



Diffusion multi-échelle et sorption hydrique dans les matériaux cimentaires

Houria Chemmi

► To cite this version:

Houria Chemmi. Diffusion multi-échelle et sorption hydrique dans les matériaux cimentaires. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2011. Français. NNT: . pastel-00671390

HAL Id: pastel-00671390

<https://pastel.hal.science/pastel-00671390>

Submitted on 17 Feb 2012

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 présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique

Soutenue par

Houria CHEMMI

le 18 novembre 2011

**Diffusion multi-échelle et sorption hydrique
dans les matériaux cimentaires**

Directeur de thèse:

Dominique PETIT

devant le jury composé de :

MM.	Henri Van Damme	Président
	Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie	Rapporteur
	Renaud Denoyel	Rapporteur
	François Ozanam	Examineur
	Xavier Guillot	Examineur
	Laurent Izoret	Invité
	Dominique Petit	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie Renaud Denoyel et Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaille pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je suis aussi très reconnaissante pour leurs commentaires, leurs critiques et leurs suggestions qui ont été très constructifs pour le manuscrit final. Je remercie également Xavier Guillot, Laurent Izoret, François Ozanam, et Dominique Petit pour avoir bien voulu participer à ce jury. Je remercie particulièrement Henri Van Damme, l'un des pères fondateurs des Contrats de Programme de Recherche (CPR) CNRS-ATILH pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être le président de mon jury.

Je remercie l'ATILH et le CNRS pour m'avoir permis de participer à ce dernier CPR afin de réaliser ce travail de recherche. Je rends hommage à Olivier Coussy, directeur scientifique et l'un des fondateurs de ce CPR, décédé prématurément en février 2010. Je garde de lui le souvenir d'une profonde humanité qui s'est exprimée par son soutien et son intérêt qu'il a toujours manifesté pour mon travail. Je remercie Angélique Vichot de m'avoir accueilli pour la première fois à l'ATILH. Je remercie Xavier Guillot pour son aide et son soutien tout au long de la thèse en tant que responsable ATILH. J'ai pu profiter avec tous les autres participants du CPR de son esprit d'organisation tout au long des nombreuses réunions qu'il a préparées. Je remercie tous les intervenants industriels et académiques du CPR qui ont été présents aux séminaires et aux réunions de suivi de thèse. Parmi eux, je tiens particulièrement à remercier Fouad Amin de m'avoir proposé et fourni le ciment blanc de Calcia ainsi que les analyses chimique et minéralogique de différents ciments.

Je remercie également Denis Damidot, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir initié à la préparation de pâtes de ciment à Douai et pour son aide. Je remercie Renaud Denoyel pour m'avoir aidé au cours de la thèse notamment en me recevant au laboratoire MADIREL à Marseille pour la réalisation des mesures de conductivité ioniques et pour m'avoir aussi donné accès aux techniques de sorption d'eau et d'azote.

Je remercie particulièrement François Ozanam pour m'avoir accueilli au laboratoire PMC ainsi que pour son aide et son soutien tout au long de mon travail. Je vais parler maintenant des trois membres de la « Dream Team ». Je commence par remercier Jean-Pierre Korb pour toute son aide et ses précieux conseils. Je remercie Pierre Levitz, en tant que directeur scientifique du CPR et surtout en tant que scientifique très actif de notre équipe, pour m'avoir fait confiance et soutenu tout au long de ce travail de thèse. Il m'a été agréable de côtoyer et travailler avec quelqu'un d'aussi intelligent, cultivé tout en étant modeste et sachant partager. Je le remercie pour toute son aide si efficace qui m'a paru correspondre à celle d'une participation effective à la direction de ma thèse. Je tiens à remercier très chaleureusement Dominique Petit, mon directeur de thèse, que j'admire beaucoup et dont les qualités sont grandes et nombreuses. Sa simplicité, son intelligence, sa disponibilité, sa rigueur, son esprit d'analyse, sa passion et sa curiosité pour la science m'ont beaucoup apporté et m'ont permis de réaliser ce travail de thèse dans d'excellentes conditions.

Je remercie Vincent Tariel pour m'avoir donné accès à l'imagerie par tomographie RX réalisée au SLS en Suisse ce qui nous a permis de relier ces résultats à ceux obtenus par RMN. Je remercie Bernard Mathon, un mécanicien du laboratoire, pour son aide à la fabrication de sondes RMN et de nombreux accessoires d'adaptation pour le contrôle d'humidité. Je remercie aussi Anne Moraillon pour m'avoir proposé une place au sein de son laboratoire pour la réalisation de ma synthèse de matériaux. Je remercie Khalid Lahlil pour

m'avoir dépanné de produits chimiques et de les avoir commandés, ainsi que Mélanie Poggi pour les commandes de matériels de chimie. Je remercie Anne-Marie Hernecq, une personne formidable et très agréable, qui a été pour moi un vrai soutien. Je remercie Patrice pour sa disponibilité, et sa gentillesse. Je remercie également Sandrine Perruchas, très sérieuse et gentille voisine de bureau, d'avoir été disponible pour de l'aide ou des conseils en chimie. Je remercie tous les thésards et post-docs rencontrés à PMC au cours de la thèse avec qui j'ai passé de bons moments, notamment : Sabrina, Larbi, Rodaïna, Aurélie, Amel, Gabriel, Abdelhak, Nazek, et à tous les autres thésards qui ont contribué à une bonne ambiance au laboratoire. Le CPR m'a donné l'opportunité de rencontrer d'autres thésards pendant les réunions scientifiques. En particulier, les exposés de Vincent Tariel, Patrick Bonnaud, Sébastien Brisard, Grégory Caratini, et Laurent Brochard m'ont enrichi par une approche pluridisciplinaire de l'étude de durabilité des matériaux cimentaires.

Et pour finir, je suis heureuse de remercier tous ceux qui m'ont fait aimer la vie.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Structure et propriétés des ciments Etat de l'art dans la durabilité des bétons	7
I. Microstructure des pâtes de ciment	9
1. Le ciment: un liant hydraulique	9
1.1. Minéralogie du ciment Portland	9
1.2. Les différents types de ciment et leurs classes de résistance	10
2. L'hydratation du ciment Portland de type CEM I	11
2.1. Mécanismes essentiels de l'hydratation des ciments	11
2.2. Prise et durcissement	13
2.3. Facteurs influençant la cinétique d'hydratation	13
2.4. Conséquences physiques de l'hydratation	13
2.5. Bilan volumique de l'hydratation	13
3. Les principales phases hydratées	14
3.1. La portlandite	14
3.2. Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)	15
4. Les échelles de porosité de la pâte de ciment	17
4.1. Microstructure et porosité de la pâte	17
4.2. Etats de l'eau dans la pâte de ciment	19
5. Les méthodes de caractérisation de la structure poreuse des pâtes de ciment	19
5.1. Isothermes de sorption d'eau	20
5.2. Analyse d'images	20
5.3. Diffusion aux petits angles (SAXS et SANS)	21
5.4. Relaxation RMN dans les matériaux poreux	21
5.5. La porosimétrie au mercure	22
II. Relation entre pathologies du béton et transport hydrique	22
1. La corrosion des armatures	23
1.1. Corrosion induite par la carbonatation de la pâte de ciment	23
1.2. Précautions à prendre pour limiter la carbonatation lors de nos expériences	24
1.3. Corrosion des armatures induite par la pénétration des ions chlorure dans le béton	25
2. Résistance aux cycles de gel-dégel	26
Chapitre II: Introduction à la RMN des matériaux poreux multi-échelles	29
I. Introduction	31
II. Système de spins nucléaires comme sonde de la matière.	32
III. Les interactions nucléaires	34

1. Couplage magnétique	34
2. Interactions internes	35
IV. Observables RMN et processus associés	36
1. Signal de RMN ou de précession libre (FID)	36
2. Partition du champ magnétique	37
3. Repère tournant	38
4. Repère interaction	39
V. Dynamique multi-échelle et sa mesure RMN	40
VI. Conclusion	42

Chapitre III: Conditionnement hydrique nécessaire pour l'étude du transport hydrique par spectroscopie, diffusométrie et relaxométrie RMN **43**

I. Introduction	45
II. Contrôle du taux d'humidité des échantillons poreux étudiés	45
1. Méthode point par point	45
1.1. Généralités	45
1.2. Principe de la méthode	46
1.3. Mise en œuvre	48
2. Adaptation de la méthode point par point à la relaxométrie RMN	49
3. Adaptation de la méthode point par point à la RMN haut champ	50
4. Conclusion	52

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation des matériaux modèles étudiés **53**

I. Introduction	55
II. Le VYCOR comme matériau test.	56
1. Présentation du VYCOR utilisé	56
2. Caractérisation du VYCOR	56
III. Matériaux à micro et méso porosités calibrées.	57
1. Les silices microporeuses MCM-41	57
1.1. Synthèse des MCM-41	57
1.2. Caractérisation texturale des MCM-41	58
2. Les silices mésoporeuses SEOS	58
2.1. Protocole de synthèse des SEOS	59
2.2. Caractérisation des SEOS	59
IV. Matériaux à macroporosité contrôlée	60
1. Les verres macroporeux de silice CPG	60
2. Synthèse des silices CPG	60
2.1. Principe de la méthode Sol-Gel	60
2.2. Protocole expérimental de la synthèse	60
3. Caractérisation des silices CPG.	62
3.1. Caractérisation de la macroposité.	62
3.2. Caractérisation de la méso et micro porosité	63
V. Conclusion	63

Chapitre V: Applications de la RMN et de la conductivité aux pâtes de ciments vieilles en atmosphère contrôlée

65

I. Introduction	67
II. Echantillons et mesures	67
1. Préparation des pâtes de ciment gris et blanc	67
2. Mesures RMN	68
3. Mesures de tortuosité	68
III. Analyse des résultats de RMN	71
1. Un exemple de spectroscopie et relaxation RMN	71
2. Méthode de déconvolution des FID et des spectres RMN	72
3. Distribution des T_1	74
4. Distribution des T_2	76
5. Comparaison des résultats de spectroscopie et de relaxation RMN entre pâtes de ciment gris et blanc	77
6. Suivi par relaxation T_1 du vieillissement du ciment gris	79
7. Dépercolation du réseau des macropores	80
IV. Analyse des résultats de tortuosité du ciment LCPC (1 an)	81
1. Présentation des résultats	81
2. Discussion	84
V. Conclusion	84

Chapitre VI: Transport hydrique aux échelles micro-méso

87

I. Introduction	89
II. Echantillons	89
III. Analyse spectrale RMN et dynamique lente	89
1. Analyse qualitative de l'impact de la dynamique lente sur la forme de raie	90
2. Modification de l'état de surface par un cycle de montée et descente en température	91
3. Informations quantitatives de dynamique protonique lente à la surface des MCM-41	93
IV. Informations quantitatives de la dynamique protonique rapide	98
1. Analyse de la dynamique rapide par relaxation en haut champ	98
2. Analyse de la dynamique rapide par relaxation dans le repère tournant	100
V. Ralentissement de la dynamique d'un fluide confiné.	102
1. Aspect qualitatif et renormalisation des données par une courbe maîtresse	103
2. Analyse quantitative et impact du confinement sur la dynamique du fluide	106
VI. Conclusion	112

Chapitre VII: Transport hydrique aux échelles méso-macro

115

I. Introduction	117
II. Echantillons et mesures	117
1. Présentation des CPG	117
2. L'expérience de microtomographie X 3D	118
3. Mesures RMN	119
4. Mesures de conductivité	119

III. Rôle de l'état de surface sur le transport hydrique dans un macroporeux	120
1. Caractérisation locale par spectroscopie et relaxation RMN	120
2. Dynamique mésoscopique par relaxométrie RMN	122
3. Impact de la mouillabilité sur la dynamique mésoscopique	124
IV. Transport hydrique macroscopique dans un CPG	126
1. Tomographie 3D et transport	126
2. Diffusométrie RMN	130
3. Tortuosité par conductivité	132
V. Conclusion	132
 Chapitre VIII: Conclusion et perspectives	 135
 Annexes	 141
 Annexe II-A: Présentation élémentaire de la RMN	 143
Annexe II-B: Déplacement chimique par écrantage	163
Annexe II-C: Interactions dipolaires	171
Annexe II-D: Introduction aux fonctions de corrélation	179
Annexe II-E: Notions sur l'échange biphasique	187
Annexe II-F: Séquences RMN utilisées	193
Annexe II-G: Dépendance en température du Signal sur Bruit	199
Annexe IV: Méthodes de caractérisations texturales des milieux poreux	203
 Bibliographie	 209
 Publications	 225

Introduction générale

Le béton est de nos jours, le matériau de construction le plus utilisé, environ 1 m³/an et par habitant sur terre. Les progrès techniques n'ont eu de cesse d'améliorer les qualités du matériau qui fait aujourd'hui partie intégrante de notre environnement urbain. Au delà du simple immeuble, du pont ou du barrage hydraulique, aujourd'hui le béton est placé au deuxième rang mondial des produits manufacturés consommés après l'eau potable. Les ouvrages en béton sont conçus pour durer. Il semble difficile de parler de durabilité sans mentionner le positionnement des bétons vis-à-vis du développement durable car plus la durabilité de l'ouvrage est importante plus l'impact environnemental global diminue [1].

Le béton traditionnel est obtenu par le mélange d'un liant hydraulique (le plus souvent ciment), de granulats, de sable et d'eau auxquels peuvent être ajoutés des additions minérales et/ou des adjuvants organiques. Le liant hydraulique principal est le ciment qui est une poudre minérale finement broyée qui, gâchée avec l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation. Après durcissement, il conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. La durabilité globale des ouvrages passe évidemment par celle des pâtes de ciment formant le liant hydraulique de l'ensemble.

Le paradigme des matériaux cimentaires poreux réalisés à base de liants hydrauliques (ciments) est qu'ils sont hétérogènes à toutes les échelles. Ainsi, les relations entre propriétés mécaniques, transport hydrique et microstructure restent encore mal comprises. Par exemple, la microstructure d'une pâte de ciment conduit à considérer trois grandes classes de porosité:

- La porosité capillaire issue des défauts d'assemblage des grains de ciment entre eux ou au niveau des grains de sable et des granulats (échelle 1 : pores > 50 nm).
- La porosité inter-C-S-H (C-S-H correspond à l'hydrosilicate de calcium en notation cimentaire) qui correspond à des défauts d'empilements des « nodules » de C-S-H (échelle 2 : 6 < pores < 50 nm).
- La porosité intra-C-S-H qui correspond à l'espace inter feuillets de C-S-H (échelle 3 : pores < 6 nm).

La proportion relative de ces trois classes de porosité varie en fonction du type du matériau cimentaire puisque les échelles 2 et 3 sont directement liées à la quantité de C-S-H formée par hydratation du ciment sachant que pour une porosité totale équivalente les meilleures résistances mécaniques sont obtenues pour des matériaux plus riches en porosité de classes 2 et 3.

Le transport hydrique est aussi un des mécanismes clés à comprendre pour améliorer la durabilité des matériaux cimentaires. En effet, celui-ci intervient directement lors d'agressions physiques telles que les cycles gel-dégel ou l'incendie ainsi que lors d'agressions chimiques telles que l'alcali-réaction dans les granulats avec l'eau interstitielle fortement alcaline du béton, la corrosion des armatures notamment en présence de chlorures, les attaques sulfatiques et la lixiviation par l'eau. De plus, les informations des propriétés de transport hydrique sont corrélées aux propriétés mécaniques tant au point de vue de l'auto-dessiccation et des micro-fissures associées qu'au point de vue des contraintes mécaniques provoquées par ce transport hydrique (forces capillaires, transport mésoscopique). Enfin, l'impact de la géométrie sur le transport hydrique est à prendre en compte à toutes les échelles considérées. Par conséquent, les trois thèmes : transport hydrique, géométrie et mécanique sont étroitement liés. Durant le séchage, le transport hydrique s'effectue progressivement par des transports diffusifs des phases liquides aux phases gazeuses dans un système complexe où une partie de l'eau liquide se trouve adsorbée dans la classe de porosité la plus peuplée sous forme de films liés à la surface des pores. Une autre partie du transport hydrique se situe dans les capillaires les plus fins. Le système est complexe du fait

que les pores sont une conséquence de l'empilement initial puis du remplissage des défauts d'empilement par les hydrates lors de l'hydratation du ciment. Ainsi la surface des pores est tapissée par des hydrates dont certains d'entre eux (C-S-H mais aussi AFt et AFm) possèdent des molécules d'eau échangeables avec une cinétique lente [2]. Les relations entre le retrait, les effets du séchage et les contraintes engendrées sur le transport hydrique sont encore méconnues car plusieurs mécanismes, parfois antagonistes, dépendants de l'humidité relative sont concernés. Il est donc important de connaître l'état énergétique des molécules d'eau pour comprendre le transport hydrique dans les matériaux à base cimentaire puisque les mécanismes varieront en intensité suivant que l'on considère une molécule d'eau au sein d'une phase liquide ou vapeur ou en interaction avec la surface des solides et plus particulièrement des C-S-H [3, 4].

L'objectif essentiel de ce travail est l'étude des phénomènes physiques associés au transport hydrique dans une pâte de ciment en intégrant les informations morphologiques, énergétiques et aussi thermodynamiques à différentes échelles. Afin de bien définir l'état hydrique, nous considérerons des pâtes de ciment en équilibre thermodynamique avec des atmosphères dont le taux d'humidité est contrôlé dans une gamme entre 3 et 98%. Pour cela nous avons mis en place deux méthodes que nous avons testées sur deux dispositifs expérimentaux sur lesquels nous reviendrons. Deux difficultés sont toujours présentes lors de l'étude des matériaux cimentaires. Tout d'abord, les différentes échelles étudiées sont imbriquées que ce soit au niveau de la géométrie, du transport hydrique ou des propriétés mécaniques. Ensuite, ils possèdent une surface réactive à l'eau. Les résultats obtenus pour différentes pâtes de ciment nous ont incités à étudier différents régimes du transport hydrique à des échelles adaptées. En conséquence, des microstructures modèles, non nécessairement cimentaires, ayant chacune une échelle spécifique ont été étudiées afin de mieux mettre en évidence l'impact de la géométrie sur le transport hydrique aux échelles d'intérêt ainsi séparées. Nous distinguons le cas des systèmes dont la structure peut évoluer en fonction du taux d'hydratation et les milieux poreux à base de silice non évolutifs. Dans ce cadre, nous proposons les matériaux suivants :

- Une série de CPG (controlled pore glass) dont la taille de pore calibrée peut être choisie entre plusieurs μm et quelques dizaines de nm permettra de couvrir l'échelle 1. Différents traitements de surface ont été effectués afin de mettre en évidence l'impact de la mouillabilité sur le transport hydrique. Le fait que ces matériaux aient été synthétisés durant ce travail a permis d'adapter les propriétés de l'interface ainsi que la taille des pores à la problématique explorée.
- Pour représenter l'échelle 2, nous choisirons des matériaux SEOS calibrés à porosité sphérique. Néanmoins, par une approche bibliographique, nous rappellerons des résultats sur le transport hydrique dans le matériau VYCOR qui a été étudié de façon extensive [5, 6]. Ainsi, ce matériau a permis de tester et de calibrer nos méthodes d'étude du transport hydrique en atmosphère contrôlée.
- Pour explorer l'échelle 3, nous avons mené une étude exhaustive sur des matériaux de type MCM-41 où le contrôle de l'humidité nous a permis d'étudier la dynamique de l'eau en situation très confinée ($< 5 \text{ nm}$) dans différents cas de remplissage.

Nous nous intéresserons avant tout à des matériaux cimentaires âgés ayant achevé leur période de grande réactivité à l'eau. Il conviendra donc de réaliser des pâtes de ciments ayant un taux de réaction chimique d'avancement élevé et identique entre les diverses expériences. Cette condition est absolument nécessaire pour donner un sens à la caractérisation du transport hydrique. Le choix des pâtes cimentaires sera porté sur des

ciments industriels plutôt que sur des phases pures. Une telle approche nous permet d'identifier directement sur des matériaux d'intérêt les différents phénomènes associés au transport hydrique. De plus, toute expérience associée à l'exploration de la durabilité dans de telles pâtes de ciment aura une potentialité applicative importante. Enfin, cette approche pragmatique qui permet de mettre en évidence des effets de la géométrie sur le transport hydrique conduit à un choix de matériaux modèles et d'études associées au transport hydrique directement réutilisables pour les matériaux cimentaires de grande diffusion.

Une autre difficulté est de réaliser des essais expérimentaux *in situ* avec des conditions contrôlées en température et en humidité relative. Ainsi, pour pouvoir étudier la dynamique de l'eau à différentes échelles et de temps principalement par RMN dans ces conditions, la mise au point d'un système de contrôle de la pression partielle d'eau et son adaptation aux différentes expériences RMN sont nécessaires. Cette approche multi-échelle pour l'étude de la dynamique de l'eau nous impose alors l'utilisation d'une plateforme RMN présentant à la fois des techniques de spectroscopie, de relaxométrie bas et haut champ et de diffusométrie. Le contrôle du taux d'humidité, la présentation des méthodes RMN multi-échelles originales, la synthèse et la caractérisation des matériaux modèles et des matériaux cimentaires sont donc les sujets que nous avons abordés successivement dans ce travail. Une attention particulière a été portée sur l'intégration du contrôle de l'humidité dans les différentes sondes RMN et sur l'analyse des données expérimentales afin d'extraire des indicateurs pertinents pour l'étude du transport hydrique.

Nous suivrons par trois approches expérimentales complémentaires, le transport hydrique dans des conditions d'hydratation contrôlée:

- Aux échelles 1 et 2 (grandes dimensions et temps longs), nous caractériserons les processus diffusifs par RMN en gradient de champ en impulsion. Ces expériences permettent d'étudier le rôle de l'organisation du réseau poreux à grande échelle sur la diffusion.
- Pour les échelles 2 et 3, nous proposons une étude de la dynamique de l'eau en relation avec la microporosité par relaxométrie RMN en champs magnétiques variables, en fonction de la température et du taux de saturation en eau. Cette approche expérimentale permet de bien mettre en évidence le rôle du confinement interfacial et les effets liés aux interactions eau-surface solide dans les pores [7-10].
- Enfin, nous nous sommes efforcés d'obtenir des informations de dynamique locales même pour des échelles de temps longs en utilisant tous les indicateurs portés par l'analyse détaillée des formes de raies de RMN en condition de température ou de taux d'humidité contrôlé.

Naturellement, aussi riche que soient les méthodes de RMN multi-échelles, il serait peu réaliste de conduire une étude sérieuse de matériaux cimentaires ou modèles sans l'apport de techniques complémentaires. En particulier, l'état énergétique de l'interface a été caractérisé par des méthodes d'adsorption d'azote et d'eau. Des mesures de porosité supplémentaires par intrusion de mercure ont été également utilisées. De plus, deux approches originales nous ont permis d'enrichir cette étude sur le transport hydrique. Une première approche a consisté à caractériser la connectivité du réseau poral par des méthodes de conductivité originales proposées par R. Denoyel du laboratoire MADIREL. Une deuxième approche induite par la collaboration fructueuse avec une autre thèse du CPR (V. Tariel) a permis d'obtenir des informations sur la morphologie, la topologie et le transport hydrique aux grandes échelles.

Ce travail de thèse rentre dans le cadre du CPR CNRS- ATILH: *Porosité, Transport et Résistance* où interviennent dix laboratoires, dont le travail s'articule autour de deux thèmes impliquant chacun deux thèses. Le thème I se concentre sur « Porosité et Transport » et le thème II sur « Transport et Résistance ». Cette seconde thèse du thème I se situe au cœur de collaborations initiées pour ce CPR. Elle s'appuie en premier lieu sur les outils et les connaissances développés lors du travail de la première thèse de ce thème mené au laboratoire PMC (thèse de Vincent Tariel dirigée par P. Levitz) et nous permet ainsi d'utiliser les descriptions morphologique et topologique de ces divers matériaux poreux dans l'étude et la simulation des phénomènes de transport. Le choix et la préparation des matériaux cimentaires d'une part et le suivi du potentiel chimique de l'eau d'autre part ont été effectués en collaboration étroite avec respectivement le groupe de D. Damidot au département de génie civil de l'Ecole des Mines de Douai pour les matériaux et le groupe de R. Denoyel du Laboratoire MADIREL pour les isothermes d'adsorption. La maîtrise des conditions d'invasion et/ou d'adsorption de l'eau, la connaissance de sa dynamique à différentes échelles spatiotemporelles et l'évolution de ces propriétés en fonction de la température ont été des éléments à considérer dans le thème II. Ainsi, dans le cadre de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température, il est nécessaire de bien connaître les temps caractéristiques d'échange, les échelles de pores impliquées dans l'invasion et/ou le drainage du matériau et l'état dynamique des fluides considérés. Une interaction soutenue avec l'ensemble des intervenants du CPR aussi bien industriels qu'académiques a permis des échanges enrichissant et fructueux qui ont participé à la cohérence et à la réalisation des objectifs initiaux.

Le premier chapitre présente de manière exhaustive le matériau « ciment », l'hydratation et les différentes techniques de caractérisation de sa microstructure. La durabilité des bétons est ensuite exposée en insistant sur la corrosion, les effets du cycle gel-dégel. Les exemples choisis permettent de souligner l'importance de la compréhension du transport hydrique pour améliorer la durabilité des matériaux cimentaires. Le deuxième chapitre présente par une approche systémique les différentes méthodes RMN utilisées (spectroscopie, relaxation, diffusométrie). Les détails techniques réellement importants pour ce travail ont été reportés dans des annexes. Le troisième chapitre décrit le contrôle du taux d'humidité des différents échantillons étudiés. En particulier, il est montré comment intégrer une méthode point par point à des mesures *in situ* RMN pour maîtriser en permanence l'état hydrique de l'échantillon. Le quatrième chapitre expose les synthèses réalisées et les caractérisations des différents matériaux modèles utilisés. Ces synthèses nous ont permis d'avoir accès aux degrés de liberté nécessaires à l'étude du transport hydrique à toutes les échelles. Le cinquième chapitre est centré sur les résultats de RMN et de conductivité sur les matériaux cimentaires âgés. Les résultats de ce chapitre ont été déterminants dans le choix des phénomènes de transport, de l'échelle spatiale d'étude et des matériaux modèles utilisés pour la suite de ce travail. Le sixième chapitre regroupe les principaux résultats de RMN sur la microporosité et la mésoporosité des matériaux modèles utilisés. Le septième chapitre développe les résultats de RMN obtenus sur la macroporosité des matériaux modèles. Le dernier chapitre de conclusion montre comment les résultats obtenus aux échelles micro-méso et méso-macro sont novateurs et pertinents pour décrire le transport hydrique dans les matériaux cimentaires. Ainsi, ce chapitre met clairement en évidence la cohérence de la démarche poursuivie qui partant d'observations sur les matériaux cimentaires d'intérêts a permis d'isoler les questions à explorer sur des matériaux adaptés pour obtenir des résultats compréhensibles car soigneusement découplés de phénomènes de moindres intérêts. Enfin, nous exposons les principales perspectives de ce travail.

Chapitre I

Structure et propriétés des ciments Etat de l'art dans la durabilité des bétons

I. Microstructure des pâtes de ciment

1. Le ciment : un liant hydraulique

Les romains ont été les premiers à concevoir des systèmes chimiques par des mélanges de chaux et de cendres volcaniques (pouzzolanes) qui sont assimilables à des liants hydrauliques. Cette notion d'hydraulicité qui correspond à un durcissement sous eau est liée à la faible solubilité des produits formés lors de l'hydratation contrairement à la chaux seule ou au plâtre.

Joseph Aspedin a breveté en 1824, sur la base des travaux de Louis Vicat, la fabrication de la chaux hydraulique à prise rapide appelée Ciment Portland. En 1840, Louis Vicat a découvert les compositions chimiques qui conduisent à avoir des liants hydrauliques plus performants que la chaux hydrauliques et qui sont à la base des ciments Portland actuels [1].

1.1. Minéralogie du ciment Portland

Le composé principal du ciment Portland est le clinker. Le clinker est fabriqué par cuisson à 1450 °C d'un mélange finement broyé et homogénéisé de calcaire et d'argile (ou de marnes) dans un rapport massique voisin de 80-20 %. Les réactions chimiques conduisent à former quatre phases : deux silicates de calcium, l'aluminate tricalcique et l'alumino-ferrite de calcium (tableau 1). Les cimentiers utilisent une notation particulière pour écrire les associations moléculaires sous forme d'oxydes:

C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, M = MgO, S = SO₃, C = CO₂, H = H₂O...

Constituant	Notation cimentaire	Formule brute	% massique de la phase dans le clinker
Silicate tricalcique	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	60-65
Silicate bicalcique	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	10-20
Aluminate tricalcique	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	8-12
Alumino-ferrite tricalcique	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂	8-10

Tableau 1: Minéralogie d'un clinker de ciment Portland [2].

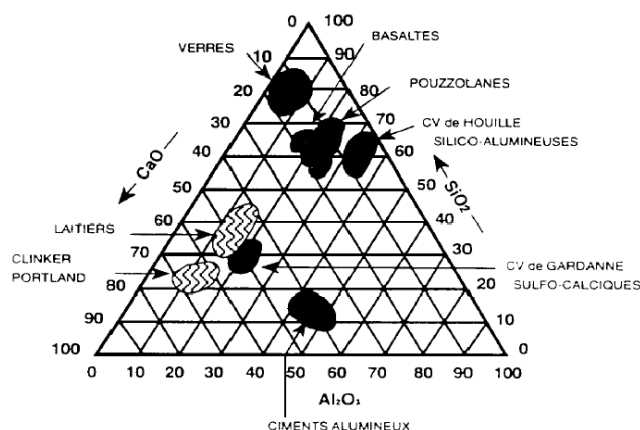


Figure 1: Schéma situant les différents produits minéraux à base de calcium, silicium et aluminium pouvant entrer dans la composition des ciments courants [3].

La composition minéralogique du clinker varie légèrement d'une cimenterie à l'autre du fait qu'aucune carrière n'est identique à une autre et que certains ciments nécessitent des clinkers différents. Certains calcaires très purs contiennent très peu d'oxyde de fer, ce qui permet d'obtenir un clinker très clair qui convient à la fabrication de ciment blanc qui ne contient pas d'aluminoferrite de calcium.

Le ciment Portland est fabriqué par cobroyage de clinker avec du gypse (quantité inférieure à 5% en masse) [4]. La réactivité du ciment est fortement dépendante de la finesse du ciment sachant que le diamètre moyen des grains de ciment est compris entre 15 et 25µm.

1.2. Les différents types de ciment et leurs classes de résistance

La quantité de CO₂ émise dans l'atmosphère pendant la fabrication du ciment Portland correspond à 1 kg de CO₂ émis par kg de clinker. Pour limiter la quantité de CO₂ émise mais également obtenir des ciments ayant des propriétés différentes, on peut substituer une certaine quantité de clinker par des composés minéraux plus ou moins réactifs vis-à-vis des réactions pouzzolaniques (figure 1) :

- fumées de silice,
- cendres volantes,
- schistes calcinés,
- laitiers de haut-fourneau.

Le clinker peut également être substitué par des fillers calcaires qui ne conduisent pas à une réaction pouzzolanique. On obtient ainsi différents types de ciments, identifiés suivant la nature et la proportion des ajouts [4]. Il existe cinq grands types de ciment :

- **Le CEM I ou ciment Portland**, contient au moins 95 % de clinker et au plus 5% de constituants secondaires.
- **Le CEM II A ou B ou ciment Portland composé**, contient au moins 65 % de clinker et au plus 35 % d'autres constituants : laitier de haut-fourneau, fumée de silice (limitée à 10 %), pouzzolane naturelle ou naturelle calcinée, cendres volantes, calcaires, schiste calciné.

- **Le CEM III A ou B ou ciment de haut-fourneau**, contient entre 36 et 80 % de laitier de haut-fourneau et 20 à 64% de clinker.
- **Le CEM III C ou ciment de haut-fourneau** contient au moins 81 % de laitier et 5 à 19 % de clinker.
- **Le CEM IV A ou B est un ciment de type pouzzolanique.**
- **Le CEM V A ou B ou ciment composé** contient de 20 à 64 % de clinker, de 18 à 50 % de cendres volantes et/ou de pouzzolanes ainsi que de 18 à 50% de laitier de haut-fourneau.

Concernant la résistance à la compression du ciment mesurée sur mortier normalisé à 28 jours, trois classes sont définies : 32,5 - 42,5 - 52,5 conformément à la norme NF EN 196-1 et exprimée en N/mm² (tableau 2). Il existe aussi la classe R qui correspond à une résistance au jeune âge plus élevée que la classe normale correspondante (N) [5].

Désignation de la classe de résistance	Résistance à la compression (en MPa)			
	Résistance à court terme à 2 jours à 7 jours		Résistance courante à 28 jours	
32,5 N	–	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 R	≥ 10	–		
42,5 N	≥ 10	–	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 R	≥ 20	–		
52,5 N	≥ 20	–	≥ 52,5	–
52,5 R	≥ 30	–		

Tableau 2 : Résumé des classes de résistance [5].

2. L'hydratation du ciment Portland de type CEM I

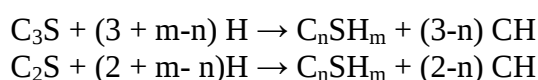
Les réactions d'hydratation interviennent dès que l'on mélange le ciment avec de l'eau. Celles-ci obéissent à des lois thermodynamiques et cinétiques [6].

