densité  $\rho_{CO_2}^g$ . La fonction d'état est approchée par une fonction quadratique (ligne pointillée noire, cf. texte). Elle prend en compte l'écart par rapport à la loi des gaz parfaits (ligne pointillée rouge). Encart : densité de  $CO_2$  en phase liquide  $\rho_{CO_2}^l$  par rapport à la densité en phase gazeuse  $\rho_{CO_2}^g$  dans le cas d'un équilibre entre un film liquide et une phase gazeuse. Une approximation linéaire est calculée (loi de Henry).

Nous étudions les propriétés d'une phase de  $\text{CO}_2$  pur ainsi que la propension du  $\text{CO}_2$  à se solubiliser dans une phase d'eau liquide. La Figure 61 présente la pression d'un gaz pur de  $\text{CO}_2$  en fonction de sa densité. Un écart à la loi des gaz parfaits est modélisé par la suite en utilisant une correction quadratique  $P_{\text{CO}_2} \approx \rho_{\text{CO}_2} k_B T + a_{\text{CO}_2} \rho_{\text{CO}_2}^2$  avec  $a_{\text{CO}_2} = 7,33 \times 10^{-6} \text{ bar } \text{\AA}^6$ . Les correction mesurée est en accord avec la littérature [87]. L'encart de la Figure 61 étudie la solubilité du  $\text{CO}_2$  à une interface eau liquide- $\text{CO}_2$  plane. Il indique la concentration volumique de  $\text{CO}_2$  dans la phase d'eau liquide  $\rho_{\text{CO}_2}^l$  en fonction de sa concentration  $\rho_{\text{CO}_2}^g$  en phase gazeuse. Une approximation linéaire de la loi de Henry (Eq. (V.1)) aboutit au paramètre  $K_{\text{CO}_2} = 0,12$ , bien inférieur à sa valeur expérimentale  $K_{\text{CO}_2}^{\text{exp}} = 0,83$  d'après [196]. Les modèles d'eau et de  $\text{CO}_2$  utilisés sous-estiment donc fortement la solubilité du  $\text{CO}_2$ , conformément aux simulations moléculaires déjà reportées dans la littérature [199].

### V.2.2.2 Isotherme d'adsorption de Gibbs

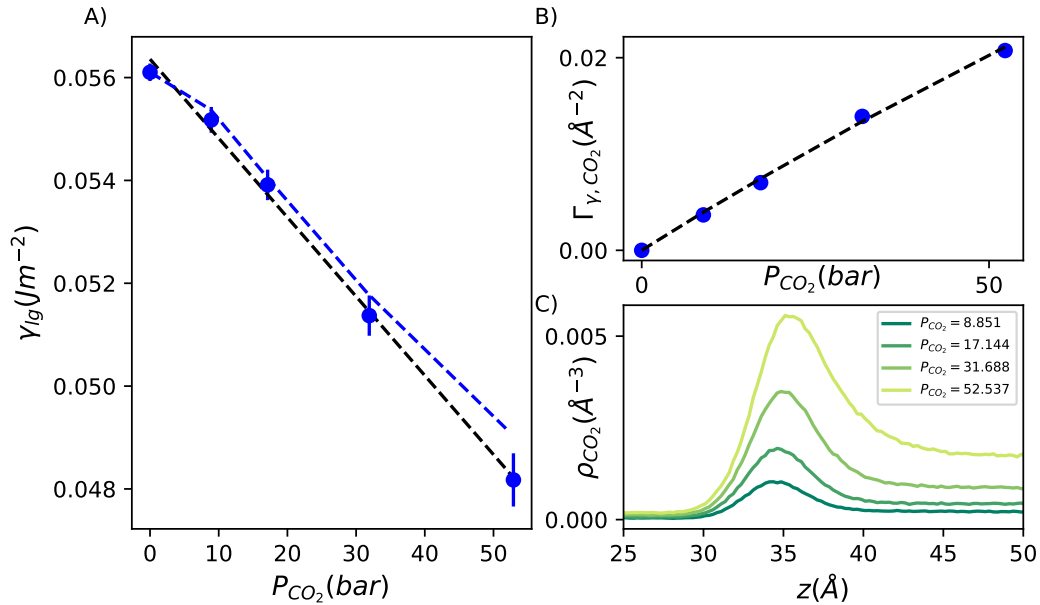


FIGURE 62 – A) Tension de surface eau- $\text{CO}_2$   $\gamma_{lg}$  d'une interface plane à différentes pressions de  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse  $P_{\text{CO}_2}$ . Une régression linéaire est utilisée par la suite (ligne pointillée noire). L'intégration de l'équation d'adsorption de Gibbs constitue une bonne approximation (ligne pointillée bleue, voir texte). B) Adsorption de  $\text{CO}_2$  à une interface liquide-gaz  $\Gamma_{\gamma, \text{CO}_2}$  à différentes pressions de  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse. C) Profil de densité du carbone du  $\text{CO}_2$  à une interface liquide-gaz à différentes pressions de  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse (pression en bars).

Nous nous intéressons maintenant aux effets d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à une interface eau liquide- $\text{CO}_2$  plane. La Figure 62A présente les tensions de surface eau liquide- $\text{CO}_2$  gazeux  $\gamma_{lg}$  à différentes pressions de  $\text{CO}_2$ , mesurées par la méthode mécanique (Chapitre III.2.1). La diminution observée par simulation moléculaire de  $\gamma_{lg}$  avec l'augmentation de  $P_{\text{CO}_2}$  est plus faible que la diminution observée expérimentalement, conformément aux études de ces modèles moléculaires publiées dans la littérature (cf. [87] pour une comparaison entre valeurs expérimentales et de simulation). Les Figures 62BC décrivent l'adsorption

de  $\text{CO}_2$  à l'interface liquide-gaz. L'épaisseur caractéristique du film de  $\text{CO}_2$  adsorbé passe de 2 Å à 5 Å lorsque la pression est variée entre 8,8 bar et 52 bar.

L'impact des phénomènes d'adsorption sur la tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  est décrit par l'équation d'adsorption de Gibbs  $d\gamma_{lg} = -\Gamma_{\gamma, \text{CO}_2} d\mu_{\text{CO}_2}$ , avec  $\Gamma_{\gamma, \text{CO}_2}$  l'adsorption surfacique de  $\text{CO}_2$  et  $\mu_{\text{CO}_2}$  son potentiel chimique. L'utilisation de l'équation isotherme de Gibbs-Duhem appliquée dans la phase gazeuse approchée par une phase pure de  $\text{CO}_2$  (la pression de vapeur saturante de l'eau est faible)  $dP_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{CO}_2} d\mu_{\text{CO}_2}$  permet de réécrire l'équation d'adsorption de Gibbs comme :

$$d\gamma_{lg} = -\Gamma_{\gamma, \text{CO}_2} \frac{dP_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}^g} \quad (\text{V.5})$$

L'intégration (méthode des trapèzes) de l'Eq. (V.5) présentée dans la Figure 61A est cohérente avec les variations de  $\gamma_{lg}$  mesurées. La validité de l'équation d'adsorption de Gibbs surfacique (Eq. (I.2)) est donc confirmée qualitativement, même si elle ne permet pas d'obtenir dans le cas présent un accord quantitatif avec les tensions de surface mesurées. Nous négligeons par la suite les effets de courbure à l'interface liquide-gaz et approchons  $\gamma_{lg}(P_{\text{CO}_2})$  par la régression linéaire présentée dans la Figure 61A.

### V.2.3 Adsorption à une interface eau- $\text{CO}_2$ confinée

Nous considérons maintenant le cas d'une interface eau liquide- $\text{CO}_2$  gazeux confinée entre deux plans solides dans les cas d'un solide hydrophile et d'un solide hydrophobe.

#### V.2.3.1 Variations de l'angle de contact

L'angle de contact  $\theta$  est mesuré en utilisant la méthode mécanique que nous avons présentée précédemment (Eq. (IV.13)). Les effets d'adsorption au niveau des interfaces (Figure 63) induisent une dépendance de  $\theta$  par rapport à la pression de  $\text{CO}_2$ . L'encart de gauche de la Figure 64 indique que la variation de  $\cos \theta$  avec  $P_{\text{CO}_2}$  est plus marquée dans le cas hydrophile (Figure 63), pour lequel la forte adsorption de  $\text{CO}_2$  à l'interface solide-gaz transforme le système de légèrement mouillant ( $\theta < 90^\circ$ ) à légèrement hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ).

La Figure 65 présente les cartes de densité obtenues en simulation moléculaire. Elle indique également la position des surfaces définies par les conditions de zéro-adsorption d'eau ainsi que la mesure mécanique de  $\theta$  (Eq. (IV.13)), indiquant un bon accord qualitatif entre les paramètres géométriques définis de cette manière et les cartes de densité. Néanmoins, des différences importantes entre les cartes de densité et le positionnement des surfaces de Gibbs sont visibles au voisinage immédiat des lignes triples. Un phénomène localisé d'adsorption de  $\text{CO}_2$  s'y déroule, ayant pour conséquence une modification de la carte de densité de l'eau.

#### V.2.3.2 Énergies libres de ménisque

L'énergie libre par unité de longueur de l'interface entre la phase sèche et la phase mouillée, l'énergie libre de ménisque  $F_m$ , est calculée à différentes pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et pour deux solides différents. La Figure 64 indique que le confinement effectif qui

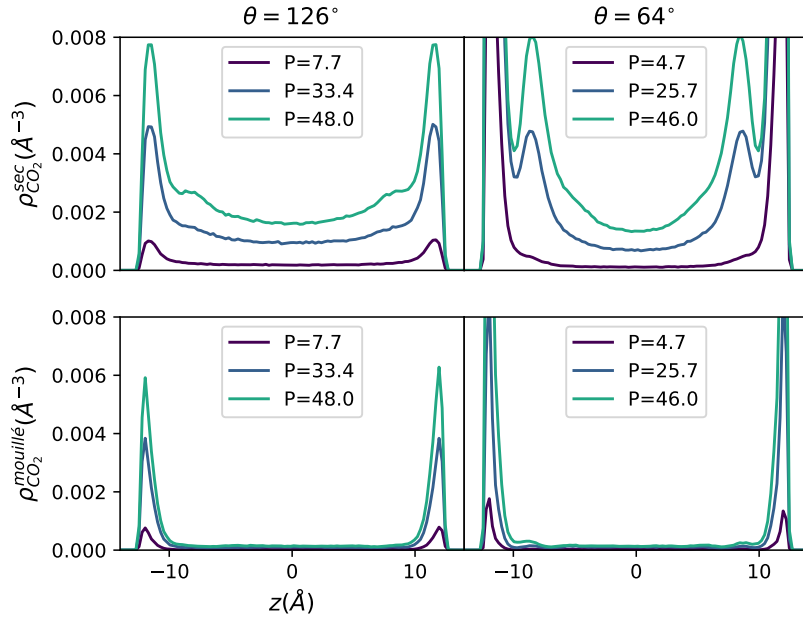


FIGURE 63 – Densité du carbone du  $\text{CO}_2$  dans la phase sèche (haut) et mouillée (bas) dans le cas d'un solide hydrophobe (gauche) et hydrophile (droite). Les angles de contact  $\theta = 126^\circ$  et  $\theta = 64^\circ$  correspondent aux situations en l'absence de  $\text{CO}_2$ . La pression de  $\text{CO}_2$  gazeux  $P_{\text{CO}_2}$  est mesurée à partir de sa densité au milieu du pore dans la phase sèche. L'adsorption aux interfaces solide-fluide est plus localisée dans le cas d'une phase mouillée, et plus diffuse dans le cas d'une phase sèche.

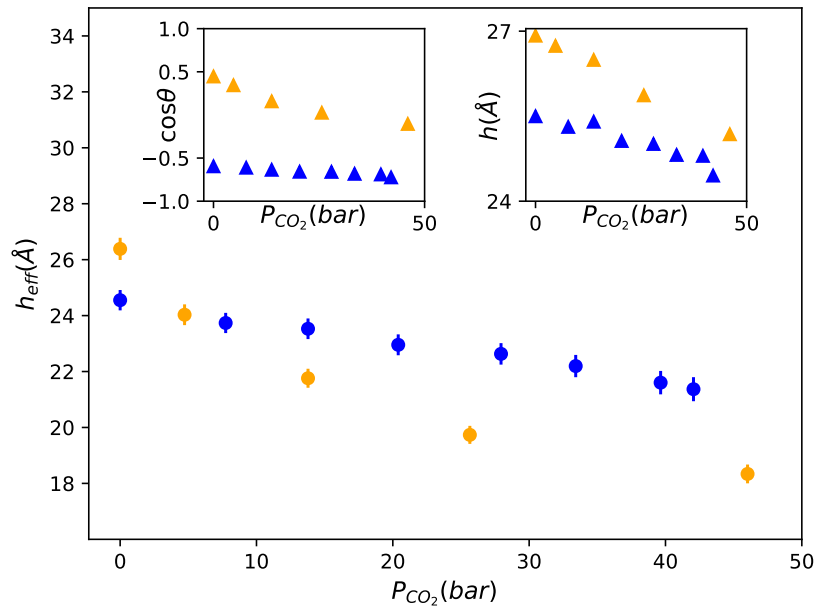


FIGURE 64 – Confinement effectif  $h_{eff} = F_m/2\gamma_{lg}K(\theta)$  à différentes pressions de  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse. Les couleurs bleue et jaune représentent les deux solides considérés, ayant des angles de contact en l'absence de  $\text{CO}_2$  de respectivement  $126^\circ$  et  $64^\circ$ . Encart de gauche : cosinus de l'angle de contact  $\cos\theta$  en fonction de la pression de  $\text{CO}_2$ . Encart de droite : confinement  $h$  défini par la condition de zéro-adsorption d'eau dans la phase mouillée, à différentes pressions de  $\text{CO}_2$ .

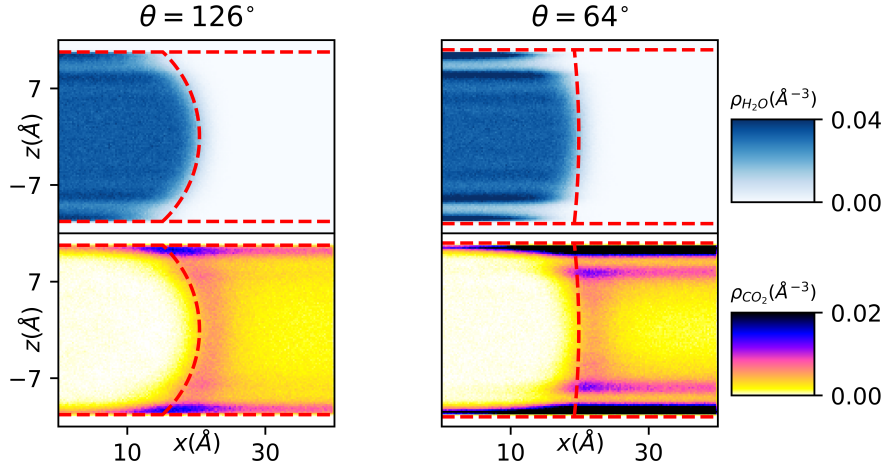


FIGURE 65 – Densité de l’oxygène de l’eau (haut) et de carbone du  $\text{CO}_2$  (bas) dans le cas du solide hydrophobe (gauche) et hydrophile (droite) à respectivement  $P_{\text{CO}_2} = 48$  bar et  $P_{\text{CO}_2} = 46$  bar. Les angles de contact  $126^\circ$  et  $64^\circ$  correspondent aux situations sans  $\text{CO}_2$ . Les pointillés rouges indiquent les positions des interfaces telles que définies par la condition de zéro-adsorption d’eau.

lui est associé,  $h_{eff} \equiv F_m/2\gamma_{lg}K(\theta)$  diminue lorsque la pression de gaz augmente. Cet effet est partiellement expliqué par la diminution du confinement  $h$  défini comme la surface de zéro-adsorption de l’eau en phase mouillée. Lorsque la pression de  $\text{CO}_2$  gazeux varie entre 0 et 50 bar, l’encart de droite de la Figure 64 indique que le confinement  $h$  diminue de 1 Å à 2 Å. Cette diminution est due à l’adsorption de  $\text{CO}_2$  à l’interface entre le solide et l’eau liquide qui repousse la phase aqueuse loin des parois solides (Figure 63). Néanmoins, la diminution de  $h$  est sensiblement inférieure à la diminution du confinement effectif  $h_{eff}$ , et un autre effet doit contribuer à cette dernière. Toutes les variations observées, de confinement effectif  $h_{eff}$ , d’angle de contact  $\theta$  ou de confinement de zéro-adsorption d’eau  $h$  sont sensiblement supérieures dans le cas d’un solide hydrophile par rapport à un solide hydrophobe, reflétant ainsi l’importance des phénomènes d’adsorption s’y déroulant.

### V.2.3.3 Tensions de ligne

L’excès d’énergie libre de  $F_m$  par rapport au modèle continu ne comprenant que des volumes et des surfaces est attribué à la tension de ligne  $\tau$  (Chapitre IV.1). La Figure 66A présente la variation de  $\tau$  avec la pression de  $\text{CO}_2$ . Cette variation est extrêmement importante, en particulier dans le cas du solide hydrophile, où la tension de ligne augmente d’un ordre de grandeur pour passer de  $\tau = -1,4 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$  en l’absence de  $\text{CO}_2$  à  $\tau = -1,69 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$  à une pression de  $P_{\text{CO}_2} = 46$  bar. La variation dans le cas hydrophobe est plus modeste, et la tension de ligne passe de  $\tau = -2,5 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$  en l’absence de  $\text{CO}_2$  à  $\tau = -7 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$  à une pression de  $P_{\text{CO}_2} = 42$  bar.

Afin de comparer ces variations de tension de ligne  $\tau$  aux effets d’adsorption pris en compte par l’équation d’adsorption de Gibbs linéique (Eq. (I.9)), nous calculons les adsorptions linéiques d’eau  $\Gamma_{\tau, \text{H}_2\text{O}}$  et de  $\text{CO}_2$   $\Gamma_{\tau, \text{CO}_2}$  (Figures 66BC, cf. Annexe J pour la méthode de mesure). La Figure 66B indique une variation monotone des différentes adsorptions linéiques avec la pression de  $\text{CO}_2$ . L’adsorption linéique de  $\text{CO}_2$  augmente dans le cas hydrophile jusqu’à une valeur de  $\Gamma_{\tau, \text{CO}_2} = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  à  $P_{\text{CO}_2} = 46$  bar, correspondant à

environ une molécule de  $\text{CO}_2$  tous les  $3 \text{ \AA}$  de ligne. La quantité d'excès pour l'adsorption d'eau à la ligne est négative, en particulier dans le cas hydrophile. L'effet conduisant à cette adsorption négative d'eau est visible sur la Figure 65 : la position géométrique de la ligne triple est favorable énergétiquement pour le  $\text{CO}_2$  qui vient s'y adsorber, repoussant ainsi les molécules d'eau plus loin dans la phase liquide. La Figure 66C présente la distribution spatiale dans la direction  $z$  des adsorptions linéiques d'eau et de  $\text{CO}_2$ , respectivement  $\partial\Gamma_{\tau,\text{H}_2\text{O}}/\partial z$  et  $\partial\Gamma_{\tau,\text{CO}_2}/\partial z$ . Les excès sont localisés à proximité de la ligne triple, justifiant leur attribution à des adsorptions linéiques.

L'impact à température constante des différentes adsorptions linéiques  $\Gamma_\tau$  sur la tension de ligne  $\tau$  est décrit par l'isotherme d'adsorption de Gibbs linéique :

$$d\tau = -\Gamma_{\tau,\text{CO}_2}d\mu_{\text{CO}_2} - \Gamma_{\tau,\text{H}_2\text{O}}d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{V.6})$$

L'utilisation de l'équation de Gibbs-Duhem  $dP = \rho d\mu$  dans chacune des deux phases volumiques, approchées par des phases pures (les densités de  $\text{CO}_2$  dissout et d'eau vaporisée sont faibles), permet de réécrire l'Eq. (V.6) comme :

$$d\tau = -\Gamma_{\tau,\text{CO}_2} \frac{dP_{\text{CO}_2}^g}{\rho_{\text{CO}_2}^g} - \Gamma_{\tau,\text{H}_2\text{O}} \frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}^l}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^l} \quad (\text{V.7})$$

La pression du dioxyde de carbone  $P_{\text{CO}_2}$  est déterminée d'après sa densité au milieu de la phase sèche (Figure 61) et la pression de la phase liquide est mesurée lors du calcul de  $\theta$  par l'approche mécanique (Eq. (IV.13)). Le résultat de l'intégration de l'Eq. (V.7) (méthode des trapèzes) est indiqué dans la Figure 66A, et est en accord qualitatif mais non quantitatif avec les valeurs de tension de ligne  $\tau$  mesurées.

L'augmentation d'un ordre de grandeur de la valeur de la tension de ligne  $\tau$  dans le cas d'une forte pression de  $\text{CO}_2$  réduit fortement l'énergie libre de l'interface confinée entre l'eau liquide et le  $\text{CO}_2$  gazeux. La correction à l'énergie de ménisque  $F_m$  induite par la tension de ligne correspond à une diminution du confinement effectif d'environ  $\Delta h_{eff} \approx 2\tau/\gamma_{lg}$ . Dans le cas hydrophile à forte pression,  $\tau = -1,69 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$  et  $\gamma_{lg} = 5 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$ , cette longueur vaut  $\Delta h_{eff} \approx 6,8 \text{ \AA}$  et correspond à la diminution de confinement effectif  $h_{eff}$  mesurée (Figure 64).

Les ordres de grandeur considérés permettent d'envisager une disparition de l'énergie libre de ménisque  $F_m$  pour des pores nanométriques. La disparition de l'énergie libre d'une interface liquide-gaz confinée  $F_m$  impliquerait la fin d'un équilibre diphasique : les phases riches en  $\text{CO}_2$  et riches en eau ne formeraient alors plus qu'une seule phase.

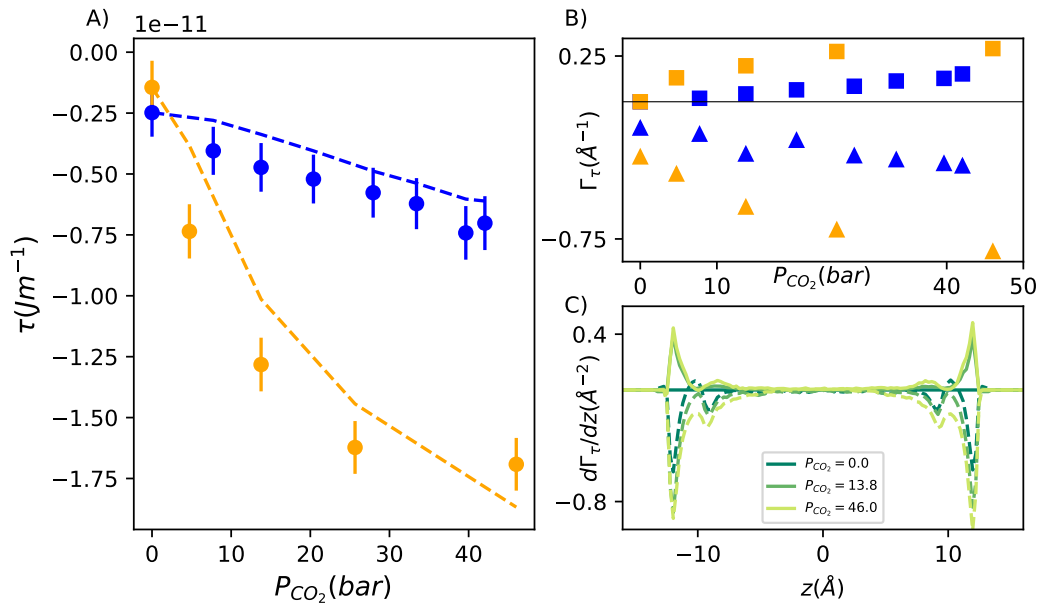


FIGURE 66 – A) Tension de ligne  $\tau$  en fonction de la pression de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse  $P_{\text{CO}_2}$ . Les couleurs bleue et jaune représentent les deux solides considérés, ayant des angles de contact en l’absence de CO<sub>2</sub> de respectivement  $126^\circ$  et  $64^\circ$ . Les lignes pointillées correspondent à l’intégration de l’équation d’adsorption de Gibbs linéique (Eq. (V.7)). B) Adsorptions linéiques  $\Gamma_\tau$  d’eau (triangles) et de CO<sub>2</sub> (carrés) en fonction de la pression de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse. C) Distribution spatiale des adsorptions linéiques  $\partial\Gamma_\tau/\partial z$  d’eau (lignes pointillées) et de CO<sub>2</sub> (lignes pleines) à différentes pression de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse et dans le cas du solide  $\theta = 64^\circ$ . Les pressions indiquées sont en bars.



## Conclusion

---

Nous avons étudié dans ce chapitre des systèmes comprenant deux espèces fluides confinées, l'une étant sous forme liquide et l'autre sous forme gazeuse. Nous avons considéré deux systèmes modèles, l'un composé de fluides de Van der Waals et l'autre composé d'eau et de  $\text{CO}_2$  et les avons confinés dans des solides dispersifs. Dans le cas des fluides de Van der Waals, différentes espèces gazeuses ont été étudiées. Dans le cas eau- $\text{CO}_2$ , deux solides différents ont été simulés, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. La méthode mécanique présentée au chapitre IV.1 a été appliquée pour mesurer les angles de contact  $\theta$ , les énergies libres de ménisque  $F_m$  et les tensions de ligne  $\tau$ . Les résultats obtenus confirment certains effets connus dans la littérature comme la variation, lorsque la pression de la phase gazeuse est augmentée, des tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  et des angles de contact  $\theta$ . Ces effets sont dus à l'adsorption de l'espèce gazeuse au niveau des surfaces solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz et sont bien modélisés par l'isotherme d'adsorption de Gibbs surfacique. Lorsqu'un système triphasique solide-liquide-gaz est considéré, des adsorptions de l'espèce gazeuse et de l'espèce liquide spécifiques à la ligne triple ont lieu, et la valeur de la tension de ligne s'en trouve affectée. Un équivalent linéique de l'isotherme d'adsorption de Gibbs surfacique permet alors de décrire l'impact des différentes adsorptions linéiques sur le paramètre d'énergie libre propre à la ligne triple, la tension de ligne. Les déviations observées par rapport à cette transposition linéique de l'isotherme de Gibbs sont faibles, indiquant que certaines corrections de courbure présentes théoriquement peuvent probablement être négligées dans une première approximation.

La comparaison des différents systèmes étudiés (fluides de Van der Waals, eau liquide- $\text{CO}_2$  gazeux, solide hydrophile ou hydrophobe) indique que le détail des interactions entre particules fluides et entre fluide et substrat influence grandement les phénomènes d'adsorption, qui peuvent être très différents d'une interface à l'autre et d'une espèce chimique à l'autre. Une adsorption positive de l'espèce gazeuse sur la ligne triple a néanmoins toujours été mesurée, et est due au fait que cette région est favorisée énergétiquement pour les espèces gazeuses qui peuvent interagir à la fois avec la phase liquide et la phase solide. Dans le cas de l'eau et du  $\text{CO}_2$  sur un substrat hydrophile, une pressions partielles de 46 bar du  $\text{CO}_2$  gazeux conduit à une forte adsorption de  $\text{CO}_2$  à la ligne triple et l'amplitude de la tension de ligne s'en trouve augmentée d'un ordre de grandeur, atteignant ainsi  $\tau = -1,69 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$ . Alors que les valeurs de tension de ligne  $\tau$  mesurées dans les systèmes ne comprenant que de l'eau indiquaient que la correction énergétique induite par les lignes triples était de l'ordre de l'ångström, les corrections induites par des tensions de ligne à haute pression de  $\text{CO}_2$  se rapprochent du nanomètre (Chapitre IV.3), soulignant l'importance des effets d'adsorption. De plus, les simulations réalisées indiquent que l'adsorption négative de solvant à la ligne triple doit également être prise en compte pour étudier les variations de la tension de ligne avec les différents potentiels chimiques. L'hypothèse classique consistant à négliger l'adsorption à la ligne triple est ainsi remise en question.

Les simulations réalisées indiquent l'importance des problématiques d'adsorption surfacique et linéique. Les modèles simplifiés que nous avons utilisés, fluides rigides non polarisables, solides non-structurés etc., ne permettent probablement pas une étude quantitative des fluides et solides réels. Néanmoins, la robustesse de la modélisation de Gibbs (énergies libres de volume, de surface et de ligne, équations d'adsorption surfacique et li-

néique) à l'échelle nanométrique laisse espérer l'émergence de modèles simples pour décrire les énergies libres d'interfaces confinées. La variété des phénomènes d'adsorption observés à l'échelle moléculaire, en particulier sur la ligne triple, laisse entrevoir de nombreuses combinaisons possibles d'effets de ligne et de surface en nanofluidique.