2.1. Mécanismes essentiels de l'hydratation des ciments

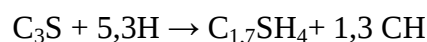
Le silicate tricalcique C₃S est la principale phase constituant le clinker de ciment Portland. Dans le clinker on le nomme « alite », ce n'est pas du silicate tricalcique pur, il contient un certain nombre d'impuretés en substitution dans son réseau cristallin. Dès qu'il est en contact avec de l'eau, après une hydroxylation qui transforme les ions du solide en ions présents en solution [6, 7], le C₃S se dissout selon la réaction :



Une réaction similaire se produit pour le C₂S. La solution ainsi formée devient rapidement sursaturée par rapport à un hydrate moins soluble l'hydrosilicate de calcium noté C-S-H en notation cimentière. Les réactions d'hydratation majoritaires pour le C₃S et le C₂S suivent le bilan réactionnel suivant :



En fait, l'hydratation du ciment Portland est complexe car la cinétique d'hydratation des différents constituants du ciment est différente comme l'illustre la figure 2. C_3A et dans une moindre mesure C_4AF , réagissent avec le gypse dès le début de l'hydratation pour former l'ettringite (AFt). C_3S réagit également rapidement après une période d'induction de quelques heures et conduit à la formation de C-S-H et de Portlandite $Ca(OH)_2$ notée CH selon la réaction chimique :



La prise mesurée par aiguille Vicat intervient juste après la période d'induction qui correspond à un avancement de la réaction uniquement de quelques pourcents. Pour des temps plus long l'épuisement du gypse par réaction avec C_3A et C_4AF conduit à la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) au détriment de l'ettringite. Puis C_2S réagit pour également générer C-S-H et la Portlandite :

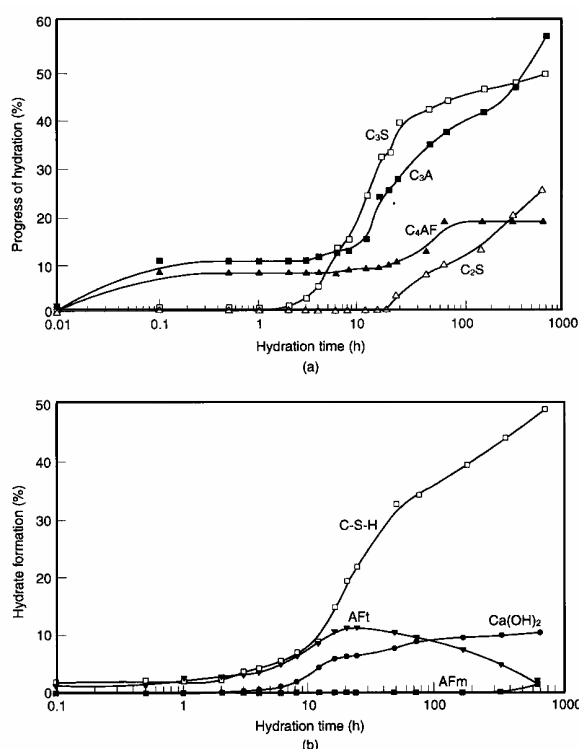
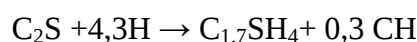


Figure 2: Cinétique d'hydratation dans un ciment Portland, A) consommation des anhydres, B) précipitation des hydrates [8, page 267].

En fonction de la quantité de magnésium contenue dans le clinker, il est également possible de former des hydrotalcites qui sont des phases équivalentes aux AFm avec le calcium qui est remplacé par le magnésium.

La réaction d'hydratation du ciment est généralement incomplète [9] notamment après 28 jours lors de la mesure de la performance mécanique selon la norme, toutefois une approche thermodynamique permet de calculer la composition minéralogique d'une pâte complètement hydratée.

2.2. Prise et durcissement

Au cours de l'hydratation, il y a cinq périodes [10]:

- gâchage : passage en solution des ions provenant des constituants du ciment et formation de l'ettringite,
- Période dormante qui dure quelques heures et est influencée par les adjuvants et la température,
- prise ou période d'accélération : précipitation de Ca(OH)_2 et C-S-H relient les grains de ciment. La prise dépend essentiellement des concentrations en Ca^{2+} et silicates [11]. Les ajouts minéraux peuvent accélérer le déclenchement de la prise.
- période de durcissement
- ralentissement : recouvrement des grains de ciment d'une couche d'hydrates épaisse qui ralentit la diffusion de l'eau.

2.3. Facteurs influençant la cinétique d'hydratation

Il existe différents facteurs pouvant influencer la cinétique d'hydratation [12].

Les principaux sont :

- La classe du ciment.
- Les sels qui ont un rôle bénéfique ou néfaste lorsqu'ils régissent avec les constituants de la pâte de ciment.
- Les adjuvants qui peuvent être soit accélérateur ou retardateur de réaction.
- La température a un double rôle en thermodynamique et en cinétique.

2.4. Conséquences physiques de l'hydratation

➤ La contraction LE CHATELIER

L'hydratation se manifeste par une croissance d'hydrates et une diminution de volume molaire total. C'est ce qu'on appelle « contraction Le Chatelier». En effet, le volume molaire des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes molaires du ciment anhydre et de l'eau pour la réaction ($\Delta V < 0$). Après hydratation complète, la contraction Le Chatelier est de l'ordre de 10 % du volume de pâte initial voire 27,9 % d'après Powers et Brownnyard [13]. Une partie de la réaction d'hydratation s'effectue pendant la prise. L'hydratation se poursuit quand le matériau est durci.

➤ L'autodessiccation

La consommation d'eau liquide pendant l'hydratation crée un espace poreux. Par conséquent une phase gazeuse ainsi que des ménisques aux interfaces liquide/gaz apparaissent. Ceci engendre une diminution de la pression partielle de vapeur d'eau ou de l'humidité relative à l'intérieur du matériau. La phase gazeuse occupe un espace dans le solide dont le volume augmente au cours de l'hydratation [14].

2.5. Bilan volumique de l'hydratation

Comme cette thèse est focalisée sur l'étude des échanges au sein du réseau poreux généré lors de l'hydratation du ciment, il est pertinent de représenter la réaction en faisant un bilan volumique (figure 3). Deux points essentiels ressortent de cette figure. D'une part, l'augmentation du volume des solides lors de l'hydratation est un facteur qui conduit à la prise. D'autre part, le volume final de solides reste inférieur au volume total initial (ciment +

eau) ce qui implique de toujours avoir une porosité capillaire (ou macro-porosité) dans une pâte de ciment. Cette porosité est partiellement ou complètement remplie d'une phase liquide en fonction des conditions extérieures à la pâte de ciment. Quand une phase liquide est présente, elle est en équilibre avec les hydrates ce qui conduit à un pH compris entre 12.6 et 14 en fonction de la concentration en alcalins apportés lors de la dissolution des phases du clinker (les alcalins correspondent à des impuretés dans le réseau cristallin de certaines phases du clinker mais également peuvent former des sulfates alcalins très rapidement solubles).

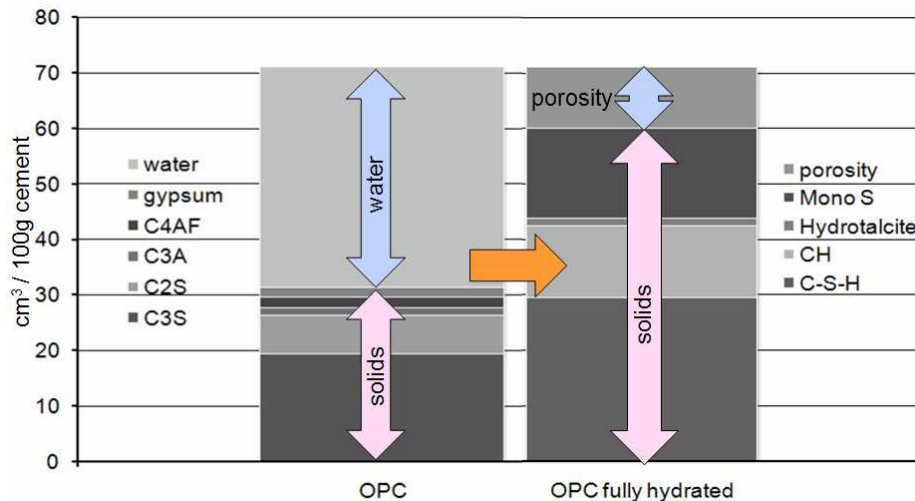


Figure 3: Changement du volume des différentes phases lors de l'hydratation complète d'un ciment Portland CEM I avec une quantité d'eau stœchiométrique [15].

L'évaporation de l'eau ou/et sa consommation par la réaction d'hydratation peut conduire à un arrêt de l'hydratation du ciment si l'humidité relative au sein de la pâte de ciment devient inférieure à 80%. Lorsque le milieu poreux sera partiellement saturé, la présence de ménisque va également avoir des conséquences physiques sur la pâte de ciment. En effet la dépression capillaire liée à la présence des ménisques peut facilement dépasser la résistance en traction de la pâte de ciment et ainsi conduire à un retrait (diminution de volume) de la pâte de ciment qui peut finir par induire des microfissures si l'on sort du domaine élastique du matériau.

3. Les principales phases hydratées

3.1. La portlandite

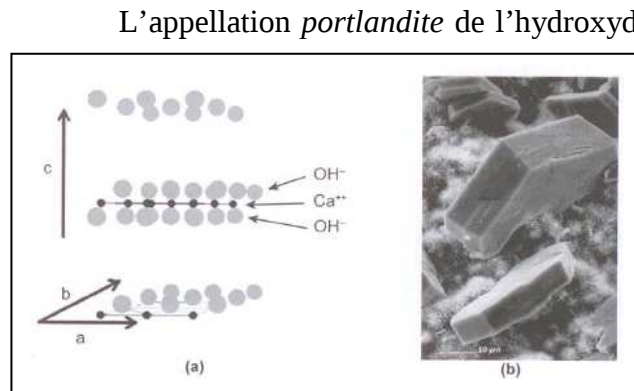


Figure 4 : a) structure cristalline de la portlandite ;
b) image MEB de cristaux de portlandite (D. Damidot).

L'appellation *portlandite* de l'hydroxyde de calcium est due à sa présence dans le ciment Portland hydraté. Cette phase est la plus soluble de la pâte de ciment hydratée ce qui permet de maintenir un pH basique de la solution interstitielle. Elle cristallise sous forme de cristaux hexagonaux dans la pâte de ciment et constitue un feuillet d'hydroxyde (figure 4) [4]. Ce sont des cristaux massifs de plusieurs dizaines de microns de long qui n'ont pas porosité interne.

3.2. Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Contrairement à la portlandite, les C-S-H sont des composés nanocristallins constitués de particules nanométriques de l'ordre de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ [16] qui sont agrégées les unes aux autres pour donner des morphologies assez variées et souvent fibrillaires (figure 5). Ils sont majoritairement responsables de la cohésion de la pâte de ciment.

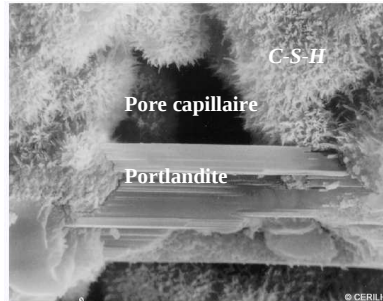


Figure 5: Image MEB de C-S-H poussant à la surface de grains d'alite [17].

C-S-H présentent également une structure lamellaire ; chaque feuillet est constitué d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdre de silicates [18, 19]. Les silicates sont sous forme de lignes parallèles de chaînes courtes. De nombreux travaux ont été menés en spectroscopie RMN, spécialement de ^{29}Si [20, 21] qui mettent en évidence l'existence de différents environnements suivant la coordination des tétraèdres de silicium (la dénomination commune pour les différents sites est Q_n , où n est le nombre de liaisons avec un autre tétraèdre) (figure 6) [22]. Sur les spectres de RMN du ^{29}Si de ciments hydratés, les pics correspondant aux environnements $Q1$ et $Q2$ dominent. Leur intensité croît avec le taux d'hydratation. Ils sont associés à la présence de C-S-H. Ces résultats sont compatibles avec un modèle de structure des C-S-H qui consiste en des chaînes courtes de tétraèdres de SiO_4 dont la longueur dépend de leur rapport C/S et de la température de cure.

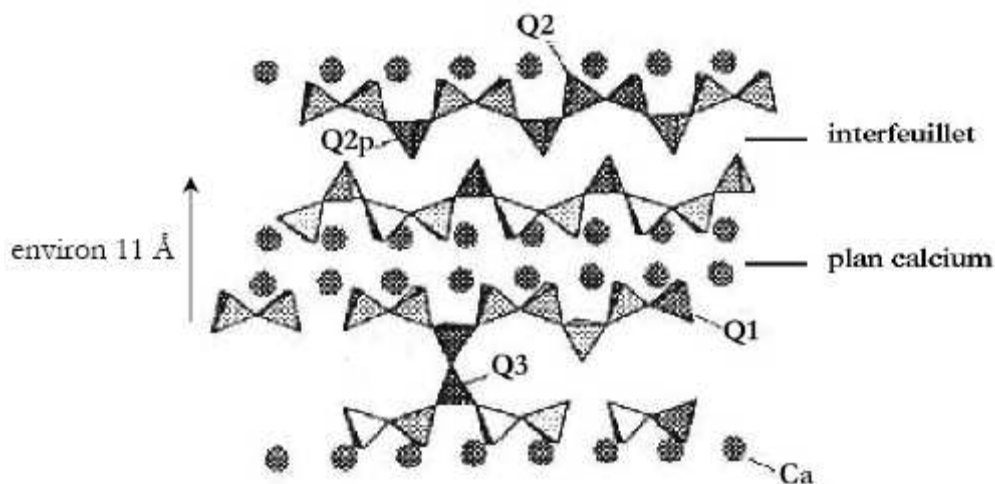


Figure 6: Représentation de la structure des C-S-H proposée par Klur [22].

Le rapport C/S de C-S-H dépend ainsi de la longueur des chaînes de silicate mais également de la composition de l'interfeuillet qui contient des molécules d'eau et plus ou moins d'ions calcium. La concentration en ions calcium de l'interfeuillet sera d'autant plus grande que la composition de la solution aqueuse en équilibre avec les C-S-H sera

concentrée en hydroxyde de calcium. Ainsi, dans le cas d'une pâte de ciment Portland pour laquelle la présence de portlandite conduit à de forte concentration en hydroxyde de calcium en solution, le C/S de C-S-H est élevé (environ 1.7) et les chaînes de silicate sont courtes (dimères ou trimères). Toutefois, dans des conditions moins riches en hydroxyde de calcium, il est possible d'avoir des ratios C/S inférieurs. Ainsi, il existe trois types de C-S-H selon Nonat :

- C-S-H- α : $0,66 < \text{Ca/Si} < 1$
- C-S-H- β : $1 < \text{Ca/Si} < 1,5$
- C-S-H- γ : $1,5 < \text{Ca/Si} < 2$.

La quantité d'eau dans C-S-H est donc également variable en fonction des conditions et notamment de l'humidité relative.

La surface spécifique du C-S-H est très élevée ($250 \text{ m}^2/\text{g}$) due à la petite taille des particules qui le compose [23]. Cette grande surface spécifique associée à une forte densité de charges électriques de surface est à l'origine de la cohésion du ciment et joue un rôle important dans l'interaction des espèces ioniques avec la surface [24, 25, 26].

Le C-S-H a donc un rôle vis-à-vis des propriétés de transport d'eau dans une pâte de ciment puisque le C-S-H est formé de feuillets avec un interfeuillet contenant de l'eau (micro-porosité) et à une échelle supérieure d'un empilement désordonné de particules nanométriques conduisant à une méso-porosité. Ainsi, depuis longtemps, la porosité due à C-S-H est considérée en addition à la macro-porosité due aux différences volumiques de la réaction chimique lors de l'hydratation du ciment.

De nombreux modèles ont été proposés pour la structure du gel C-S-H notamment le modèle de Powers et Brownyard en 1948 [27]. Le modèle structural de Taylor [18] s'inspire de Feldman [28]. Celui-ci considère que le gel C-S-H est une structure lamellaire composée de jennite et de tobermorite.

Jennings utilise la tobermorite pour décrire le C-S-H modélisé par des feuillets [29]. La succession de feuillets forme une cristallite de forme lamellaire. Cette structure est mise en évidence par microscopie électronique à transmission sur des C-S-H de synthèse (figure 7).

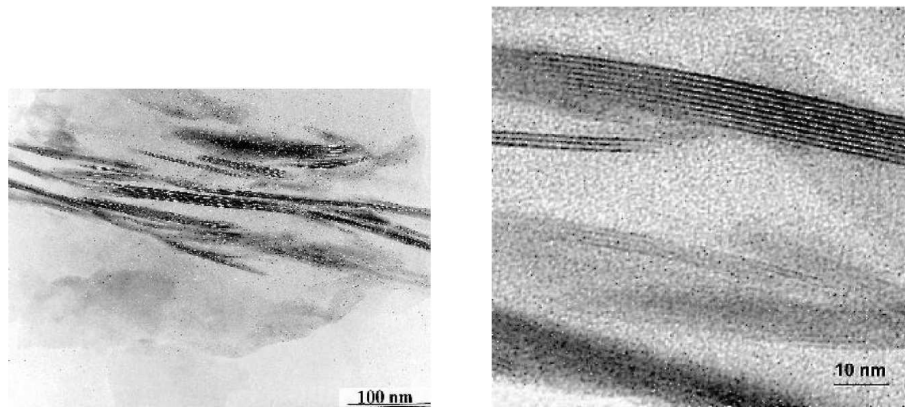


Figure 7: Image par microscope électronique à transmission de cristallites de C-S-H de synthèse (croissance de tobermorite en milieu dilué). Cliché dû au CRMD-Orléans. On remarque la forme lamellaire des cristallites, association d'une dizaine de feuillets.

Les C-S-H se distinguent également par leur densité comme les C-S-H externes « *outer product* » de morphologie plutôt fibrillaire, qui se développe au début de l'hydratation dans les macro-pores de la pâte et les C-S-H internes « *inner product* » de morphologie plus compacte, qui se forme à des temps plus longs en remplaçant l'espace libéré par le grain d'alite qui se dissout.

4. Les échelles de porosité de la pâte de ciment

4.1. Microstructure et porosité de la pâte

L'approche purement thermodynamique permettant de mettre en évidence les variations volumiques lors de l'hydratation complète du ciment peut être complétée par les connaissances acquises sur la structure de C-S-H afin de mettre en évidence les micro et méso-porosités de C-S-H (figure 8). La caractérisation de la pâte de ciment hydratée est donc complexe car elle est multi-échelle.

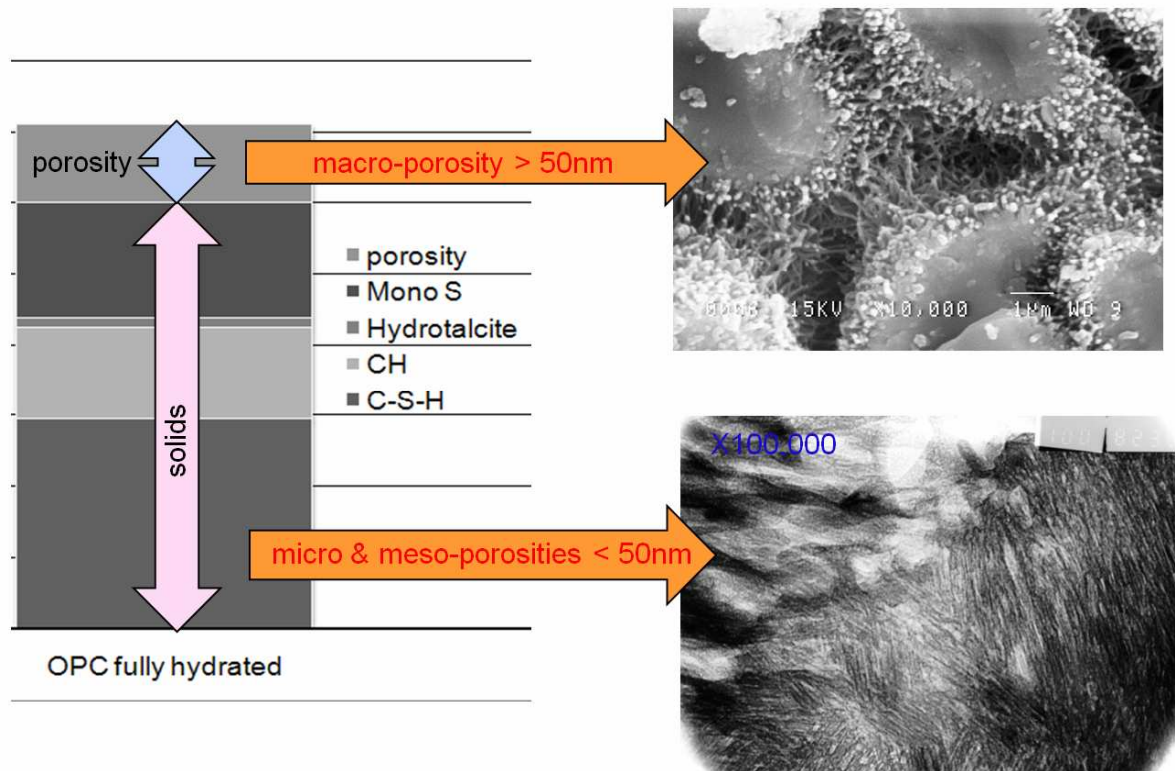


Figure 8: Origine des différentes porosités d'une pâte de ciment complètement hydratée.

Daimon a résumé les modèles de microstructure du gel de C-S-H [30]. Le gel est modélisé par des particules dont la structure interne est celle décrite par Feldman et Sereda [31]. À ces particules sont associés trois types de porosité :

- les pores intracristallites (espaces inter-feuillets), espaces de quelques Angströms de largeur situés à l'intérieur des particules de gel ($r \leq 0,6$ nm).
- les pores intercristallites (espaces inter-lamellaires) situés entre les lamelles de C-S-H

($0,6 \leq r \leq 1,6$ nm) ;

- les pores interparticulaires ($1,6 \leq r \leq 100$ nm)

Ces pores ont tendance à avoir des voies d'entrées étroites. Les pores supérieurs à 100 nm sont des macropores.

Le modèle de Powers décrit l'évolution des fractions volumiques des hydrates, des anhydres, de l'eau et des pores pendant l'hydratation. Il a été développé pour les ciments CEM I. La microstructure poreuse de ces pâtes est composée de deux familles de pores :

- les pores capillaires
- les pores des hydrates

Selon le modèle de Powers et Brownyard, la porosité des hydrates C-S-H serait d'environ 28 % indépendamment du rapport E/C et du degré d'hydratation. D'après le modèle de Powers l'hydratation peut s'arrêter quand toute l'eau capillaire est consommée. Les fractions

volumiques ont pu être calculées en fonction du degré d'hydratation du rapport E/C de gâchage en l'absence ou en présence d'eau extérieure [32]. Un seuil critique du rapport E/C a été mis en évidence. Par exemple, pour un $E/C = 0,42$, le ciment peut s'hydrater complètement et il n'existe plus de porosité capillaire. Et si la quantité d'eau est supérieure la pâte complètement hydratée contient encore des pores capillaires alors que si le rapport E/C est inférieur à 0,42 le ciment ne peut s'hydrater complètement. Ces rapports seuils sont différents de la valeur stœchiométrique des réactions d'hydratation qui est voisine de 0,25. Cette dernière valeur, qui est insuffisante pour hydrater le ciment, ne prend en compte que de l'eau combinée chimiquement dans les hydrates. Par conséquent, la porosité capillaire diminue avec le rapport E/C et avec le degré d'hydratation.

La présentation de la microstructure faite dans ce paragraphe montre que la description multi-échelle de la géométrie est encore une question ouverte. Ainsi, pour décrire la microstructure d'une pâte de ciment dans ce travail, nous considérons trois grandes classes de porosité:

- La porosité capillaire issue des défauts d'assemblage des grains de ciment entre eux ou au niveau des grains de sable et des granulats (échelle 1 : pores > 50 nm).
- La porosité inter-C-S-H (C-S-H correspond à l'hydrosilicate de calcium en notation cimentaire) qui correspond à des défauts d'empilements des « nodules » de C-S-H (échelle 2 : $6 < \text{pores} < 50$ nm).
- La porosité intra-C-S-H qui correspond à l'espace inter-feuillets de C-S-H (échelle 3 : pores < 6 nm).

Un autre facteur important est la connectivité des pores capillaires. Pour une porosité capillaire inférieure à 18 %, les pores capillaires ne communiquent plus entre eux [33]. La connectivité du réseau capillaire est un paramètre important pour la durabilité du matériau. Le matériau se dégrade si la porosité capillaire est interconnectée car les agents agressifs extérieurs peuvent y pénétrer facilement. La connectivité diminue au cours de l'hydratation car les hydrates en se développant sont susceptibles de boucher les entrées des pores (figure 9). Une simulation numérique de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment est effectuée juste après le gâchage (a) et à 28 jours (b). On observe une interconnection des pores capillaires au moment du gâchage et moins d'interconnections des pores pour la pâte de ciment âgée de 28 jours [34].

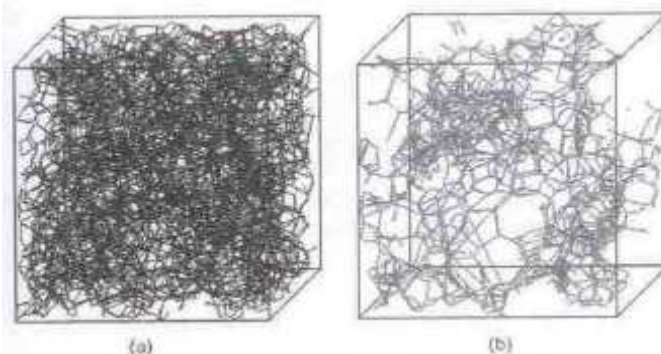


Figure 9: Evolution au cours du temps de cure de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment par simulation numérique [34].

4.2. Etats de l'eau dans la pâte de ciment

Il existe plusieurs types de classifications qui sont établies soit sur une description structurale soit sur des données expérimentales.

Powers et Brownyard [13] définissent trois types d'eau présents dans la structure :

- L'eau de **constitution** qui représente l'eau intégrée ou combinée à la phase solide. Ceci comprend l'eau hydroxylique, les groupements OH faisant partie de la structure des hydrates, liés à des atomes de Si ou de Ca;
- L'eau **adsorbée**, liée à la surface des hydrates ;
- L'eau de **capillarité**. Cette eau est plus ou moins confinée suivant la taille du pore qui la contient.

Taylor [2] quant à lui, fait une distinction entre eau évaporable et eau non-évaporable. Cette dernière étant l'eau qui reste dans le matériau après un séchage. L'eau évaporable provient des pores capillaires des pores du gel. De même, il est courant de distinguer deux types d'eau sur des courbes d'analyse thermique en considérant une température seuil autour de 100 °C [12]. La perte d'eau en dessous de cette température correspond à l'évaporation d'eau libre, alors qu'entre 100 °C et 200 °C cette perte correspondrait à l'eau liée des C-S-H et des AFm.

Des isothermes d'adsorption en fonction de l'humidité relative ont été tracées par Daïan [35]. Ils ont saturé un béton mis en équilibre avec de l'air à 60 % d'humidité relative à 20 °C. Ils ont constaté que les pores de rayon inférieur à 2 nm sont saturés en eau.

L'eau contenue dans les pores du béton est aussi appelée eau libre pour la distinguer de l'eau liée chimiquement dans les hydrates. En fait, il ne s'agit pas d'eau pure mais d'une solution interstitielle contenant des ions. La présence de cette eau liquide dans les pores joue un rôle important dans le transfert car elle favorise la pénétration des espèces ioniques alors qu'elle s'oppose à la pénétration des gaz (voir II du Chap. I).

5. Les méthodes de caractérisation de la structure poreuse des pâtes de ciment

La structure poreuse des ciments est complexe et les méthodes de caractérisation sont nombreuses. La méthode de mesure la plus utilisée est celle de la « porosité accessible à l'eau » qui consiste à saturer le matériau sous vide. Le volume apparent est déterminé, par exemple, au moyen d'une pesée hydrostatique, et le volume des vides est obtenu par différence entre la masse de l'échantillon saturé et celle mesurée après séchage. La méthode recommande de fixer en particulier la taille minimale de l'échantillon et les modalités du séchage [36]. En pratique, il faut éviter de comptabiliser sous forme d'eau libre la partie de l'eau chimiquement liée qui correspond à la déshydratation partielle des hydrates tout en n'imposant pas une durée de séchage excessive. De nombreuses méthodes de caractérisation imposent que les matériaux soit secs (intrusion au mercure, adsorption gazeuse, ...) mais il existe des techniques autorisant de travailler en présence de la phase liquide interstitielle du matériau telles que la R.M.N. qui permet de déterminer la surface spécifique accessible à l'eau (Maggion *et al.*) [37], la thermoporométrie, la diffusion aux petits angles des rayons X (S.A.X.S.) ou des neutrons (S.A.N.S.). La détermination de la taille des pores est beaucoup plus complexe. L'espace poreux est continu, et il n'est pas évident de le décrire par un assemblage de pores ayant des formes géométriques simples. Quelques méthodes utilisées pour caractériser la structure poreuse des pâtes de ciment sont décrites brièvement ci-dessous (figure 10).

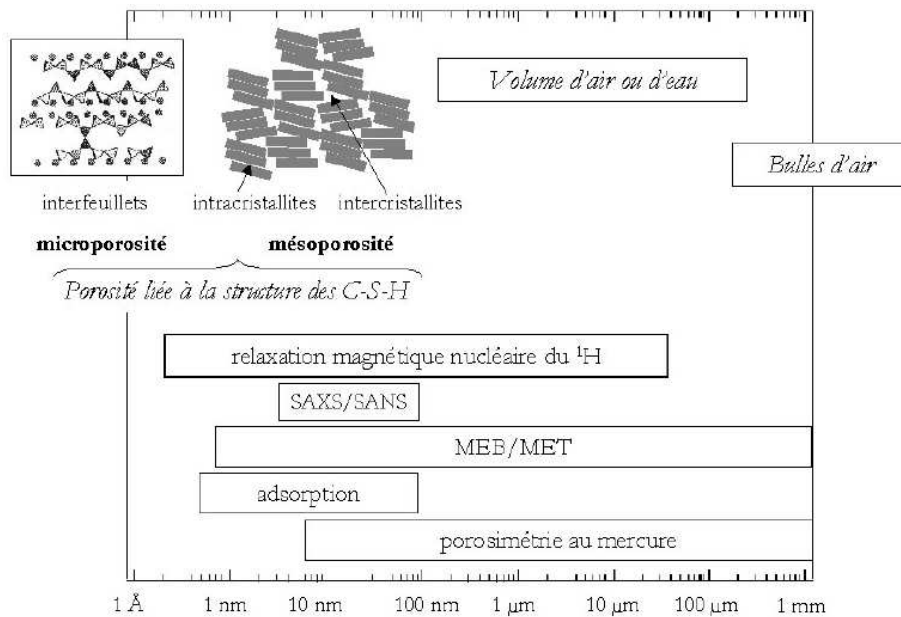


Figure 10: Etendue de la porosité dans les bétons et les techniques les plus courantes pour l'étudier.

5.1. Isothermes de sorption d'eau

Cette méthode permet l'obtention de tailles de pores en supposant qu'il y a coexistence d'eau liquide condensée dans les pores et d'eau adsorbée sur les parois des pores. La distribution de la taille des pores est obtenue à partir de courbes de désorption en faisant l'hypothèse que les pores sont cylindriques, que le rayon des pores remplis d'eau est donné par la relation de Kelvin-Laplace et que les pores sont recouverts d'une couche d'eau dont l'épaisseur varie avec l'humidité relative. Cette méthode est particulièrement utilisée pour caractériser les micropores dont le rayon est de l'ordre de la dizaine de nm.

5.2. Analyse d'images

Cette méthode consiste en la visualisation directe de l'organisation du réseau de pores. Elle semble être la méthode la plus appropriée pour étudier un milieu poreux. La caractérisation d'un tel milieu nécessite l'obtention d'images tridimensionnelles de résolution nanométrique sur de grandes plages. La microscopie électronique donne une image bidimensionnelle d'un échantillon par pénétration d'un faisceau d'électrons. Cette méthode utilise l'analyse d'images. Des images numériques de section polies de béton ou de pâtes de ciment obtenues généralement en microscopie électronique à balayage. Grâce à des traitements morphologiques et aux outils de la stéréologie, des données tridimensionnelles sont obtenues à partir de l'observation des sections en 2D. La porosité, par exemple, est facile à déterminer puisqu'elle est égale à la fraction surfacique des vides observés sur une coupe [38]. Depuis, la méthode a été utilisée pour connaître les teneurs volumiques des différents hydrates et les degrés d'hydratation [39]. Pour connaître les tailles de pores tels que les pores capillaires la tomographie par Rayons X est utilisée [40].

Il est possible d'éviter les problèmes de stéréologie en utilisant l'imagerie par résonance magnétique nucléaire qui donne directement une représentation en trois dimensions d'un matériau poreux [41]. L'espace est codé en pavés élémentaires (voxels) par l'application de gradients de champ. La relaxation des spins présents dans les pores donne une information quantitative sur le volume poreux dans chacun de ces volumes élémentaires. La porosité totale de l'échantillon est alors accessible, même si celle-ci est fermée. En pratique, la technique d'imagerie par résonance magnétique dans les solides nécessite des

gradients de champs magnétiques très élevés pour obtenir une bonne résolution : la limite se situe autour de quelques dizaines de micromètres dans des conditions favorables.

5.3. Diffusion aux petits angles (SAXS et SANS)

Les diffusions aux petits angles des rayons X (SAXS) et des neutrons (SANS) sont des méthodes puissantes d'analyse des propriétés microstructurales et dynamiques des milieux poreux [42]. Elles donnent accès à la rugosité, ainsi qu'aux dimensions fractales de surface et de masse du solide. Elles sont aussi non invasives et ne nécessitent pas un séchage préalable, ce qui permet d'obtenir des informations dynamiques sur les liquides confinés. La porosité totale est mesurée et une information sur la forme des pores est accessible. Toutefois, les difficultés d'interprétation dans le cas de systèmes hétérogènes limitent leurs utilisations. La distribution des tailles de pores d'une pâte de ciment est alors difficile à déterminer à cause de la complexité du matériau.

5.4. Relaxation RMN dans les matériaux poreux

L'apport de la relaxation RMN à l'étude des matériaux poreux est établi sur l'observation de la vitesse de relaxation, c'est-à-dire le retour à l'équilibre après perturbation de l'aimantation, d'un fluide inséré dans les espaces libres du matériau. Ce fluide, généralement de l'eau, compris dans un pore aura un temps de relaxation plus petit, son aimantation relaxera plus rapidement que dans un milieu non-confiné. Dans le cas où le matériau comporte plusieurs classes de pores, il existe une distribution de temps de relaxation qui peut être extraite des courbes de relaxation de l'aimantation. Ici encore, les protons des molécules de solvant, l'eau, seront des noyaux privilégiés car tous présentent un moment magnétique nucléaire. Cette méthode a été abondamment validée sur des matériaux modèles tels que les verres poreux de silice. Ainsi Korb *et al.* [43] ont développé une théorie qui exprime les effets de topologie et de surface sur la relaxation nucléaire, effets qu'ils ont pu valider par des mesures sur des silices à porosité calibrée. De nombreuses études par relaxation magnétique nucléaire ont également été menées sur les bétons et les ciments. Le fluide utilisé est généralement l'eau, introduite au moment du gâchage. Dans ce cas, le noyau sur lequel se fait la mesure, le proton, est présent sous les trois formes définies par Powers et Brownyard. Halperin [44, 45] considère que le domaine de validité des mesures de relaxation est de 1 nm à 100 μm et utilise cette " technique rapide et non destructive " pour suivre *in-situ* l'évolution de la distribution de taille de pores entre 2,5 nm et 200 nm. Pintar [46] a étudié quant à lui la prise du ciment de façon plus générale dans du ciment blanc en suivant l'apparition des différentes espèces d'hydrates et le développement de la porosité. Korb *et al.* [47, 48] ont étudié la dynamique des molécules dans les milieux confinés. Ils ont également développé un modèle de relaxation dans le cas où les interactions entre les protons et les impuretés paramagnétiques (Fe^{3+} , Mn^{2+}) dominent [47, 49]. Dans le cadre d'une étude sur la microstructure de pâtes de C_3S hydraté, Maggion [42] a mesuré des surfaces spécifiques à partir de la relaxation du deutérium au cours de l'hydratation et du vieillissement de la pâte.

5.5. La porosimétrie au mercure

Cette méthode est utilisée pour caractériser des matériaux avec des pores allant de 3 nm à 350 μm [50] (annexes). Elle permet de déterminer à partir de l'équation de Washburn ou Laplace le rayon de pore en fonction de la pression d'intrusion du mercure. La méthode est invasive pour les pâtes de ciment du fait de l'application d'une pression énorme pour faire pénétrer le mercure (non mouillant) dans les pores.

II. Relation entre pathologies du béton et transport hydrique

La durabilité est devenue au travers des nouvelles normes et notamment les Eurocodes un critère de spécification des bétons. Ainsi une durabilité de plus de 100 ans est maintenant couramment spécifiée pour les grands ouvrages comme le tunnel sous la Manche ou le pont de Millau. L'emploi des bétons dans le stockage de déchets radioactifs fait appel à des échelles de temps bien plus importantes, de plusieurs milliers d'années, pour le projet de stockage en formation géologique profonde. Ces échelles de temps rendent nécessaires une connaissance approfondie des mécanismes physico-chimiques qui sont à l'origine de la dégradation des propriétés chimiques, hydrodynamiques et mécanique des bétons.

Les principales pathologies du béton reposent toutes sur le transfert de matière entre le béton et son environnement principalement au travers du transfert hydrique. Ainsi, un béton dans un environnement sec comme un mur intérieur aura très peu de chance d'avoir une pathologie (classe S0 de la norme). Il existe donc un lien évident entre la distribution de la porosité entre les différentes échelles de porosité, sa connectivité et les mécanismes physico-chimiques correspondant aux pathologies. L'effet de la macro-porosité sur la perméabilité et la diffusion est relativement bien connu, toutefois ce n'est pas le cas au niveau des méso et micro-porosités qui dans le cas de bétons très hautes performances sont quasiment les seules porosités par lesquelles le transport de matière peut se produire.

Quelques pathologies du béton sont synthétiquement décrites ci-après pour illustrer l'importance du transport de matière qui peut se produire via la phase aqueuse ou la phase gazeuse. Premièrement, la corrosion des armatures du béton armé à cause de la dépassement de l'acier par la carbonatation est un bon exemple pour illustrer une pathologie qui sera plus rapide dans un béton partiellement saturé (entre 60 et 70 % d'humidité relative) alors que la corrosion de ces mêmes armatures sera plus rapide en milieu saturé si des ions chlorures migrent à l'intérieur du béton. Pour la corrosion, le transfert de matière a une influence marquée sur l'apport de réactif pour la réaction chimique induisant ensuite la pathologie. Deuxièmement, une pathologie peut intervenir sans réaction chimique nécessitant un apport de constituant par le milieu extérieur mais uniquement un changement d'état de la phase aqueuse contenue dans le réseau poreux partiellement ou complètement saturé. Ceci est le cas du gel-dégel de façon analogue à ce qui se passe dans les roches ou les pierres de construction.

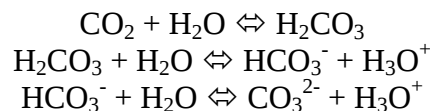
1. La corrosion des armatures

1.1. Corrosion induite par la carbonatation de la pâte de ciment

La carbonatation est un phénomène naturel que subit tout matériau à base de ciment au contact du CO_2 de l'air qui pénètre sous forme gazeuse dans le béton par le réseau poreux ou par les micro-fissures. Le CO_2 en présence d'eau forme de l'acide carbonique qui provoque une réaction chimique dite de carbonatation avec la pâte de ciment. Il s'agit d'une réaction de neutralisation de la solution interstitielle fortement basique en équilibre avec les hydrates et notamment la portlandite et C-S-H par l'acide carbonique [51].

Il existe essentiellement deux étapes dans le mécanisme de carbonatation (figure 11):

- dissolution du CO_2 dans l'eau et la dissociation de l'acide carbonique :



- réaction de l'acide carbonique avec la portlandite :

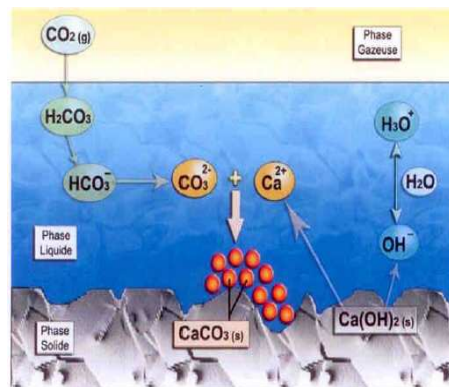
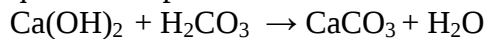


Figure 11: Mécanismes de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [52].

L'une des conséquences de la consommation de la réserve basique que constitue la portlandite est une baisse de pH de la solution interstitielle du béton, (initialement compris entre 12,5 et 13,5) par libération des ions H_3O^+ jusqu'à des valeurs voisines de 9 correspondant à l'équilibre avec CaCO_3 , d'où une dépassection de l'acier des armatures (figure 12).

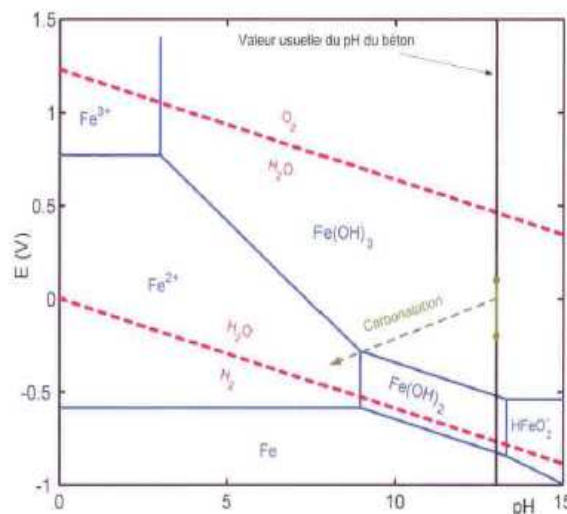


Figure 12: Diagramme de Pourbaix du système $\text{Fe-H}_2\text{O}$ à 25 °C (le potentiel électrique est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

La carbonatation altère également les autres hydrates de la pâte de ciment (C-S-H et AFm). Dans le cas des C-S-H, ceux-ci commencent par diminuer le C/S jusqu'à aboutir à un matériau amorphe de type gel de silice [53]:



La cinétique de carbonatation va donc dépendre de la vitesse d'apport de CO_2 qui est plus rapide dans un milieu partiellement saturé à cause de la plus grande vitesse de diffusion dans un gaz que dans un liquide (figure 13). Toutefois, si le réseau poreux devient trop sec, la réaction chimique ne peut plus se produire puisque cette dernière nécessite une phase aqueuse. Cependant, la présence d'une couche adsorbée à la surface du matériau permet à la réaction de se produire.

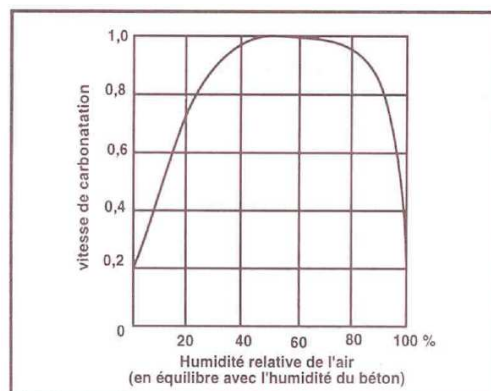


Figure 13: Vitesse de carbonatation d'un béton en fonction de l'humidité relative [54].

Il est à noter que si la carbonatation reste localisée à la surface, il peut se former une couche dense de calcite à la surface du béton. Cette dernière ralentit considérablement le transport de matière et dans ce cas la carbonatation est bénéfique. Cet effet de « colmatage » est dû au fait que les volumes molaires des produits de la réaction de carbonatation sont supérieurs à ceux des hydrates à partir desquels ils se forment, notamment quand il s'agit du volume molaire de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui est de $33,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ alors que celui de CaCO_3 est de $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ soit une augmentation de plus de 11%. Le volume molaire passe de 12 à $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ entre un C-S-H sain et un C-S-H carbonaté [52,55]. Ce phénomène est parfois observé sur de plus fortes profondeurs lors d'essais de carbonatation accélérée (figure 14).

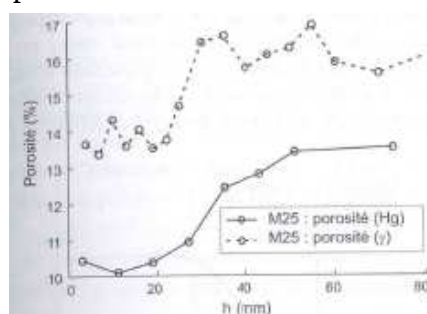


Figure 14: Profils de porosité d'un béton déterminés par gamma densimétrie et par intrusion de mercure [52].

1.2. Précautions à prendre pour limiter la carbonatation lors de nos expériences

Le risque de carbonatation ne doit pas être négligé pour les expériences de sorption hydrique ou le stockage d'échantillons en saturation d'eau. Malgré le fait que la carbonatation soit lente et superficielle, nos échantillons de faible épaisseur ou sous forme de broyats semblent à priori exposés pendant leur préparation aux mesures (conservation à H.R. = 100 %). Pour limiter les risques de la carbonatation, des précautions peuvent être

prises. On peut notamment éviter de les exposer à l'air. Selon V. Baroghel-Bouny, l'équilibre hygrométrique peut être atteint après un an si on ne choisit pas la bonne épaisseur des échantillons de pâtes de ciment durcies. Il est donc indispensable de travailler sur des échantillons très minces pour obtenir des courbes d'équilibre dans des délais raisonnables. Dans le cadre de ce travail, nous avons travaillé sur des échantillons minces de différentes épaisseurs (1, 2, et 4 mm) pour réaliser des expériences de conductivité ioniques (chap. V). Pour les expériences RMN, nous avons utilisé des échantillons sous forme de broyats qu'on a introduits dans des tubes RMN avec une solution saturée en sel, puis scellés et stockés dans une étuve à 25 °C afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

1.3. Corrosion des armatures induite par la pénétration des ions chlorure dans le béton

Contrairement au cas de CO_2 , La pénétration des ions chlorures dans le béton sera favorisée si le milieu poreux est saturé comme par exemple dans le cas de structures immergées dans l'eau de mer. En effet, les ions chlorures pénètrent dans le béton par la diffusion générée par un gradient de concentration entre le milieu extérieur riche en chlorures et l'intérieur du béton. Lorsque la structure en béton est soumise à des cycles d'humidification/séchage, les chlorures peuvent pénétrer dans le béton par absorption capillaire et migrer avec la phase liquide par convection au sein de la zone concernée par les cycles. Les chlorures migrent ensuite par diffusion dans les zones saturées. L'humidification d'un matériau sec avec une solution saline durant une journée peut faire pénétrer les chlorures plus profondément que ne le feraient plusieurs mois de diffusion en milieu saturé [56]. La pénétration des chlorures dépend des caractéristiques du matériau et des cycles d'humidification/séchage qu'il subit (durée, conditions climatiques).

Toutefois, les ions chlorures interagissent avec la matrice cimentaire ce qui ralentit leur progression afin d'arriver aux armatures: ils peuvent s'adsorber sur les C-S-H ou réagir chimiquement avec les AFm et AFt pour former du mono chloro-aluminate de calcium hydraté. Il existe donc :

- Les **chlorures libres** qui se trouvent sous forme ionique dans la solution interstitielle et solubles dans l'eau,
- les **chlorures totaux** qui incluent les précédents et ceux qui sont fortement adsorbés sur les C-S-H ou précipités sous forme de monochloroaluminates de calcium hydratés.

Seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dépasseivation et de corrosion des armatures. Le profil de concentration en chlorures (libres et totaux) dans un béton est une courbe concentration-profondeur qui est strictement décroissante (profil de diffusion) si le béton est saturé ou si les cycles d'humidification/séchage sont négligeables. La création de piles électrochimiques sur l'armature conduit progressivement à la dissolution du métal dans les zones anodiques [57].

Par rapport au mécanisme induit par la carbonatation, le mécanisme de corrosion électrochimique en présence de chlorures est différent lorsque la corrosion n'est plus une corrosion généralisée mais une corrosion localisée sous forme de piqures. Une conséquence de la présence des ions chlorures est la dissolution locale de la couche passive et une migration à travers celle-ci. De très faibles concentrations en chlorures modifieraient la morphologie de la couche passive qui est déformée par de très faibles concentrations en chlorures [58]. Puis, des ions complexes instables FeCl_3^- consomment les ions hydroxydes présents. Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques, le processus conduit à une diminution du pH et à recyclage des ions chlorures (figure 12). La réaction de piles électrochimiques sur l'armature conduit progressivement à la dissolution du métal dans les zones anodiques.

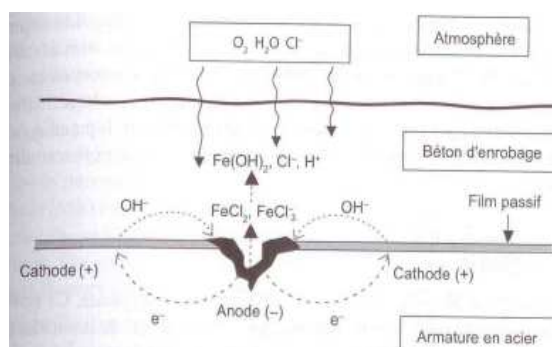


Figure 12: Mécanismes de la corrosion électrochimique en présence de chlorures [59].

L'attaque du métal est localisée en des points particuliers se matérialisant par des trous étroits : les piqûres. A la surface du métal, on observe une distribution de « micropiles », les piqûres sont les sites anodiques et le film passif environnant constitue de larges surfaces cathodiques. Au niveau des aires cathodiques la production des ions OH^- relève le pH ce qui réduit de possibles attaques sur ces surfaces. Pour que les réactions se poursuivent il faut que les ions Cl^- soient toujours disponibles au détriment des ions OH^- afin de maintenir le rapport Cl^-/OH^- au-dessus de la valeur critique de dépassivation.

Il est difficile de connaître exactement la concentration en chlorures libres susceptible de permettre l'amorçage de la corrosion des armatures. En effet, cette concentration dépend de nombreux paramètres tels que notamment la microstructure au contact des armatures. L'amorçage de la corrosion dépend du potentiel électrochimique de l'acier [59, 60]. Un critère d'amorçage de la corrosion souvent retenu est celui proposé par Hausman [61]. Il prend en compte le rapport entre la concentration en chlorures libres et en hydroxydes. Plus ce rapport est élevé plus la vitesse de corrosion est grande. Cette relation permet d'intégrer les interactions entre carbonatation (diminution de la concentration en OH^-) et pénétration des chlorures (augmentation de la concentration en chlorures libres) [62].

2. Résistance aux cycles de gel-dégel

L'action des cycles de gel-dégel peut produire deux types de détérioration du béton :

- la fissuration interne,
- l'écaillage des surfaces.

C'est la phase liquide interstitielle contenue dans la porosité de la pâte de ciment qui est principalement à l'origine des mécanismes d'attaque par les cycles de gel-dégel. Ainsi, la pâte de ciment sèche ou faiblement saturée n'est pratiquement pas affectée par les cycles gel-dégel [63]. La progression du front de gel dans la pâte de ciment plus ou moins saturée engendre la formation de glace dans le réseau poreux. La formation de glace induit une augmentation de volume d'environ 10 % qui a pour effet d'induire un déplacement rapide de l'eau liquide encore non gelée dans les pores plus fins non encore gelés. Comme la vitesse de propagation du gel est très rapide et que la vitesse de l'écoulement de l'eau est limitée dans les pores de petites tailles, ceci conduit à des contraintes dans le matériau conduisant à la micro-fissuration et à l'écaillage.

L'eau libre contenue dans les pores capillaires se transforme en glace à une température qui dépend de la taille du pore [64, 65]. Plus le pore est petit plus la température de fusion de la glace est basse. Dans le cas des pores de quelques nanomètres comme les pores C-S-H, la température de cristallisation sous forme de glace serait de -78°C dans un cadre de description de thermodynamique conventionnelle [65]. L'eau des pores de C-S-H serait donc « non gelable ». L'eau contenue dans la pâte de ciment ne se transforme pas en glace dès que la température diminue en-dessous de 0°C car la solution interstitielle est

concentrée en ions. La formation de la glace s'amorce dans les plus gros pores capillaires pour se propager dans les pores de plus en plus petits.

Il convient donc de pouvoir avoir des écoulements rapides d'eau de façon très localisée dans la pâte de ciment. Une possibilité serait d'avoir des pores fortement connectés mais ceci rendrait la pâte de ciment plus sensible aux attaques chimiques. Ainsi, la parade la plus souvent utilisée consiste à créer un réseau de petites bulles d'air grâce à des adjuvants permettant de les stabiliser au malaxage [66]. Ces bulles d'air ne sont pas connectées entre elles mais comme elles sont distantes d'environ 150 μm , cela permet d'avoir un écoulement localisé de l'eau dans ces dernières en cas de gélification de l'eau de la pâte de ciment [67]. Il convient toutefois de noter que la présence de ces bulles d'air crée des défauts dans la microstructure et donc réduit les propriétés mécaniques.

Que ce soit pour cette pathologie ou la corrosion par diffusion des ions chlorures, l'impact des méso et micro-porosités de C-S-H est quasiment inconnu puisque l'explication des mécanismes passe essentiellement par la macro-porosité. Ainsi, une meilleure compréhension du transport hydrique à toutes les échelles est une des clés de l'amélioration de la durabilité des matériaux cimentaires.

Chapitre II

Introduction à la RMN des matériaux poreux multi-échelles

I. Introduction

Différents auteurs ont contribué à l'étude par RMN du transport et de la dynamique des fluides confinés dans des matériaux poreux. B. Halperin [1] a étudié l'hydratation des ciments blancs et vérifié la validité du modèle d'échange biphasique rapide permettant de relier certaines observables de relaxation avec la taille moyenne des pores. R. Kimmich [2] a étudié en détail la dynamique des liquides dans les verres microporeux de silice dans différentes conditions de température et de nature de liquides confinés. K. Karger [3] s'est intéressé à la problématique générale du transport diffusif dans ces matériaux. H. Zanni [4] et A.-R. Grimmer [5] ont étudié en détail la spectroscopie RMN pour l'étude de propriétés générales des bétons de haute performance dans différentes conditions de formulation et d'utilisation. Enfin, D. Petit et J.-P. Korb [6] ont montré comment mesurer et suivre l'évolution de la surface spécifique des bétons de poudre réactive par relaxométrie en champs magnétiques variables. M. Hurlimann et YQ Song ont proposé des techniques de relaxation à 2 dimensions permettant de croiser des observables de relaxations locales à celles de diffusion associées à des échelles plus macroscopiques [7, 8]. JP Korb et P. McDonald [9] ont étendu ces techniques de relaxation à 2 dimensions pour la mise en évidence d'échange entre les micropores connectés de différentes pâtes de ciment. Enfin, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie [10] a réalisé des expériences de suivi d'hydratation et de séchage de pâtes de ciment dans une tranche d'échantillon imagé par la technique STRAFI. Néanmoins, dans cette littérature abondante, très peu d'études ont été menées sur l'évolution des échantillons réactifs aux temps longs, où le problème de la durabilité se pose.

Dans ce travail, nous utilisons différentes techniques de résonance magnétique nucléaire [11, 12] du proton (RMN) permettant une exploration multi-échelle de la dynamique des fluides [13-15]. Ce chapitre décrit les concepts, principes, méthodes, et les outils d'analyses RMN mis en œuvre pour cette étude [16].

Dans un premier temps, nous développons une approche systémique de la RMN. Dans cette approche, le rôle des interactions est d'être la source d'information formant les entrées-sorties du système constituées de spins nucléaires. Une des richesses de ce système est que la nature de la sortie est elle-même une interaction que l'on peut mesurer avec un spectromètre. Ce qui fait que l'on peut boucler le système pour enrichir la potentialité de la RMN. Nous montrons ainsi qu'en changeant certaines entrées de commande, on peut décrire l'ensemble des techniques utilisées dans ce travail.

Dans un deuxième temps, nous décrivons de façon plus spécifique, les différentes interactions qui constituent ces entrées-sorties [12, 14]. En particulier, la différenciation entre interaction « interne » et « externe » permet de mieux comprendre les différentes stratégies RMN mises en œuvre pour appréhender les propriétés structurales et dynamiques des matériaux. La RMN du proton dans les fluides et aux interfaces des milieux confinés introduit des simplifications importantes dans la nature des interactions à prendre en compte.

Dans un troisième temps, le choix des observables RMN pertinentes est présenté. En particulier, nous montrons que certaines de ces observables sont plus sensibles aux informations structurales (signal de précession libre, spectres) et d'autres sont plus sensibles aux informations dynamiques (vitesses de relaxation, modifications de la forme des spectres et coefficient de diffusion).

Nous montrons comment les échelles de temps et d'espace accessibles par la RMN permettent d'atteindre les échelles caractéristiques de la dynamique du transport hydrique dans une approche multi-échelles. Enfin, nous présentons la plateforme RMN développée au laboratoire permettant d'accéder à cette dynamique multi-échelles.

Dans ce chapitre de présentation, l'ensemble des concepts, observables et méthodes sont présentés à un niveau qualitatif suffisant pour comprendre la stratégie d'étude de la dynamique multi-échelles. Une description plus détaillée de ces différents outils est reportée dans des annexes lorsque cela est nécessaire pour l'analyse des résultats expérimentaux présentés dans les autres chapitres.

II. Système de spins nucléaires comme sonde de la matière

Une présentation systémique de la RMN permet d'aborder l'ensemble des spins nucléaires comme un filtre quantique présentant des entrées et sorties et ainsi appréhender ce que l'on peut attendre d'une expérience de ce type. Sur la figure 1, nous voyons que les informations structurales (entrée E2) et dynamiques (entrée E3) transitent vers le système de spins *via* respectivement les parties statiques et fluctuantes des interactions spins-matière. Ces interactions internes à l'échantillon sont sensibles aux variables physicochimiques telles que la pression, la température, le taux d'humidité, etc. Les commandes du système de spins (entrée E1), accessibles à l'expérimentateur, car externes à l'échantillon, font intervenir l'interaction magnétique entre les spins et les champs magnétiques externes. Ces champs magnétiques peuvent être statiques et homogènes (cryoaimant) ou lentement variable (de la milliseconde à quelques secondes) et le plus homogène possible (bobine résistive d'un relaxomètre) ou encore présentant une inhomogénéité spatialement et temporellement contrôlée (gradient de champ pulsé en diffusométrie) ou enfin rapidement variable (de quelques MHz à quelques centaines de MHz) sous formes d'impulsions radiofréquences (RF). L'interaction magnétique entre les spins et les champs magnétiques permet aussi d'extraire par induction (sortie S) un signal RF de précession libre couramment rencontré sous l'acronyme FID « free induction decay », que nous conserverons tout au long de cette thèse.

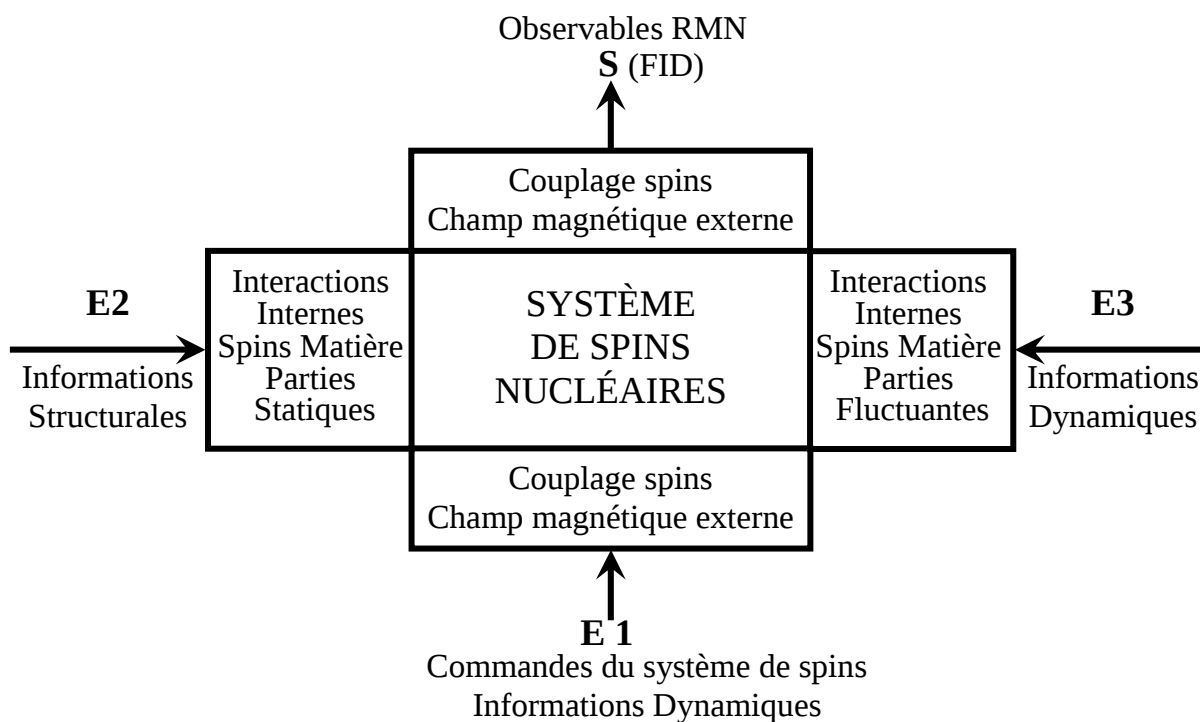


Figure 1: Schéma présentant le système de spins comme un filtre quantique dont la sortie (FID) est la réponse de ce filtre quantique aux trois entrées différentes que sont: les commandes par champs magnétiques externes; les informations structurales liées à la partie statique des interactions vues par les spins; les informations structurales liées à la partie fluctuante de ces mêmes interactions.

Le suivi du signal de FID (sortie S) en fonction de l'agencement spatio-temporel des divers champs magnétiques externes (entrée E1) permet un grand nombre d'expériences RMN pour obtenir des observables porteuses d'informations structurales et dynamiques. La description des observables et méthodes associées utiles à ce travail est un objectif de cette introduction RMN.

Le nombre, la spécificité (statique, lentement variable, RF), et l'agencement spatial de ces champs magnétiques externes permettent de décrire trois configurations utilisées au laboratoire PMC.

- **C1-** La RMN Haut Champ dont le champ magnétique principal homogène de 8.46 T engendré par cryoaimant à trou vertical (B_z le long de l'axe z du laboratoire) est complété par un ensemble de sondes (liquide, solide) dont la fonction est de positionner un champ RF d'excitation horizontal qui se développe dans une bobine entourant l'échantillon. Cette bobine sert aussi de détecteur inductif de la FID. Dans une telle configuration les protons (^1H) résonnent à 360 MHz. Ce dispositif est complété par une console de contrôle (RF, homogénéité du champ statique, température, etc.). Nous reviendrons sur la notion de sonde RMN car nous avons adapté des dispositifs de contrôle de taux d'humidité dans ces sondes et nous avons quantifié le départ de certaines espèces protoniques en exploitant l'analyse du signal sur bruit essentiellement défini par ces sondes [17, 18].

- **C2-** Le relaxomètre est une configuration semblable à C1 mais le champ magnétique vertical principal est engendré par une bobine résistive afin de contrôler l'évolution du champ principal cyclé entre 10^{-4} et 0.5 T ($4\text{kHz} < \text{résonance } (^1\text{H}) < 20\text{ MHz}$) [16, 19-21]. Cet appareil est utilisé pour extraire le profil de dispersion de l'efficacité de relaxation R_1 en fonction de la fréquence de Larmor, R_1 étant égale à l'inverse du temps T_1 de relaxation de l'aimantation longitudinale. Ce temps T_1 , qui caractérise le temps de thermalisation du système de spins avec l'échantillon, est fondamental pour appréhender la faisabilité d'une expérience RMN car sans cette thermalisation aucune expérience RMN n'est possible comme cela a été précisé dès la première publication [22] rendant compte de l'observation d'un signal de RMN. Ce travail utilise différentes observables de relaxation telles que T_1 , $T_{1\rho}$, et T_2 définies dans ce chapitre.

- **C3-** Un champ magnétique externe coaxial au champ magnétique principal de la « RMN Haut Champ » précédemment citée peut être ajouté. Ce champ présente un gradient uniaxe (dB_z/dz) ou tri-axes (dB_z/dr) linéaire dans un volume englobant l'échantillon et temporellement contrôlable. Ce gradient uniaxe ou ces gradients tri-axes donnent accès respectivement à des mesures de diffusion [16, 23-27] ou à de l'imagerie de résonance magnétique (IRM) [16, 23, 28-30] en codant spatialement la fréquence de résonance. La diffusométrie est mise en œuvre dans cette thèse pour caractériser la dynamique protonique aux échelles macroscopiques.

Dans la configuration C1 « RMN Haut Champ », constitutive aussi d'une partie de la relaxométrie (C2) et de la diffusométrie (C3), ce sont les impulsions RF qui permettent à l'expérimentateur de modifier le système de spins dans un état prédéfini avant de le laisser évoluer. Ce sont les étapes de préparation et d'évolution. Deux autres étapes consistent à placer tout ou partie du système de spin dans un état détectable par induction magnétique dans une période de mélange suivie de la période de détection. Ces quatre étapes préparation, évolution, mélange et détection structurent un nombre important de séquences RMN 2D [31-33] depuis la première expérience de ce type [34]. Ces méthodes ont permis à la RMN de devenir un outil d'analyse puissant de mise en œuvre aisée et non invasive, dans des domaines aussi variés que la physique des solides [35-38], l'étude des matériaux [39], la chimie organique [40] ou inorganique [41], la biologie, la médecine, etc. Dans le cadre de cette introduction, nous présentons les séquences d'impulsions RF effectivement utilisées lors de ce travail.

La partie statique des interactions internes à l'échantillon permet d'obtenir des informations structurales (E2, figure 1) de toute première importance telles que la distance entre deux noyaux, l'environnement chimique d'un atome, ou la forme d'une molécule complexe, etc. Cette introduction présente de façon qualitative les différentes interactions impliquées dans l'étude des milieux poreux. Néanmoins, comme cette thèse s'appuie sur la RMN du proton dans ces milieux poreux seuls le déplacement chimique et les interactions dipolaires sont décrits avec plus de détails.

La partie fluctuante des interactions internes à l'échantillon impacte différentes observables RMN suivant la gamme de temps qui caractérise ces fluctuations. Cet impact sur les observables fournit des informations dynamiques (E3, figure 1). Nous pouvons énumérer les différents phénomènes modifiant les observables RMN en allant des temps longs vers les temps courts. Ces phénomènes sont l'échange, la modification des formes de raies et la relaxation de l'aimantation nucléaire caractérisable par les différents temps de relaxation T_1 , $T_{1\rho}$, et T_2 , cités précédemment. Enfin, comme cela est mentionné dans la description de la configuration C3, l'interaction des spins avec un champ magnétique externe codant spatialement la fréquence de résonance permet de suivre le transport diffusif ou par flux aux échelles macroscopiques. Ainsi, l'entrée de commande (E1, figure 1) fournit aussi des informations dynamiques.

III. Les interactions nucléaires

Le système de spins nucléaires est une sonde des propriétés de la matière car il interagit avec son environnement par des interactions internes ou externes à l'échantillon [12,14].

1. Couplage magnétique

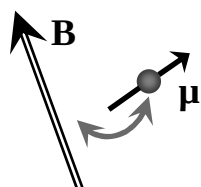


Figure 2: Couplage magnétique

En RMN, l'interaction d'un moment magnétique μ avec un champ d'induction magnétique B permet de décrire les interactions externes et certaines interactions internes. En mécanique classique, l'énergie E associée à cette interaction est donnée par $E = -\mu \cdot B$. La modélisation à l'aide d'une boucle de courant du moment μ montre la proportionnalité $\mu = \gamma J$ de ce dernier avec le moment cinétique J où γ est le rapport gyromagnétique. Le moment μ subit un couple

$C = dJ/dt = \mu \wedge B$. L'évolution du moment magnétique μ est alors donnée par $d\mu/dt = \gamma \mu \wedge B$. Cette évolution associée à la contrainte de conservation d'énergie d'un système isolé décrit la précession de Larmor. En mécanique quantique, le moment cinétique J est de plus proportionnel au spin I avec $J = \hbar I$. L'Hamiltonien correspondant est $H = -\hbar \gamma I \cdot B = \hbar \omega \cdot I$ avec $\omega = -\gamma B$ où ω représente la fréquence de Larmor. Pour les spins isolés ou les spins 1/2 subissant des interactions à un spin, une analogie peut être développée entre la valeur moyenne statistique de l'observable quantique et la grandeur classique correspondante. Cette analogie est à la base d'un modèle appelé modèle vectoriel. On peut décomposer le champ d'induction B en une composante externe pouvant être statique ou dépendante du temps $B_z(r, t)e_z = (B_0 + \Delta B_z(r, t))e_z$, une composante RF : $B_{1x}\cos(\omega_{rf}t)e_x$, une composante interne statique $b_{int}(r)$ et une composante interne fluctuante $b(t)$. Cette décomposition basée sur l'électromagnétisme classique permet d'introduire l'essentiel des concepts utiles à la compréhension de ce travail. Cette décomposition du champ B est utilisée dans le

paragraphe décrivant les observables RMN et est développée de façon plus quantitative dans l'annexe II-A.