## Conclusion générale et perspectives

---

Dans cette thèse, nous avons étudié les énergies libres de mouillage à l'échelle nanométrique en utilisant les outils de la mécanique statistique et notamment la modélisation moléculaire. Nous avons adopté une approche mécanique, consistant à mesurer les forces relatives à différentes déformations d'un système solide-fluide, et à identifier ces forces à des paramètres d'énergie libre tels que les tensions de surface ou de ligne.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'utilisation du théorème du viriel pour mesurer des forces de mouillage à une interface plane entre un solide et un fluide. Lorsque le solide considéré est non-structuré (sans structure atomique), l'application du théorème du viriel à la phase fluide permet de mesurer les forces de mouillage liées à l'extension de la phase fluide sur un solide sec. Dans le cas général d'un solide structuré (présentant une structure atomique), la mesure des énergies libres de mouillage nécessite *a priori* de considérer les forces tangentielles exercées par le solide sur le fluide au voisinage de la ligne triple séparant le solide sec du solide mouillé. Nous avons comparé les tensions de surface mesurées par une méthode d'intégration thermodynamique aux tensions de surface mesurées par la méthode mécanique consistant à omettre les forces tangentielles du solide sur le fluide dans le théorème du viriel. Alors que les deux méthodes conduisent à des tensions de surface identiques lorsque la structuration solide est limitée, la présence d'une forte rugosité de surface ou d'interactions de type hydrogène entre le fluide et la structure solide induit des résultats incohérents, indiquant les limites d'applicabilité de la mesure des forces de mouillage par le théorème du viriel.

Ayant clarifié l'applicabilité de la méthode mécanique en simulation moléculaire, nous avons considéré dans un second temps un pore plan en situation de mouillage partiel, et nous avons développé une méthodologie mécanique de mesure de l'énergie libre de l'interface entre ses régions sèche et mouillée (énergie libre de ménisque  $F_m$ ). La combinaison des différentes contraintes fluides conduit à la mesure de  $F_m$ , dont la composante de ligne, la tension de ligne  $\tau$ , peut être extraite moyennant un choix pour la définition de la position des interfaces. Nous avons étudié par cette méthodologie des fluides de Van der Waals et de l'eau au contact de pores solides dont le confinement, l'hydrophilicité et le type d'interaction ont été variés. La modélisation d'un ménisque par des énergies libres de volume, de surface et de ligne s'avère robuste jusqu'à des confinements de deux à quatre diamètres moléculaires. Les tensions de ligne mesurées présentent de plus une forte régularité, et leur variabilité se limite en première approximation à une dépendance par rapport à l'angle de contact cohérente avec différentes approches théoriques. L'amplitude des tensions de ligne mesurées est extrêmement faible, de l'ordre de  $\tau \sim -5 \times 10^{-12} \text{ Jm}^{-1}$ , et leur impact sur les énergies libres de mouillage est alors négligeable jusqu'à des confinements d'ordre moléculaire.

Nous avons dans un troisième temps considéré l'impact des gaz dissouts sur l'énergie

libre de ménisque  $F_m$ . Différentes adsorptions de surface et de ligne ont été observées, qui diminuent la valeur de  $F_m$ . L'adsorption de gaz dissouts sur les interfaces solide-fluide réduit le diamètre effectif du pore et modifie les valeurs des tensions de surface, et l'adsorption sur les lignes triples modifie la valeur de la tension de ligne  $\tau$ . Nous avons montré que la variation de la tension de ligne induite par les phénomènes d'adsorption peut être modélisée en première approximation par un équivalent linéique de l'équation d'adsorption de Gibbs.

Les différentes simulations réalisées dans cette thèse s'intéressent aux structures moléculaires d'un fluide confiné dans un pore solide. Elles indiquent la pertinence jusqu'à une échelle moléculaire de la modélisation des énergies libres de mouillage par des composantes de volume, de surface et de ligne. Les limitations intrinsèques de la méthodologie mécanique employée nous ont néanmoins empêché d'étudier l'impact de la structure du solide sur les tensions de surface et de ligne (structure atomique du solide, hétérogénéités chimiques de surface, etc.). L'étude de cette problématique potentiellement cruciale requiert l'utilisation de méthodologies de mesure différentes en simulation moléculaire. Plusieurs méthodes d'intégration thermodynamique ont d'ores et déjà été développées pour l'étude des interfaces solide-fluide, et leur application à une large variété de systèmes permettra de faire émerger une meilleure compréhension de l'influence de la structure solide sur les tensions de surface solide-fluide. Les méthodes de mesure des tensions de ligne par intégration thermodynamique consistent en général à étudier la variation d'énergie libre d'un pore en fonction du nombre de particules fluides. Cette technique se heurte à des difficultés méthodologiques liées en particulier à la caractérisation de la géométrie de la bulle critique. Le développement de nouvelles méthodes de mesure de la tension de ligne par simulation moléculaire, en s'intéressant par exemple aux fluctuations de position d'un ménisque, permettraient de faciliter l'étude des tensions de ligne associées à un solide structuré.

En plus de la structure atomique, les descriptions des phases solides utilisées dans cette thèse négligent également les degrés de liberté internes au solide, comme par exemple ses déformations élastiques. La modélisation du solide par des structures atomiques élastiques permettra d'étudier le couplage entre les processus de mouillage/démouillage et les modes élastiques de la structure solide, couplage qui pourrait s'avérer important en particulier dans les pores biologiques.

Les champs de force intermoléculaires utilisés dans cette thèse reposent sur des potentiels additifs par paire calibrés empiriquement pour reproduire des propriétés de phases homogènes. Les interactions électrostatiques sont alors modélisées en attribuant à chaque atome une charge partielle, charge partielle qui n'est pas libre de fluctuer. Cette description ne permet pas d'étudier les effets d'interaction à plusieurs corps (interactions dispersives) ou de la polarisation des molécules, effets qui sont potentiellement importants dans les régions interfaciales. Des descriptions moléculaires plus détaillées, en utilisant par exemple des potentiels polarisables ou des calculs électroniques *ab initio* permettront de tester la robustesse des résultats présentés dans cette thèse.

Les surfaces solide-fluide présentent couramment une forte réactivité chimique qui n'est pas reproduite par les modèles moléculaires employés dans cette thèse. De plus, les structures moléculaires du fluide au voisinage de la ligne triple pourraient conduire à une réactivité et à une composition chimique spécifiques à cette région. L'étude de la réactivité chimique des lignes triples et de son impact sur les valeurs de tension de ligne reste à faire.

Les résultats de cette thèse indiquent que la modélisation macroscopique des énergies

libres de mouillage distinguant des volumes, des surfaces et des lignes reste potentiellement pertinente jusqu'à des échelles moléculaires. L'étude de différents systèmes, expérimentalement et par simulation moléculaire, permettra d'évaluer la robustesse de cette modélisation et d'en indiquer les limites de validité.



# A

## Dérivation du théorème du viriel généralisé

Nous considérons un ensemble de  $N$  particules fluides dans un volume  $V$ . Le champ de déplacement  $\mathbf{e}(\mathbf{r})$  est défini tel que  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{e}(\mathbf{r})$  soit une bijection de  $V$  dans  $V'$ . Nous appelons  $\mathbf{r}^N = [\dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \dots]$  l'ensemble des vecteurs position décrivant une configuration des  $N$  particules. En effectuant un changement de variable de  $\mathbf{r}'^N$  en  $\mathbf{r}^N$  dans l'Eq. (III.2) il est possible d'exprimer la fonction de partition  $Q'$  comme une intégrale sur le volume  $V$  avant déformation :

$$Q' = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N |\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N}| \exp \left( -\beta U(\mathbf{r}'^N, V') \right) \quad (\text{A.1})$$

avec  $\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N}$  le jacobien de l'application  $\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{r}'^N$ . L'énergie de configuration  $U(\mathbf{r}'^N, V')$  peut être développée au premier ordre en  $\mathbf{e}$  :

$$Q' = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N |\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N}| \exp \left( -\beta U(\mathbf{r}^N, V) - \beta \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right) \quad (\text{A.2})$$

avec  $\nabla_i U = [\partial U / \partial x_i; \partial U / \partial y_i; \partial U / \partial z_i]$  le gradient de l'énergie par rapport à la position de la particule  $i$ ,  $\partial U / \partial V$  la dérivée de l'énergie de configuration par rapport à la variations des conditions externes (champ de force confinant le fluide ou position des conditions périodiques) et  $\partial V / \partial \mathbf{e}$  la variation des conditions externes induites par le champ de déplacement infinitésimal  $\mathbf{e}$ . Un développement au premier ordre de l'exponentielle conduit à :

$$Q' = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N |\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N}| \left( 1 - \beta \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right) \exp \left( -\beta U(\mathbf{r}^N, V) \right) \quad (\text{A.3})$$

En utilisant les identités  $F = -k_B T \ln Q$  et  $F' = -k_B T \ln Q'$  et en posant une fonction  $g(\mathbf{r}^N, V) = |\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N}| \left( 1 - \beta \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right)$  nous obtenons :

$$\exp \left( -\beta(F' - F) \right) = \frac{Q'}{Q} = \frac{\frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N g(\mathbf{r}^N, V) \exp \left( -\beta U(\mathbf{r}^N, V) \right)}{\frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N \exp \left( -\beta U(\mathbf{r}^N, V) \right)} \quad (\text{A.4})$$

$$1 - \beta \delta F = \left\langle g(\mathbf{r}^N, V) \right\rangle_{NVT} \quad (\text{A.5})$$



avec  $\delta F = F' - F$  et  $\langle \dots \rangle_{NVT}$  la moyenne thermodynamique réalisée dans l'ensemble  $NVT$  du système avant déformation. De plus, le déterminant est diagonal par blocs :

$$\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N} = \begin{vmatrix} \dots & & & \\ & \frac{\partial \mathbf{r}'_i}{\partial \mathbf{r}_i} & & \\ & & \frac{\partial \mathbf{r}'_{i+1}}{\partial \mathbf{r}_{i+1}} & \\ & & & \dots \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^N \det \frac{\partial \mathbf{r}'_i}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{A.6})$$

Il est possible de développer chaque déterminant  $\det \frac{\partial \mathbf{r}'_i}{\partial \mathbf{r}_i}$  au premier ordre en  $\mathbf{e}$  :

$$\det \frac{\partial \mathbf{r}'_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \det(\mathbf{1} + \mathbf{e}) \approx 1 + \text{Tr}(\det \mathbf{e}) = 1 + \nabla \cdot \mathbf{e} \quad (\text{A.7})$$

Nous obtenons finalement le développement au premier ordre du déterminant total :

$$\det \frac{\partial \mathbf{r}'^N}{\partial \mathbf{r}^N} \approx \prod_{i=1}^N \left( 1 + \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) \right) \approx 1 + \sum_{i=1}^N \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.8})$$

En injectant expression A.8 dans l'Eq. (A.5) nous obtenons :

$$\delta F = kT \left\langle 1 - \left( 1 + \sum_{i=1}^N \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) \right) \left( 1 - \beta \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right) \right\rangle_{NVT} \quad (\text{A.9})$$

En ne gardant que les termes du premier ordre en  $\mathbf{e}$  l'Eq. (A.9) est le théorème du viriel généralisé :

$$\delta F = \left\langle -k_B T \sum_{i=1}^N \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right\rangle_{NVT} \quad (\text{A.10})$$

L'Eq. (A.10) a été obtenue dans l'ensemble canonique  $NVT$  en appliquant le champ de déplacement  $\mathbf{e}$  au volume d'intégration  $V$  dans la fonction de partition  $Q$ . Cette dérivation s'étend naturellement aux cas d'ensembles grand canoniques ou de mélanges, en considérant les fonction de partition correspondant à ces ensembles.

Nous considérons maintenant le cas d'un système solide-fluide dans l'équilibre élastique défini au chapitre III.2. Les positions des atomes solides peuvent fluctuer, mais la structure solide est bloquée dans une vallée énergétique (Figure 16). En considérant la fonction de partition réduite au volume caractérisant cette structure, la même dérivation que celle effectuée dans le cas purement fluide aboutit au même résultat A.10. Le volume d'intégration est défini par l'ensemble thermodynamique dans lequel la moyenne est effectuée  $\langle \dots \rangle$ . L'application du théorème du viriel (Eq. (A.10)) à un système moléculaire à l'équilibre élastique mesure donc les contraintes liées à l'extension d'une configuration solide donnée ( $\Sigma_\alpha$  dans l'Eq. (III.17)), et ne permet pas de mesurer le coût énergétique lié par exemple à la cristallisation d'une rangée supplémentaire d'atomes solides.

Lorsque les degrés de liberté du solide sont négligés, les atomes sont immobiles et le solide est dit non-thermalisé, ou « gelé » (frozen). Les positions des atomes du solide apparaissent alors dans l'énergie  $U$  mais ne sont pas des variables d'intégration de la fonction de partition. Lorsqu'un champ de déplacement  $\mathbf{e}$  est appliqué à la fois aux  $N_f$  particules fluides et aux  $N_s$  particules solides, la dérivation réalisée ici conduit alors à l'équation :

$$\delta F = \left\langle -k_B T \sum_{i=1}^{N_f} \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_f+N_s} \nabla_i U \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r}_i) + \frac{\partial U}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{e}} \mathbf{e} \right\rangle_{N_f V T} \quad (\text{A.11})$$

où le terme entropique est limité aux particules fluides.

# B

## Viriel : transformation du formalisme surfacique en un formalisme volumique

---

Nous considérons un système périodique de volume  $V = L_x L_y L_z$  (cf. Figure 13). Nous supposons que les interactions sont additives par paire, de courte portée et ont un rayon de coupure  $r_c < L_\alpha/2$  avec  $\alpha = x, y, z$ . L'énergie totale  $U$  s'écrit alors  $U = \sum_{i < j}^N u_{ij}$ , avec  $u_{ij}$  l'énergie d'interaction entre les particules  $i$  et  $j$ . Une particule  $i$  dans le volume  $V$  n'interagit qu'avec une seule image de la particule  $j \neq i$ , cette image pouvant également être dans le volume  $V$  ou dans une de ses répliques périodiques. Pour une configuration  $\mathbf{r}^N$  donnée, nous appelons  $A$  l'ensemble des paires de particules  $(i, j)$  telles que  $i$  et  $j$  interagissent directement dans  $V$ , et  $B$  l'ensemble des paires telles que les particules interagissent au travers d'une paroi du système. L'énergie totale peut se décomposer en  $U = \sum_{(i,j) \in A} u_{ij} + \sum_{(i,j) \in B} u_{ij} = U_A + U_B$ . Nous considérons les termes énergétiques  $W_A$  et  $W_B$  de l'équation du viriel (Eq. (III.8)) associée à la déformation de la Figure 13 et aux ensembles  $A$  et  $B$  :

$$W_A = \sum_i^N \frac{\partial U_A}{\partial x_i} \frac{x_i}{L_x} + \frac{\partial U_A}{\partial L_x} = \sum_{(i < j) \in A}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_i - x_j}{L_x} + \frac{\partial U_A}{\partial L_x} \quad (\text{B.1})$$

$$W_B = \sum_i^N \frac{\partial U_B}{\partial x_i} \frac{x_i}{L_x} + \frac{\partial U_B}{\partial L_x} = \sum_{(i < j) \in B}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_i - x_j}{L_x} + \frac{\partial U_B}{\partial L_x} \quad (\text{B.2})$$

avec  $x_i$  la position de la particule  $i$  dans le volume  $V$ . Nous avons utilisé la seconde loi de Newton pour obtenir les expressions de droite  $\partial u_{ij}/\partial x_i = -\partial u_{ij}/\partial x_j$ . Le premier terme de l'expression de droite des Eqs. (B.1) et (B.2) correspond au coût énergétique du déplacement des particules à paramètres géométriques  $[L_x, L_y, L_z]$  constants, et le second terme est lié au coût énergétique de la modification des conditions périodiques  $L_x \rightarrow L_x + \delta L_x$  en gardant les positions absolues des particules constantes.  $W_A$  ne dépend pas des conditions périodiques car les particules interagissent directement dans le volume  $V$ , et  $\partial U_A/\partial L_x = 0$ .