2. Interactions internes

Plusieurs interactions relient le système de spins à son environnement. La figure 3 décrit de façon qualitative 5 types d'interactions pouvant intervenir dans une étude RMN [14]. Ce sont les interactions rencontrées dans un milieu isolant diamagnétique [12].

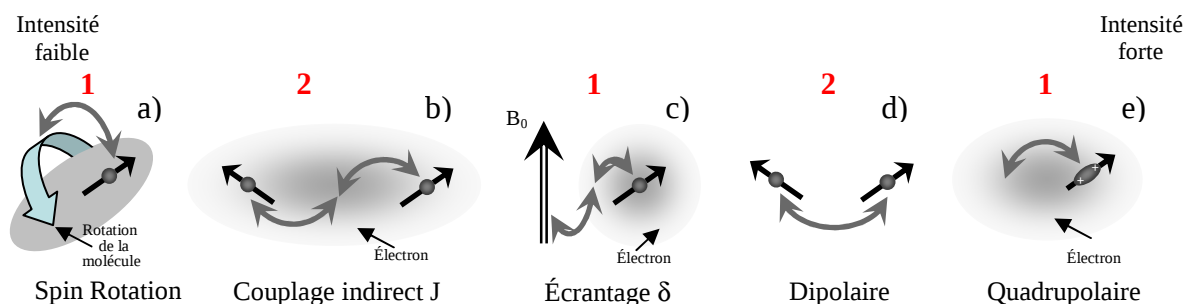


Figure 3: Interactions interne de type: a) spin rotation; b) couplage indirecte J ; c) déplacement chimique par écrantage; d) dipolaire; e) quadrapolaire. Les interactions sont classées de gauche à droite par intensité croissante. Le chiffre au-dessus de l'interaction précise le nombre de spins impliqués.

a) **Spin rotation.** Cette interaction, mesurable en phase gazeuse ou dans des liquides à faibles viscosités, a pour origine le couplage entre un spin nucléaire et le moment cinétique généré par la rotation de la molécule. Dans les milieux poreux, cette interaction est souvent rencontrée comme source de relaxation du ^{129}Xe et ^{13}C . En particulier, la diffusométrie du Xénon permet de caractériser le transport sur des distances dépassant la centaine de μm .

b) **Couplage J.** Ce couplage est dit indirect car il reflète la polarisation, par un premier spin, du nuage électronique qui perturbe un deuxième spin. La partie isotrope de cette interaction est responsable de la structuration en multiplet des raies de résonances d'un spectre de liquide.

c) **Déplacement chimique par écrantage.** Le nuage électronique modifie au niveau du noyau le champ magnétique appliqué. Le déplacement de fréquence des raies de résonance qui en résulte est caractéristique de l'espèce chimique puisqu'il dépend de la configuration électronique autour du noyau. Cet écrantage présente une partie isotrope qui est responsable des raies de résonances d'un spectre de liquide.

d) **Interaction dipolaire.** Un spin nucléaire 1 induit un champ magnétique en $1/r_{12}^3$, à travers l'espace, sur un deuxième spin 2 distant de r_{12} de 1 [11, 12, 14]. Puisque ce sont les moments magnétiques qui interagissent, cette interaction est proportionnelle au produit des rapports gyromagnétiques $\gamma_1\gamma_2$. L'interaction dipolaire qui n'a pas de partie isotrope s'annule dans un liquide.

e) **Interaction quadrapolaire.** Ce couplage d'origine électrique, reflète l'interaction de la distribution de charge non sphérique d'un noyau de spin $I > 1/2$ avec le gradient de champ électrique environnant.

Le point commun entre toutes ces interactions est qu'elles définissent un couplage entre deux grandeurs vectorielles et sont donc décrites par un tenseur d'ordre deux

représenté par une matrice 3x3 aboutissant à neuf composantes. Une autre représentation consiste à séparer ce tenseur en trois composantes : une isotrope, une antisymétrique et une symétrique à trace nulle nécessitant respectivement un, trois et cinq nombres indépendants. Il n'est pas fortuit que ces nombres correspondent à l'orbitale s , les trois orbitales p et les cinq orbitales d puisque dans les deux cas, composantes tensorielles et orbitales, les ensembles ainsi formés restent invariants par rotation. Ces composantes tensorielles sont nommées : tenseurs sphériques irréductibles à cause de cette propriété d'invariance [16, 35, 36] et explicitées respectivement en Annexes II-B et II-C pour les déplacements chimiques et les interactions dipolaires.

Notre travail concernant le transport hydrique dans les milieux cimentaires est basé sur la RMN du proton (isotope ^1H) de l'hydrogène de spin $I = 1/2$, ce qui implique que les interactions quadrupolaires n'interviennent pas. Il est l'isotope le plus abondant de l'hydrogène (99.985%). Le proton présente aussi le rapport gyromagnétique ($\gamma_{\text{H}} = 2.675222 \cdot 10^8 \text{ rds}^{-1}\text{T}^{-1}$) le plus élevé des isotopes stables. Cette abondance naturelle isotopique de $\sim 100\%$ pour ^1H et son rapport gyromagnétique $\gamma^{1\text{H}}$ élevé font de l'interaction dipolaire, l'interaction la plus intense subie par les protons. Cette intensité est de 122kHz pour une paire de proton distante de 1 Å. Par contre, la densité électronique, autour du proton, est relativement faible comparée à celle présente autour d'autres noyaux. Ainsi, la gamme de déplacement chimique ne dépasse pas 10 ppm, ce qui correspond à 3.6 kHz pour la configuration RMN «Haut champ» C1 précédemment décrite. Les couplages J , de quelques Hz d'intensité, présents en RMN liquide « Haute résolution » n'interviennent pas dans cette étude. Il en va de même pour les interactions spin-rotation d'intensité encore plus faible. Dans ce travail, les observables RMN sont donc essentiellement contrôlées par le déplacement chimique et les interactions dipolaires décrites respectivement dans les Annexes II-B et II-C. L'impact de ces interactions, sur les observables RMN et les informations sur la dynamique qui en découlent, sont précisés dans ces annexes.

IV. Observables RMN et processus associés

Après avoir passé en revue les entrées possibles du système de spins nucléaires définies par des interactions internes ou externes à l'échantillon, il est important de comprendre le type d'observables RMN accessibles à la sortie du système de spins pour caractériser les propriétés structurales et dynamiques de la matière. Ce paragraphe limite la description des phénomènes à un niveau qualitatif. Une approche plus formelle de ces phénomènes est fournie dans l'annexe II-A

1. Signal de RMN ou de précession libre (FID)

Un premier niveau de compréhension est atteint en analysant les phénomènes qui contrôlent l'évolution de la FID dans l'expérience de base de la RMN illustrée sur la figure 4. Cette expérience commence par une période de préparation nécessaire à la thermalisation du système de spins. Cette thermalisation se traduit par la relaxation des aimantations transverse et longitudinale. L'aimantation transverse atteint sa valeur d'équilibre nulle au bout de quelques temps T_2 de relaxation transverse. De même l'aimantation longitudinale colinéaire au champ magnétique principal atteint sa valeur d'équilibre M_0 (figure 4a) après une durée de quelques temps T_1 de relaxation longitudinale. Afin de rompre cet équilibre thermodynamique, on génère un phénomène de précession de Larmor en appliquant une impulsion de RF (excitation, figure 4d) qui engendre un signal de FID par induction magnétique pendant la période de détection (figure 4e). La séquence (figure 4b) est

composée de la préparation suivie de l'excitation puis de l'évolution de la FID. Le spectre (figure 4c), transformée de Fourier (T.F.) temporelle de la FID est constitué d'une ou plusieurs raies de résonance dont la forme est porteuse d'informations structurales et dynamiques. A partir de la figure 4, on définit les observables suivantes:

- La FID(t), le signal de précession libre fonction du temps
- Sa transformée de Fourier (T.F.) le spectre $S(\omega)$
- La largeur inhomogène $\Delta\omega$ de ce spectre
- Le temps $T_2^* \sim 1/\Delta\omega$, caractéristique de la disparition de la FID(t)
- Les temps de relaxation longitudinales T_1 et transversales T_2 .

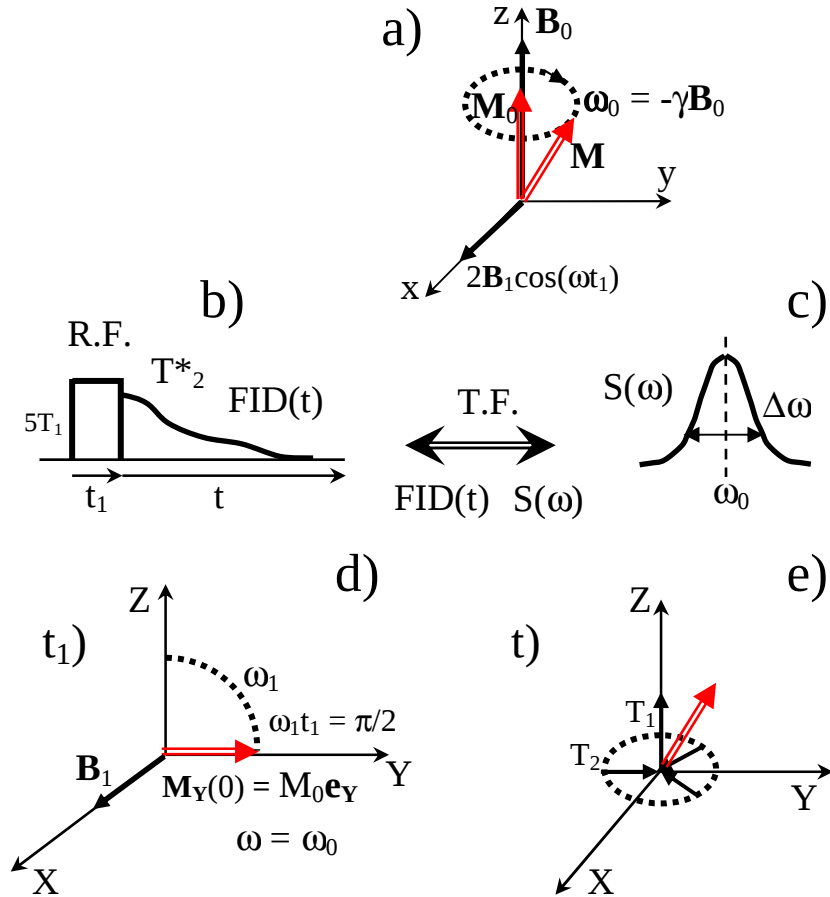


Figure 4: Expérience de base de la RMN: a) repère du laboratoire; b) séquence à une impulsion RF; c) spectre; d) repère tournant pendant l'impulsion RF; e) repère tournant pendant l'évolution de la FID.

2. Partition du champ magnétique

Afin de décrire les phénomènes qui contrôlent ces observables, le champ d'induction B a été partitionné en plusieurs composantes: $B_z(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_z = (B_0 + \Delta B_z(\mathbf{r}, t))\mathbf{e}_z$

- Le champ principal B_0 qui définit la direction $\mathbf{e}_z$ du laboratoire;
- Un champ à inhomogénéité contrôlée $\Delta B_z(\mathbf{r}, t)$ utilisé en diffusométrie et imagerie ;
- Un champ B_1 RF présent uniquement pendant la période t_1 de l'excitation;
- Un champ b_{int} qui modélise les interactions statiques avec l'environnement;
- Un champ $b(t)$ qui modélise les interactions fluctuantes avec l'environnement qui vérifie la relation d'ordre suivante : $B_0 \gg \Delta B_z > B_1 > b_{\text{int}} \sim b(t)$.

3. Repère tournant

La notion de changement de repère est soulignée par la comparaison des figures 5a et 5b. Par exemple, lors du passage par rotation autour de $\mathbf{e}_z$, du repère du laboratoire vers le repère tournant à la vitesse de précession de Larmor, le champ principal $\mathbf{B}_0$ s'annule pour des raisons cinématiques et l'aimantation est fixe dans ce repère. Ce phénomène décrit la résonance car les champs faibles contrôlent alors l'évolution lente de l'aimantation.

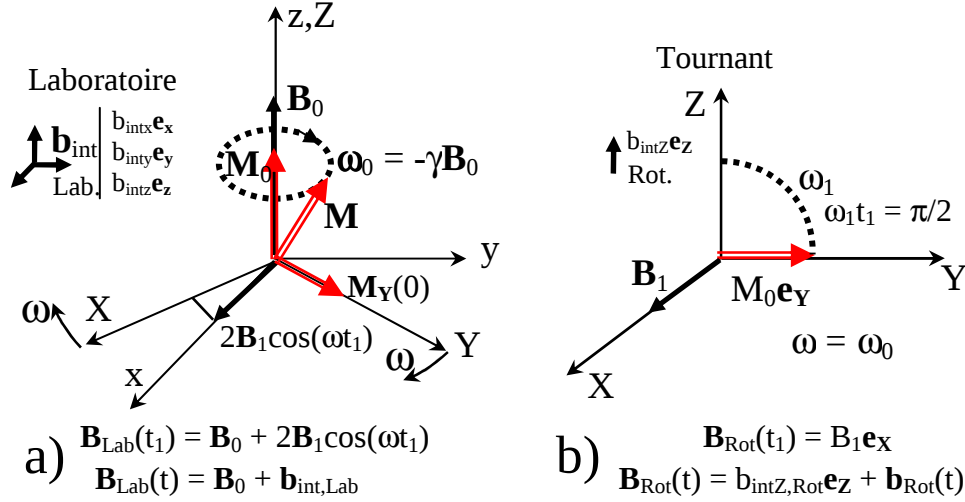


Figure 5: Changement de repère: a) Existence de $\mathbf{B}_0$ et de toutes les composantes de $\mathbf{b}_{\text{int}}$ dans le repère du laboratoire; b) Annulation de $\mathbf{B}_0$ et des parties non séculaires de $\mathbf{b}_{\text{int}}$ dans le repère tournant à la résonance. Maintient des parties séculaires dans ce repère tournant.

Ce changement de repère permet aussi de définir la séparation d'une interaction en partie séculaire et partie non séculaire. Cette partition est illustrée sur la figure 5 au niveau du champ RF $\mathbf{B}_1$ et du champ $\mathbf{b}_{\text{int}}$ [42]. Dans le repère du laboratoire, le champ $\mathbf{B}_1$ vibrant peut être vu comme deux champs tournant en sens inverse. Dans le repère tournant à la résonance, la composante synchrone donne lieu à un champ $\mathbf{B}_1$ fixe qui contrôle la nutation de l'aimantation autour de $\mathbf{e}_X$. Ce champ $\mathbf{B}_1$ fixe est la composante séculaire du champ RF. Dans le repère tournant, la composante contre-rotatoire tourne à la fréquence angulaire $2\omega_0$. Cette composante non séculaire est négligée. En fait, elle ne déplace la résonance que d'une très faible valeur de l'ordre de $\gamma B_1^2 / 4B_0$ [11, 36]. De même, dans le repère tournant, les composantes du champ $\mathbf{b}_{\text{int}}$ dans le plan XOY deviennent dépendantes du temps avec une fréquence angulaire ω_0 . Ces composantes transverses sont des composantes non séculaires le plus souvent négligées. Elles n'interviennent aussi qu'au second ordre en b_{int}^2 / B_0 et ne sont prises en compte que lorsque la perturbation est suffisamment intense comme dans le cas de l'interaction quadrupolaire. La composante longitudinale b_{intZ} se conserve dans l'opération de rotation autour de $\mathbf{e}_z$ et reste donc indépendante du temps. Cette composante b_{intZ} est la partie séculaire de l'interaction. En absence de fluctuation, cette partie séculaire contrôle l'aimantation transverse $M_T(t)$ pendant la période d'évolution. La FID est alors définie à partir d'une fonction d'autocorrélation de cette aimantation transverse $\text{FID}(t) = \text{FID}(0)G_{m_n}(t)$ avec $G_{m_n}(t) = \langle M_T(t) \cdot M_T(0) \rangle / \langle M_T(0)^2 \rangle$. Ici, les doubles crochets symbolisent une moyenne statistique. Le temps T_2^* est obtenu par intégration temporelle de la FID normalisée $G_{m_n}(t)$. Ainsi, en suivant l'évolution de la FID, signal macroscopique lentement variable dans le repère tournant, on obtient des informations statistiques sur les interactions microscopiques statiques b_{intZ} . Ces informations sont structurales.

4. Repère interaction

Le changement vers le repère tournant est obtenu par une opération unitaire de rotation autour de $\mathbf{e}_z$. Cette notion de changement de repère peut être généralisée en choisissant une opération unitaire de transformation qui ne soit pas obligatoirement limitée à une rotation. De telles transformations permettent de définir un repère interaction où seules les fluctuations $\mathbf{b}(t)$ subsistent. Ces interactions contrôlent l'efficacité de relaxation longitudinale $R_1 = 1/T_1$ et transverse $R_2 = 1/T_2$. Cette efficacité de relaxation transverse définit la largeur de raie homogène. Dans le repère interaction, on définit une fonction d'autocorrélation $G_n(\tau) = \langle \mathbf{b}(\tau)\mathbf{b}(0) \rangle / \langle \mathbf{b}^2 \rangle$ des fluctuations supposées stationnaires. Ainsi, cette fonction d'autocorrélation normalisée ne dépend que de l'écart de temps τ par rapport à l'instant origine quelque soit l'origine choisie. $G_n(\tau)$ est donc paire en τ et a pour T.F. la densité spectrale réduite $J(\omega)$. Le temps de corrélation τ_c qui caractérise l'échelle de temps des fluctuations, se calcule par $\tau_c = J(0)/2$ qui n'est autre que l'intégration temporelle de $G_n(\tau)$. Physiquement, $\gamma^2 \langle \mathbf{b}^2 \rangle J(\omega_0)$ représente la densité spectrale d'énergie (en unité de $\hbar$) disponible en ω_0 . Cette densité spectrale limite le temps de vie τ_v des niveaux d'énergies en induisant des transitions entre ces niveaux. Ces transitions contrôlent l'efficacité de relaxation longitudinale $R_1 = 1/T_1$ inverse du temps de relaxation. Ces transitions ne sont possibles que par des échanges d'énergie entre le système de spins et les degrés de liberté de la matière environnante, échanges qui assurent la thermalisation du système de spins. Ces degrés de liberté étant regroupés sous le nom de réseau, la relaxation longitudinale est nommée relaxation spin-réseau. La limitation du temps de vie réduit aussi la résolution en énergie des niveaux. Ainsi, la précession ne peut pas durer plus longtemps que le temps de vie apportant une contribution en $1/\tau_v$ à la largeur de raie homogène. Les fluctuations longitudinales $b_z(t)$ ne produisent pas de transitions mais modulent les écarts en énergie entre les niveaux induisant un déphasage aléatoire et une destruction irréversible de l'aimantation transverse de façon adiabatique puisqu'il n'y a pas d'échange d'énergie avec le réseau. Ces fluctuations $b_z(t)$ contrôlent la largeur de raie adiabatique $\Delta\omega_{\text{adiab}} = \gamma^2 \langle \mathbf{b}^2 \rangle \tau_c$ qui représente une autre contribution à la largeur de raie homogène. L'efficacité de relaxation transverse est donnée par $R_2 = \Delta\omega_{\text{adiab}} + 1/\tau_v$. La figure 6 résume sur un schéma de niveaux en énergie certaines des observables introduites dans ce paragraphe.

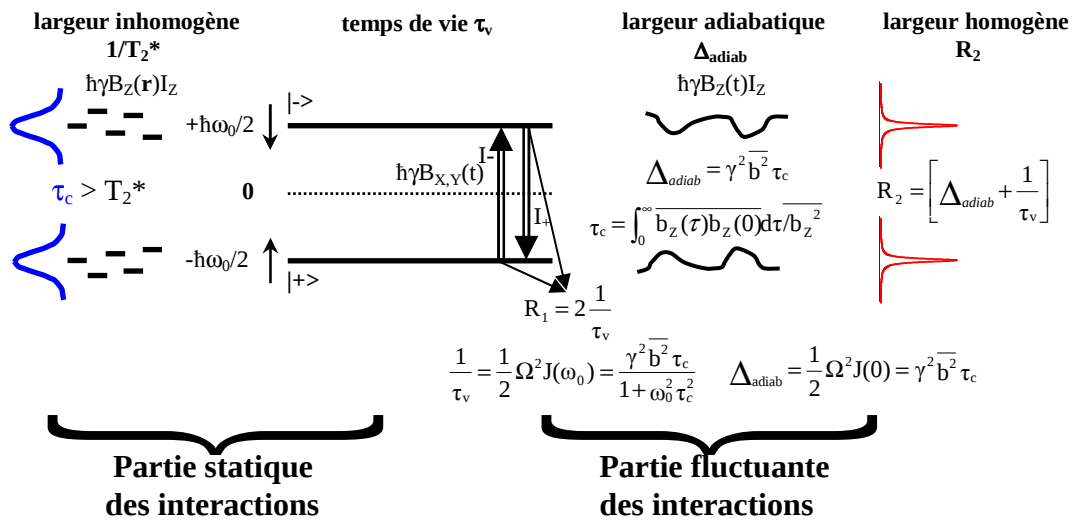


Figure 6: Présentation graphique de la notion de largeur inhomogène, homogène et adiabatique ainsi que la notion de temps de vie à l'aide d'un schéma de niveaux d'énergie et de transitions. Relation entre largeur adiabatique, largeur homogène et temps de vie d'une part et les efficacités de Relaxation R_1 et R_2 d'autre part. Expressions quantitatives du temps de vie et de la largeur adiabatique dans l'hypothèse d'une fonction de corrélation exponentielle $G_n(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c)$.

L'annexe II-A reprend plus en détails la présentation des observables introduites dans ce paragraphe. Elle confronte l'échelle de temps de la dynamique définie par τ_c aux échelles de temps de la RMN pour souligner l'impact de la dynamique sur les phénomènes et observables RMN. Les régimes de réseau rigide, de rétrécissement par le mouvement et de rétrécissement extrême ont été discutés en fonction de l'échelle de temps RMN. Le modèle de relaxation BPP [43] basé sur l'utilisation de fonction de corrélation exponentielle a été présenté. Il a permis de retrouver les différents régimes RMN. La figure 8 présente cette confrontation entre échelle de temps RMN et échelle de temps de la dynamique. Les temps caractéristiques des différents mouvements du paragraphe illustrant la dynamique multi-échelle y sont positionnés.

V. Dynamique multi-échelles et sa mesure RMN

La figure 7 illustre succinctement différents processus dynamiques intervenant au sein de la matière à différentes échelles.

Au niveau moléculaire, on peut citer les mouvements de librations, de rotations anisotropes ou isotropes ainsi que les phénomènes d'échanges qui se manifestent sur des échelles de la fraction d'angström (Å) au nm et qui restent dans la gamme des échelles micro de la nomenclature IUPAC.

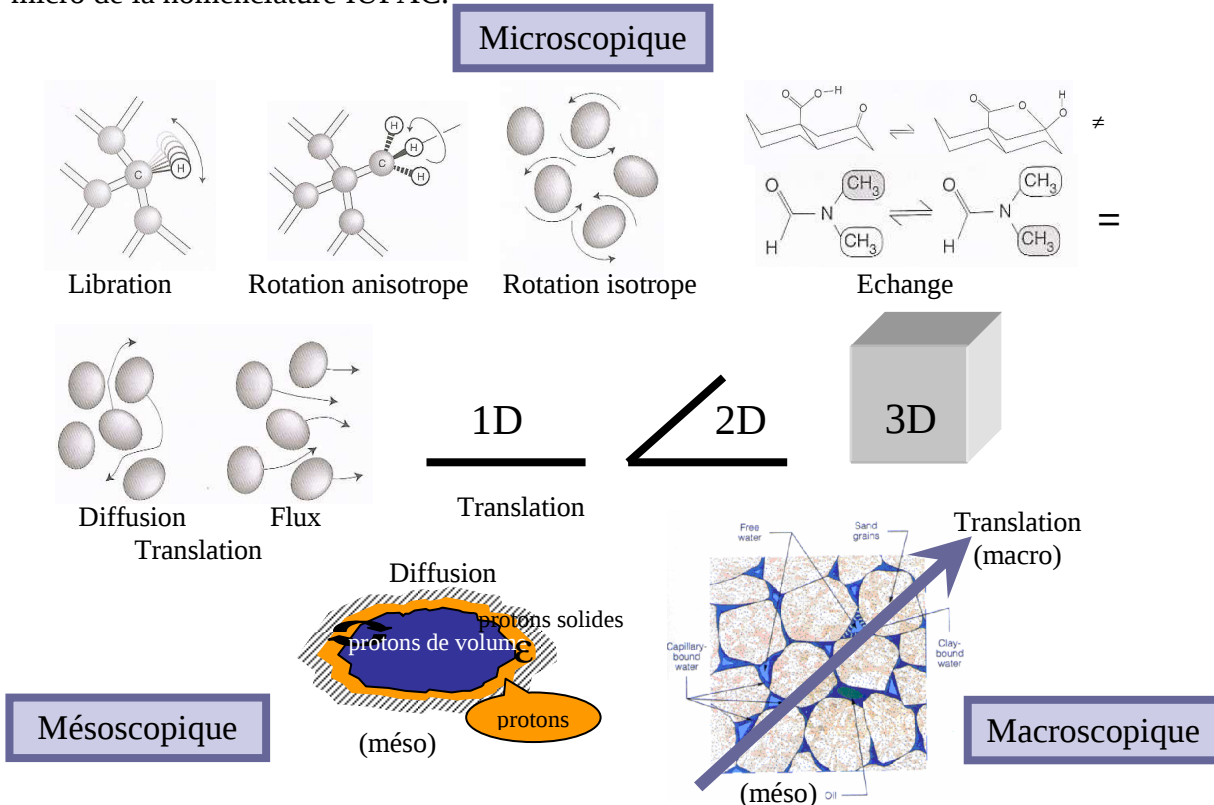


Figure 7: Dynamique multi-échelles.

Aux échelles méso (2 nm à 50 nm) et macro (supérieure à 50 nm) de la nomenclature IUPAC, l'étude de la diffusion et des flux de matières permet de caractériser la dimensionnalité du mouvement ainsi que l'impact tant morphologique que topologique de la géométrie de l'interface qui partitionne le milieu poreux (figure 7). A part pour les phénomènes d'échange qui se répartissent sur une gamme de temps de la fraction de ps à plusieurs secondes, l'évolution de ces mouvements est d'autant plus lente que les distances sont plus grandes. Ainsi, les temps impliqués vont de la fraction de ps à quelques ns aux échelles micro, de la ns à quelques μ s aux échelles méso et au-delà de la μ s aux échelles macro.

L'ensemble de tous ces processus dynamiques s'étale sur une gamme de temps extrêmement large de la ps à la seconde (figure 8a). Par exemple, la dynamique de rotation et de translation des molécules s'effectue sur des échelles de la ps à la ns. Les phénomènes de transport diffusif aux échelles méso et macroscopique couvrent plutôt les échelles de la ms à la seconde. Les phénomènes d'échange sont atypiques puisqu'ils peuvent couvrir une gamme beaucoup plus large. La question posée ici est comment la RMN permet d'explorer douze ordres de grandeur en gamme de temps et environ dix ordres de grandeur en gamme d'espace.

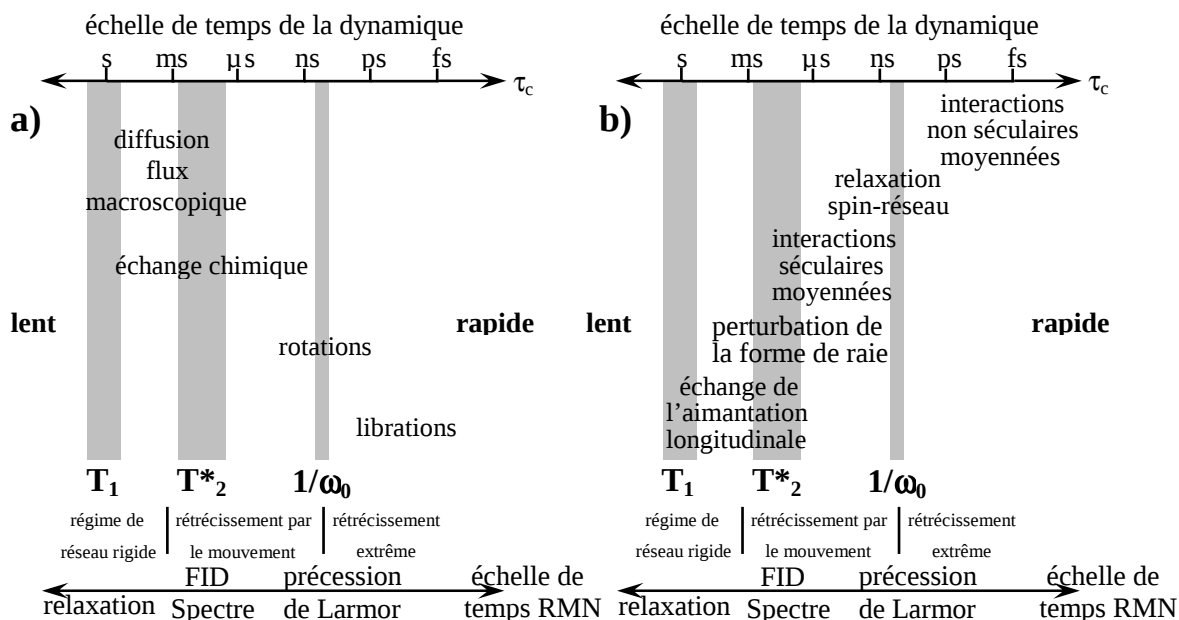


Figure 8: Concordance des échelles de temps caractéristiques de la dynamique et de celles des observables et grandeurs RMN: a) positionnement des processus dynamiques au regard de ces échelles; b) positionnement des phénomènes RMN impliqués au regard de ces mêmes échelles.

La figure 8b montre la richesse de la RMN qui permet d'associer à chaque gamme de temps un phénomène RMN ou une observable adaptée. Il faut naturellement utiliser différents moyens de codage et de préparation des spins qui font intervenir les interactions internes et les champs magnétiques externes par rapport à l'échantillon pour que la RMN puisse couvrir ces différentes échelles.

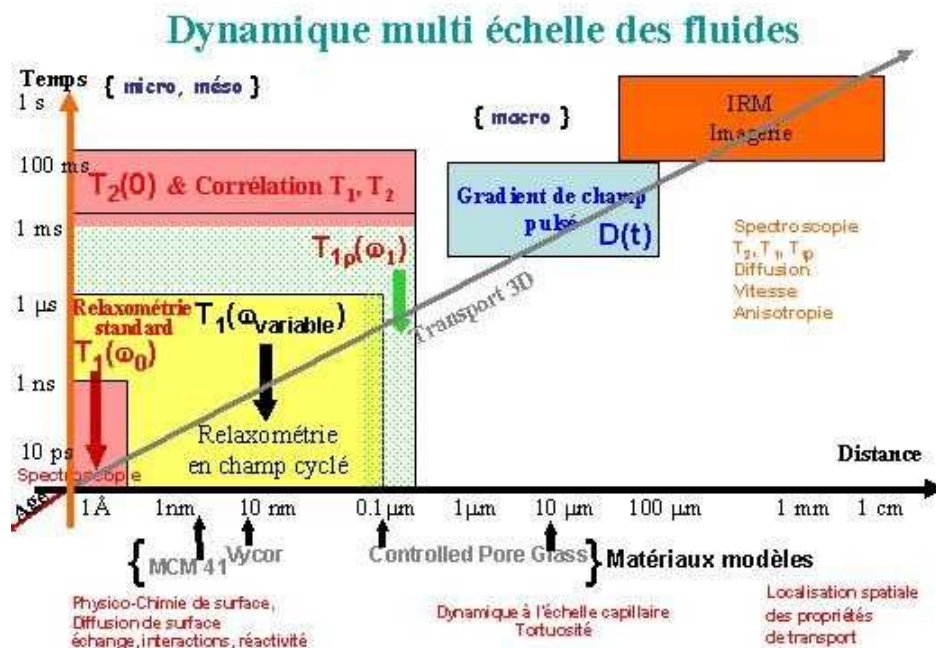


Figure 9: Positionnement spatio-temporel des techniques RMN utilisées.

D'un point de vue pratique, pour réaliser ces codages et avoir accès à la dynamique multi-échelle, nous avons mis en œuvre au laboratoire une plateforme RMN constituée de différentes techniques de spectroscopie, relaxométrie, diffusométrie et imagerie (figure 9). Cette plateforme originale a été utilisée dans ce travail pour l'étude de la dynamique du transport hydrique dans des matériaux poreux modèles et des matériaux cimentaires.

VI. Conclusion

Nous avons présenté l'ensemble des concepts, observables et méthodes à un niveau qualitatif suffisant pour comprendre la stratégie d'étude de la dynamique multi-échelle dans les matériaux poreux. Nous avons décrit en particulier, la richesse de la RMN qui permet d'associer dans chaque gamme de temps un phénomène RMN ou une observable adaptée. Nous avons aussi décrit les différents moyens de codage et de préparation du système de spins qui font intervenir les interactions internes et les champs magnétiques externes pour que la RMN puisse couvrir réellement les douze ordres de grandeur en gamme de temps et environ dix ordres de grandeur en gamme d'espace requis pour étudier la dynamique des molécules et les phénomènes de transport dans les matériaux poreux désordonnés.

Une description plus détaillée de ces différents outils est reportée dans 7 annexes nécessaires pour analyser explicitement les résultats expérimentaux présentés dans les autres chapitres. Dans l'annexe II-A, est donnée une présentation élémentaire et originale de la RMN qui a pour but d'introduire tous les concepts et observables utiles à cette étude. L'annexe II-B est centrée sur l'impact du déplacement chimique sur les spectres et la relaxation et la façon dont la dynamique modifie cette interaction. L'Annexe II-C présente le même travail dans le cadre de l'interaction dipolaire. L'Annexe II-D présente une introduction semi-classique aux fonctions de corrélation ainsi que la notion de propagateur. En particulier, la fonction de corrélation est calculée dans le cas général de l'échange moléculaire sur 2 sites. L'Annexe II-E décrit la notion d'échange en général pour la relaxation longitudinale, transversale. L'Annexe II-F rassemble les séquences et techniques utiles à ce travail. On présente ainsi toutes les séquences effectivement utilisées en RMN Haut-Champ (configuration C1), les séquences propres au relaxomètre en champs cyclés (configuration C2) et la séquence utilisée en diffusométrie (configuration C3). Enfin, l'annexe II-G analyse la dépendance en température du rapport signal sur bruit (S/B).