Nous traitons maintenant le terme  $W_B$ . Nous pouvons choisir sans perte de généralité pour chaque paire de particules  $(i, j)$  la situation où la particule  $i$  est située dans le volume  $V$  ( $0 < x_i < L_x$ ) et interagit avec l'image de  $j$  située en  $x'_j > L_x$  avec  $x'_j = x_j + L_x$ . La dérivée de l'énergie d'interaction entre  $i$  et  $j$  par rapport à  $L_x$ , en gardant  $x_i$  et  $x_j$  constants est donc  $\partial u_{ij}/\partial L_x = \partial u_{ij}/\partial x'_j = -\partial u_{ij}/\partial x_i$ . Le terme  $W_B$  s'écrit donc :  $W_B = \sum_{(i < j) \in B}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_i - x_j}{L_x} - \sum_{(i < j) \in B}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} = \sum_{(i < j) \in B}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_i - x_j - L_x}{L_x}$ . En écrivant  $x_{ij}^{pbc} = x_i - x'_j$  la différence entre la position de la particule  $i$  et celle de l'image de  $j$  avec laquelle elle interagit, il est possible d'écrire les termes de l'ensemble  $A$  et ceux de l'ensemble  $B$  sous

une forme commune :

$$W_A + W_B = \sum_{(i<j) \in A}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_{ij}^{pb}}{L_x} + \sum_{(i<j) \in B}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_{ij}^{pb}}{L_x} = \sum_{(i<j)}^N \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_i} \frac{x_{ij}^{pb}}{L_x} \quad (\text{B.3})$$

# C

## Dérivation de l'équation de Shuttleworth

Nous considérons la décomposition en termes de surface et de volume des paramètres  $K_x$  et  $\Sigma_x$  (Eqs. (III.18) et (III.18)). En utilisant la relation de Maxwell entre les paramètres  $K_x$  et  $\Sigma_x$  relatifs aux variables d'état  $L_x^{(0)}$  et  $\varepsilon_{xx}$  dans l'Eq. (III.17), nous obtenons :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \left( 2\gamma_{sf} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v \right) (1 + \varepsilon_{xx})(1 + \varepsilon_{yy}) L_y^{(0)}}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} \\ &= \frac{\partial \left( 2\sigma_{xx}^{(sf)} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)} \right) (1 + \varepsilon_{yy}) L_x^{(0)} L_y^{(0)}}{\partial L_x^{(0)}} \Big|_{\mu \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} L_y^{(0)} T} \end{aligned} \quad (C.1)$$

La pression fluide ne dépend que du potentiel chimique et de la température :  $P = f(\mu, T)$ . Modifier les dimensions du système en gardant  $\mu$  et  $T$  constants ne modifie donc pas  $P$ . Pour simplifier les notations, nous supposons que la configuration de référence est la configuration actuelle :  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$ ,  $L_\alpha = L_\alpha^{(0)}$ . L'Eq. (C.1) devient alors :

$$\begin{aligned} & L_y \left( 2\gamma_{sf} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v \right) + L_y \frac{\partial 2\gamma_{sf} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} = \\ & L_y \left( 2\sigma_{xx}^{(sf)} - P(L_z - h) + \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)} \right) \end{aligned} \quad (C.2)$$

Les termes de pression se simplifient, et l'Eq. (C.2) peut être réécrite comme :

$$\begin{aligned} & 2\gamma_{sf} + 2 \frac{\partial \gamma_{sf}}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} - 2\sigma_{xx}^{(sf)} \\ & + \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v + \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} - \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)} + P \frac{\partial h}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} = 0 \end{aligned} \quad (C.3)$$

Lorsque la plaque est étendue en faisant varier  $\varepsilon_{xx}$  et en gardant le potentiel chimique  $\mu$  constant, son épaisseur  $h$  diminue. Le terme  $\int_{-h/2}^{h/2} dz e_v$  dépend donc du paramètre  $\varepsilon_{xx}$  directement et au travers de  $h$ . La dérivée du terme  $\int_{-h/2}^{h/2} dz e_v$  peut être décomposée en deux mouvements, l'un d'extension à  $h$  constant et l'un de réduction de  $h$  à  $\varepsilon_{xx}$  constant :

$$\frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} = \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{h \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} + \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial h} \Big|_{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} \frac{\partial h}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} \quad (C.4)$$

En injectant l'expression C.4 dans C.3 nous obtenons la formule souhaitée (Eq. (III.20)) :

$$\begin{aligned}
2\gamma_{sf} + 2 \frac{\partial \gamma_{sf}}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} - 2\sigma_{xx}^{(sf)} \\
+ \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v + \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{h \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} - \int_{-h/2}^{h/2} dz \sigma_{xx}^{(s)} \\
+ \left( \frac{\partial \int_{-h/2}^{h/2} dz e_v}{\partial h} \Big|_{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} + P \right) \frac{\partial h}{\partial \varepsilon_{xx}} \Big|_{\mu \varepsilon_{yy} L_x^{(0)} L_y^{(0)} T} = 0 \quad (C.5)
\end{aligned}$$

# D

## Expansion diagrammatique

---

Nous considérons un fluide dans l'ensemble grand canonique : le potentiel chimique  $\mu$ , la température  $T$  et le volume  $V$  sont fixés. Le grand potentiel  $\Omega$  est relié à la fonction de partition grand canonique  $Z$  par  $\Omega = -k_B T \ln Z$ . La fonction  $Z$  s'écrit :

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta N \mu}}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U) \quad (\text{D.1})$$

avec  $N$  le nombre de particules,  $\Lambda$  la longueur d'onde de de Broglie,  $\mathbf{r}^N$  les positions des particules et  $U$  l'énergie. Nous considérons le cas d'interactions additives par paire  $U = \sum_{i<j}^N u_{ij}$ .

**Théorie** Une introduction détaillée des expansions diagrammatiques est réalisée par Reichl dans la référence [200]. Nous en rappelons certaines caractéristiques importantes. Nous appelons  $w_{ij} = \exp(-\beta u_{ij}) - 1$  la fonction de Mayer de l'interaction entre la particule  $i$  et la particule  $j$ . Cette fonction a la propriété, contrairement à  $\exp(-\beta u_{ij})$ , de tendre vers zéro lorsque la distance  $r_{ij}$  entre deux particules tend vers l'infini :  $\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} w_{ij} = 0$ . L'Eq. (D.1) peut être réécrite par rapport aux fonctions  $w_{ij}$  :

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta N \mu}}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \prod_{i<j} (1 + w_{ij}) \quad (\text{D.2})$$

Ursell a montré que la fonction de partition grand canonique  $Z$  peut également s'écrire :

$$Z = \exp \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e^{\beta l \mu}}{\Lambda^{3l} l!} \int d\mathbf{r}^l C_l(\mathbf{r}^l) \right] \quad (\text{D.3})$$

avec  $C_l$  la fonction de grappe (cluster function). La comparaison des Eqs. (D.2) et (D.3) permet de donner une expression de  $C_l$  en fonction des fonctions de Mayer  $w_{ij}$ . La fonction de grappe  $C_l$  d'ordre  $l$  s'écrit comme la somme de produits de fonctions de Mayer, chaque produit pouvant être associé à un graphe de  $l$  particules, ou diagramme. L'intégration des fonctions de grappe par rapport aux positions des particules donne les intégrales de grappe  $c_l$  (cluster integral) :

$$c_l = \frac{1}{V \Lambda^{3l} (l-1)!} \int d\mathbf{r}^l C_l(\mathbf{r}^l) \quad (\text{D.4})$$

La densité moyenne d'un système homogène peut alors être réécrite comme :

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \sum_{l=1}^{\infty} c_l e^{\beta l \mu} \quad (\text{D.5})$$

**Phases diluées et équation du viriel** L'expansion diagrammatique permet de calculer les coefficients  $B_l$  apparaissant dans l'équation du viriel :

$$P = k_B T \sum_{i=1}^{\infty} B_i \left( \frac{\langle N \rangle}{V} \right)^i \quad (\text{D.6})$$

Chaque coefficient  $B_l$  peut s'exprimer en fonction des intégrales de grappe  $c_m$  d'ordre  $m < l$ . L'expansion de la pression par rapport à la densité Eq. (D.6), appelée équation du viriel, ne doit pas être confondue avec le théorème du viriel présenté dans le chapitre I.2. Les équations d'état des phases diluées peuvent souvent être approchées par l'équation du viriel tronquée à un degré fini. La physique des systèmes dilués est donc en grande partie déterminée par les diagrammes de petites taille (faible nombre de particules).

**Phases condensées** L'étude par la méthode de l'expansion diagrammatique des phases denses est plus complexe [182]. L'expression de la densité par rapport aux intégrales de grappe (Eq. (D.5)) ainsi que l'équation du viriel (Eq. (D.6)) ne peuvent pas être tronquées à un degré fini. Les diagrammes d'ordre infiniment grand doivent être considérés. La convergence des séries concernées n'est donc pas évidente, et une stratégie d'étude de la limite  $l \rightarrow \infty$  doit être adoptée. Une approximation consiste à ne sommer que certaines classes de diagrammes, et à négliger les autres, conduisant par exemple aux approximations Hyppernetted Chain et de Percus-Yevick. L'impact des diagrammes négligés est dur à évaluer, et la méthode de Percus-Yevick, qui néglige un nombre plus important de diagrammes que la méthode Hyppernetted Chain est ainsi paradoxalement plus efficace [109]. La physique des systèmes condensés ne peut donc *a priori* pas être approchée par la physique de grappes de quelques particules.

# E

## Fonction de corrélation tangentielle à une interface solide-fluide

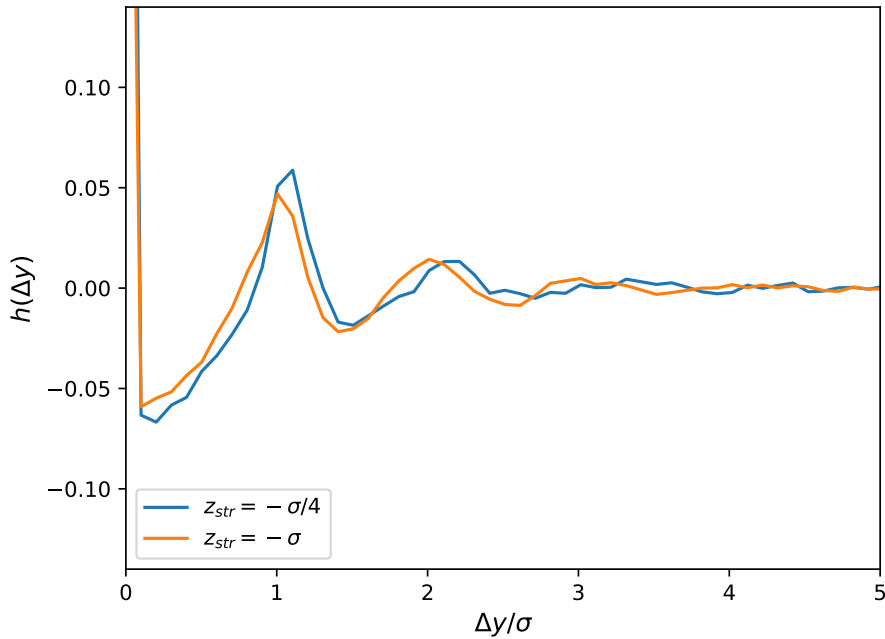


FIGURE 67 – Fonction de corrélation de densité dans la direction  $y$  de la première couche fluide au contact du solide  $h(\Delta y)$  dans le cas de la simulation d'un fluide de Lennard-Jones sur un substrat structuré dans la direction  $x$  (Figure 67). Deux positionnements de la structuration sont indiqués, correspondant à l'interaction solide-fluide maximale ( $z_{str} = -\sigma$ ) et à la structuration maximale ( $z_{str} = -\sigma/4$ ).

Nous considérons la simulation d'un fluide de Lennard-Jones sur un substrat structuré dans la direction  $x$  (Figure 24). Nous souhaitons vérifier l'absence de cristallisation de la première couche liquide au contact du solide, cristallisation qui pourrait impacter négativement les méthodes d'intégration thermodynamique. Nous mesurons la fonction de corrélation tangentielle :

$$h(\Delta y) = \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} dy \frac{\langle \Delta_t G(y) \Delta_t G(y + \Delta y) \rangle}{G(y)G(y + \Delta y)} \quad (\text{E.1})$$

avec  $G(y)$  la densité moyenne à la coordonnée  $y$  dans la première couche de liquide  $0 < z < \sigma$  et  $\Delta_t G(y) = G_t(y) - G(y)$  la différence entre la densité instantanée  $G_t$  au temps  $t$  et



sa valeur moyenne  $G$ . Nous nous concentrons sur la direction  $y$  car le solide est structuré dans la direction  $x$ , rendant une cristallisation dans cette direction moins probable.

La Figure 67 indique les valeurs de la fonction  $h$  mesurées pendant les derniers  $10^6 \Delta t$  de la simulation et pour deux positionnements de la structuration  $z_{str}$ . Pour  $z_{str} = -\sigma$ , l'interaction solide-fluide est maximale et pour  $z_{str} = -\sigma/4$  la structuration est maximale (cf. Figure 24). Dans les deux cas, les corrélations sont de courte portée, indiquant l'absence de cristallisation.

# F

## Dérivation des équations d'équilibre interne d'un ménisque confiné

---

Nous considérons le système des Figures 29 et 30D. Le volume liquide s'écrit  $V_l = L_y h w + 2L_y A_m(h, \theta)$ , où l'aire  $A_m$  hachurée dans la Figure 30 dépend du confinement  $h$  et de l'angle de contact  $\theta$ . Les tailles totales du système  $L_x$  et  $L_y$  étant fixées, le volume total de la phase fluide  $V = V_l + V_g$  est constant. Les aires  $A_{sl} = 2wL_y$  et  $A_{sg} = 2(L_x - w)L_y$  sont indépendantes de  $\theta$ , contrairement à l'aire  $A_{lg} = 2\mathcal{L}L_y$  avec  $\mathcal{L} = \beta h / \sin \beta$  l'arc de cercle formé par l'intersection de la surface liquide-gaz avec le plan  $xz$ . À l'équilibre, chaque dérivée partielle de  $F$  (Eq. (IV.2)) par rapport à  $\theta$  et  $w$  est nulle.

La dérivée par rapport à  $w$  s'écrit :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial w} \right|_{\theta N_{a,I}} = L_y h (P_g - P_l) + 2(\gamma_{sl} - 2\gamma_{sg}) L_y = 0 \quad (\text{F.1})$$

Menant à l'équation de Young-Laplace :

$$2(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) - (P_l - P_g)h = 0 \quad (\text{F.2})$$

La dérivée par rapport à  $\theta$  s'écrit :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \theta} \right|_{w N_{a,I}} = 2L_y (P_g - P_l) \frac{\partial A_m}{\partial \theta} + 2\gamma_{lg} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} L_y = 0 \quad (\text{F.3})$$

En utilisant l'expression de l'aire  $A_m$  donnée par :

$$A_m = (\beta - \cos \beta \sin \beta) h^2 / (4 \sin^2 \beta) = \frac{h}{4} \left( \frac{\mathcal{L}}{\sin \beta} - \frac{h}{\tan \beta} \right) \quad (\text{F.4})$$

et en notant que  $\beta = \theta - \pi/2$  nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} = \frac{h}{\sin \beta} - \frac{\mathcal{L}}{\tan \beta} \\ \frac{\partial A_m}{\partial \theta} &= \frac{\partial A_m}{\partial \beta} = \frac{h}{4} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} \frac{1}{\sin \beta} - \frac{\mathcal{L}}{\sin^2 \beta} \cos \beta + \frac{h}{\sin^2 \beta} \right) = \frac{h}{2 \sin \beta} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} \end{aligned}$$

En remplaçant les dérivées partielles par leurs expressions dans l'Eq. (F.3), nous obtenons :

$$2\gamma_{lg} \sin \beta + (P_g - P_l)h = 0 \quad (\text{F.5})$$

et l'utilisation supplémentaire de l'Eq. (F.2) pour exprimer  $P_g - P_l$  conduit à l'équation de Young :

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta = 0 \quad (\text{F.6})$$



# G

## Paramètres des simulations d'un fluide de Van der Waals confiné

---

Un premier jeu de simulations est réalisé pour étudier l'impact du confinement et de l'hydrophilicité (cercles colorés de la Figure 40). Le paramètre d'interaction solide-fluide  $\sigma_s$  est fixé à  $\sigma_s = 2\sigma$ , et la température à  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ . Plusieurs interactions solide-fluide sont simulées, en variant le paramètre  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5]$ . Les paramètres géométriques et le nombre de particules simulés sont regroupés dans le tableau G.1.

Un second jeu de simulations est réalisé pour mesurer l'impact de la température (différents symboles de la Figure 40). Nous fixons les paramètres  $\sigma_s = 2\sigma$ ,  $\Delta z_s/\sigma = 12$ ,  $L_x/\sigma = 42$ ,  $L_y/\sigma = 21$ . Plusieurs interactions solide-fluide sont simulées, en variant le paramètre  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5]$ . Les températures simulées sont  $k_B T/\varepsilon = [0,7; 0,75; 0,85; 0,90; 0,95; 1,0]$ .

Un troisième jeu de simulations étudie l'influence de la longueur caractéristique d'interaction solide-fluide  $\sigma_s$  (cercles noirs vides dans la Figure 40). Elle est alors fixée à  $\sigma_s = \sigma$ , deux fois plus faible que pour les autres simulations. Les autres paramètres fixés sont  $\Delta z_s/\sigma = 10$ ,  $L_x/\sigma = 42$ ,  $L_y/\sigma = 21$ ,  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ . L'hydrophilicité est variée en changeant le paramètre  $\varepsilon_s/\varepsilon = [0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5]$ .

La tension de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  (encart de la Figure 35) est mesurée en simulant un film liquide de  $N = 3375$  particules dans une boîte de simulation  $[L_x, L_y, L_z] = [15\sigma, 15\sigma, 80\sigma]$ . Chaque trajectoire est simulée sur une durée de  $10^8 \Delta t$ . Le cas  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$  est simulée sur une durée de  $10^9 \Delta t$ .

La densité d'un liquide homogène (Figure 35) est mesurée en simulant  $N = 10\,648$  particules dans une boîte cubique et en appliquant un barostat de Nosé-Hoover de temps caractéristique  $t_{baro} = 10^3 \Delta t$ . Chaque trajectoire est simulée sur une durée de  $10^8 \Delta t$ . La température est variée dans  $Tk_B/\varepsilon = [0,7; 0,8; 0,9; 1,0]$ . Les pressions appliquées sont  $P\varepsilon/\sigma^3 = [0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5]$ . Les valeurs de la densité  $\rho_l$  à faible pression indiquées dans la Figure 35 sont obtenues à la pression de vapeur saturante et correspondent aux simulations de films liquides en équilibre avec leur vapeur.

De grandes gouttes bidimensionnelles sont simulées sur un substrat plan pour mesurer des angles de contact par régression sur le profil de densité (carrés vides dans la Figure 36). Des systèmes de  $N = 15\,625$  atomes fluides sont simulés dans des boîtes de simulation de taille  $[L_x, L_y, L_z] = [100\sigma, 100\sigma, 160\sigma]$  sur une durée de  $10^7 \Delta t$  et à  $Tk_B/\varepsilon = 0,8$ . La carte de densité est enregistrée après un temps de relaxation de  $10^6 \Delta t$  (Figure 68).

$\Delta z_s/\sigma$	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20	22	24
$N$	560	840	1120	1400	1680	1960	2240	2520	9900	11700	13500	15300	17100	18900
$L_x/\sigma$	42	42	42	42	42	42	42	42	90	90	90	90	90	90
$L_y/\sigma$	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21

TABLE G.1 – Paramètres géométriques et nombre de particules des simulations de fluide de Van der Waals réalisées pour étudier l'impact du confinement et de l'hydrophilicité.  $\Delta z_s$  est la séparation entre les origines des potentiels solides,  $N$  est le nombre de particules fluides,  $L_x$  et  $L_y$  sont les dimensions du système dans les directions  $x$  et  $y$ .

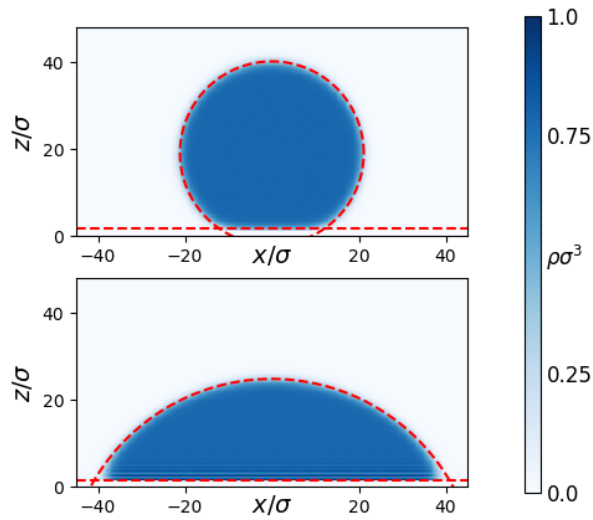


FIGURE 68 – Grandes gouttes bidimensionnelles sur un substrat plan (haut :  $\varepsilon_s/\varepsilon = 0,25$ , bas :  $\varepsilon_s/\varepsilon = 1,25$ ). La position de la surface solide (pointillés horizontaux rouges) est déterminée par la condition de zéro adsorption fluide au milieu de la goutte. L'angle de contact  $\theta$  est mesuré en réalisant la regression d'un cercle (cercle en pointillés rouges) sur les points de densité intermédiaire entre la densité liquide et la densité gazeuse qui se situent à une hauteur  $z/\sigma > 10$ .



# H

## Paramètres des simulations d'eau confinée

---

Les simulations indiquées dans le graphe principal de la Figure 49 sont réalisées avec une séparation entre les potentiels solides de  $\Delta z_s = 29 \text{ \AA}$  dans le cas d'un solide dispersif et  $\Delta z_s = 30 \text{ \AA}$  dans le cas d'un solide HB-accepteur. Dans les deux cas, les dimensions de la boîte de simulation sont  $[L_x, L_y, L_z] = [12 \text{ nm}; 4 \text{ nm}; 3,75 \text{ nm}]$  et le nombre de molécules d'eau est  $N = 1152$ . La température est fixée à  $T = 300 \text{ K}$ . Dans le cas d'un solide dispersif, les paramètres d'interaction solide-fluide  $\varepsilon_s$  sont pris égaux à  $\varepsilon_s = [0,375; 0,6; 0,825; 1,05; 1,275, 1,5; 1,725] \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dans le cas d'un solide HB-accepteur, le paramètre  $\eta$  est pris égal à  $\eta = [1; 2; 3; 4; 4,5; 5; 5,25]$ .

Les simulations indiquées dans l'encart de la Figure 49 correspondent à des systèmes identiques à ceux du graphe principal dans les cas de solides dispersifs de paramètres d'interaction  $\varepsilon_s = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $\varepsilon_s = 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ainsi que dans le cas d'un solide HB-accepteur de paramètre d'interaction  $\eta = 5$ . Des températures supplémentaires de  $T = [275 \text{ K}; 330 \text{ K}; 360 \text{ K}]$  sont alors simulées.

L'impact du confinement est étudié dans la Figure 49. Trois solides dispersifs, correspondant à  $\varepsilon_s = [0,6; 1,05; 1,5] \text{ kcal mol}^{-1}$  sont étudiés, ainsi qu'un solide HB-accepteur de paramètre d'interaction  $\eta = 5$ . Les paramètres géométriques et le nombre de molécules considérés sont regroupés dans les tableaux H.1 (solide dispersif) et H.2 (solide HB-accepteur).

L'impact de la structure atomique du solide est évalué en considérant des plans solides structurés uniquement dans la direction  $x$ . Chaque solide est constitué de rondins infinis dans la direction  $y$  espacés de  $\lambda = 4 \text{ \AA}$  dans la direction  $x$  et de coordonnées  $[x_r, z_r]$  (cf. Figure 21C). L'interaction d'un atome  $i$  de coordonnée  $[x_i, y_i, z_i]$  avec le solide est la somme des interactions avec les 2 rondins du solide supérieur ( $z_r = 15 \text{ \AA}$ ) et les deux rondins du solide inférieur ( $z_r = -15 \text{ \AA}$ ) de coordonnées  $x_r^-$  et  $x_r^+$  avec  $x_r^- < x_i < x_r^+$  et  $x_r^+ - x_r^- = \lambda$ . L'interaction de l'atome  $i$  avec chaque rondin est le potentiel défini au chapitre II.2 (Eq. (II.5)) pour lequel la distance  $z$  est remplacée par la distance entre l'atome  $i$  et le rondin  $r = \sqrt{(x_i - x_r)^2 + (z_i - z_r)^2}$ . Des systèmes de  $N = 1152$  molécules d'eau dans une boîte de dimensions  $[L_x; L_y; L_z] = [12 \text{ nm}; 4 \text{ nm}; 3,75 \text{ nm}]$  sont simulés à  $T = 300 \text{ K}$ . Le paramètre  $\eta$  modulant l'interaction solide fluide est varié dans  $\eta = [0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0]$ .

Les tensions de surface liquide-gaz  $\gamma_{lg}$  et les densités liquides  $\rho_l$  (Figure 44) sont mesurées en simulant des films liquides en équilibre avec leur vapeur.  $N = 3456$  molécules sont simulées, aux températures  $T = [275 \text{ K}; 300 \text{ K}; 330 \text{ K}; 360 \text{ K}]$  dans des boîtes de dimensions  $[L_x; L_y; L_z] = [4 \text{ nm}; 4 \text{ nm}; 21 \text{ nm}]$ .



$\Delta z_s(\text{\AA})$	13	17	21	25	29	33	40	53
$N$	480	576	900	1080	1152	1512	2376	3960
$L_x(\text{\AA})$	120	120	120	120	120	120	200	240
$L_y(\text{\AA})$	40	40	40	40	40	40	40	40
$L_z(\text{\AA})$	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5	48.5	61.5

TABLE H.1 – Paramètre des simulations d’eau confinée dans des solides dispersifs à différents espacements entre plans solides  $\Delta z_s$ , avec  $N$  le nombre de molécules et  $[L_x, L_y, L_z]$  les dimensions du système.

$\Delta z_s(\text{\AA})$	14	18	22	26	30	34
$N$	480	576	900	1080	1152	1512
$L_x(\text{\AA})$	120	120	120	120	120	120
$L_y(\text{\AA})$	40	40	40	40	40	40
$L_z(\text{\AA})$	33.5	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5

TABLE H.2 – Paramètre des simulations d’eau confinée dans des solides HB-accepteurs à différents espacements entre plans solides  $\Delta z_s$ , avec  $N$  le nombre de molécules et  $[L_x, L_y, L_z]$  les dimensions du système.

## Définition du nombre de liaisons hydrogènes $n_{OH}$ et du paramètre de tétraédralité $q$ de l'eau

---

La Figure 51 présente le nombre de liaisons hydrogènes moyen  $n_{OH}$  d'une molécule d'eau avec d'autres molécules d'eau ainsi que le paramètre de tétraédralité  $q$ . Nous utilisons les définitions de ces paramètres données dans la référence [201], et nous les rappelons ci-dessous.

Deux molécules d'eau  $i$  et  $j$  interagissent par une liaison hydrogène lorsque la distance  $d_{OH}$  de l'hydrogène de la molécule  $j$  à l'oxygène de la molécule  $i$  et que l'angle  $\widehat{O_i O_j H_j}$  vérifient  $d_{OH} < 2,35 \text{ \AA}$  et  $\widehat{O_i O_j H_j} < 30^\circ$ . Le nombre moyen de liaisons hydrogènes d'une molécule d'eau dans une phase liquide homogène vaut  $n_{OH} \approx 3,65$  [201].

Le paramètre de tétraédralité  $q_i$  d'une molécule  $i$  est défini par :

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

avec  $\psi_{kj}$  l'angle formé par les segments reliant l'atome d'oxygène de la molécule  $i$  aux atomes d'oxygène des molécules d'eau  $j$  et  $k$  prises parmi les quatre molécules les plus proches de la molécule  $i$  (distance entre atomes d'oxygène). Le paramètre  $q$  vaut 1 pour de la glace hexagonale et  $q = 0,597$  pour de l'eau liquide [201].