Chapitre III

Conditionnement hydrique nécessaire pour l'étude du transport hydrique par spectroscopie, diffusométrie et relaxométrie RMN

I. Introduction

Pour étudier le transport hydrique dans nos matériaux poreux, il est nécessaire de contrôler l'humidité relative. Pour cela, nous avons utilisé la méthode point par point afin de mettre en conditionnement hydrique nos échantillons. Le principe de cette méthode est d'utiliser des solutions salines à partir de sels bien définis à température fixe. Pour nos expériences de RMN, nous avons dû adapter cette méthode sur différentes sondes (spectromètre haut champ, gradient de champ en impulsion, et relaxomètre).

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord la méthode point par point. Ensuite, nous présenterons son adaptation sur les sondes RMN.

II. Contrôle du taux d'humidité des échantillons poreux étudiés

1. Méthode point par point

1.1. Généralités

La méthode point par point est une méthode classique couramment utilisée pour la conservation ou le conditionnement d'échantillons dans des humidités relatives (R.H.) bien définies. Dans le cadre de ce travail, nous avons décidé d'utiliser cette méthode point par point à cause de sa fiabilité à long terme, de sa souplesse d'emploi, et de son faible coût de mise en place. Cette méthode permet de réaliser des expériences de sorption de vapeur d'eau sur un matériau donné. Des isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau sont mesurées à l'équilibre et à une température constante T choisie. A l'issue des expériences, nous disposons de deux relations « Teneur en eau-Humidité Relative ». En effet, les courbes en désorption puis en adsorption ne sont pas confondues et forment une hystérésis. L'analyse de ces isothermes a pour intérêt de caractériser nos matériaux d'un point de vue textural et hydrique [1]. L'obtention d'isothermes de sorption consiste à injecter de la vapeur d'eau étape par étape. Avant de commencer une expérience de sorption, l'échantillon est dégazé sous vide des impuretés et de la vapeur d'eau. Cette méthode d'obtention point par point des isothermes de sorption d'eau, peut être effectuée à l'aide de solutions salines. Ces solutions salines sont utilisées pour créer un certain environnement hygrométrique dans un dessiccateur. L'échantillon est introduit dans le dessiccateur et l'évolution de sa masse est suivie régulièrement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. A l'équilibre, il est possible de déterminer la teneur en eau de l'échantillon (en connaissant la masse à l'équilibre et la masse sèche) pour l'humidité relative considérée. De cette façon, en répétant la procédure plusieurs fois avec le même échantillon ou avec plusieurs échantillons, la construction de l'isotherme est possible. Par contre, si le même échantillon est utilisé pour obtenir l'isotherme complète, la durée de l'expérience peut être longue. En général, pour chaque point de l'isotherme selon le type de la quantité de l'échantillon utilisé, le temps d'équilibre peut varier de quelques jours à quelques semaines. Lorsqu'on utilise des échantillons très hétérogènes, tels que le béton et les pâtes de ciment, il paraît extrêmement difficile d'obtenir une dizaine d'échantillons identiques. L'hétérogénéité des échantillons peut alors induire des erreurs dans la mesure de l'isotherme de sorption. En effet, les pâtes de ciments sont des matériaux évolutifs où les réactions chimiques (essentiellement d'hydratation) qui se poursuivent à long terme, modifient leur structure au cours du temps. Ces réactions densifient la texture par développement de gel de C-S-H. Ceci diminue la porosité totale,

rend le réseau poreux plus fin, augmente la surface spécifique, consomme de l'eau donc en résumé modifie les isothermes de sorption et d'adsorption de vapeur d'eau du matériau. Selon « l'âge » du matériau, ces modifications pourront être ou non négligeables. Seuls les matériaux matures sont susceptibles de ne pas présenter d'évolution structurale majeure en présence d'eau [2]. Pour nos expériences de RMN, nous avons étudié les deux situations à savoir l'évolution sous conditions contrôlées d'humidité de ciments à partir du jeune âge jusqu'à plusieurs mois et le cas des pâtes de ciment considérées matures après deux années. La pâte de ciment gris mature âgée de deux ans nous a été fournie par V. Baroghel-Bouny du laboratoire LCPC. Elle a été conservée dans des conditions endogènes à 100 % d'humidité relative et enveloppée d'un film en aluminium. Le conditionnement de cette pâte de ciment gris s'est fait sous forme de monolithe de section de 1 cm² dans lequel on a prélevé des tranches d'échantillons d'épaisseurs variables pour les différentes expériences de RMN et de conductivité.

1.2. Principe de la méthode

A pression atmosphérique, l'équilibre d'une solution saline avec sa vapeur d'eau ne dépend que de la température et de la concentration en sel.

La relation de Clausius-Clapeyron permet de calculer la pression de vapeur saturante d'une espèce pure, P_{sat} , pour n'importe quelle température T , connaissant la température de vaporisation T_{vap} pour laquelle $P_{sat}^0 = 101325$ Pa et l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} [3] :

$$\ln[P_{sat} / P_{sat}^0] = \left[\frac{\Delta H_{vap}}{R} \right] \left[\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T} \right]$$

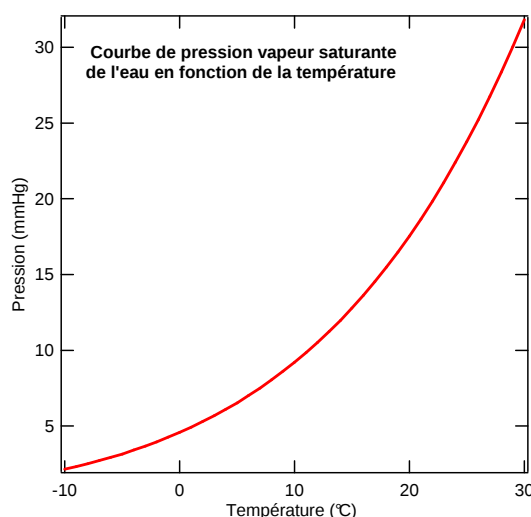


Figure 1: Variation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température pour l'eau pure [4].

Dans le cas de l'eau pure, la loi d'équilibre $P_v(T)$ est la loi de pression de vapeur saturante bien connue ($P_{vs}(T)$) (figure 1). Les courbes $P_v(T)$ sont différentes pour chaque sel dans le cas des solutions salines saturées de sels (figure 2). On peut ainsi déterminer les expressions des potentiels chimiques dans deux cas différents : eau pure et eau-sel.

Cas n°1: Eau pure

L'expression générale du potentiel chimique est :

$$\mu = \mu_0 + kT \ln \rho$$

où ρ est l'activité du constituant d'un mélange et μ_0 est le potentiel chimique de référence de l'eau pure à la température T .

Dans le cas où l'eau pure est dans le système fermé suivant :

Eau gaz $P_w^0(T)$
Eau liquide

on obtient un équilibre entre les phases liquide et gazeuse. L'égalité des potentiels chimique s'écrit :

$$\mu_{\text{eau liquide, pure}}(T) = \mu_{0,\text{gaz}}(T) + kT \ln P_w^0(T)$$

où $P_w^0(T)$ est la pression de vapeur saturante de l'eau en équilibre avec le liquide pur.

Cas n°2: Eau + sel

En présence de sel, l'eau liquide voit son potentiel chimique s'abaisser. En raison d'un double processus d'une part enthalpique lié à l'hydratation des ions et d'autre part à une composante liée à l'augmentation de l'entropie configurationnelle du système.

L'égalité des potentiels chimique s'écrit alors:

$$\mu_{\text{eau, sel}}(T) = \mu_{0,\text{gaz}}(T) + kT \ln P_{\text{eau, sel}}(T)$$

Comme $\mu_{\text{eau, sel}}(T) < \mu_{\text{eau, pure}}(T)$, on a $P_{\text{sel}}(T) < P_{0,w}(T)$.

On peut ainsi obtenir en phase gazeuse les conditions d'humidité relative qui s'écrivent:

$$R.H. = \frac{P_{\text{eau, sel}}(T)}{P_{0,w}(T)} < 1$$

Afin de stabiliser le potentiel chimique de l'eau liquide en présence de sel, notamment d'être indépendant du processus d'évaporation, on se place dans les conditions tampon. Celles-ci sont obtenues en utilisant le sel en saturation dans l'eau et en présence d'un excès de sel précipité.

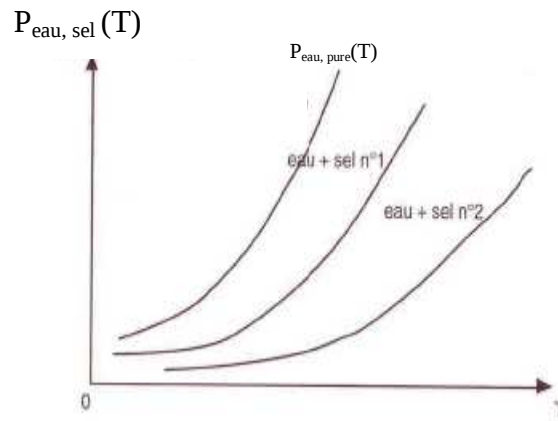


Figure 2: Lois d'équilibre $P_{\text{eau, sel}}(T)$ et $P_{\text{eau, pure}}(T)$ [1].

$P_{\text{eau, sel}}(T)$
Eau + sel
Sel

La nature du sel définira à une température T donnée une valeur unique de R.H.

1.3. Mise en œuvre

Au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau, les échantillons de matériau sont soumis à différents R.H. obtenues par des solutions saturées en sels. Les sels que nous avons utilisés présentent un large domaine de R.H. allant de 3,4 % à 100 % en incluant l'eau pure (tableau 1). Le choix de ces sels dépend de deux paramètres primordiaux : les humidités relatives des différents paliers de cinétique de sorption et la température à laquelle on souhaite les conditionner. Il faut également éviter les sels volatils ainsi que les sels corrosifs ou dangereux. Nous choisissons également le sel en fonction du rayon de Kelvin R_k calculé à 25°C à partir de la formule déterminée d'après la loi de Kelvin rappelée ci-dessous [5]. Cela nous assure de saturer suffisamment les pores en choisissant un R.H. donné en fonction de la taille de ces pores.

$$R_k = \frac{-2 \times \gamma_{l-v} \times V_m (H_2O_{liq})}{RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} = \frac{-2 \times \gamma_{l-v} \times V_m (H_2O_{liq})}{RT \ln H.R.}$$

γ_{l-v} : la tension superficielle entre la vapeur et le liquide

V_m : le volume molaire de l'adsorbable (l'eau).

$\gamma_{l-v} = 73.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$; $V_m = 18.10^{-6} \text{ L.mol}^{-1}$ [6].

Sels	R.H. (%) 25°C	P _p (mmHg) 25°C	R _{kelvin} R _k (nm) à 25°C
CsF	3.4	0.82	0.31
LiBr	6.4	1.54	0.38
LiCl	11.3	2.68	0.49
CH ₃ COOK	22.6	5.34	0.71
MgCl ₂ (6H ₂ O)	32.8	7.79	0.95
K ₂ CO ₃	43.2	12.57	1.26
Mg(NO ₃) ₂	53.4	12.82	1.64
NaCl	75.3	18.07	3.74
KCl	84.2	20.19	6.17
BaCl ₂ (2H ₂ O)	90.2	21.40	10.28
K ₂ SO ₄	97.3	23.35	38.75
KClO ₃	98	23.46	52.48
H ₂ O	100	23.76	∞

Tableau 1: Humidité relative de l'air au dessus de solutions salines saturées à 25 °C [7-9].

On a utilisé cette méthode pour différentes expériences de RMN : spectroscopie, relaxométrie, diffusométrie. Différents dispositifs originaux, présentés ci-dessous, ont été mis en place au laboratoire PMC pour l'étude du transport hydrique dans les matériaux modèles ainsi que dans les pâtes de ciment durcies.

2. Adaptation de la méthode point par point à la relaxométrie RMN

Pour adapter la méthode point par point aux expériences de RMN, il est nécessaire de créer un dispositif original et simple qui s'adapte sur les différentes sondes RMN. Dans le cas particulier de la sonde du relaxomètre, ce dispositif (figure 3) est composé par un tube RMN de 10 mm de diamètre, un séparateur, un petit tube de diamètre (4 mm) dans lequel on met la solution saline, et un bouchon étanche. De plus, le tube doit être conservé à une température de 25 °C en permanence.

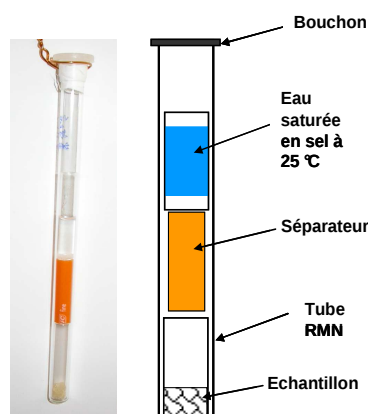


Figure 3: Dispositif adapté à la relaxométrie RMN et à la RMN haut champ.

Afin de valider ce dispositif, nous l'avons utilisé dans le cas d'expériences de relaxométrie en champs magnétiques variables. Cette méthode de relaxométrie a été abordée dans le chapitre II, détaillée dans l'annexe II-F et sera utilisée dans les chapitres VI et VII

lors de l'étude du transport hydrique dans les matériaux modèles. Ces expériences permettent d'étudier spécifiquement la dynamique de l'eau à l'interface des pores du VYCOR pour deux taux d'humidité différents. Nous pouvons alors comparer les profils de dispersion avec le champ magnétique (et donc la fréquence de Larmor ω_0) des vitesses de relaxation longitudinales des protons de l'eau confinée R_1 avec le profil constant ($R_1 = 0.3 \text{ s}^{-1}$) de l'eau non confinée.

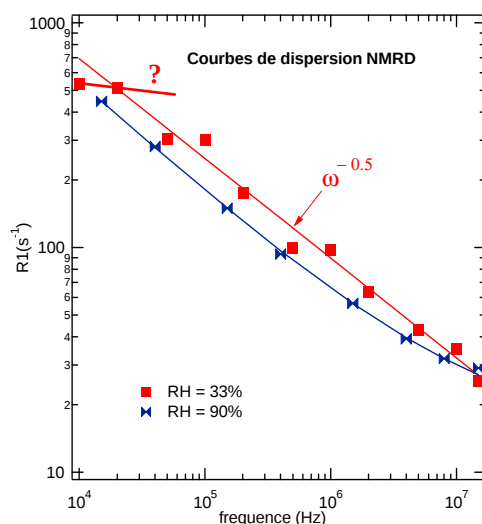


Figure 4: Profils de relaxométrie RMN obtenus sur le VYCOR pour deux R.H.

Pour les deux confinements (R.H. = 33 et 90 %), on observe les mêmes lois de puissance

$$R_1(\omega_0) \propto \omega_0^{-0.5},$$

caractéristiques d'une relaxation par modulation des interactions dipolaires intramoléculaire des protons de l'eau spécifiquement aux interfaces des pores du VYCOR. Ce comportement en fréquence confirme les observations préalables de R. Kimmich [10] et P. Levitz, J.-P. Korb, D. Petit [11] obtenues sur ces matériaux mésoporeux. On reviendra dans les chapitres suivants sur les écarts observés à basse et haute fréquence (figure 4). Enfin, l'augmentation significative de la vitesse de relaxation R_1 pour les faibles saturations en eau est cohérente avec l'amplification des phénomènes de relaxation de surface vis-à-vis de ceux de volume. Ces expériences permettent ainsi de qualifier notre dispositif.

3. Adaptation de la méthode point par point à la RMN haut champ

Nous avons également adapté cette méthode point par point à une sonde RMN haute puissance proton (figure 5). Nous partons d'un réservoir de solution saline adaptée à la forme de la sonde. Le réservoir est placé au-dessus de la bobine radio-fréquence (RF) de cette sonde. Sur ce réservoir un canal ou passage est prévu afin de laisser circuler l'humidité entre la réserve et l'échantillon. L'échantillon se trouve à l'intérieur d'un tube insérable dans la bobine RF. Ce tube est positionné grâce à un bouchon spécialisé dans lequel se trouve un certain nombre de passage pour l'humidité. Nous avons aussi adapté la méthode point par point à des sondes de gradient de champs pulsés et de haute résolution (figure 6-a).



Figure 5: Les différents composants de la méthode point par point adaptée à une sonde haute puissance proton.



Figure 6: a): Verrerie avec réservoir à eau saturée en sel et système d'homogénéisation de température pour sonde RMN de gradient et haute résolution. b) : Sonde haute puissance multi-noyaux et son système de contrôle d'humidité

Nous avons aussi construit une sonde multi-noyaux pour avoir accès au sodium et au chlore. Un système de contrôle d'humidité est intégré sur cette sonde (figure 6-b). Le point clé pour toutes ces adaptations est d'homogénéiser au mieux la température entre la solution saline et l'échantillon.

Enfin, nous avons suivi par spectroscopie RMN (figure 7) la cinétique de remplissage en eau d'un CPG 35 brut sec (R.H.= 0 %) soumis à une humidité de 98 % à 25°C. Nous avons obtenu différents spectres RMN au cours du temps que nous avons superposés. La cinétique de remplissage en eau suit essentiellement un comportement du premier ordre avec une constante de temps de 41 heures qui conduit à un état d'équilibre après 8 à 9 jours.

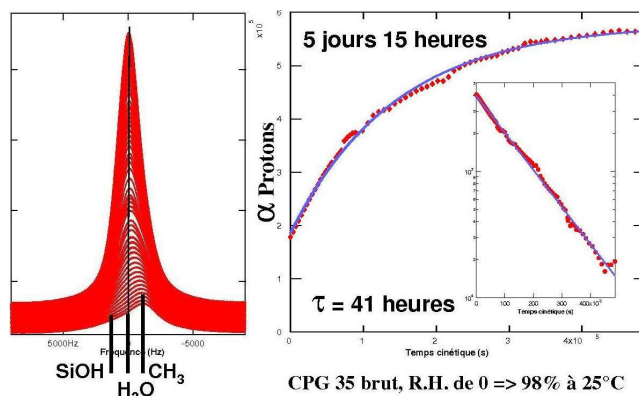


Figure 7: Cinétique de remplissage en eau dans un CPG35 brut.

4. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre la méthode point par point qui est couramment utilisée pour la conservation ou le conditionnement d'échantillons dans des humidités relatives (R.H.) bien définies.

Nous avons également décrit les dispositifs originaux pour sa mise œuvre dans les expériences de spectroscopie, diffusométrie et relaxométrie RMN.

Enfin, nous avons prouvé la validité de la méthode par plusieurs exemples de RMN d'échantillons mésoporeux dont les conditions de saturation ont été bien contrôlées.

Ces dispositifs originaux de conditionnement en atmosphère contrôlée permettront d'étudier le transport hydrique dans les différents matériaux poreux étudiés.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation des matériaux modèles étudiés

I. Introduction

Une des difficultés lors de l'étude des matériaux cimentaires est qu'ils sont multi-échelles et présentent une surface réactive. Trois échelles imbriquées définissent la porosité de ces matériaux: l'échelle 1 du réseau capillaire ($\varnothing$ pores $> 50\text{nm}$); l'échelle 2 de la porosité inter C-S-H ($6\text{ nm} < \varnothing$ pores $< 50\text{ nm}$); l'échelle 3 de la porosité intra C-S-H ($\varnothing$ pores $< 6\text{ nm}$). Afin de caractériser le transport hydrique de façon séparée pour chaque échelle nous utilisons des matériaux modèles à la porosité adaptée à chacune d'entre elles. Tous ces matériaux modèles font partie de la famille des silicates choisis pour limiter la réactivité de surface tout en contrôlant les paramètres physicochimiques de l'interface par la synthèse ou les traitements thermiques. Les matériaux utilisés sont respectivement des CPG (Controlled Pore Glass), des SEOS (poreux calibrés), et des MCM-41, pour les échelles 1, 2 et 3. Il est à noter la correspondance avec la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

- l'échelle 1 correspond exactement à celle de la macroporosité ($> 50\text{ nm}$) (IUPAC)
- l'échelle 2 correspond essentiellement à celle de la mésoporosité ($2\text{ à }50\text{ nm}$) (IUPAC).
- l'échelle 3 couvre la microporosité ($< 2\text{ nm}$) (IUPAC) et une partie de la mésoporosité.

Pour l'échelle 3, nous avons bénéficié de MCM-41 de diamètres de pore 3.3 nm et 11.8 nm fournis par le professeur J-M. Devoisselle et C. Tourné-Peteilh de l'Université de Pharmacie de Montpellier. Les silicates SEOS à pores sphériques calibrés de diamètres 10 , 14 et 40 nm , représentant l'échelle 2, proviennent d'une synthèse réalisée au laboratoire MADIREL de Marseille. Pour l'échelle 1, nous avons synthétisé des matériaux CPG à macroporosité contrôlée. Le fait de synthétiser ces matériaux nous donne accès à trois propriétés importantes pour l'étude du transport hydrique. En effet, par synthèse nous pouvons régler la taille des pores macroscopiques. De plus, la mouillabilité de l'interface est modifiable par traitement thermique. Enfin, un intérêt supplémentaire de ces matériaux est qu'ils présentent une porosité multi-échelles ou seulement une macroporosité suivant le traitement thermique appliqué. Nous avons aussi utilisé comme autre mésoporeux à l'échelle 2 du VYCOR afin de vérifier et calibrer nos dispositifs utilisés pour le contrôle d'humidité lors des mesures *in situ* du transport hydrique.

Un premier paragraphe présente les propriétés connues du VYCOR utilisé pour le test des dispositifs de contrôle d'humidité *in situ*. Un second paragraphe regroupe la présentation des matériaux MCM-41 et SEOS utilisés pour l'étude du transport hydrique aux échelles respectivement micro et mésoporeuse. Enfin, un dernier paragraphe est dédié à la description des matériaux CPG à macroporosité contrôlée, ainsi qu'à leur synthèse et la caractérisation de leur porosité multi-échelles.

II. Le VYCOR comme matériau test

1. Présentation du VYCOR utilisé

Afin de tester nos dispositifs utilisés pour le contrôle d'humidité lors des mesures *in situ* du transport hydrique, nous avons utilisé le matériau VYCOR calibré et dont la microstructure a été principalement étudiée par P. Levitz *et al* [1]. Le VYCOR 7930 du lot n° 7930 est un verre poreux de silice fabriqué par Corning. En fait, Hood et Norberg (1938, 1942) ont été les premiers à le décrire [2, 3]. Ce verre est préparé en trois étapes. Un mélange composé de 75% en SiO_2 , de 5 % en NaO_2 , et de 20 % en B_2O_3 , et chauffé à une température inférieure à sa démixtion (750 K). A cette température, il se produit une séparation en deux phases distinctes : l'une très riche en oxyde borique et soluble dans l'acide, et l'autre insoluble et composée principalement de silice. Ensuite, après un recuit le verre est immergé dans un bain d'acide chlorhydrique jusqu'à élimination complète de la phase borique pour former un réseau poreux de silice.

2. Caractérisation du VYCOR

Les caractéristiques texturales de la microstructure du VYCOR ont été obtenues par P. Levitz *et al* [1] à partir de différentes méthodes : les isothermes d'adsorption/désorption d'azote, la microscopie électronique en transmission, la diffusion des rayons X aux petits angles. Les valeurs mesurées obtenues par chaque méthode ont été comparées. La surface spécifique de valeur $103 \text{ m}^2/\text{g}$ a été mesurée à partir d'isotherme d'adsorption d'azote et de l'équation BET (annexe IV). La surface spécifique ainsi que le volume microporeux des méso- et macropores ont été estimés respectivement à $91 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ par analyse du *t*-plot. Le rayon de pore a été déterminé en utilisant la distribution de tailles de pore obtenue par BJH (annexe IV). La valeur de ce rayon de pore est $35 \text{ \AA}$. La porosité a également été mesurée en obtenant une valeur de 0.3. La méthode MET a permis d'obtenir les mêmes caractéristiques microstructurales que précédemment. La porosité de 0.309 obtenue à partir de l'image MET du VYCOR (figure 1.1) est en bon accord avec celle obtenue par BET (0.3). Les surfaces spécifiques par unité de volume ($111,6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) et unité de masse ($77 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été calculées en prenant en compte la densité de silice ($2.18 \text{ g}/\text{cm}^3$). Le diamètre a été mesuré à l'aide de distribution de corde qui a donné une valeur autour de $70\text{-}80 \text{ \AA}$ se rapprochant de celle mesurée par BJH. Ces valeurs sont approximativement proches de celles obtenues par adsorption d'azote.

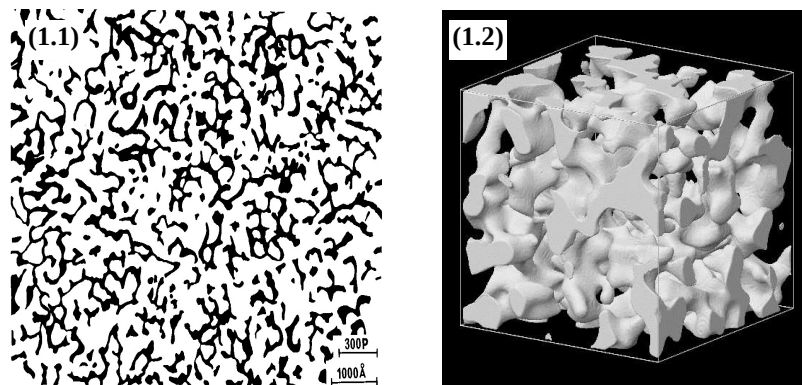


Figure 1: En (1.1), section d'un verre de VYCOR observée par microscopie électronique à transmission [1]. En (1.2), reconstruction 3D du verre poreux VYCOR (l'arête du cube est 100 nm) [4].

Une reconstruction 3D du verre poreux VYCOR (figure 1.2) a été effectuée en utilisant le Champs Gaussien et les distributions de cordes sur des images MEB 2D [4]. Dans cette reconstruction 3D, une simulation de dynamique brownienne de l'eau a été réalisée et comparée aux profils de relaxation RMN [5].

III. Matériaux à micro et méso porosités calibrées

1. Les silices microporeuses MCM-41

Les MCM (Mobil Composition of Mater) sont les premiers matériaux à tensioactifs structurants (MTS) à avoir été décrits en 1992 par Mobil Oil Corporation. Ce sont des matériaux minéraux structurés à l'échelle nanométrique autour de micelles de tensioactifs leur conférant une organisation régulière, une grande surface spécifique ainsi qu'un grand volume poreux. Plusieurs auteurs les décrivent comme des matériaux hautement structurés constitués d'un réseau mésoporeux uniforme avec des tailles de pores contrôlées allant de 15 à 100 Å. Ce réseau est aussi appelé « nid d'abeille » (figure 2) car il est organisé selon une phase hexagonale [6]. Leur première utilisation était pour les tamis moléculaires et leurs applications sont nombreuses, notamment en catalyse, en adsorption et récemment dans le domaine de la santé.

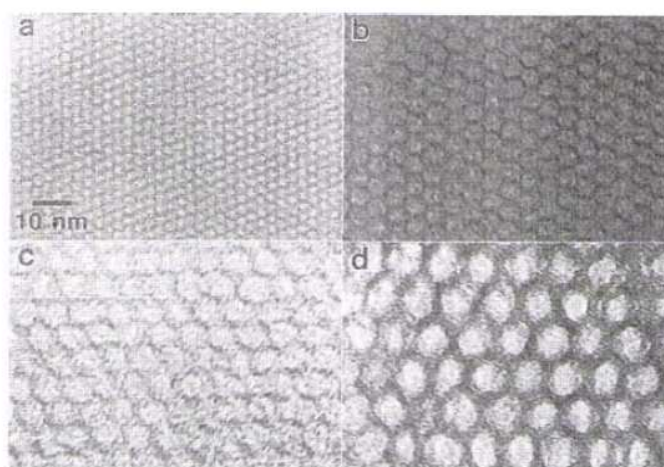


Figure 2 : Clichés de microscopie électronique à transmission de différents MCM-41 de tailles de pores de (a) 20, (b) 40, (c) 65 et (d) 100 Å [6].

1.1. Synthèse des MCM-41

Les MCM-41 appartiennent à la famille des M41S. Ils sont préparés à partir de tensioactifs cationiques. Beck *et al.* [6] ont proposé plusieurs mécanismes réactionnels possibles. D'après les auteurs, la formation du réseau hexagonal des MCM-41 est due à l'agrégation des micelles sphériques de tensioactifs pour donner des micelles allongées. Les MCM-41 sont les premiers MCM à avoir été synthétisés. On peut aussi contrôler et caractériser la texture et la morphologie en choisissant les gabarits moléculaires « templates » que sont les tensioactifs ainsi que les conditions de synthèse. Deux types de MCM-41 fournis par C. Tourné-Péteilh et J.-M. Devoisselle de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier, ont été synthétisés par la méthode sol-gel. Ces MCM-41 nommés 5341C et 4357C ont des canaux de diamètre respectif 3.3 et 11.8 nm. Les MCM-41 ont été préparés en mélangeant les réactifs H_2O , $NaOH$ à pH 12-13 afin de disperser le bromure de Cetyltriméthylammonium (tensioactif). On ajoute ensuite de la silice (Aerosil 200). Le triméthylbenzène est aussi utilisé afin d'élargir les pores en gonflant les micelles. Il se produit alors la réaction d'hydrolyse sous agitation magnétique et à température ambiante. Puis, la condensation s'effectue au cours de l'étape de maturation à 115°C pendant 20 heures. La poudre blanche obtenue est lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH. Afin d'éliminer tout le triméthylbenzène, la poudre est séchée à 50°C pendant 48 h pour le MCM-41 à petits pores et une semaine pour le MCM-41 à grands pores. Chacun des MCM-41 est calciné afin d'éliminer le tensioactif à 550°C sous flux d'air pendant 8 heures et de vider les pores. Les MCM-41 sont sous forme d'agrégats et d'agglomérats de petites particules [7].

1.2. Caractérisation texturale des MCM-41

A l'échelle macroscopique, on observe que l'échantillon 5341C (3.3 nm) est sous la forme de poudre blanche agglomérée tandis que l'échantillon 4357C (11.8 nm) est une poudre blanche non agglomérée. La surface spécifique, le volume mésoporeux et le diamètre des pores sont déterminés à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K. Les diamètres de pore sont déterminés à partir des distributions de tailles de pores obtenues par la méthode BJH. Les caractéristiques texturales obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont regroupées dans le tableau 1.

n° de synthèse	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{mésop}}$ (cm ³ /g)	D_{BJH} (nm)
5341C	975	0.76	3.3
4357C	730	2.54	11.8

Tableau 1: Données texturales des matériaux MCM-41 calcinés.

Les isothermes d'adsorption d'azote des matériaux 5341C et 4357C sont de type IV (figure 3). Ils présentent une marche d'adsorption dans le domaine de pression $0,3 < P/P_0 < 1,0$ correspondant au remplissage des pores par l'azote qui est caractéristique de la mésoporosité.

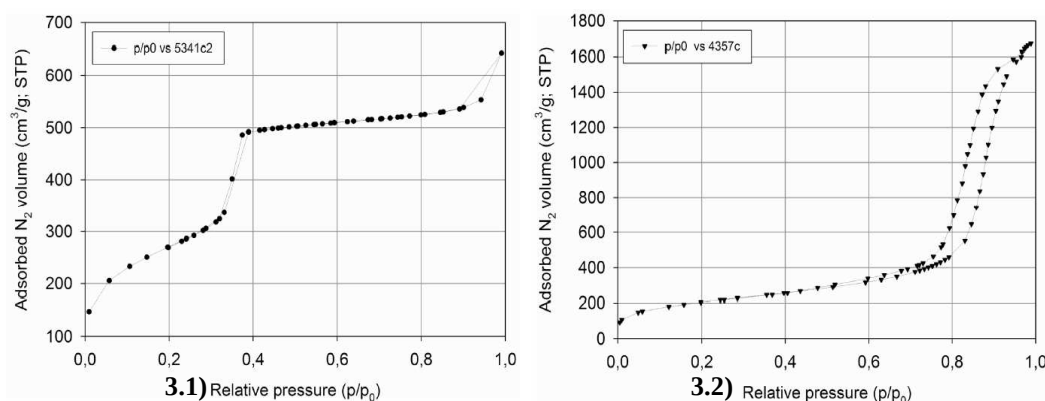


Figure 3: Isothermes d'adsorption d'azote du MCM-41 calciné 5341C de diamètre 3.3 nm sur la figure 3.1 et du MCM-41 calciné 4357C de diamètre 11.8 nm sur la figure 3.2.

L'absence d'hystérésis pour l'échantillon 5341C indique un phénomène réversible lors de la désorption de l'azote et est caractéristique des tailles de pores de l'ordre de 3.0 nm. Dans le cas de l'échantillon 4357C, l'isotherme présente une boucle d'hystérésis typique de mésopores plus grands que 4 nm. Son analyse par BJH permet de calculer la distribution de tailles de pores dans l'hypothèse d'une forme cylindrique.

2. Les silices mésoporeuses SEOS

Pour représenter l'échelle 2, nous avons utilisé trois matériaux mésoporeux à pores sphériques dont les diamètres sont 10, 14, et 40 nm. Ces matériaux nous ont été fournis par l'intermédiaire de R. Denoyel dans le cadre de cette thèse. Ils ont été synthétisés et étudiés par E. Bloch *et al.* [8] du laboratoire MADIREL de Marseille. Ce sont des silices mésoporeuses synthétisées en utilisant la méthode sol-gel. Afin de contrôler la porosité, des copolymères ont été utilisés en tant que gabarits moléculaires « template » sous forme d'un tri-bloc. Ces copolymères, l'oxyde de polyéthylène (PEO) et le polystyrène (PS) ont également été préparés au laboratoire. Ils présentent des longueurs de chaînes à grandes masses moléculaires. Les silices poreuses synthétisées sont nommées SEOS comme « polystyrene-b-poly(ethylene oxide)-b-polystyrene » (PS-*b*-PEO-*b*-PS) à partir des

constituants tri-blocs jouant le rôle de gabarit. Pour les 3 silices poreuses, les longueurs de chaînes du PS sont différentes tout en maintenant constantes celle du PEO. Le bloc de copolymère PEO de formule brute $[H(OCH_2CH_2)_nOH]$, utilisé pour la synthèse, est hydrophile et a pour avantage d'interagir avec le précurseur de silice le tétraméthylorthosilicate ($Si(CH_3O)_4$) (TMOS). Le PS de formule brute C_8H_8 est hydrophobe et a un rôle de «template» pour contrôler la mésoporosité de la silice et permet de former la silice mésoporeuse avec une longueur de PEO constante. Une relation linéaire (figure 4.1) a été mise en évidence entre les diamètres de pore de la structure mésoporeuse et le degré de polymérisation du copolymère PS. En effet, il est possible de faire varier le diamètre de mésopore entre 4 et 40 nm en choisissant le degré de polymérisation N_{PS} approprié faisant jouer un polymère hydrophobe un véritable rôle de gabarit chimique [8].

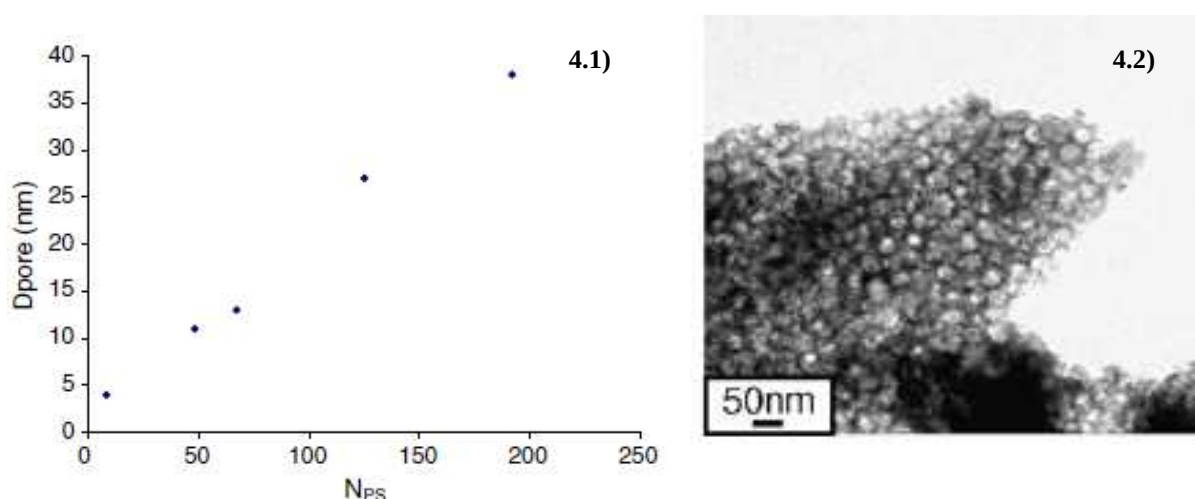


Figure 4.1): Variation du diamètre de pore (D_{pore}) en fonction du degré de polymerization du bloc PS (N_{PS}).
Figure 4.2): Image MET de la silice mésoporeuse calcinée dont le diamètre est 40 nm [8].

2.1. Protocole de synthèse des SEOS

Le tri-bloc de copolymères (PS-*b*-PEO-*b*-PS) est dissout dans du tétrahydrofurane (THF) en agitation à température ambiante. Ensuite, de l'acide chlorhydrique (HCl) et du TMOS sont ajoutés au mélange après solubilisation du copolymère. Le mélange est agité jusqu'à gélification. Le gel obtenu est maintenu pendant plusieurs jours à température ambiante. La phase organique permettant de former le réseau poreux est éliminée par calcination à 650 °C pendant 6 heures.

2.2. Caractérisation des SEOS

Les silices mésoporeuses obtenues ont été caractérisées à l'aide de microscopie électronique en transmission (MET) (figure 4.2) et de mesures de sorption d'azote. Le diamètre a été obtenu aussi bien par les méthodes BJH et *t*-plot. Ils ont pu comparer les valeurs obtenues par ces trois méthodes d'obtention de la taille de pore. De plus, comme cela a été décrit dans le chapitre VI, nous avons vérifié par relaxométrie RMN le rapport des rayons des SEOS 73 et 75.

SEOS	PS	PEO	N_{ps}	D_{pore} (nm)
72	20	10	192	40
73	8	10	77	14
75	5	10	48	10

Tableau 2: Récapitulatif des tri-blocs de copolymères et des diamètres de pore des silices mésoporeuses utilisées.

IV. Matériaux à macroporosité contrôlée

1. Les verres macroporeux de silice CPG

Pour l'obtention d'un matériau représentatif de l'échelle 1, nous avons synthétisé des Controlled Pore Glass (CPG) suivant la méthode sol-gel. Ce sont donc des matériaux solides avec une microstructure optimisée. La synthèse menée au laboratoire PMC s'inspire de Nakanishi *et al.* [9]. Ces derniers ont utilisé la technique sol-gel combinée à l'introduction de polymères afin de produire des monolithes de silice macroporeuse. La méthode sol-gel est une technique de chimie douce mise en œuvre depuis plus de trois décennies. C'est une voie très utilisée pour la synthèse des matériaux à base d'oxydes métalliques tels que des verres, des céramiques et même des composites inorganiques-organiques et hybrides. Nakanishi *et al.* ont fabriqué des monolithes en gel de silice avec des tailles de pores contrôlées en allant du micromètre au nanomètre. Dans ce type de synthèse la taille des macropores augmente lorsque l'on diminue la quantité de polymère introduit. Ces matériaux sont actuellement utilisés, notamment dans les colonnes de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [9].

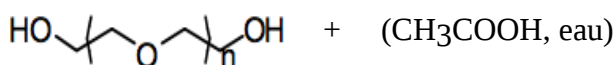
2. Synthèse des silices CPG

2.1. Principe de la méthode Sol-Gel

Le principe de cette méthode sol-gel pour la synthèse des CPG consiste à mélanger trois réactifs: l'acide acétique très diluée dans l'eau à pH = 3.5, et le TMOS (Tétraméthoxysilane). Tout d'abord, le polymère polyéthylène-n-glycol (PEG) dont le rôle est de donner l'empreinte (« template ») du réseau poreux, est dissout dans l'acide acétique sous agitation magnétique à cause de sa solubilité dans l'eau. Ainsi, le mélange devient visqueux à 0°C. Ensuite, sous agitation modérée et en y ajoutant du TMOS, insoluble dans l'eau, il se forme deux phases. Il se produit alors la réaction d'hydrolyse entre l'eau et le TMOS pour former une seule phase : un gel de silice. Lors de cette réaction d'hydrolyse, des ions H^+ libres se fixent sur le TMOS pour former des silanols et du méthanol. Ensuite, la réaction de polycondensation se produit lors du chauffage à 40 °C pendant 24 heures avec une séparation de phases : l'une riche en silice poreuse et l'autre riche en solvants eau et méthanol [10].

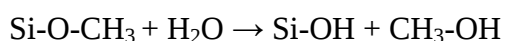
L'ensemble de la synthèse est brièvement décrit dans l'enchaînement de réactions suivant :

- **Dissolution du PEG dans l'eau acide (acide acétique):**

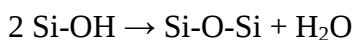


Polyéthylène n-Glycol

- **Réaction d'hydrolyse du TMOS:**



- **Réaction de condensation:**



2.2. Protocole expérimental de la synthèse

Tout d'abord, dans deux pots (moules en propylène pour former des pastilles) on met respectivement 175 mg et 275 mg de PEG pour le CPG 35 et le CPG 55. Le sens de la nomenclature 35 et 55 est défini par la quantité de PEG par exemple $175\text{mg} \times 2/10 = 35$. On introduit 25 mL d'acide acétique à 0.01 M. Ce mélange est mis en agitation magnétique pendant 5 minutes dans un bain de glace. Ensuite, on ajoute 1.25 mL de TMOS (Fluka). Le

mélange est remis en agitation magnétique modérée pendant 30 minutes. Le gel obtenu est scellé puis mis en étuve à 40 °C pendant 24 h. Un surnageant liquide au-dessus du solide apparaît durant cette étape de condensation. Pour éliminer le restant de solvants présents dans le réseau poreux, on emploie la méthode d'extraction par solvant qui consiste à utiliser l'acétone, miscible dans l'eau et le méthanol. Afin d'améliorer l'échange de solvants, on utilise le soxhlet. Les solvants sont d'abord extraits par l'acétone, chauffée à une température supérieure à celle de son ébullition 56.3°C sans dépasser celle de l'eau. L'eau qui se re-condense dans le ballon est piégée par le carbonate de calcium (CaCO_3) anhydre. En chauffant le ballon contenant l'acétone et le carbonate de calcium, l'acétone s'évapore, se refroidit et se condense pour retomber dans le soxhlet puis un autre cycle de lavage redémarre ainsi de suite. Cette étape d'extraction de solvants par l'acétone dure 12 heures pour effectuer un lavage efficace.

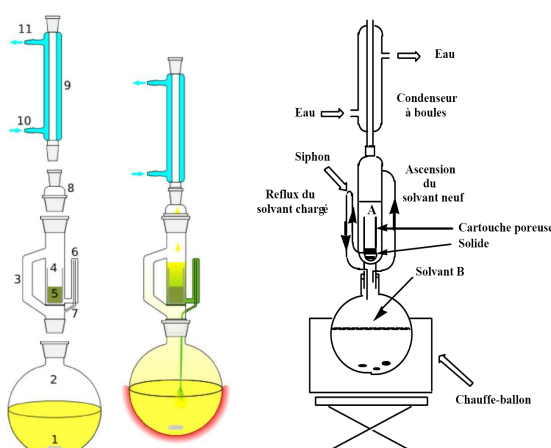


Figure 5: Montage à reflux pour le lavage par extraction de solvants.

Le gel est ensuite séché à l'aide de la méthode du CO_2 supercritique (31.1°C, 739 bar) en utilisant l'appareil Quorum Polaron E3100. Le CO_2 étant miscible à l'acétone, on peut sécher le solide poreux en évitant de casser ou créer des fissures et en éliminant l'acétone sans générer de force capillaire. On obtient comme nous allons le voir alors un matériau multi-échelles avec trois porosités distinctes: micro, méso, et macroscopique. A ce stade, on peut également effectuer un traitement thermique sur le solide poreux permettant de fermer la microporosité. Pour ce faire, une calcination de l'échantillon à 900°C est appliquée pendant 1 heure. On constate une réduction de volume de la pastille. Le matériau obtenu est alors méso et macroporeux.

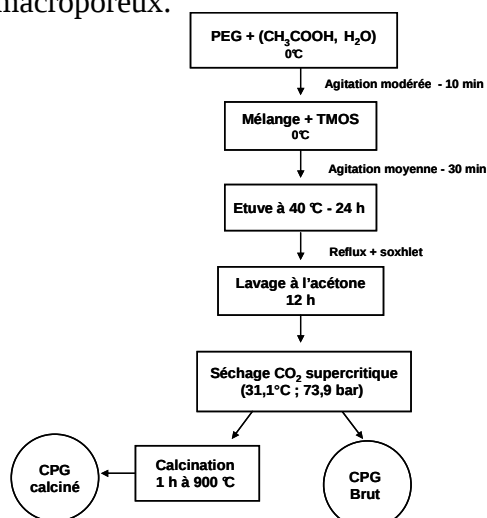


Figure 6: Protocole de synthèse des CPG bruts et calcinés utilisé.

3. Caractérisation des silices CPG

3.1. Caractérisation de la macroposité

Nos matériaux silicates sont multi-échelles c'est-à-dire qu'ils possèdent différentes tailles de pores dans les domaines micro-, méso-, et macroposité. Il est donc possible de contrôler cette porosité multiple en appliquant des traitements tels que la calcination afin de fermer la plus petite échelle de porosité ou alors en faisant varier la quantité de PEG introduite lors de la synthèse afin d'augmenter la taille des macropores. Les images MEB de la figure 7 présentent le squelette de la silice ainsi que la macroposité vide.

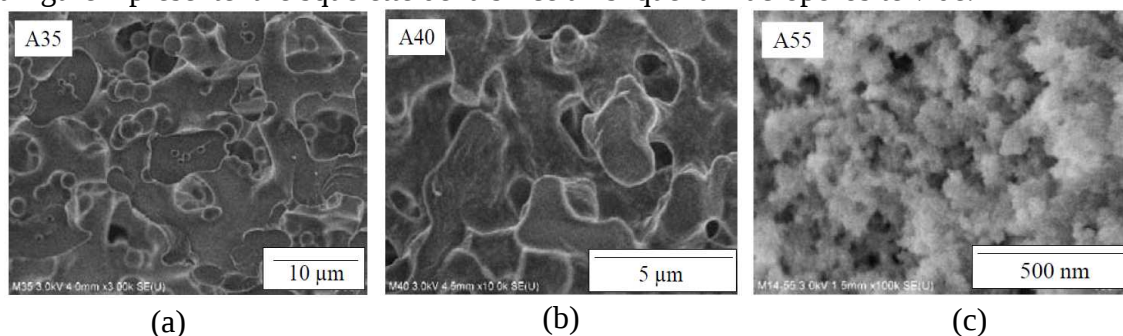


Figure 7: Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des Controlled Pore Glass 35, 40, 55 bruts (non calcinés).

La structure macroporeuse est formée lorsque la phase transitoire de séparation liée à l'hydrolyse (à 0°C et sous agitation) et à la polycondensation (à 40°C) de l'alkoxysilane est chimiquement bloquée par la transition sol-gel. Les tailles de pores et du squelette sont déterminées par le taux d'avancement de la séparation de phase au moment de la transition sol-gel. Ils peuvent être contrôlés par la quantité de PEG. Si cette quantité augmente alors le diamètre des macropores diminue. On a ici un moyen de faire évoluer la macroporosité de 0.1 μm à quelques dizaines de microns. Comme cela a été décrit plus haut, pour les CPG 35 et 55 synthétisés, il a été introduit initialement respectivement 175 et 275 mg de PEG.

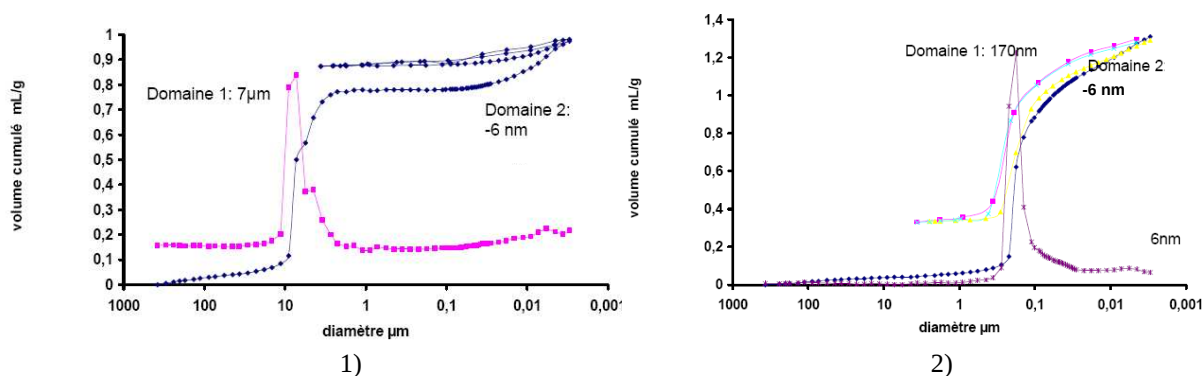


Figure 8: Courbes obtenues au laboratoire MADIREL d'intrusion au mercure des CPG 35 bruts (8.1) et des CPG 55 bruts (8.2).

Comme le montre la porosimétrie au mercure (figure 8) qui mesure essentiellement la distribution des goulots d'étranglements des pores, ces CPG 35 et 55 présentent une macroporosité avec un diamètre moyen respectivement de $d_{macro35} \sim 7 \mu m$ et $d_{macro55} \sim 170 nm$. Il semble aussi apparaître une porosité autour de 6 nm. Cette observation sera reprise au chapitre VII. A partir de la porosimétrie au mercure, le volume macroporeux est évalué à $0.974 cm^3/g$. Les images MEB ci-dessus montrent l'influence du PEG sur le contrôle de la porosité. En effet, en quantifiant les images, on voit bien que la macroporosité diminue lorsque la quantité de PEG augmente.

3.2. Caractérisation de la méso et micro porosité

Grâce à notre collaboration avec R. Denoyel, nous avons pu mesurer les isothermes d'adsorption d'azote. Celles-ci nous révèlent l'aspect multi-échelle que nous exploitons pour étudier l'impact de la micro et mésoporosité sur les propriétés du transport hydrique. Au chapitre VII, nous présenterons que les résultats obtenus à partir des CPG 35 car seul ce matériau a une macroporosité observable à la tomographie X de résolution $\sim 0.7 \mu\text{m}$. Les mesures d'adsorption d'azote et de RMN montrent que ces matériaux présentent aussi une micro et mésoporosité du squelette silicate comme l'illustre la figure 9 pour le CPG 35 synthétisé.

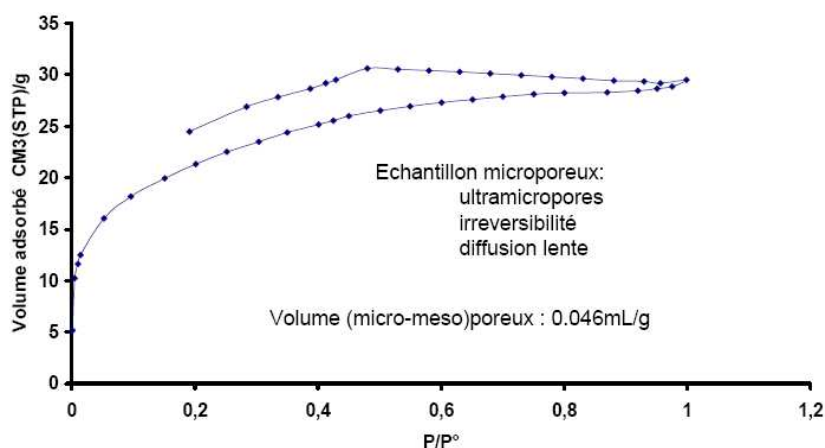


Figure 9: Isothermes d'azote des CPG 35 bruts.

Le démarrage quasi vertical de l'isotherme d'adsorption à $P/P_0 \rightarrow 0$ est caractéristique de la microporosité. L'analyse de l'isotherme d'adsorption permet d'évaluer un volume microporeux de $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$, un volume cumulé micro-méso de $0.046 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre moyen de pore de 2.6 nm . L'échantillon brut présente une surface spécifique de $75 \text{ m}^2/\text{g}$. Partant d'une représentation simplifiée de sphères de même diamètre d et de densité $\rho \sim 2$ (silice) une surface spécifique donnée par $6/d\rho$ conduit à un diamètre de sphère $d \sim 42 \text{ nm}$. Les mesures de surface spécifique par BET montrent que le traitement thermique peut drastiquement modifier la contribution de la méso et microporosité. L'échantillon CPG 35B, dont l'isotherme d'azote est présentée sur la figure 9 présentait initialement une surface spécifique de $75 \text{ m}^2/\text{g}$. Après un traitement thermique de deux heures à 200°C , cette surface spécifique s'est réduite à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et après calcination elle n'était plus que de $1.25 \text{ m}^2/\text{g}$. Ainsi, comme annoncé, la micro et mésoporosité est contrôlée par traitement thermique, ce qui permet d'avoir accès à des matériaux à porosité macroscopique pour les échantillons calcinés {CPG35C, CPG55C} ou multi-échelles pour les produits directs de la synthèse {CPG35B, CPG55B} nommés produits bruts.

V. Conclusion

Le chapitre II a souligné qu'il était possible d'avoir une approche multi-échelles par les techniques RMN. Ce chapitre montre que ce soient par des collaborations ou par synthèse directe pour répondre à un point spécifique, il est possible d'avoir une approche multi-échelles du transport hydrique grâce à la mise en œuvre de matériaux modèles qui permettent de découpler les échelles spatiales et limiter l'étude à l'échelle d'intérêt. Des observations faites au chapitre V dédié aux pâtes de ciments permettront de préciser ces échelles d'intérêt.

Chapitre V

Applications de la RMN et de la conductivité aux pâtes de ciments vieilles en atmosphère contrôlée

I. Introduction

Nous avons décrit dans les premiers chapitres la nature hétérogène des matériaux cimentaires à toutes les échelles et considéré les trois grandes classes de porosité:

- La porosité capillaire issue des défauts d'assemblage des grains de ciment entre eux ou au niveau des grains de sable et des granulats (échelle 1 : pores > 50 nm),
- La porosité inter - C-S-H correspondant à des défauts d'empilement des « nodules » de C-S-H (échelle 2 : $6 < \text{pores} < 50$ nm),
- La porosité intra - C-S-H associée à l'espace inter feuillets de C-S-H (échelle 3 : pores < 6 nm).

Nous présentons maintenant dans ce chapitre les résultats obtenus par une méthode originale d'analyse (décrite ci-dessous) des expériences de spectroscopie et de relaxation RMN (multi-échelles) des pâtes de différents ciments (blanc, gris, sec et humide) préparées et vieilles dans des conditions standards agréées par les cimentiers. L'originalité de ces études RMN, réalisées en atmosphère à humidité contrôlée, a permis de suivre l'évolution de la distribution des tailles de pores aux temps longs dans différentes conditions d'humidités relatives durant la période de maturité de ciment gris. L'évolution de cette distribution jusqu'à 90 jours a permis de suivre les transferts hydriques entre les différentes classes de pores et de confirmer la dé-percolation du réseau macroporal aux temps longs observée par tomographie X et simulations par V. Tariel dans sa thèse.

Nous présentons également des mesures de tortuosité originales d'une pâte de ciment gris Portland de type CEM I préparée et vieillie pendant un an au LCPC. Ces mesures ont été obtenues par conductivité. Rappelons que la tortuosité est une autre observable dynamique caractéristique des transferts hydriques dans les matériaux poreux désordonnés.

II. Echantillons et mesures

1. Préparation des pâtes de ciment gris et blanc

Nous avons utilisé plusieurs sources de pâtes de ciment vieilles. D'une part, des pâtes de ciment gris et blanc utilisées pour les expériences RMN ont été préparées chez D. Damidot à l'Ecole des Mines de Douai. Nous avons en particulier, utilisé deux ciments Portland : CEM I 52,5 N blanc de Calcia fabriqué à Cruas, et CEM I 52 N gris de chez Lafarge. Nous avons d'autre part, utilisé une pâte de ciment gris Portland de type CEM I préparée avec un rapport E/C = 0.35 au laboratoire LCPC par M. Thiery.

Pour la préparation des deux premières pâtes de ciment utilisées en RMN, nous avons utilisé un rapport E/C = 0.5 pour chacun des ciments. Nous avons donc pesé 30 g d'eau distillée et 60 g de ciment que nous avons mélangés à l'aide d'un malaxeur. Les deux mélanges ont été ensuite introduits séparément dans deux moules à palettes en plastique donnant une forme de petites barrettes (1 cm x 4 cm). Pour une bonne prise et un durcissement de la pâte de ciment, nous avons enveloppé les moules d'un film en plastique afin que l'eau ne s'évapore pas puis ils ont été recouverts d'un couvercle lesté par des poids.

Les moules ont été mis dans une salle climatisée à 20 °C durant 24 heures. Après avoir démoulé les pâtes de ciment, nous les avons enveloppées d'un papier humidifié à l'eau déminéralisée puis d'un film plastique afin de permettre au durcissement de continuer. L'ensemble a été ensuite introduit dans un pot bien fermé. Les conditions de stockage entre deux expériences successives ont été faites dans des conditions qui empêchent l'auto-dessiccation des pores.

Pour les mesures de tortuosité, nous avons voulu utiliser une pâte de ciment vieillie sur une longue durée. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi une pâte de ciment gris Portland préparée au LCPC. Le monolithe initial a été conservé pendant deux ans en conditions d'humidités endogènes, c'est-à-dire qu'il a été conservé dans l'humidité utilisée pour sa préparation. Pour cela, il a été enveloppé d'un film étanche et de plus entouré d'aluminium. Il a été maintenu dans une salle climatisée à 21 °C. Nous avons ensuite prélevé deux échantillons d'épaisseurs différentes sur ce monolithe pour effectuer nos mesures de tortuosité par conductivité.

2. Mesures RMN

Nous avons réalisé des expériences de spectres RMN du proton à 360 MHz sur un spectromètre Bruker. Ce spectromètre est capable de réaliser des expériences de RMN du proton aussi bien sur des solides que sur des liquides. Ce qui nous a permis l'étude des pâtes de ciments vieilles de 5 à 75 jours, voire deux ans sur un échantillon particulier. Une attention particulière a été portée sur l'analyse des formes de raies obtenues. Pour déconvoluer ces formes de raies, nous avons utilisé un profil de Voigt (convolution d'une gaussienne par une lorentzienne). La gaussienne donnant entre autres la partie inhomogène due aux inhomogénéités structurales et la lorentzienne donnant la partie homogène intrinsèque. Nous avons aussi réalisé des expériences de relaxation pour mesurer les temps de relaxation longitudinale T_1 par inversion-récupération, les temps de relaxation transverse T_2 par échos de spin (CPMG) et les temps de relaxation $T_{1\rho}$ dans le repère tournant. Toutes ces expériences ont été réalisées en condition d'hydratation contrôlée. Nous avons déjà décrit dans le chapitre III, les dispositifs d'adaptation de la méthode point par point à la spectroscopie et à la relaxométrie RMN. Les différentes sondes utilisées et créées spécifiquement pour nos études ont été décrites également dans ce chapitre III.

3. Mesures de tortuosité

Nous avons réalisé des mesures de tortuosité d'une pâte de ciment à l'aide d'un montage original (figure 1) proposé par R. Denoyel et R. Bouchet au laboratoire MADIREL à Marseille. Dans ce montage, il y a une cellule (figure 2) contenant l'électrolyte dans laquelle est introduite une solution de NaCl de concentration définie. Puis, la membrane (échantillon) d'épaisseur e_p est placée entre les deux électrodes. Ces électrodes sont commandées à l'aide de deux vis micrométriques pour faire varier la distance inter-électrode ℓ . Le principe de la méthode est de relever la dépendance de la résistance R en fonction de l'écartement ℓ entre les électrodes. L'originalité de cette cellule de mesure est précisément de pouvoir contrôler l'écartement inter-électrode en présence de l'échantillon et d'une solution de NaCl.

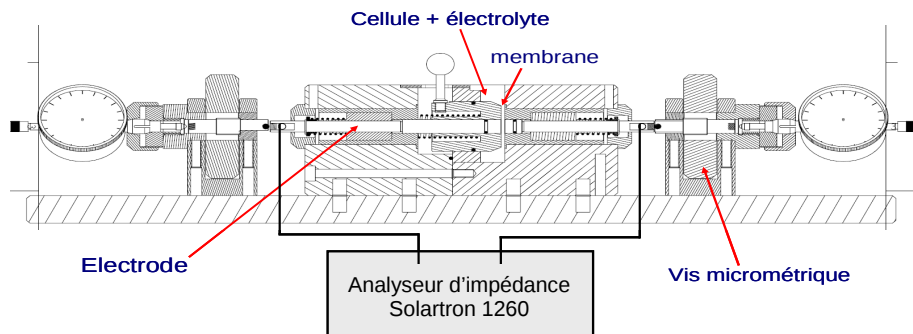


Figure 1: Schéma du montage de mesure de conductivité ionique pour des échantillons sous forme de pastille.

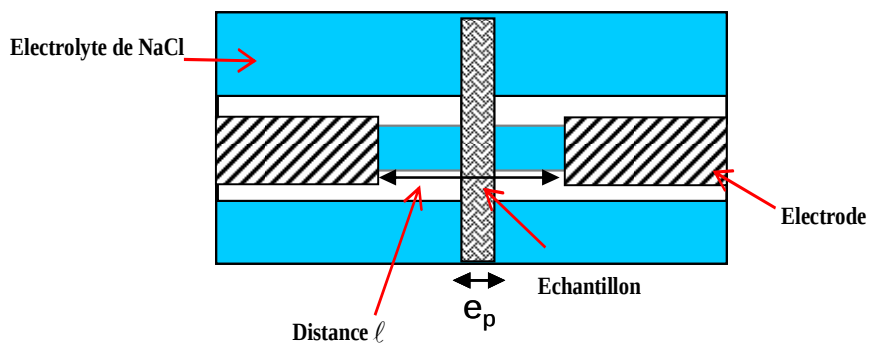


Figure 2: Détail de la partie active de la cellule remplie de solution de NaCl, l'échantillon étant placé entre les deux électrodes.

Il existe deux méthodes pour obtenir la résistance R entre les deux électrodes à partir de l'impédance complexe fournie par l'analyseur d'impédance:

- Si le système est stable, on relève le spectre d'impédance (figure 3) sur une large gamme de fréquences pour plusieurs distances ℓ . On confronte alors le spectre expérimental à un modèle pour extraire la valeur de la résistance $R(\ell)$
- Si le système présente une légère dérive due à l'équilibre de pH ou aux réactions de dissolution, on fixe la fréquence où la partie imaginaire Z_{Im} est minimum (figure 3) et on fait varier rapidement la distance ℓ . La valeur de la résistance est alors donnée par la partie réelle de l'impédance à cette même fréquence.

C'est cette dernière méthode qui est utilisée pour obtenir $R(\ell)$ lors de la mesure de tortuosité des ciments. Il faut de plus éliminer le liquide extérieur entourant la membrane pour éviter les effets de bord dans les mesures.

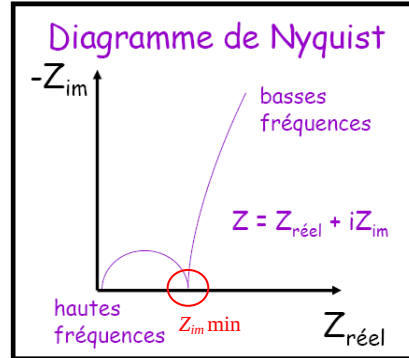


Figure 3: Diagramme de Nyquist et mise en exergue de Z_{im} minimum.

Le principe de la méthode d'obtention de la tortuosité se décompose en deux étapes successives. Une première étape consiste à mesurer la résistance R lorsque l'électrolyte est seul :

$$R = \frac{\ell}{\sigma^0 S} \quad \frac{dR}{d\ell} = \frac{1}{\sigma^0 S}$$

où σ^0 est la conductivité de l'électrolyte et S la surface du contact électrode-électrolyte. Une deuxième étape consiste à mesurer la résistance R' en présence de l'échantillon dans l'électrolyte :

$$R' = \frac{\ell - e_p}{\sigma^0 S} + \frac{e_p}{\sigma_p S} = \frac{\ell}{\sigma^0 S} + \frac{e_p}{\sigma^0 S} \left(\frac{\sigma^0}{\sigma_p} - 1 \right) = R + e_p \frac{dR}{d\ell} \left(\frac{\tau}{\varepsilon} - 1 \right)$$

où σ_p est la conductivité macroscopique du matériau et ε est la porosité du matériau. La tortuosité du matériau est alors obtenue à partir de l'expression suivante:

$$\tau = \varepsilon \left(1 + \frac{R' - R}{e_p \frac{dR}{d\ell}} \right)$$

Ensuite, il suffit de tracer les dépendances de R et R' en fonction de ℓ sur un même graphique. Un point important est de vérifier que ces deux dépendances sont parallèles afin de garantir la fiabilité de la mesure de $dR/d\ell$. Pour obtenir la tortuosité par cette méthode, il faut réaliser la mesure de la porosité ε par une méthode indépendante.

III. Analyse des résultats de RMN

1. Un exemple de spectroscopie et relaxation RMN

On montre sur les figures 4 des exemples caractéristiques de formes de raie RMN du proton à 360 MHz (figure 4a), de spectres d'aimantation longitudinale obtenus par des séquences d'inversion-récupération (figure 4b) et d'évolution de l'aimantation transverse obtenus par des séquences CPMG (figure 4c) sur une pâte de ciment blanc vieillie pendant 70 jours.

On a représenté les parties imaginaire et réelle du spectre de RMN associées respectivement à l'absorption et à la dispersion (figure 4a). Cette représentation est particulièrement utile dans la méthode de déconvolution pour s'assurer de la bonne quadrature des deux formes du signal RMN. On reviendra ci-dessous sur une analyse plus détaillée de la forme de raie de la figure 4a. On remarque qu'il nous faut absolument employer une méthode de déconvolution adaptée pour sortir des informations utiles à partir de ces spectres et une analyse des décroissances aux temps courts de l'aimantation longitudinale pour affecter les différents T_1 de ce matériau vieilli.

Les figures 4b et 4c illustrent un autre point important. Comme nous le verrons par la suite, l'aimantation transverse ou longitudinale relaxe de manière multi-exponentielles. Cependant, les figures 4b et 4c montrent que les composantes spectrales des aimantations longitudinale et transverse relaxent de la même façon bien qu'on soit en présence de relaxation multi-exponentielles. Ce comportement apparemment paradoxal prouve la présence d'un échange rapide efficace aussi bien pour la relaxation longitudinale que transverse.

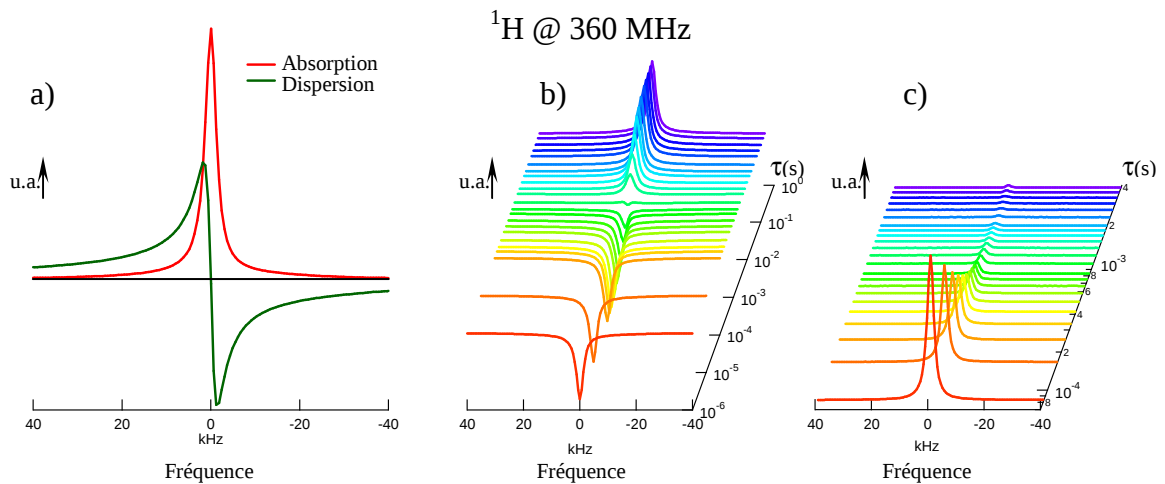


Figure 4: RMN haut champ du proton dans une pâte de ciment CEM I blanc vieillie pendant 75 jours: a) Spectre après un temps de récupération de 20 s; b) Spectres en fonction du temps de récupération vers l'équilibre de l'aimantation longitudinale après inversion; c) Spectres en fonction du temps d'évolution de l'aimantation transverse lors d'une séquence CPMG.