# J

## Calcul de l'adsorption de ligne

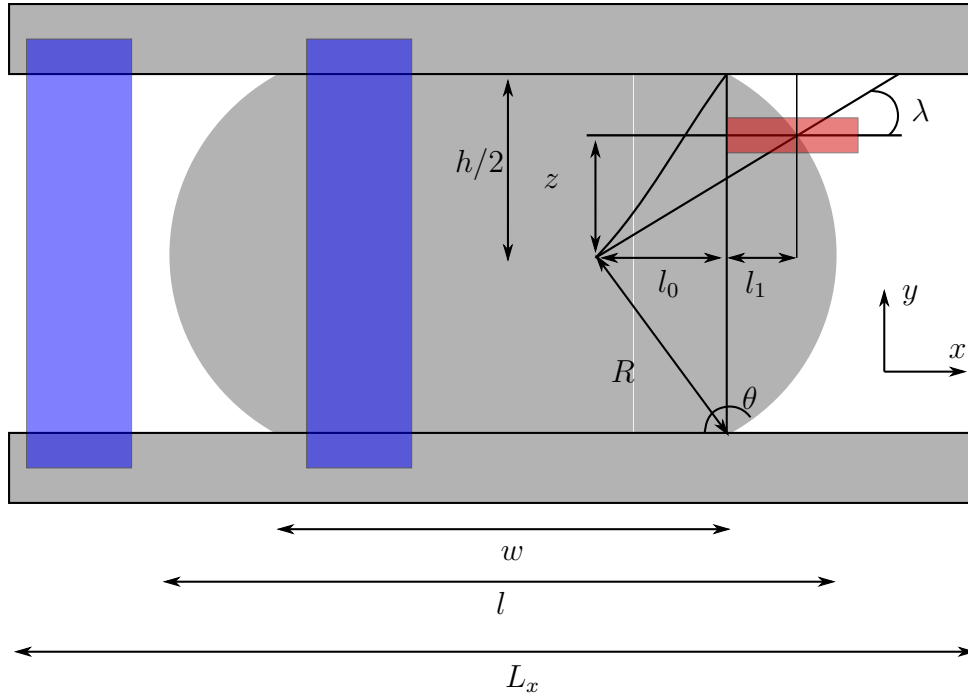


FIGURE 69 – Paramètres géométriques intervenant dans la mesure de la distribution spatiale d'adsorption linéique dans la direction  $z$ ,  $\partial\Gamma_\tau/\partial z$ . Les zones bleues indiquent les régions de calcul des profils de densité relatifs aux phases mouillées et sèches. La zone rouge indique le volume élémentaire en  $z$  dans lequel l'excès de densité lié au ménisque est décomposé en composantes de volume, de surface et de ligne.

Le calcul des adsorptions de ligne  $\Gamma_{\tau,soluté}$  et  $\Gamma_{\tau,solvant}$  intervenant dans les Eqs. (V.2) et (V.6) nécessite de soustraire à la carte de densité totale les composantes liées aux phases volumiques et surfaciques. Nous présentons dans cette section la méthodologie employée pour calculer les densités dans la direction  $z$  de ces quantités d'excès pour les espèces chimiques considérées (soluté et solvant), respectivement  $\partial\Gamma_{\tau,soluté}/\partial z$  et  $\partial\Gamma_{\tau,solvant}/\partial z$ .

La géométrie considérée est représentée dans la Figure 69. Dans un premier temps, les profils de densité loin des ménisques sont calculés pour les deux espèces chimiques (zone bleue). Ces profils sont présentés dans les chapitres V.1 et V.2 (Figures 56 et 63).

Nous appelons  $\partial\Gamma_I^{tot}/\partial z$  le profil de densité intégré dans la direction  $x$  de l'espèce  $I$  :

$$\frac{\partial\Gamma_I^{tot}}{\partial z}(z) = \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \rho_I(x, z) \quad (J.1)$$

avec  $\rho_I(x, z)$  la densité volumique de l'espèce chimique  $I$  au point de coordonnées  $[x, z]$ . En appelant  $\partial\Gamma_I^{sec}/\partial z$  et  $\partial\Gamma_I^{mouillé}/\partial z$  les profils moyens dans les phases sèche et mouillée de l'espèce  $I$  (Figures 56 et 63), et  $\partial\Gamma_I^m/\partial z$  l'excès de  $\partial\Gamma_I^{tot}/\partial z$  dû à la présence des ménisques, nous avons :

$$\frac{\partial\Gamma_I^m}{\partial z}(z) = \frac{\partial\Gamma_I^{tot}}{\partial z}(z) - (L_x - w)\frac{\partial\Gamma_I^{sec}}{\partial z}(z) - w\frac{\partial\Gamma_I^{mouillé}}{\partial z}(z) \quad (\text{J.2})$$

L'excès  $\partial\Gamma_I^m/\partial z$  peut être décomposé en une composante liée au volume du ménisque  $\partial\Gamma_I^V/\partial z$ , une composante liée à sa surface liquide-gaz  $\partial\Gamma_I^S/\partial z$  et une composante liée à ses lignes triples  $\partial\Gamma_I^L/\partial z$  :

$$\frac{\partial\Gamma_I^m}{\partial z}(z) = \frac{\partial\Gamma_I^V}{\partial z}(z) + \frac{\partial\Gamma_I^S}{\partial z}(z) + \frac{\partial\Gamma_I^L}{\partial z}(z) \quad (\text{J.3})$$

À une coordonnée  $z$  donnée (zone rouge dans la Figure 69), les composantes volumique et surfacique ont pour expression :

$$\frac{\partial\Gamma_I^V}{\partial z}(z) = 2l_1(\rho_I^l - \rho_I^g) \quad (\text{J.4})$$

et

$$\frac{\partial\Gamma_I^S}{\partial z}(z) = 2\frac{\Gamma_{\gamma,I}(P)}{|\cos \lambda|} \quad (\text{J.5})$$

avec  $\rho_I^l$  et  $\rho_I^g$  les densités volumiques de l'espèce chimique  $I$  au milieu de la phase liquide et de la phase gazeuse, et  $\Gamma_{\gamma,I}(P)$  la densité adsorbée à une interface liquide-gaz à une pression partielle de soluté  $P$ . L'angle  $\lambda$  et la longueur  $l_1$ , définis sur la Figure 69, ont pour expression :

$$\lambda = \arcsin \frac{z}{R} = -\arcsin \frac{2z \cos \theta}{h} \quad (\text{J.6})$$

et

$$l_1 = R \cos \lambda - l_0 \quad (\text{J.7})$$

avec  $l_0 = -h \tan(\theta)/2$  et  $R = -h/(2 \cos \theta)$ . En soustrayant les composantes  $\partial\Gamma_I^V/\partial z(z)$  (Eq. (J.4)) et  $\partial\Gamma_I^S/\partial z(z)$  (Eq. (J.5)) à l'énergie libre de ménisque totale  $\partial\Gamma_I^m/\partial z(z)$ , nous extrayons sa composante de ligne  $\partial\Gamma_I^L/\partial z(z)$ . Elle est présentée dans les graphiques 59 et 66.

## Bibliographie

---

- [1] Roland Roth, Dirk Gillespie, Wolfgang Nonner, and Robert E. Eisenberg. Bubbles, Gating, and Anesthetics in Ion Channels. *Biophys. J.*, 94(11) :4282–4298, June 2008.
- [2] Stefan Iglauer. CO<sub>2</sub>–Water–Rock Wettability : Variability, Influencing Factors, and Implications for CO<sub>2</sub> Geostorage. *Acc. Chem. Res.*, 50(5) :1134–1142, May 2017.
- [3] Cyril Picard. Accumulateurs à nanoporeux lyophobes. *Tech. Ing.*, 2017.
- [4] Bruce M. Law, Sean P. McBride, Jiang Yong Wang, Haeng Sub Wi, Govind Paneru, Santiago Betelu, Baku Ushijima, Youichi Takata, Bret Flanders, Fernando Bresme, Hiroki Matsubara, Takanori Takiue, and Makoto Aratono. Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 92(1) :1–39, February 2017.
- [5] Joost H. Weijs, Antonin Marchand, Bruno Andreotti, Detlef Lohse, and Jacco H. Snoeijer. Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet. *Phys. Fluids*, 23(2) :022001, February 2011.
- [6] Antonio Checco, Patrick Guenoun, and Jean Daillant. Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature. *Phys. Rev. Lett.*, 91(18), October 2003.
- [7] C. A. Ward and Jiyu Wu. Effect of Contact Line Curvature on Solid-Fluid Surface Tensions Without Line Tension. *Phys. Rev. Lett.*, 100(25), June 2008.
- [8] Richard C. Tolman. The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *J. Chem. Phys.*, 17(3) :333–337, March 1949.
- [9] Matej Kanduč. Going beyond the standard line tension : Size-dependent contact angles of water nanodroplets. *J. Chem. Phys.*, 147(17) :174701, November 2017.
- [10] Subir K. Das, Sergei A. Egorov, Peter Virnau, David Winter, and Kurt Binder. Do the contact angle and line tension of surface-attached droplets depend on the radius of curvature ? *arXiv :1801.09881 [cond-mat]*, January 2018.
- [11] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover Publications, Mineola, Etats-Unis, 1982.
- [12] M J P Nijmeijer, van, and J M J Leeuwen. Microscopic expressions for the surface and line tension. *J. Phys. A*, 23(19) :4211–4235, October 1990.
- [13] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. F. Bakker, and J. M. J. van Leeuwen. Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. A*, 42(10) :6052–6059, November 1990.
- [14] J R Henderson. Statistical mechanics of patterned inhomogeneous fluid phenomena. *J. Phys. Condens. Matter*, 11(3) :629–643, January 1999.

- [15] K. Fujiwara and M. Shibahara. Local pressure components and interfacial tension at a liquid-solid interface obtained by the perturbative method in the Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.*, 141(3) :034707, July 2014.
- [16] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3) :1073–1095, 2010.
- [17] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, Amsterdam, Royaume-Uni, 3 edition, 2011.
- [18] P. G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3) :827–863, July 1985.
- [19] David Chandler. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, 437(7059) :640–647, September 2005.
- [20] Ian C. Bourg, Lauren E. Beckingham, and Donald J. DePaolo. The Nanoscale Basis of CO<sub>2</sub> Trapping for Geologic Storage. *Environ. Sci. Technol.*, 49(17) :10265–10284, September 2015.
- [21] Alexandru Botan, Benjamin Rotenberg, Virginie Marry, Pierre Turq, and Benoît Noetinger. Carbon Dioxide in Montmorillonite Clay Hydrates : Thermodynamics, Structure, and Transport from Molecular Simulation. *J. Phys. Chem. C*, 114(35) :14962–14969, September 2010.
- [22] L. M. Hamm, I. C. Bourg, A. F. Wallace, and B. Rotenberg. Molecular Simulation of CO<sub>2</sub>- and CO<sub>3</sub>-Brine-Mineral Systems. *Rev. Mineral. Geochem.*, 77(1) :189–228, January 2013.
- [23] Bruno Andreotti and Jacco H. Snoeijer. Soft wetting and the Shuttleworth effect, at the crossroads between thermodynamics and mechanics. *Europhys. Lett.*, 113(6) :66001, 2016.
- [24] P. Nozières and D. E. Wolf. Interfacial properties of elastically strained materials. *Z. Phys. B*, 70(3) :399–407, September 1988.
- [25] L. Boruvka and A. W. Neumann. Generalization of the classical theory of capillarity. *J. Chem. Phys.*, 66(12) :5464–5476, June 1977.
- [26] Manuel Schrader, Peter Virnau, and Kurt Binder. Simulation of vapor-liquid coexistence in finite volumes : A method to compute the surface free energy of droplets. *Phys. Rev. E*, 79(6), June 2009.
- [27] Mark N. Joswiak, Nathan Duff, Michael F. Doherty, and Baron Peters. Size-Dependent Surface Free Energy and Tolman-Corrected Droplet Nucleation of TIP4P/2005 Water. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(24) :4267–4272, December 2013.
- [28] Aziz Ghoufi, Patrice Malfreyt, and Dominic J. Tildesley. Computer modelling of the surface tension of the gas-liquid and liquid-liquid interface. *Chem. Soc. Rev.*, 45(5) :1387–1409, 2016.
- [29] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique Physique*. CNRS Editions, Paris, France, 2001.
- [30] Nicolas Giovambattista, Pablo G. Debenedetti, and Peter J. Rossky. Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure. *J. Phys. Chem. B*, 111(32) :9581–9587, August 2007.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, Londres, Royaume-Uni, 1999.

- [32] M. Vandamme, L. Brochard, B. Lecampion, and O. Coussy. Adsorption and strain : The CO<sub>2</sub>-induced swelling of coal. *J. Mech. Phys. Solids*, 58(10) :1489–1505, October 2010.
- [33] J.Q. Broughton and G.H. Gilmer. Surface free energy and stress of a Lennard-Jones crystal. *Acta Metall.*, 31(6) :845–851, June 1983.
- [34] Frédéric Leroy and Florian Müller-Plathe. Solid-liquid surface free energy of Lennard-Jones liquid on smooth and rough surfaces computed by molecular dynamics using the phantom-wall method. *J. Chem. Phys.*, 133(4) :044110, July 2010.
- [35] John G. Kirkwood and Frank P. Buff. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. *J. Chem. Phys.*, 17(3) :338–343, March 1949.
- [36] Li-Jen Chen. Area dependence of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 103(23) :10214–10216, December 1995.
- [37] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni, 2003.
- [38] Felix Sedlmeier, Dominik Horinek, and Roland R. Netz. Nanoroughness, Intrinsic Density Profile, and Rigidity of the Air-Water Interface. *Phys. Rev. Lett.*, 103(13), September 2009.
- [39] R. E. Rozas and J. Horbach. Capillary wave analysis of rough solid-liquid interfaces in nickel. *Europhys. Lett.*, 93(2) :26006, January 2011.
- [40] Matej Kanduč, Alexander Schlaich, Emanuel Schneck, and Roland R. Netz. Hydration repulsion between membranes and polar surfaces : Simulation approaches versus continuum theories. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 208 :142–152, June 2014.
- [41] F Bresme and M Oettel. Nanoparticles at fluid interfaces. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(41) :413101, October 2007.
- [42] L. Guillemot, T. Biben, A. Galarneau, G. Vigier, and E. Charlaix. Activated drying in hydrophobic nanopores and the line tension of water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109(48) :19557–19562, November 2012.
- [43] Detlef Lohse and Xuehua Zhang. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Rev. Mod. Phys.*, 87(3) :981–1035, August 2015.
- [44] Jaroslav Drelich. The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems. *Colloids Surf., A*, 116(1-2) :43–54, September 1996.
- [45] A. Amirfazli and A.W. Neumann. Status of the three-phase line tension : a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 110(3) :121–141, August 2004.
- [46] J. Y. Wang, S. Betelu, and B. M. Law. Line Tension Effects near First-Order Wetting Transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 83(18) :3677–3680, November 1999.
- [47] T. Pompe and S. Herminghaus. Three-Phase Contact Line Energetics from Nanoscale Liquid Surface Topographies. *Phys. Rev. Lett.*, 85(9) :1930–1933, August 2000.
- [48] Jingwu Yang, Jinming Duan, Daniel Fornasiero, and John Ralston. Very Small Bubble Formation at the Solid Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, 107(25) :6139–6147, June 2003.
- [49] Naoki Kameda and Seiichiro Nakabayashi. Size-induced sign inversion of line tension in nanobubbles at a solid/liquid interface. *Chem. Phys. Lett.*, 461(1-3) :122–126, August 2008.



- [50] Xue Hua Zhang, Anthony Quinn, and William A. Ducker. Nanobubbles at the Interface between Water and a Hydrophobic Solid. *Langmuir*, 24(9) :4756–4764, May 2008.
- [51] Bram M. Borkent, Sissi de Beer, Frieder Mugele, and Detlef Lohse. On the Shape of Surface Nanobubbles. *Langmuir*, 26(1) :260–268, January 2010.
- [52] John K. Berg, Constans M. Weber, and Hans Riegler. Impact of Negative Line Tension on the Shape of Nanometer-Size Sessile Droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 105(7), August 2010.
- [53] Sean P. McBride and Bruce M. Law. Influence of Line Tension on Spherical Colloidal Particles at Liquid-Vapor Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 109(19), November 2012.
- [54] Lars-Oliver Heim and Elmar Bonaccorso. Measurement of Line Tension on Droplets in the Submicrometer Range. *Langmuir*, 29(46) :14147–14153, November 2013.
- [55] B. Lefevre, A. Saugey, J. L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, P. F. Gobin, and G. Vigier. Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores. *J. Chem. Phys.*, 120(10) :4927–4938, March 2004.
- [56] J.F Joanny and P.G De Gennes. Role of long-range forces in heterogeneous nucleation. *J. Colloid Interface Sci.*, 111(1) :94–101, May 1986.
- [57] J.O. Indekeu. Line tension near the wetting transition : results from an interface displacement model. *Physica A*, 183(4) :439–461, May 1992.
- [58] T. Getta and S. Dietrich. Line tension between fluid phases and a substrate. *Phys. Rev. E*, 57(1) :655–671, January 1998.
- [59] Abraham Marmur. Line Tension and the Intrinsic Contact Angle in Solid–Liquid–Fluid Systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 186(2) :462–466, February 1997.
- [60] L. Schimmele, M. Napiórkowski, and S. Dietrich. Conceptual aspects of line tensions. *J. Chem. Phys.*, 127(16) :164715, October 2007.
- [61] L. Schimmele and S. Dietrich. Line tension and the shape of nanodroplets. *Eur. Phys. J. E*, 30(4), December 2009.
- [62] Fernando Bresme and Nicholas Quirke. Computer Simulation Study of the Wetting Behavior and Line Tensions of Nanometer Size Particulates at a Liquid-Vapor Interface. *Phys. Rev. Lett.*, 80(17) :3791–3794, April 1998.
- [63] T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, and P. Koumoutsakos. On the Water Carbon Interaction for Use in Molecular Dynamics Simulations of Graphite and Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 107(6) :1345–1352, February 2003.
- [64] Janne T. Hirvi and Tapani A. Pakkanen. Molecular dynamics simulations of water droplets on polymer surfaces. *J. Chem. Phys.*, 125(14) :144712, October 2006.
- [65] M. Schneemilch and N. Quirke. Effect of oxidation on the wettability of poly(dimethylsiloxane) surfaces. *J. Chem. Phys.*, 127(11) :114701, September 2007.
- [66] Felix Sedlmeier, Jiri Janecek, Christian Sendner, Lyderic Bocquet, Roland R. Netz, and Dominik Horinek. Water at polar and nonpolar solid walls (Review). *Biointerfaces*, 3(3) :FC23–FC39, September 2008.
- [67] George Yiapanis, Shane Maclaughlin, Evan J. Evans, and Irene Yarovsky. Nanoscale Wetting and Fouling Resistance of Functionalized Surfaces : A Computational Approach. *Langmuir*, 30(35) :10617–10625, September 2014.

- [68] Jianguo Zhang, Frédéric Leroy, and Florian Müller-Plathe. Influence of Contact-Line Curvature on the Evaporation of Nanodroplets from Solid Substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 113(4), July 2014.
- [69] Shantanu Maheshwari, Martin van der Hoef, and Detlef Lohse. Line Tension and Wettability of Nanodrops on Curved Surfaces. *Langmuir*, 32(1) :316–321, January 2016.
- [70] Shengfeng Cheng and Mark O. Robbins. Nanocapillary Adhesion between Parallel Plates. *Langmuir*, 32(31) :7788–7795, August 2016.
- [71] David Winter, Peter Virnau, and K. Binder. Monte Carlo Test of the Classical Theory for Heterogeneous Nucleation Barriers. *Phys. Rev. Lett.*, 103(22), November 2009.
- [72] Subir K. Das and Kurt Binder. Simulation of binary fluids exposed to selectively adsorbing walls : a method to estimate contact angles and line tensions. *Mol. Phys.*, 109(7-10) :1043–1056, March 2011.
- [73] S. Sharma and P. G. Debenedetti. Evaporation rate of water in hydrophobic confinement. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109(12) :4365–4370, March 2012.
- [74] Richard C. Remsing, Erte Xi, Srivathsan Vembanur, Sumit Sharma, Pablo G. Debenedetti, Shekhar Garde, and Amish J. Patel. Pathways to dewetting in hydrophobic confinement. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 112(27) :8181–8186, July 2015.
- [75] Y. Elia Altabet, Amir Haji-Akbari, and Pablo G. Debenedetti. Effect of material flexibility on the thermodynamics and kinetics of hydrophobically induced evaporation of water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 114(13) :E2548–E2555, March 2017.
- [76] Antonio Tinti, Alberto Giacomello, Yaroslav Grosu, and Carlo Massimo Casciola. Intrusion and extrusion of water in hydrophobic nanopores. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114(48) :E10266–E10273, November 2017.
- [77] P. Tarazona and G. Navascués. A statistical mechanical theory for line tension. *J. Chem. Phys.*, 75(6) :3114–3120, September 1981.
- [78] Mingzhe Shao, Jianjun Wang, and Xin Zhou. Anisotropy of Local Stress Tensor Leads to Line Tension. *Sci. Rep.*, 5(1), August 2015.
- [79] Benjamin Rotenberg, Amish J. Patel, and David Chandler. Molecular Explanation for Why Talc Surfaces Can Be Both Hydrophilic and Hydrophobic. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(50) :20521–20527, December 2011.
- [80] Linh Ngoc Ho, Yves Schuurman, David Farrusseng, and Benoit Coasne. Solubility of Gases in Water Confined in Nanoporous Materials : ZSM-5, MCM-41, and MIL-100. *J. Phys. Chem. C*, 119(37) :21547–21554, September 2015.
- [81] D. A. Doshi, E. B. Watkins, J. N. Israelachvili, and J. Majewski. Reduced water density at hydrophobic surfaces : Effect of dissolved gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102(27) :9458–9462, July 2005.
- [82] M. Mezger, H. Reichert, S. Schoder, J. Okasinski, H. Schroder, H. Dosch, D. Palms, J. Ralston, and V. Honkimaki. High-resolution in situ x-ray study of the hydrophobic gap at the water-octadecyl-trichlorosilane interface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103(49) :18401–18404, December 2006.
- [83] Stephan M. Dammer and Detlef Lohse. Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 96(20), May 2006.

- [84] Dusan Bratko and Alenka Luzar. Attractive Surface Force in the Presence of Dissolved Gas : A Molecular Approach. *Langmuir*, 24(4) :1247–1253, February 2008.
- [85] Laura C. Nielsen, Ian C. Bourg, and Garrison Sposito. Predicting CO<sub>2</sub>–water interfacial tension under pressure and temperature conditions of geologic CO<sub>2</sub> storage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 81 :28–38, March 2012.
- [86] Lingling Zhao, Shangchao Lin, Jonathan D. Mendenhall, Pak K. Yuet, and Daniel Blankshtein. Molecular Dynamics Investigation of the Various Atomic Force Contributions to the Interfacial Tension at the Supercritical CO<sub>2</sub> –Water Interface. *J. Phys. Chem. B*, 115(19) :6076–6087, May 2011.
- [87] Hui Zhang and Sherwin J. Singer. Analysis of the subcritical carbon dioxide water interface. *J. Phys. Chem. A*, 115(23) :6285–6296, June 2011.
- [88] S. Alireza Bagherzadeh, Peter Englezos, Saman Alavi, and John A. Ripmeester. Influence of Hydrated Silica Surfaces on Interfacial Water in the Presence of Clathrate Hydrate Forming Gases. *J. Phys. Chem. C*, 116(47) :24907–24915, November 2012.
- [89] Yunfeng Liang, Shinya Tsuji, Jihui Jia, Takeshi Tsuji, and Toshifumi Matsuoka. Modeling CO<sub>2</sub> –Water–Mineral Wettability and Mineralization for Carbon Geosequestration. *Acc. Chem. Res.*, 50(7) :1530–1540, July 2017.
- [90] Gustavo A. Chapela, Graham Saville, Stephen M. Thompson, and John S. Rowlinson. Computer simulation of a gas–liquid surface. Part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 73(7) :1133–1144, 1977.
- [91] Y. Djikaev and B. Widom. Geometric view of the thermodynamics of adsorption at a line of three-phase contact. *J. Chem. Phys.*, 121(12) :5602–5610, September 2004.
- [92] E. B. Tadmor and R. E. Miller. *Modeling Materials, Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni, 2011.
- [93] John R. Ray and A. Rahman. Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids. *J. Chem. Phys.*, 80(9) :4423–4428, May 1984.
- [94] M. E. Tuckerman. *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press, Oxford, Royaume-Uni, 2010.
- [95] Robert W. Style, Anand Jagota, Chung-Yuen Hui, and Eric R. Dufresne. Elastocapillarity : Surface Tension and the Mechanics of Soft Solids. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 8(1) :99–118, March 2017.
- [96] Robert D. Meade and David Vanderbilt. Origins of stress on elemental and chemisorbed semiconductor surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 63(13) :1404–1407, September 1989.
- [97] W Haiss. Surface stress of clean and adsorbate-covered solids. *Rep. Prog. Phys.*, 64(5) :591–648, May 2001.
- [98] Gennady Y. Gor and Noam Bernstein. Revisiting Bangham’s law of adsorption-induced deformation : changes of surface energy and surface stress. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(14) :9788–9798, 2016.
- [99] Ming Ma, François Grey, Luming Shen, Michael Urbakh, Shuai Wu, Jefferson Zhe Liu, Yilun Liu, and Quanshui Zheng. Water transport inside carbon nanotubes mediated by phonon-induced oscillating friction. *Nat. Nanotechnol.*, 10(8) :692–695, August 2015.
- [100] Lydéric Bocquet and Roland R. Netz. Nanofluidics : Phonon modes for faster flow. *Nat. Nanotechnol.*, 10(8) :657–658, August 2015.

- [101] Dieter Wolf. Should all surfaces be reconstructed? *Phys. Rev. Lett.*, 70(5) :627–630, February 1993.
- [102] Qin Xu, Katharine E. Jensen, Rostislav Boltyanskiy, Raphaël Sarfati, Robert W. Style, and Eric R. Dufresne. Direct measurement of strain-dependent solid surface stress. *Nat. Commun.*, 8(1), December 2017.
- [103] R. Shuttleworth. The Surface Tension of Solids. *Proc. R. Soc. A*, 63(5) :444, 1950.
- [104] Dominik Kramer and Jörg Weissmüller. A note on surface stress and surface tension and their interrelation via Shuttleworth’s equation and the Lippmann equation. *Surf. Sci.*, 601(14) :3042–3051, July 2007.
- [105] Pierre Müller, Andres Saül, and Frédéric Leroy. Simple views on surface stress and surface energy concepts. *Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol.*, 5(1) :013002, November 2013.
- [106] Gerald G. Fuller and Jan Vermant. Complex Fluid-Fluid Interfaces : Rheology and Structure. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 3(1) :519–543, July 2012.
- [107] Eric M. Grzelak, Vincent K. Shen, and Jeffrey R. Errington. Molecular Simulation Study of Anisotropic Wetting. *Langmuir*, 26(11) :8274–8281, June 2010.
- [108] K. K. Mon, S. Wansleben, D. P. Landau, and K. Binder. Monte Carlo studies of anisotropic surface tension and interfacial roughening in the three-dimensional Ising model. *Phys. Rev. B*, 39(10) :7089–7096, April 1989.
- [109] J.-P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, Oxford, Royaume-Uni, 4 edition, 2013.
- [110] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics*, volume 5. Pergamon Press, Paris, France, 3 edition, 1980.
- [111] J de Boer and G. E. Uhlenbeck. *Studies in Statistical Mechanics*, volume 1. North-Holland, Amsterdam, Pays-Bas, 1962.
- [112] H.S. Green. A general kinetic theory of liquids. II. Equilibrium properties. *Proc. R. Soc. Lond. Ser.-A*, 188(1012) :10–18, 1946.
- [113] J. H. Irving and John G. Kirkwood. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. *J. Chem. Phys.*, 18(6) :817–829, June 1950.
- [114] Walter Noll. Die Herleitung der Grundgleichungen der Thermomechanik der Continua aus der statistischen Mechanik. *J. Ration. Mech. Anal.*, 4 :627–646, 1955.
- [115] Robert J. Hardy. Formulas for determining local properties in molecular-dynamics simulations : Shock waves. *J. Chem. Phys.*, 76(1) :622–628, January 1982.
- [116] P. Schofield and J. R. Henderson. Statistical Mechanics of Inhomogeneous Fluids. *Proc. R. Soc. A*, 379(1776) :231–246, January 1982.
- [117] J.P.R.B. Walton and K.E. Gubbins. The pressure tensor in an inhomogeneous fluid of non-spherical molecules. *Mol. Phys.*, 55(3) :679–688, June 1985.
- [118] G. Ciccotti and J.P. Ryckaert. Molecular dynamics simulation of rigid molecules. *Comput. Phys. Rep.*, 4(6) :346–392, September 1986.
- [119] Jonathan G. Harris. Liquid-vapor interfaces of alkane oligomers : structure and thermodynamics from molecular dynamics simulations of chemically realistic models. *J. Phys. Chem.*, 96(12) :5077–5086, June 1992.