2. Méthode de déconvolution des FID et des spectres RMN

Nous détaillons ici sur un exemple de RMN haut champ du proton dans une pâte de ciment CEM I gris vieillie pendant 50 jours la méthode originale de déconvolution des FID et des spectres RMN. Dans cette méthode, une analyse systématique du bruit a été réalisée. Cette méthode a été transformée en une application IGOR suffisamment générale pour être appliquée à tous les résultats de RMN de cette thèse.

On a représenté sur les figures 5.1 (a-f) et 5.2, les résultats obtenus après application de notre méthode de déconvolution des différents spectres de la figure 4 obtenus au moyen de profils de Voigt (convolution d'une gaussienne par une lorentzienne). On a représenté sur la figure 5.1a, le spectre RMN obtenu après un temps de récupération de 20 s suivi d'une simple impulsion RF de $\pi/2$. On voit en particulier que ce spectre se décompose en 2 pics d'intensités très différentes (pic 1 et pic 2). Sur ce simple spectre, la proportion du pic central très fin (pic 2) est négligeable devant celle beaucoup plus large du pic 1. Ainsi, il est très difficile d'analyser ce pic 2 de façon crédible devant un pic 1 très large qui domine l'ensemble du spectre. Afin de mettre en évidence, de façon univoque, la présence du pic 2, nous allons utiliser le temps d'évolution τ d'une séquence CPMG. Les figures 5.1b et c présentent respectivement les spectres et les FID en fonction de ce temps d'évolution τ . La figure 5.1d représente une analyse statistique du bruit de la FID par utilisation d'un histogramme. L'intérêt principal de cet histogramme est de montrer que le bruit est gaussien. Cette signature gaussienne nous montre qu'aucun autre bruit de piquage de RF n'est venu perturber l'expérience. De plus, l'ajustement nous donne une mesure précise de la puissance de bruit. Cette évaluation est importante car elle permet de discerner la dynamique de mesure dont nous disposons réellement. Ce point est évidemment crucial lors de l'analyse du comportement de relaxation multi-exponentielles. De plus, nous montrerons dans un autre chapitre qu'une évaluation du signal sur bruit permet de re-calibrer de façon quantitative les intensités des raies de spectres obtenus dans une même sonde RMN mais à des températures différentes.

Les figures 5.1e et f présentent les parties réelle et imaginaire d'un spectre (figure 5.1e) et d'une FID (figure 5.1f) correspondants dans la séquence CPMG au temps d'évolution $\tau=800 \mu\text{s}$. A ce temps d'évolution, la proportion des deux pics est telle que l'existence du pic 2 ne peut plus faire de doute. Cet exemple montre donc qu'il est important de corrélérer les temps d'évolution de l'aimantation longitudinale ou transverse à l'analyse spectrale afin de présenter une décomposition univoque des spectres. Ainsi, l'extraction des contributions lorentziennes (LB) et gaussiennes (GB) aux largeurs des pics 1 et 2 apportent une réelle information non accessible sans cette analyse.

La figure 5.g (encadré de la figure 5f) présente les signaux résiduels d'erreur des parties en phase et quadrature de la FID (en haut) et du spectre (en bas) ainsi que la distance dans le plan complexe (au centre) entre le spectre et l'ajustement pondéré par le signe de la plus grande des deux erreurs réelle ou imaginaire. En effet, dans l'analyse de tous les signaux RMN (FID, spectre), nous avons utilisé une fonctionnelle composée d'une partie réelle et imaginaire que l'on a systématiquement minimisée de manière non linéaire au sens de Levenberg-Marquardt. Ainsi, dans nos traitements nous utilisons pleinement les informations de dispersion et d'absorption des signaux RMN.

Les dépendances en fonction du temps τ d'évolution CPMG, des contributions lorentzienne LB et gaussienne GB à la largeur de raie du pic 1 principal de la figure 5.1.a sont reportées sur la figure 5.2. Ceci montre qu'il est potentiellement possible de séparer par la relaxation T_2 en fonction du temps d'évolution les deux composantes lorentziennes et gaussiennes du spectre RMN associées respectivement à ces deux pics. Ainsi, nous retrouvons la diminution de l'élargissement lorentzien lors de l'allongement du temps τ

d'évolution de la séquence CPMG. Ce qui montre que cette contribution a bien pour origine la relaxation transverse. La décroissance monotone de LB pour toutes les composantes spectrales est une signature supplémentaire de la présence d'un échange rapide au sein du système de spins. En contre partie, la contribution gaussienne est indépendante du temps τ , ce qui est attendu si la partie inhomogène (GB) est due aux inhomogénéités structurales. Cet exemple montre que l'on peut utiliser la relaxation transverse ou longitudinale comme un filtre à spins afin d'éditer les composantes spectrales.

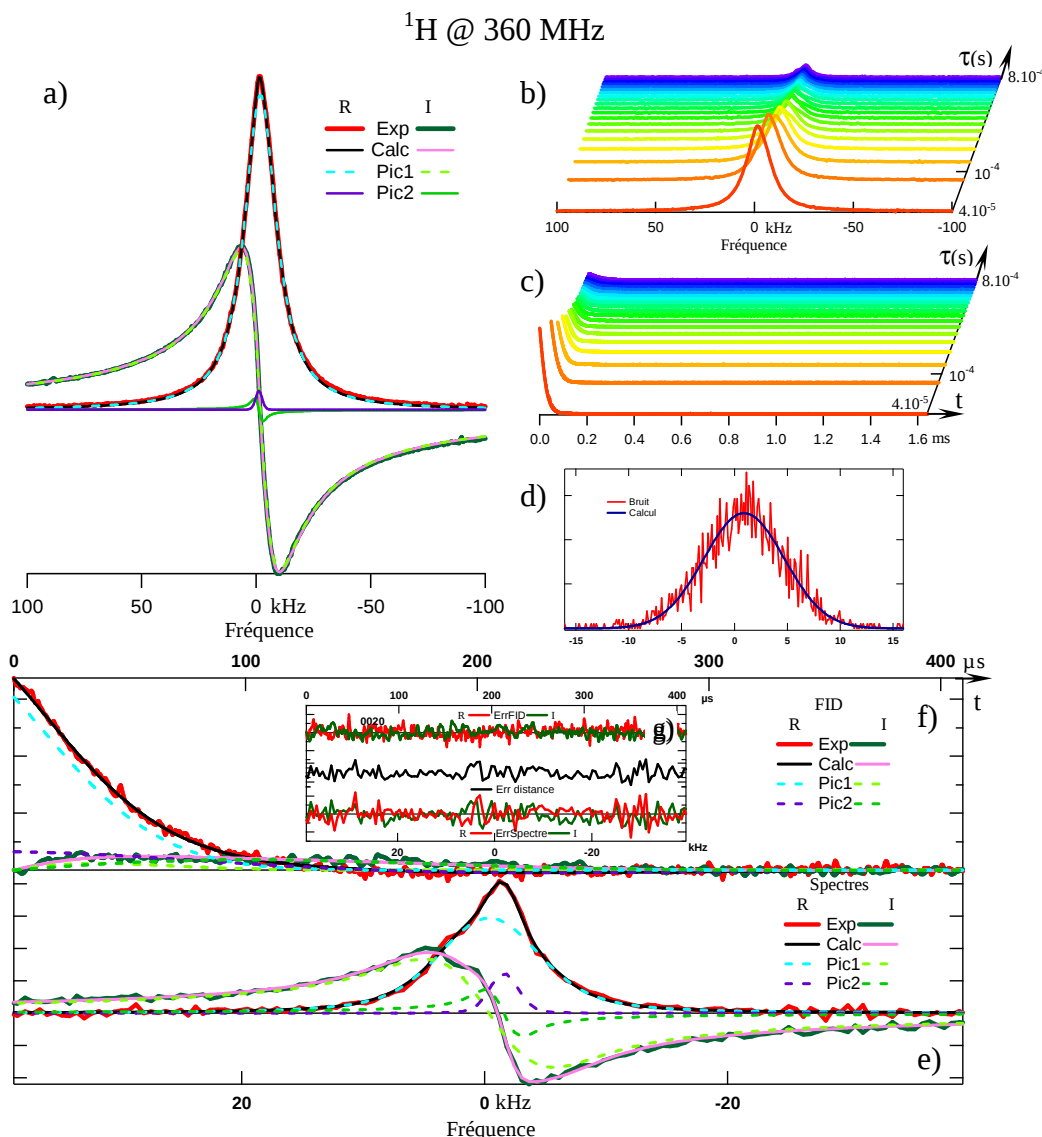


Figure 5.1: RMN haut champ du proton dans une pâte de ciment CEM I gris vieillie pendant 50 jours: a) Spectre après un temps de récupération de 20 s; b) Spectres en fonction du temps d'évolution τ de l'aimantation transverse lors d'une séquence CPMG; c) FID(t) en fonction du même temps d'évolution τ ; d) Histogramme de la première FID(t) à $\tau = 40 \mu\text{s}$ pour $1.2 \text{ ms} < t < 1.6 \text{ ms}$; e) Ajustement à l'aide de deux profils de Voigt du 20^{ème} spectre à $\tau = 800 \mu\text{s}$; f) FID correspondante à $\tau = 800 \mu\text{s}$ et transformée de Fourier inverse de l'ajustement et des profils; g) Erreurs résiduelles des parties en phase (rouge) et quadrature (vert) de la FID (haut) et du spectre (bas) ainsi que la distance dans le plan complexe (noir) entre le spectre et l'ajustement pondérée par le signe de la plus grande erreur réelle ou imaginaire.

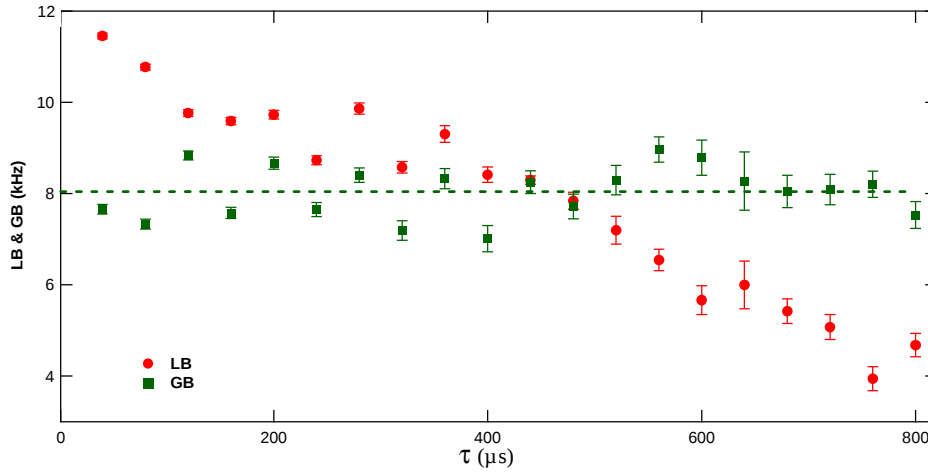


Figure 5.2: Dépendance en fonction du temps d'évolution τ de l'aimantation transverse lors d'une séquence CPMG des contributions lorentziennes LB et gaussiennes GB à la largeur du pic 1 de la figure 2.1. La valeur moyenne de GB est représentée par l'horizontale en tirets verts.

3. Distribution des T_1

On a reporté sur la figure 6, les différents $T_{1,i}$ ainsi que les poids respectifs A_i des différentes composantes exponentielles de la relaxation longitudinale d'une pâte de ciment gris CEM I 5 jours après l'hydratation à 20°C. On a appliqué une méthode d'extraction par étapes successives des composantes de relaxation $T_{1,i}$ en cherchant tout d'abord celles associées aux décroissances les plus lentes et en remontant progressivement aux composantes les plus courtes après avoir enlevé ces composantes lentes. Pour s'assurer de la convergence de cette méthode d'extraction, les composantes sont sommées à nouveau par étapes successives de la plus rapide à la plus lente et comparées aux résultats expérimentaux. Cette façon de procéder permet de contrôler la robustesse de la convergence dans cette analyse multi-exponentielle. Cette méthode a des avantages par rapport aux méthodes généralement employées dans le problème inverse par transformée de Laplace (problème d'unicité de solutions et effet du bruit). Elle est toutefois moins automatique, mais on voit réellement ce que l'on fait (figure 6). Par exemple, on peut juger de la qualité de l'ajustement grâce à un signal d'erreur global. Nous avons ainsi pu caractériser 5 $T_{1,i}$, dont la distribution des poids respectifs A_i est reportée sur la figure 6 en représentation logarithmique. Pour les trois $T_{1,i}$ les plus courts, on a une distribution en loi de puissance avec un exposant négatif. Pour les deux derniers on a une remontée. On a montré dans nos études précédentes que cette forme de distribution correspondait à celle des pores à condition de vérifier la validité du modèle d'échange biphasique rapide. W. Halperin a montré que ce modèle restait valable jusqu'à des temps très longs (1 - 200 jours) pour une pâte de ciment blanc.

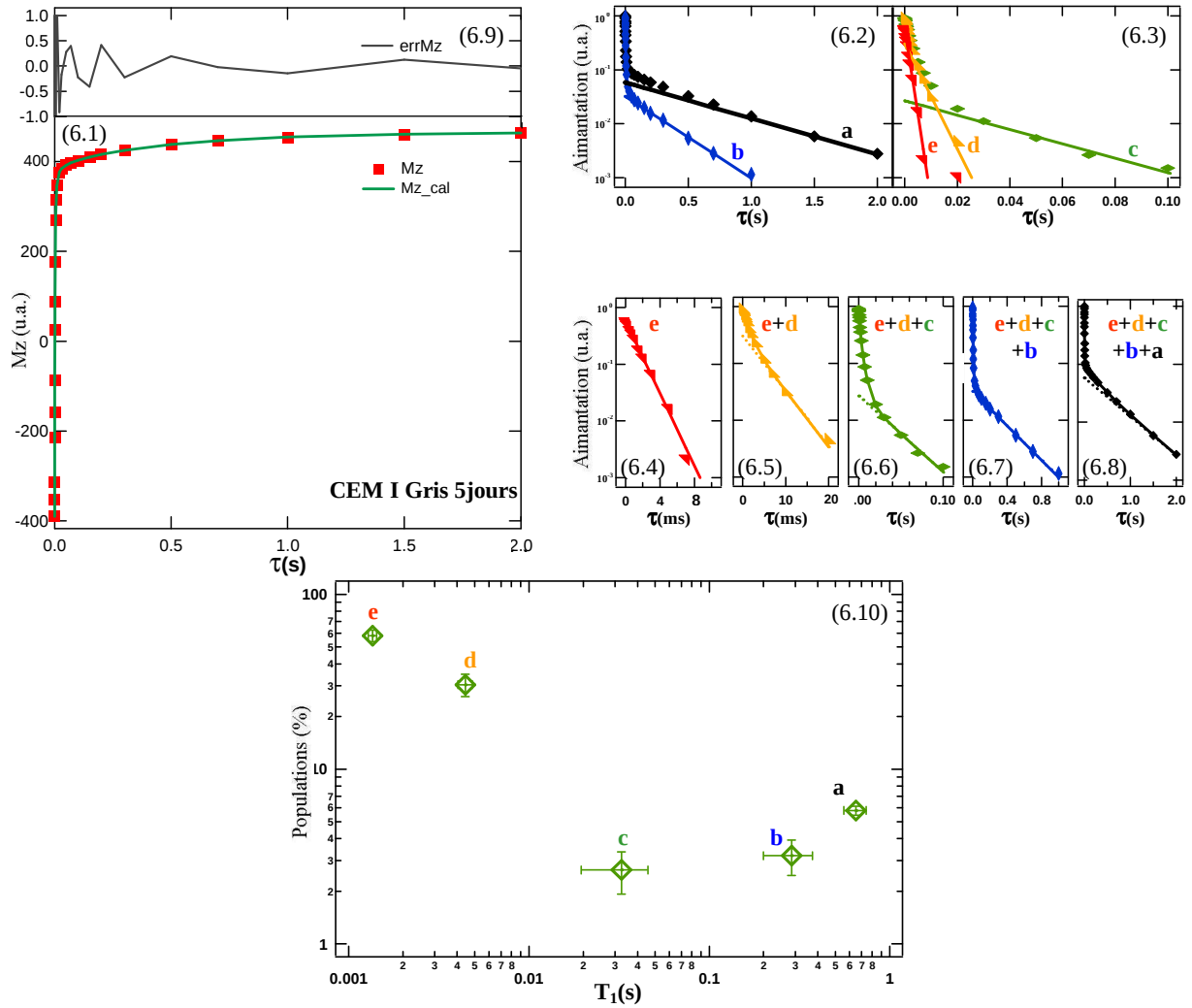


Figure 6: Retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale M_z après inversion (6.1). Présentation semi-logarithmique de l'extraction en 5 étapes successives des composantes exponentielles de la plus lente (a) à la plus rapide (e) à partir des données brutes de l'écart à l'équilibre de l'aimantation (courbes 6.2 et 6.3). Les composantes exponentielles sont sommées une par une de la plus rapide (e) à la plus lente (a) (courbes 6.4 à 6.8). La courbe verte M_z_{cal} (figure 6.1) représente la courbe ajustée de l'aimantation d'équilibre moins la somme $a+b+c+d+e$ et $errM_z$ l'écart à l'ajustement (courbe 6.9). La représentation logarithmique sur la courbe (6.10) des cinq préfacteurs normalisés A_i en fonction des cinq temps de relaxation longitudinaux T_{1i} illustre la distribution de populations de protons (1H D.P.) cinq jours après l'hydratation avec un rapport eau sur ciment de 0.5 d'une pâte de ciment CEM I gris à 20°C.

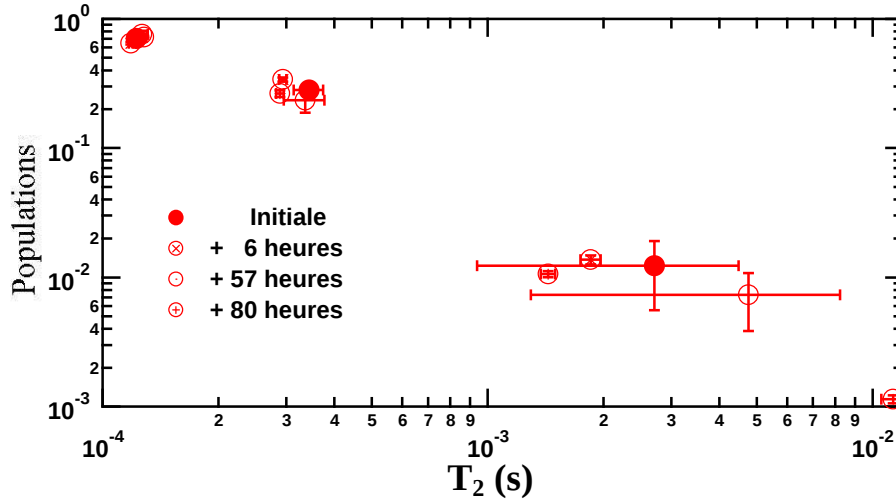


Figure 7: Suivi pendant 80 heures de l'évolution de la distribution de populations de protons (^1H D.P.) en fonction des temps de relaxations transverses T_{2i} deux mois après l'hydratation avec un $E/C=0.5$ d'une pâte de ciment CEM I blanc vieillie à 20°C .

4. Distribution des T_2

On a reporté sur la figure 7, l'évolution de la distribution $A_{2,i}(T_{2i})$ qui montre la bonne reproductibilité de la distribution des pores obtenue par cette méthode pendant 3 jours sur une pâte de ciment blanc. Les barres d'erreur augmentent sur les T_2 longs en raison de la difficulté de mesurer des proportions de protons inférieures à 1%. C'est alors qu'il est indispensable d'avoir une évaluation du signal sur bruit global. Le comportement en loi de puissance de cette distribution est bien conservé lors des mesures successives. Ceci illustre la robustesse de ce type d'analyse.

Les valeurs inférieures à $300 \mu\text{s}$ des T_2 les plus courts couvrent plus de 90% du signal. Ces valeurs sont difficilement accessibles à des spectromètres bas champ de routine.

5. Comparaison des résultats de spectroscopie et de relaxation RMN entre pâtes de ciment gris et blanc

On compare sur la figure 8, les résultats obtenus par spectroscopie et relaxation RMN des pâtes de ciments vieilles gris à 50 jours et blanc à 75 jours. On a reporté dans le tableau 1, les différents paramètres issus de notre méthode de déconvolution des spectres de RMN des pâtes de ciments blanc et gris (figure 8a-1,2). On a trouvé 2 pics, dont les intensités sont très différentes suivant les deux pâtes.

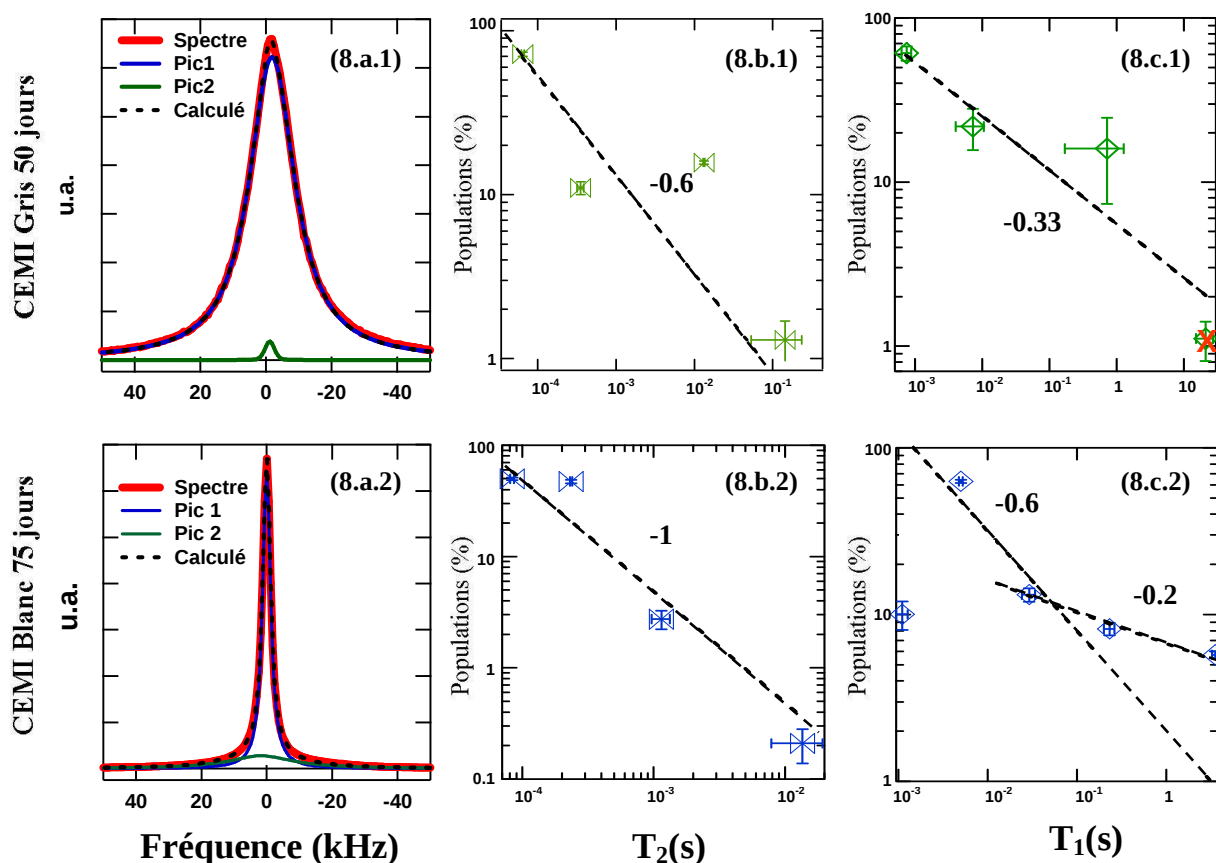


Figure 8: Spectres (8.a) et représentations logarithmiques des distributions de populations de protons (^1H D.P.) en fonction des temps de relaxations transverses T_{2i} et longitudinaux T_{1i} (8b, 8c, respectivement) obtenus pour une pâte de ciment CEM I gris vieillie 50 jours (8._.1) et une pâte de ciment CEM I blanc vieillie 75 jours (8._.2).

Pâte de ciment	% pic 1	LB1 (Hz)	GB1 (Hz)	% pic 2	LB2 (Hz)	GB2 (Hz)
Gris (50 jours)	99	16197.7	3166.2	1	600	3098.2
Blanc (75 jours)	74	2841.5	591.9	26	23919	665

Tableau 1: Paramètres des deux pics issus de la déconvolution des spectres RMN des pâtes de ciment blanc et gris.

Pour le ciment blanc, les proportions des pics 1 et 2 sont respectivement de 74 et 26%. On a trouvé 2 pics: un étroit (1) et un large (2). On a trouvé des largeurs lorentziennes très différentes et par contre des largeurs gaussiennes similaires. Toutefois, il faut noter que les contributions gaussiennes restent toujours très inférieures aux contributions lorentziennes. Ainsi, ces deux pics sont essentiellement lorentziens.

Pour le ciment gris, les proportions des pics 1 et 2 sont respectivement de 99 et 1%. On a trouvé 2 pics: un large (1) et un étroit (2). On a trouvé des largeurs lorentziennes très différentes et par contre des largeurs gaussiennes similaires. Dans ce cas-ci, si le pic 1 a un caractère lorentzien plus prononcé, le pic 2 présente plutôt un caractère essentiellement gaussien.

On a reporté également sur les figures 8 les distributions (^1H D.P.) des T_2 (figure 8bi) et T_1 (figure 8ci) des pâtes de ciment gris et blanc. Tout d'abord, on observe que les différentes valeurs de T_2 vérifient la relation d'ordre: $T_2 \ll T_1$, ce qui est caractéristique du confinement dans les poreux lors d'expériences de relaxation. Une première raison vient de la contribution à fréquence nulle dans les processus de relaxation transverse qui n'existent pas dans les processus de relaxation longitudinale qui sont dominés par les fluctuations rapides résonant à la fréquence de Larmor. Par contre, il est surprenant d'observer les mêmes valeurs de T_2 pour les ciments blanc et gris alors que la quantité de Fe^{3+} paramagnétiques est en gros 4 fois plus faible dans le cas des ciments blancs. Une explication possible est que bien qu'il y ait cette grande différence dans les quantités d'oxydes de fer dans les deux cas, ce qui explique le changement de couleur, l'accessibilité des protons qui diffusent au voisinage des sources de relaxation aux interfaces des pores est identique dans les deux cas.

Nous avons limité l'analyse des distributions T_2 et T_1 aux 4 valeurs les plus courtes dont les poids respectifs s'alignent en loi de puissance avec des exposants négatifs. Pour la distribution T_2 , ces exposants sont de -0.6 et -1 respectivement pour les ciments gris et blanc. Pour la distribution T_1 , ces exposants sont de -0.33 et (-0.6 et -0.2) respectivement pour les ciments gris et blanc. En faisant l'hypothèse de validité du modèle d'échange biphasique rapide, les T_2 et T_1 sont proportionnels au rapport Volume/Surface $\approx \langle R_{\text{pore}} \rangle$ qui est de l'ordre de la taille moyenne des pores. Dans tous les cas de distribution, l'exposant négatif privilégie donc une distribution des protons en surface plutôt qu'en volume qui aurait tendance à augmenter la proportion des protons dans les grands pores. Ici, c'est le contraire, il y a plus de protons dans les petits pores que dans les grands pores. Ceci est cohérent avec le caractère du liant hydraulique de l'eau. Une analyse de ces lois de puissance a été initialement proposée pour la distribution des pores aux jeunes âges de bétons de poudres réactives [1] puis dans le cas des distributions de tailles de pores des pâtes de C_3S aux temps longs (1 an) [2]. Selon cette analyse, $1/T_1$ et $1/T_2$ varient proportionnellement à $\langle R_{\text{pore}} \rangle^{2-D_s}$, où D_s est la dimension fractale de surface $2 < D_s < 3$. On peut donc relier ces exposants à une grandeur D_s qui donne des indications sur l'organisation hiérarchique des tailles de pores.

Pâte de ciment	Exposant de la loi ^1H D.P. T_2	D_s à partir de T_2	Exposant de la loi ^1H D.P. T_1	D_s à partir de T_1
Gris	-0.6	2.6	-0.33	2.3
Blanc	-1	3	-0.6, -0.2	2.6, 2.2

Tableau 2: Comparaison de paramètres microstructuraux des pâtes de ciment blanc et gris.

On a reporté dans le tableau 2, les valeurs de D_s obtenues dans les pâtes de ciment blanc et gris. Tout d'abord, on retrouve une valeur $D_s = 2.6$ pour les ciments gris à partir de T_2 . Nous avons déjà trouvé cette valeur aussi bien dans les cas des bétons de poudres réactives que dans les pâtes de C_3S . Rappelons que cette même valeur a aussi été trouvée par analyse d'images de microscopie électronique de pâtes de ciment [3]. Des expériences de diffusion des RX et des neutrons ont confirmé aussi cette valeur [4]. On voit sur le tableau 2 que $D_s = 3$ dans le cas des ciments blancs, ce qui est caractéristique d'une interface extrêmement convoluée. On retrouve des résultats qui vont dans le même sens en comparant les valeurs de D_s obtenues à partir des distributions de T_1 . De manière générale, on trouve une diminution de D_s lorsque l'on passe des pâtes de ciment blanc au gris. Ce résultat démontre une organisation différente de la microstructure des ciments blanc et gris. Autrement dit, le ciment blanc apparaît comme plus riche en micropores que le ciment gris. La distribution T_2 donne également plus de détails aux petites échelles que celle de T_1 . C'est tout à fait cohérent avec les définitions mêmes de ces temps et de leur sensibilité aux fréquences des différents mouvements moléculaires.

6. Suivi par relaxation T_1 du vieillissement du ciment gris

Un résultat particulièrement important est le suivi par relaxation T_1 à 360 MHz du vieillissement d'une pâte de ciment gris aux temps longs. On a reporté sur la figure 9, l'évolution de la distribution des T_1 à 5, 50 et 90 jours. Il est important de noter ici les conditions expérimentales dans chacun des cas. La première figure a été acquise 5 jours après le début de l'hydratation. La deuxième a été acquise environ deux mois plus tard après avoir procédé à un séchage brutal sous vide pendant 3 jours et finalement nous avons obtenu la troisième figure après une conservation pendant un mois dans une humidité relative R.H. de 90%. Dans chacun des cas, nous avons appliqué notre méthode de « curve peeling » et obtenu les exposants des lois de puissance indiqués sur les figures.

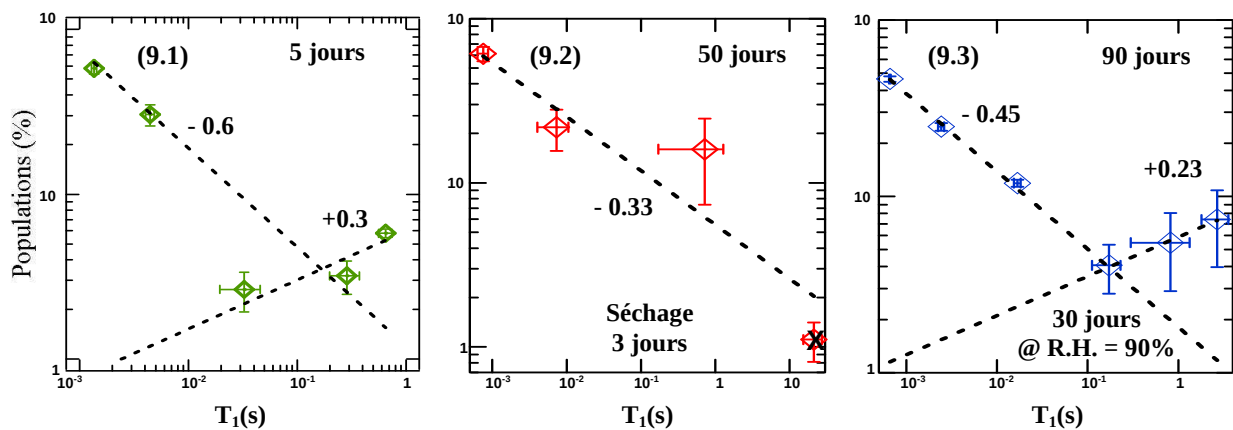


Figure 9: Représentations logarithmiques des distributions de populations de protons (1H D.P.) en fonction des temps de relaxations longitudinales T_{1i} 5 jours après la préparation (9.1) puis le même matériau séché deux mois plus tard (9.2) et finalement le même matériau séché conservé pendant un mois dans une humidité relative R.H. = 90% (9.3).

Après 5 jours, on retrouve la dimension $D_s=2.6$ comme précédemment (figure 9.1). L'effet combiné du vieillissement et du séchage a été très sévère au niveau de la distribution hydrique (figure 9.2). Ce qui se traduit par la chute de D_s qui passe à $D_s=2.33$ après 2 mois. La diminution drastique de cet exposant et donc de D_s peut s'expliquer par des transferts hydriques des petits pores vers les pores de tailles plus élevées. Pour obtenir ce transfert hydrique, nous avons dû appliquer un mode de séchage sous vide qui peut être qualifié de draconien. Finalement, on voit sur la figure 9.3 que la réhydratation en présence d'un R.H. de 90 % inverse l'évolution uniquement sur la classe des grands pores. En effet, l'exposant de la nouvelle loi de puissance est maintenant positif sur un ordre de grandeur et demi. On est donc en présence d'une distribution en volume $\langle R_{\text{pore}} \rangle^{3-D_s}$ au niveau des grands pores.

On remarque que la partie distribution de surface de l'échantillon à 90 jours présente un exposant qui retourne vers sa valeur initiale. Autrement dit, l'effet drastique du séchage finit par se relaxer après un temps long. Ceci prouve que l'organisation hydrique de ce matériau complexe n'a pas été détruite par le séchage. Le fait de pouvoir caractériser, tout au long de l'historique du matériau, l'organisation hiérarchique des tailles de pores par un exposant unique donne ainsi un critère de contrôle simple de la stabilité de la microstructure même soumise à des perturbations fortes. Cet exposant peut servir d'indice de vieillissement ou de stabilité de l'état hydrique d'une pâte de ciment.