- [120] Reinier L. C. Akkermans and Giovanni Ciccotti. On the Equivalence of Atomic and Molecular Pressure. *J. Phys. Chem. B*, 108(21) :6866–6869, May 2004.
- [121] W. K. den Otter, M. Kröhn, and J. H. R. Clarke. Geometric approach to the pressure tensor and the elastic constants. *Phys. Rev. E*, 65(1), December 2001.
- [122] Aidan P. Thompson, Steven J. Plimpton, and William Mattson. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, 131(15) :154107, October 2009.
- [123] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72(4) :2384–2393, February 1980.
- [124] Ronald E. Miller, Ellad B. Tadmor, Joshua S. Gibson, Noam Bernstein, and Fabio Pavia. Molecular dynamics at constant Cauchy stress. *J. Chem. Phys.*, 144(18) :184107, May 2016.
- [125] D. M. Heyes. Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Phys. Rev. B*, 49(2) :755–764, January 1994.
- [126] José Alejandre, Dominic J. Tildesley, and Gustavo A. Chapela. Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water. *J. Chem. Phys.*, 102(11) :4574–4583, March 1995.
- [127] Philippe H. Hünenberger. Calculation of the group-based pressure in molecular simulations. I. A general formulation including Ewald and particle-particle–particle-mesh electrostatics. *J. Chem. Phys.*, 116(16) :6880–6897, April 2002.
- [128] Juan M. Vanegas, Alejandro Torres-Sánchez, and Marino Arroyo. Importance of Force Decomposition for Local Stress Calculations in Biomembrane Molecular Simulations. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(2) :691–702, February 2014.
- [129] Alejandro Torres-Sánchez, Juan M. Vanegas, and Marino Arroyo. Examining the Mechanical Equilibrium of Microscopic Stresses in Molecular Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 114(25), June 2015.
- [130] T. Frolov and Y. Mishin. Temperature dependence of the surface free energy and surface stress : An atomistic calculation for Cu(110). *Phys. Rev. B*, 79(4), January 2009.
- [131] Vijay B. Shenoy. Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces. *Phys. Rev. B*, 71(9), March 2005.
- [132] C. A. Becker, J. J. Hoyt, D. Buta, and M. Asta. Crystal-melt interface stresses : Atomistic simulation calculations for a Lennard-Jones binary alloy, Stillinger-Weber Si, and embedded atom method Ni. *Phys. Rev. E*, 75(6), June 2007.
- [133] Gennady Y. Gor and Noam Bernstein. Adsorption-Induced Surface Stresses of the Water/Quartz Interface : Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Langmuir*, 32(21) :5259–5266, May 2016.
- [134] G. Navascués and M.V. Berry. The statistical mechanics of wetting. *Mol. Phys.*, 34(3) :649–664, September 1977.
- [135] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer. Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal–liquid systems. *J. Chem. Phys.*, 84(10) :5759–5768, May 1986.
- [136] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, J. M. J. van Leeuwen, and E. O. Vossnack. Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid–fluid interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 59(1) :98–101, July 1987.

- [137] Frank van Swol. Comment on "Molecular-Dynamics Simulation of Wetting and Drying at Solid-Fluid Interfaces". *Phys. Rev. Lett.*, 60(3) :239–239, January 1988.
- [138] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, J. M. J. van Leeuwen, and E. O. Vossnack. Sikkenk *et al.* Reply. *Phys. Rev. Lett.*, 60(3) :240–240, January 1988.
- [139] James Z. Tang and Jonathan G. Harris. Fluid wetting on molecularly rough surfaces. *J. Chem. Phys.*, 103(18) :8201–8208, November 1995.
- [140] M. J. P. Nijmeijer and C. Bruin. Comment on “Fluid wetting on molecularly rough surfaces” [J. Chem. Phys. **103** , 8201 (1995)]. *J. Chem. Phys.*, 105(11) :4889–4890, September 1996.
- [141] Jonathan G. Harris. Response to “Comment on ‘Fluid wetting on molecularly rough surfaces’ ” [J. Chem. Phys. **105** , 4889 (1996)]. *J. Chem. Phys.*, 105(11) :4891–4891, September 1996.
- [142] Jiří Janeček and Roland R. Netz. Interfacial Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces : Depletion versus Adsorption. *Langmuir*, 23(16) :8417–8429, July 2007.
- [143] T. Dreher, C. Lemarchand, L. Soulard, E. Bourasseau, P. Malfreyt, and N. Pineau. Calculation of a solid/liquid surface tension : A methodological study. *J. Chem. Phys.*, 148(3) :034702, January 2018.
- [144] Jean-Louis Barrat and Lyderic Bocquet. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid solid interface. *Faraday Discuss.*, 112(0) :119–128, 1999.
- [145] Thomas Lee, Lydéric Bocquet, and Benoit Coasne. Activated desorption at heterogeneous interfaces and long-time kinetics of hydrocarbon recovery from nanoporous media. *Nat. Commun.*, 7 :11890, June 2016.
- [146] Christian Sendner, Dominik Horinek, Lyderic Bocquet, and Roland R. Netz. Interfacial Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces : Slip, Viscosity, and Diffusion. *Langmuir*, 25(18) :10768–10781, September 2009.
- [147] Ronald Benjamin and Jürgen Horbach. Wall-liquid and wall-crystal interfacial free energies via thermodynamic integration : A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.*, 137(4) :044707, July 2012.
- [148] Vaibhaw Kumar, Shyam Sridhar, and Jeffrey R. Errington. Monte Carlo simulation strategies for computing the wetting properties of fluids at geometrically rough surfaces. *J. Chem. Phys.*, 135(18) :184702, November 2011.
- [149] F. Ould-Kaddour and D. Levesque. Molecular simulation of fluid-solid interfaces at nanoscale. *J. Chem. Phys.*, 135(22) :224705, December 2011.
- [150] D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, and H. Fujimura. Molecular dynamics analysis on wetting and interfacial properties of water-alcohol mixture droplets on a solid surface. *J. Chem. Phys.*, 140(3) :034505, January 2014.
- [151] S. Nishida, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, and H. Fujimura. Molecular dynamics analysis of multiphase interfaces based on *in situ* extraction of the pressure distribution of a liquid droplet on a solid surface. *J. Chem. Phys.*, 140(7) :074707, February 2014.
- [152] Jun Zhang, Matthew K. Borg, Khellil Sefiane, and Jason M. Reese. Wetting and evaporation of salt-water nanodroplets : A molecular dynamics investigation. *Phys. Rev. E*, 92(5), November 2015.

- [153] Alexander Pertsin and Michael Grunze. Water Graphite Interaction and Behavior of Water Near the Graphite Surface. *J. Phys. Chem. B*, 108(4) :1357–1364, January 2004.
- [154] Guy J. Gloor, George Jackson, Felipe J. Blas, and Enrique de Miguel. Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials. *J. Chem. Phys.*, 123(13) :134703, October 2005.
- [155] Anjan R. Nair and Sarith P. Sathian. A molecular dynamics study to determine the solid-liquid interfacial tension using test area simulation method (TASM). *J. Chem. Phys.*, 137(8) :084702, August 2012.
- [156] H. D. d’Oliveira, X. Davoy, E. Arche, P. Malfreyt, and A. Ghoufi. Test-area surface tension calculation of the graphene-methane interface : Fluctuations and commensurability. *J. Chem. Phys.*, 146(21) :214112, June 2017.
- [157] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, Etats-Unis, 2002.
- [158] Jean-Paul Ryckaert, Giovanni Ciccotti, and Herman J.C Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comput. Phys.*, 23(3) :327–341, March 1977.
- [159] Hans C Andersen. Rattle : A “velocity” version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. *J. Comput. Phys.*, 52(1) :24–34, October 1983.
- [160] M.P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, Etats-Unis, 1990.
- [161] Morten O. Jensen, Ole G. Mouritsen, and Günther H. Peters. The hydrophobic effect : Molecular dynamics simulations of water confined between extended hydrophobic and hydrophilic surfaces. *J. Chem. Phys.*, 120(20) :9729–9744, May 2004.
- [162] Steve Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117(1) :1–19, March 1995.
- [163] W. Michael Brown, Peng Wang, Steven J. Plimpton, and Arnold N. Tharrington. Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers – short range forces. *Comput. Phys. Commun.*, 182(4) :898–911, April 2011.
- [164] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24) :6269–6271, November 1987.
- [165] Jonathan G. Harris and Kwong H. Yung. Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.*, 99(31) :12021–12024, August 1995.
- [166] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. Adam Hilger, NY, Etats-Unis, 1988.
- [167] In-Chul Yeh and Max L. Berkowitz. Ewald summation for systems with slab geometry. *J. Chem. Phys.*, 111(7) :3155–3162, August 1999.
- [168] Alexander Pertsin and Michael 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, January 2008.
- [169] Hiroaki Yoshida, Hideyuki Mizuno, Tomoyuki Kinjo, Hitoshi Washizu, and Jean-Louis Barrat. Molecular dynamics simulation of electrokinetic flow of an aqueous electrolyte solution in nanochannels. *J. Chem. Phys.*, 140(21) :214701, June 2014.

- [170] P. Le Tallec. *Modélisation et calcul des milieux continus*. Editions de l'Ecole polytechnique, Palaiseau, France, 2009.
- [171] R.G. Winkler, H. Morawitz, and D.Y. Yoon. Novel molecular dynamics simulations at constant pressure. *Mol. Phys.*, 75(3) :669–688, February 1992.
- [172] J. M. Míguez, M. M. Piñeiro, A. I. Moreno-Ventas Bravo, and F. J. Blas. On interfacial tension calculation from the test-area methodology in the grand canonical ensemble. *J. Chem. Phys.*, 136(11) :114707, March 2012.
- [173] M. Zhou. A new look at the atomic level virial stress : on continuum-molecular system equivalence. *Proc. R. Soc. A*, 459(2037) :2347–2392, September 2003.
- [174] Min Zhou. Thermomechanical continuum representation of atomistic deformation at arbitrary size scales. *Proc. R. Soc. A*, 461(2063) :3437–3472, November 2005.
- [175] Arun K. Subramaniyan and C.T. Sun. Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations. *Int. J. Solids Struct.*, 45(14-15) :4340–4346, July 2008.
- [176] Lili Zhang, John Jasa, George Gazonas, Antoine Jérusalem, and Mehrdad Negahban. Extracting continuum-like deformation and stress from molecular dynamics simulations. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 283 :1010–1031, January 2015.
- [177] C. Godrèche. *Solids Far from Equilibrium*. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni, 1991.
- [178] H. Mehrer. *Diffusion in Solids*. Springer, Berlin, Allemagne, 2007.
- [179] Ruslan L. Davidchack and Brian B. Laird. Simulation of the hard-sphere crystal–melt interface. *J. Chem. Phys.*, 108(22) :9452–9462, June 1998.
- [180] T. Frolov and Y. Mishin. Solid-liquid interface free energy in binary systems : Theory and atomistic calculations for the (110) Cu–Ag interface. *J. Chem. Phys.*, 131(5) :054702, 2009.
- [181] Gennady Y. Gor, Patrick Huber, and Noam Bernstein. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review. *Appl. Phys. Rev.*, 4(1) :011303, March 2017.
- [182] Michael V. Ushcats, Leonid A. Bulavin, Vladimir M. Sysoev, Vitaliy Yu. Bardik, and Alexander N. Alekseev. Statistical theory of condensation — Advances and challenges. *J. Mol. Liq.*, 224 :694–712, December 2016.
- [183] David L. Goodstein. *States of Matter*. Dover Publications, Mineola, Etats-Unis, 2002.
- [184] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and P. J. Rossky. Enhanced surface hydrophobicity by coupling of surface polarity and topography. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106(36) :15181–15185, September 2009.
- [185] Sumanth N. Jamadagni, Rahul Godawat, and Shekhar Garde. Hydrophobicity of Proteins and Interfaces : Insights from Density Fluctuations. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2(1) :147–171, July 2011.
- [186] Matías H. Factorovich, Valeria Molinero, and Damián A. Scherlis. Hydrogen-Bond Heterogeneity Boosts Hydrophobicity of Solid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(33) :10618–10623, August 2015.
- [187] B. Widom. Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential. *J. Stat. Phys.*, 19(6) :563–574, December 1978.



- [188] V. P. Carey and A. P. Wemhoff. Disjoining Pressure Effects in Ultra-Thin Liquid Films in Micropassages—Comparison of Thermodynamic Theory With Predictions of Molecular Dynamics Simulations. *J. Heat Transfer*, 128(12) :1276, 2006.
- [189] Yujie Wu, Harald L. Tepper, and Gregory A. Voth. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *J. Chem. Phys.*, 124(2) :024503, January 2006.
- [190] J. F. Joanny and P. G. de Gennes. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.*, 81(1) :552–562, July 1984.
- [191] Matthew R. Powell, Leah Cleary, Matthew Davenport, Kenneth J. Shea, and Zuzanna S. Siwy. Electric-field-induced wetting and dewetting in single hydrophobic nanopores. *Nat. Nanotechnol.*, 6(12) :798–802, December 2011.
- [192] Kevin Leung, Alenka Luzar, and Dusan Bratko. Dynamics of Capillary Drying in Water. *Phys. Rev. Lett.*, 90(6), February 2003.
- [193] Xue H. Zhang, Xiao D. Zhang, Shi T. Lou, Zhi X. Zhang, Jie L. Sun, and Jun Hu. Degassing and Temperature Effects on the Formation of Nanobubbles at the Mica/Water Interface. *Langmuir*, 20(9) :3813–3815, April 2004.
- [194] Linh Ngoc Ho, Stéphanie Clauzier, Yves Schuurman, David Farrusseng, and Benoit Coasne. Gas Uptake in Solvents Confined in Mesopores : Adsorption versus Enhanced Solubility. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(14) :2274–2278, July 2013.
- [195] David A. Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.*, 98(5) :4149–4162, March 1993.
- [196] R. Sander. Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.*, 15(8) :4399–4981, April 2015.
- [197] T Somasundaram, R M. Lynden-Bell, and C H. Patterson. The passage of gases through the liquid water/vapour interface : a simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(1) :143–148, 1999.
- [198] Matej Kanduč and Roland R. Netz. Atomistic simulations of wetting properties and water films on hydrophilic surfaces. *J. Chem. Phys.*, 146(16) :164705, April 2017.
- [199] Lukas Vlcek, Ariel A. Chialvo, and David R. Cole. Optimized Unlike-Pair Interactions for Water–Carbon Dioxide Mixtures Described by the SPC/E and EPM2 Models. *J. Phys. Chem. B*, 115(27) :8775–8784, July 2011.
- [200] Linda E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne, 4 edition, 2016.
- [201] F. G. Alabarse, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut, D. Bourgoigne, A. Haidoux, D. Granier, and B. Coasne. Freezing of Water Confined at the Nanoscale. *Phys. Rev. Lett.*, 109(3), July 2012.