7. Dépercolation du réseau des macropores

Finalement, pour montrer tout l'intérêt de cette méthode d'analyse du suivi de l'état hydrique d'une pâte de ciment, on a réalisé une expérience avec la pâte de ciment gris fournie par le LCPC vieillie pendant deux ans dans son humidité endogène puis maintenue une semaine à R.H. = 97 %. Nous avons alors changé le R.H. de 97 à 100 % en maintenant un réservoir d'eau pure à la même température au dessus de l'échantillon.

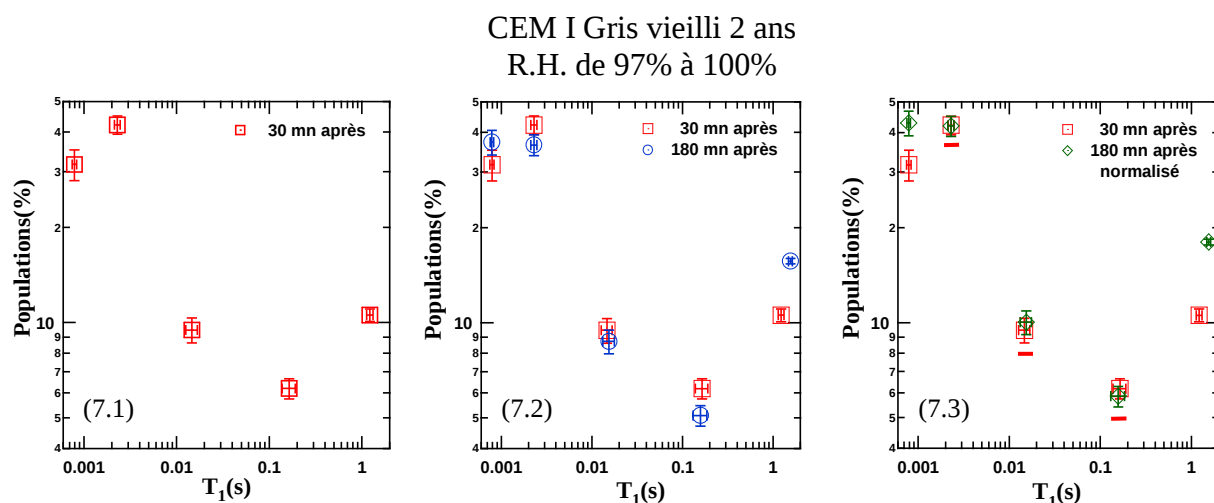


Figure 10: Représentations logarithmiques, en fonction des temps de relaxations longitudinales T_{1i} , des distributions de populations de protons (^1H D.P.) dans une pâte de ciment CEM I gris vieillie pendant deux ans dans son humidité endogène puis maintenue une semaine à R.H. = 97%. Sur les trois figures ^1H D.P. de référence (7.1, 7.2, 7.3, rouge $\square$) obtenue 30 mn après un changement du taux d'humidité R.H. passant de 97 % à 100 %. ^1H D.P. obtenue 180 mn après le changement du taux d'humidité (7.2, bleu $\circ$). Même ^1H D.P. obtenue à 180 mn normalisée sur la somme des trois populations rouges $\square$ soulignées dont les temps sont compris entre 2 et 200 ms (7.3, vert $\diamond$).

On a représenté sur la figure 10, les résultats de la distribution des T_1 obtenus 30 et 180 minutes après le changement du taux d'humidité. La figure 10.1 donne l'état de la distribution 30 minutes après le changement d'humidité. On retrouve la loi de puissance caractéristique d'une distribution de surface pour les T_1 inférieurs à la seconde. Seul le T_1 le plus long associé aux grandes tailles de pores s'écarte de cette distribution. La figure 10.2 compare l'évolution de cette distribution lors du passage de 30 à 180 minutes. On observe une invariance de la loi de puissance sur les T_1 les plus courts et une augmentation de la population des T_1 longs. De plus, cette dernière population se déplace vers des T_1 encore plus longs. Pour mieux visualiser cette évolution, on a reporté sur la figure 10.3, la distribution à 180 minutes normalisée uniquement sur les trois points de T_1 compris entre 2 et 200 ms qui souligne ainsi la conservation de la distribution de surface et qui évite les effets d'échelles. On voit donc que sur un temps relativement court de trois heures, seul l'état hydrique des macropores accessibles à l'humidité est modifié. Ce résultat confirme donc la dé-percolation du réseau des macropores, une observation déjà mise en évidence par V. Tariel lors d'expériences de tomographie X qui caractérisent spatialement le réseau macroporal. Cela nous donne une confirmation de l'intérêt de notre méthode.

IV. Analyse des résultats de tortuosité du ciment LCPC (1 an)

1. Présentation des résultats

Pour nos mesures de tortuosité, nous avons utilisé deux échantillons d'épaisseurs $e_{p1}=1\text{mm}$ et $e_{p2}=4\text{ mm}$. Nous avons également utilisé des électrolytes de NaCl à des concentrations respectives de 0.01, 0.1, 1 et 3 M. Les expériences ont toutes été effectuées à température ambiante (25 °C).

Conformément à la description du principe de mesures détaillé précédemment, nous avons mesuré les dépendances des résistances R et R' en fonction de la distance inter-électrodes respectivement en absence (électrolyte seul) et en présence de l'échantillon. Ces dépendances linéaires sont reportées sur la figure 11. On remarque sur cette figure que la pente se conserve à une précision meilleure que 10 %. Pour les calculs de la tortuosité, nous avons évalué la porosité ε du matériau. Par pesée du matériau sec et saturé en eau, nous avons obtenu le volume poreux et par simple mesure au pied à coulisse, nous avons mesuré le volume des échantillons qui ont une forme parallélépipédique. On obtient une porosité $\varepsilon=0.2$ pour la pâte de ciment vieillie quel que soit l'échantillon.

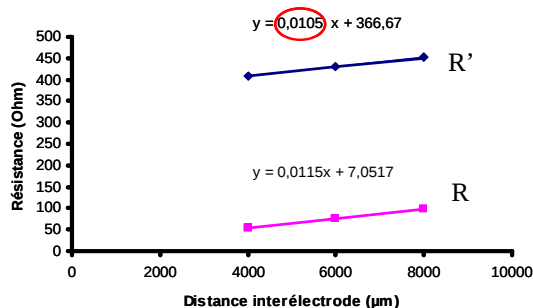


Figure 11: Résultats des mesures des résistances R et R' en fonction de la distance inter-électrodes respectivement en absence (électrolyte seul) et en présence de l'échantillon.

A partir de ces mesures et de la relation de la tortuosité expliquée précédemment :

$$\tau = \varepsilon \left(1 + \frac{R' - R}{e_p \frac{dR}{dl}} \right)$$

Nous avons reporté sur la figure 12, les dépendances de la tortuosité en fonction de la concentration en NaCl pour les deux échantillons considérés.

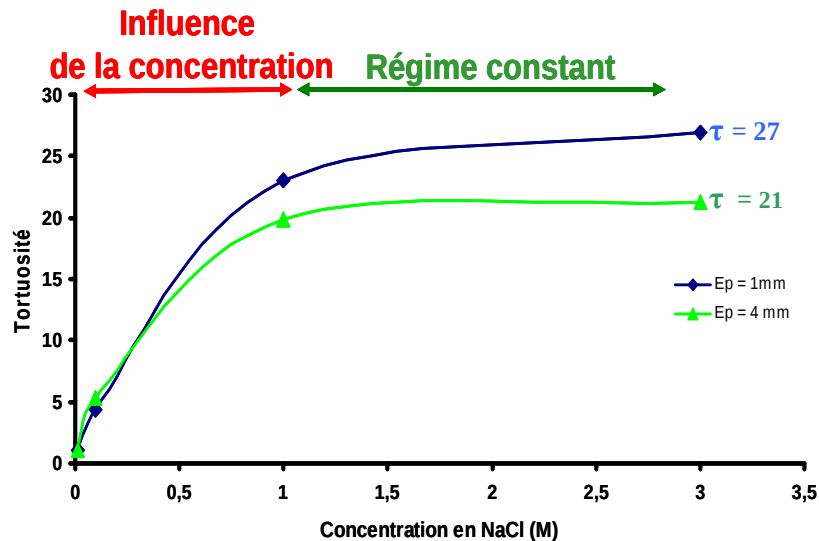


Figure 12 : Courbes de tortuosité d'une pâte de ciment vieillie en fonction de la concentration de NaCl.

On s'aperçoit que ces dépendances présentent deux régimes. Un premier régime à basse concentration en NaCl (< 1 M) présente une dépendance très marquée de la tortuosité avec la concentration. Au-dessus de 1.5 M, on note que la tortuosité devient indépendante de la concentration. Ce deuxième régime est attendu, puisque la tortuosité qui exprime une propriété géométrique doit être indépendante de la concentration en NaCl.

Deux phénomènes expliquent la dépendance de la tortuosité à basse concentration:

- 1) Il y a compétition entre la conductivité et la concentration des hydroxyles à l'interface avec la conductivité de l'électrolyte contrôlée par la concentration en NaCl (voir figure 13). A faible concentration, la résistance de l'échantillon est complètement dominée par la conduction des hydroxyles et la résistance totale devient indépendante de la résistivité due à l'électrolyte NaCl. Ainsi, la tortuosité apparente s'écroule puisqu'elle n'est plus reliée à la concentration en NaCl. A forte concentration, c'est la conductivité associée à NaCl qui domine à l'intérieur de l'échantillon. Cette conductivité est alors contrôlée par la tortuosité du milieu.

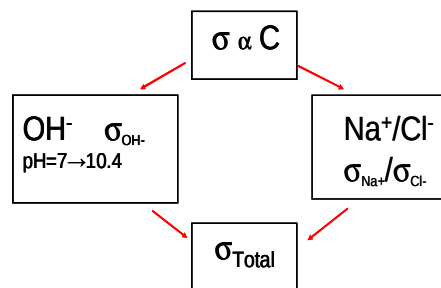


Figure 13: Schéma explicatif de la conductivité en fonction de la concentration de sel en solution.

- 2) L'augmentation de la concentration de NaCl « écrante » plus efficacement les charges de surface. Cet écrantage est décrit par la longueur de Debye (voir figure 14). Si cette longueur est trop grande, certains pores peuvent ne plus intervenir dans la conductivité de l'échantillon. Inversement en augmentant la concentration en NaCl, on diminue cette longueur et les pores de plus petites tailles peuvent intervenir, ce qui augmente la tortuosité.

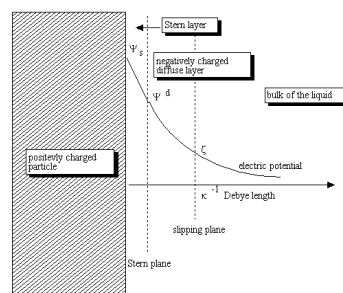


Illustration détaillée de la double couche (DL)

Figure 14 : La double couche à l'interface d'un pore.

Expérimentalement lorsque la tortuosité devient indépendante de la concentration, la conductivité des OH⁻ est négligeable et la longueur de Debye est suffisamment faible pour ne plus intervenir.

Ainsi, sur la figure 12, seul le régime à forte concentration donne une mesure fiable de la tortuosité.

2. Discussion

Comme le montre la figure 12, nous trouvons une tortuosité τ de 27 et 21 pour les échantillons d'épaisseurs respectives de 1 mm et 4 mm. Ces valeurs de la tortuosité à la concentration de 3 M de NaCl se dispersent très peu en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Ceci montre que les échantillons sont homogènes et que ces valeurs représentent une propriété intrinsèque de cette pâte de ciment vieillie. Ces valeurs sont du même ordre que celles trouvées par RMN en gradient de champ en impulsion sur une pâte de ciment blanc aux jeunes âges [5]. Soulignons néanmoins que la méthode originale que nous avons employée a permis d'accéder à la tortuosité d'échantillons de pâtes de ciment **gris** CEM I vieilles en humidité endogène pendant plus de deux ans.

Le fait de trouver une valeur relativement importante de la tortuosité $\tau \approx 25$ par notre méthode dont l'échelle la plus basse est plus petite que la taille des pores montre bien que l'on sonde une propriété géométrique sur différentes échelles de pores. C'est différent dans le cas de la tomographie X où la limite basse est de l'ordre du micron. Dans ce cas, on caractérise uniquement la connectivité du réseau macroporal par des distributions de cordes et à deux points. V. Tariel a montré avec ces méthodes la dé-percolation du réseau macroporal d'une pâte de ciment gris CEM I après quatre jours de vieillissement [6].

V. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des expériences de spectroscopie et de relaxation RMN (multi-échelles) en atmosphère d'humidité contrôlée des pâtes de différents ciments (blanc, gris, sec et humide) préparées et vieilles dans des conditions standards agréées par les cimentiers. Nous avons présenté également des mesures de tortuosité originales d'une pâte de ciment gris Portland de type CEM I préparée et vieillie pendant un an au LCPC.

Les résultats particulièrement novateurs de ce chapitre sont les suivants:

1. Nous avons proposé une méthode d'analyse originale des résultats de spectroscopie et de relaxation RMN qui permet d'extraire des indicateurs de structure et de dynamique non réellement accessibles sans ce traitement. Nous avons porté une attention particulière à l'analyse du bruit afin de rendre ces indicateurs fiables et robustes. Cette méthode d'analyse est suffisamment générale pour être appliquée à l'ensemble de ce travail.

2. Pour la première fois, ces expériences de RMN multi-échelles ont été réalisées dans une atmosphère d'humidité contrôlée de façon *in situ*. Ce qui est un point vital pour étudier l'impact du transport hydrique sur des pâtes de ciment vieilles. Sans ce contrôle du taux d'humidité, les résultats peuvent devenir rapidement inconsistants et inutilisables. Les expériences RMN ont été choisies pour être suffisamment informatives mais suffisamment simples afin que leur implémentation soit possible dans un environnement de sondes prenant en compte le contrôle hydrique.

3. Grâce aux indicateurs extraits, on a pu suivre l'évolution de la distribution de l'état hydrique sur plusieurs échelles spatiales après des périodes successives d'hydratation-séchage et réhydratation. On a vu ainsi des phénomènes de transport hydrique entre plusieurs classes de pores par modification de ces distributions. De plus, on a montré que cet état hydrique pouvait être caractérisé par des lois de puissance valides même sur des durées très longues de vieillissement (> 2 ans). De telles lois de puissance sont des indicateurs forts

des propriétés d'invariances d'échelles de cet état hydrique. Ainsi, les exposants de ces lois de puissance sont des indices de vieillissement ou de modification après stress (feu, gel,...) particulièrement robustes même sur de longues périodes. En particulier, cet indice de vieillissement nous a permis de mettre en évidence le retour à l'équilibre de la distribution hydrique après l'application d'un stress important. Les résultats observés peuvent apporter des informations utiles sur des problèmes de grande actualité observés dans les contraintes sur les matériaux entre le jour et la nuit ainsi que les effets de gradient de température important dans un feu.

4. En collaboration avec le laboratoire MADIREL, nous avons mis en œuvre une méthode originale de mesure de tortuosité d'une pâte de ciment gris par conductivité. Cette méthode a été appliquée à une pâte de ciment Portland de type CEM I préparée au LCPC et vieillie pendant plus de deux ans dans son humidité endogène. La valeur élevée (≈ 25) de cette tortuosité indique que le transport hydrique passe essentiellement par les réseaux micro- et mésoporeux. Un point crucial de cette méthode est qu'elle est suffisamment robuste pour être appliquée à des matériaux cimentaires quelles que soient leurs durées de vieillissement.

L'ensemble de ces résultats apporte des informations fiables, quantitatives et pertinentes pour évaluer la durabilité des pâtes de ciment qui dans ce travail ont été étudiées sur des périodes de vieillissement de 5 jours à plus de deux ans. Les méthodes mises en place ont l'avantage d'être non invasives tout en étant applicables sur la durée de vie d'un ouvrage. Cet aspect non invasif vient compléter de façon unique l'ensemble des méthodes rappelées dans la deuxième partie du chapitre I.

Néanmoins, dans ces résultats « deux petits nuages noirs » persistent. Le premier concerne la difficulté à générer une modification de la distribution hydrique aux échelles des micro- et mésopores. Par opposition, le deuxième « petit nuage noir » concerne la facilité à modifier l'état hydrique au niveau des macropores. Les réponses à ces questions ouvertes sont suffisamment complexes pour être abordées dans deux chapitres séparés. Le chapitre suivant explore le transport hydrique aux échelles micro et méso. En particulier, l'impact de l'état de surface et de la géométrie sur la dynamique est étudié avec une attention toute particulière. Un autre chapitre explore le transport hydrique aux échelles méso et macro. Afin de séparer les échelles du transport hydrique, nous utilisons des matériaux modèles calibrés à base de silice.

Chapitre VI

Transport hydrique aux échelles micro-méso

I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude exhaustive sur la structure et la dynamique de l'eau confinée dans un matériau poreux calibré (MCM-41) dans les échelles micro et méso. Les techniques RMN utilisées ont déjà été décrites dans le chapitre précédent avec quelques techniques complémentaires reportées dans les annexes. La démarche globale est de présenter dans un premier temps les résultats de manière qualitative tout en cherchant de manière directe, ou par des variations avec un paramètre extérieur (température, humidité,...) toutes les informations accessibles sans traitement ni modélisation. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé systématiquement la méthode d'analyse présentée dans le chapitre précédent pour extraire des résultats de mesure, les indicateurs de la dynamique lente et rapide spécifiquement aux interfaces solide/liquide. Enfin, dans une dernière partie, nous avons proposé un modèle de transport diffusif de surface à partir de transformations de renormalisation des résultats des différentes observables de dynamique pour réduire la complexité du système et prouver l'existence d'une modélisation unique. Nous avons comparé notre modèle de transport diffusif de surface aux observations de manière à extraire les informations quantitatives de la dynamique du liquide aux interfaces. Nous avons aussi proposé des mécanismes de transfert protonique au niveau moléculaire compatibles avec les différentes observations collectées. Il faut toutefois signaler que dans cette étude, les informations dynamiques ne sont pas toujours découplées des informations structurales ou géométriques. Ceci est d'autant plus vrai que dans ce système la dynamique hydrique elle-même est contrôlée par le confinement géométrique. Néanmoins, nous avons réussi à regrouper l'ensemble des caractéristiques dynamiques dans un modèle unique. Ce modèle est suffisamment robuste pour être applicable à d'autres matériaux micro et mésoporeux de géométries différentes comme nous le montrons à la fin de ce chapitre. De plus, ce modèle donne la clé pour la compréhension de la difficulté à générer une modification de la distribution hydrique aux échelles des micro- et mésopores qui couvrent entre 80 et 90 % des pores d'une pâte de ciment. Un des petits nuages noirs disparaît et l'horizon s'éclaircit donc aux échelles micro-méso.

II. Echantillons

Les matériaux-modèles utilisés MCM-41 et SEOS ont été décrits en détails dans le chapitre IV. Nous avons utilisé deux matériaux MCM-41 de diamètres de pores 3.3 nm et 11.8 nm fournis par C. Tourné-Péteilh et J.-M. Devoisselle de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier. Les SEOS qui ont une géométrie de pore quasi-sphérique de diamètres respectifs 10, 14 et 40 nm ont été fournis par le laboratoire MADIREL.

III. Analyse spectrale RMN et dynamique lente

Le premier objectif de ce paragraphe est d'extraire des informations dynamiques impliquant des échelles spatiales de l'angström au nm et des échelles temporelles allant de quelques μ s à la ms. Ainsi, contrairement aux études de spectroscopie RMN des interfaces de silicate [1], nous n'utiliserons pas les techniques de spectroscopie haute résolution de la RMN du solide [2-4]. En effet, la principale source d'information exploitée dans ce paragraphe est la modification de la forme de raie induite par la dynamique lente des protons qui module l'interaction dipolaire entre protons (Chapitre II et annexe II-C). C'est parce que nous ne voulons pas annihiler cette source d'information que nous évitons l'utilisation des techniques précitées. Néanmoins, comme pour les pâtes de ciments nous mettons en œuvre nos « filtres à spins » définis par différents types d'échos (annexe II-F). Une première étape illustre comment, de manière qualitative, on obtient des informations tant structurales que dynamiques en utilisant cette approche. Une seconde étape consiste à prendre en compte une difficulté inhérente à ces interfaces de silicate, à savoir la modification de l'état de surface

en fonction de l'histoire thermique du matériau. Enfin, dans une troisième étape nous entreprenons pleinement l'étude de la dynamique lente des protons.

1. Analyse qualitative de l'impact de la dynamique lente sur la forme de raie

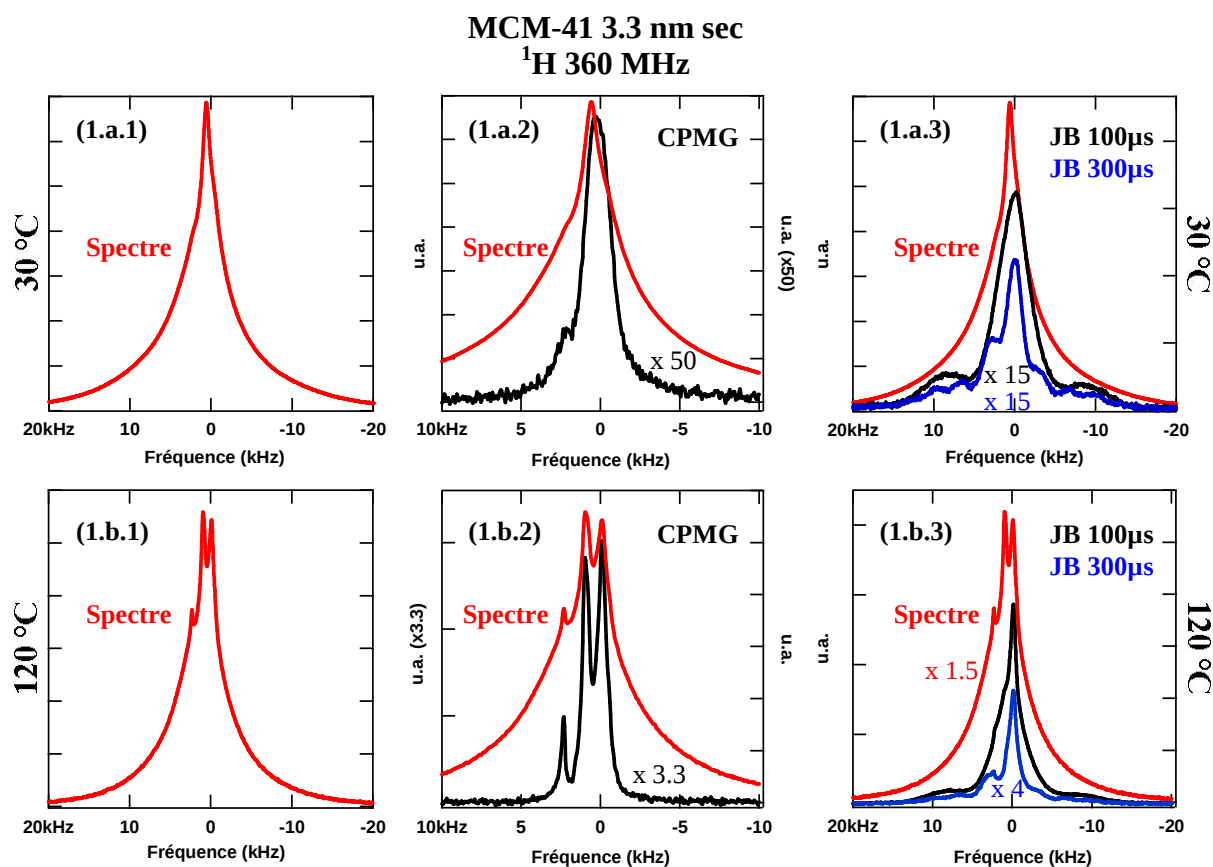


Figure 1: RMN ^1H d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm à 30 °C (1.a.1) et 120 °C (1.b. 1). Spectres ^1H en rouge après un temps de récupération de 20 s. Spectres du quatrième écho CPMG à 300 μs en noir (1.a.2). Spectres d'échos Jeener-Broekaert (1.a.3) à 30°C et (1.b.3) à 120°C pour une évolution de 100 μs en noir et de 300 μs en bleu.

Les spectres ^1H de la figure 1 sont tous enregistrés à la fréquence de Larmor de 360.23 MHz après un temps de récupération de 20 s sur un échantillon de MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm. Une première analyse superficielle du spectre 1.a.1 relevé à 30 °C montre qu'il est composé d'une composante large de plusieurs kHz et d'une composante étroite de l'ordre du kHz. Le spectre 1.b.1 obtenu dans les mêmes conditions à 120 °C présente aussi une composante large qui est peu sensible à la température et une composante étroite qui se structure en trois raies lors de la montée en température. Afin de mieux discerner les différentes composantes de ce spectre, nous utilisons deux types de séquences d'échos présentées dans l'annexe II-F. Pour mettre en évidence les espèces isolées, nous utilisons le spectre associé au 4^{ème} écho d'une séquence CPMG. Ainsi, seules les composantes à relaxation transverse lente persistent. Les spectres 1.a.2 et 1.b.2 montrent respectivement de tels spectres à 30 et 120 °C. Le spectre à 120 °C met clairement en évidence trois composantes spectrales. Le spectre à 30 °C montre que ces trois raies s'élargissent et que deux d'entre elles collapser. Ces spectres CPMG soulignent l'existence d'un rétrécissement par le mouvement avec la montée en température. Pour mettre en évidence les espèces fortement couplées par l'interaction dipolaire, nous utilisons une séquence d'échos « Jeener-Broekaert (JB) » composée de trois impulsions RF séparées successivement par une période de préparation et une période d'évolution (annexe II-F). Cette séquence alimente les cohérences à deux quanta pendant la préparation (uniquement pour les spins couplés) et

laisse ces spins couplés relaxer par une efficacité de relaxation transverse ne présentant pas de contribution adiabatique pendant la période d'évolution comme cela est expliqué en annexes II-A et II-C. Cette relaxation transverse étant beaucoup moins efficace que celle subie par les spins isolés, nous obtenons donc un filtre à deux spins couplés par interaction dipolaire. L'efficacité de ce filtre est illustrée par les spectres 1.a.3 à 30°C et 1.b.3 à 120°C. Quelle que soit la température, les spectres obtenus par des échos JB avec un temps d'évolution de 100 μ s montrent l'existence d'une structure assimilable à un doublet de Pake présentant un éclatement de l'ordre de 20 kHz en plus d'une raie centrale encore assez large. Ces mêmes échos avec un temps d'évolution de 300 μ s permettent d'extraire une seconde structure de Pake à l'intérieur de la raie centrale large obtenue avec les échos JB à 100 μ s. De plus, une raie centrale plus fine persiste à la fin de la durée d'évolution de 300 μ s. Cette persistance peut être compréhensible si la relaxation transverse de cette raie ne possède pas de contribution adiabatique. Alors cette raie fine peut correspondre à une espèce en rotation rapide présentant une paire de spins qui répond à ce critère de relaxation transverse sans contribution adiabatique. Cette raie doit subir dans ce cas une interaction dipolaire statique résiduelle afin de répondre à l'écho JB. Néanmoins, cette interaction dipolaire statique résiduelle est faible car elle n'est pas résolue sur les spectres d'échos JB à 300 μ s.

Ainsi, cette première analyse qualitative permet de comptabiliser trois espèces à largeurs de raies fines dont deux au moins sont attribuables à différents silanols isolés, vicinaux ou terminaux [5]. Deux espèces appariées ont aussi été identifiées et affectées à des silanediols (silanols géminés) ou des silanetriols. Une des espèces à largeur de raie fine qui est détectable à la fois par écho CPMG et par écho JB peut être attribuée à des silanediols en rotation rapide. Nous attribuons donc cinq espèces différentes aux spectres 1.a.1 et 1.b.1. Cette attribution n'est rendue possible que par l'utilisation d'échos de type: filtres à spins. Néanmoins, le spectre 1.a.2 de l'écho CPMG à 30°C laisse apparaître une difficulté puisque des raies de résonance peuvent collapser dans certains régimes de température.

2. Modification de l'état de surface par un cycle de montée et descente en température

Dans ce paragraphe le signal sur bruit, déjà évoqué lors de l'étude des pâtes de ciments, est exploité pour suivre la modification de l'état de surface d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm en fonction de l'histoire thermique du matériau.

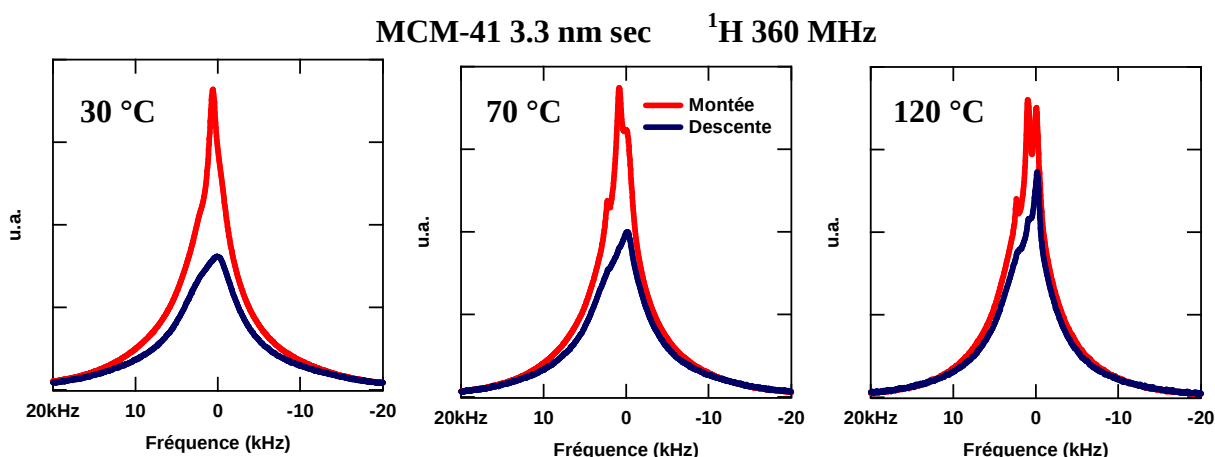


Figure 2: Spectres ^1H après un temps de récupération de 20 s d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm à 30 °C, 70 °C et 120 °C. Les spectres en rouge sont acquis pendant la montée en température. Après une attente de 3 heures à 128 °C et de 24 heures à 120 °C, les spectres en bleu foncé sont acquis pendant la descente en température.

Sur la figure 2, nous reportons en rouge des spectres du même échantillon obtenus à 30, 70 et 120 °C lors d'une montée en température. Après une attente de 3 heures à 128 °C et de 24 heures à 120 °C, les spectres en bleu sont à nouveau acquis à 120, 70 et 30 °C pendant la descente en température. La modification de la forme des spectres montre clairement que l'état des protons se modifie. De plus, une procédure de normalisation des spectres que nous décrivons ci-dessous montre que certaines espèces de silanols se dépeuplent lors de l'élévation de température.

Une difficulté pour comparer l'intensité de deux signaux RMN vient de ce que le système d'accord-adaptation des sondes RMN modifie l'intensité de ces signaux. Or, nous ne pouvons pas reproduire des conditions identiques d'accord-adaptation surtout si nous suivons ces signaux en fonction de la température. Néanmoins, comme cela est expliqué avec plus de détail en annexe II-G, le rapport signal sur bruit (S/B) est beaucoup moins sensible aux modifications des conditions d'accord-adaptation dans les situations habituellement rencontrées dans les expériences RMN. Ainsi, nous évaluons le bruit à l'aide d'un histogramme du signal en fin de FID quand toute l'aimantation transverse est annulée comme cela a été expliqué dans le chapitre V sur le ciment. Nous avons donc accès au rapport signal sur bruit en évaluant le signal en début de FID qui représente l'intégrale du spectre. Afin que ce début soit le plus près possible de la fin de l'impulsion RF de $\pi/2$, nous utilisons une sonde de puissance présentant un temps mort inférieur à 3 μ s.

MCM-41 3.3 nm sec ^1H 360 MHz

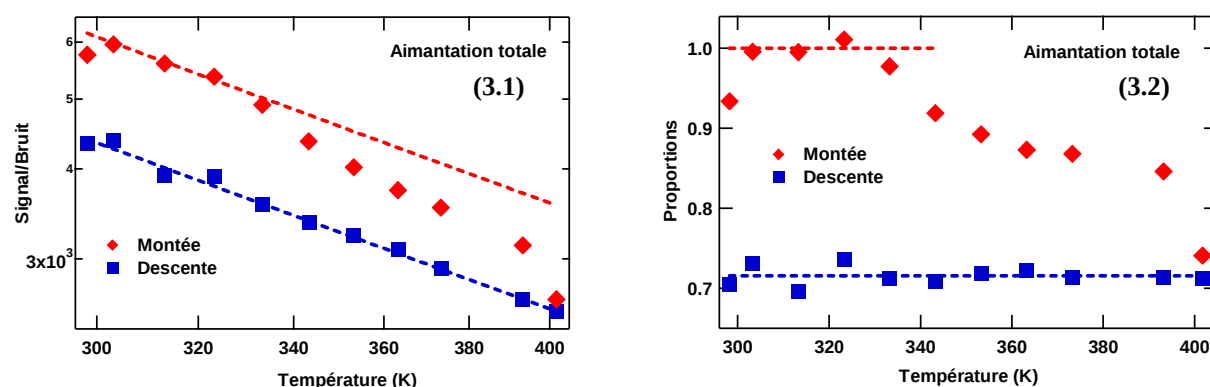


Figure 3: Evolution du rapport signal sur bruit (S/B) de la FID ^1H à 360 MHz acquise pendant la montée (3.1 $\blacklozenge$) et la descente (3.1 $\blacksquare$) en température d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm. Sur la figure 3.1 les courbes en pointillés représentent les S/B correspondants sans perte de proton. Evolution pendant la montée (3.2 $\blacklozenge$) et la descente (3.2 $\blacksquare$) en température de la proportion des protons par rapport au nombre de protons initiaux. Les horizontales en rouge et en bleu correspondent respectivement à 100 et 71 % de la population initiale.

L'évolution en température du S/B est reportée sur la figure 3.1 dans les conditions de montée et de descente de température décrites précédemment. Sur cette même figure 3.1 les courbes en pointillé rouge et bleu représentent la dépendance en température du S/B à nombre de spins N_s constant. Son expression est donnée par $S/B(T) = a.N_s/(T^{3/2}f(T))$ où la constante a est la fonction $f(T)$ est explicitée dans l'annexe II-G. La fonction $f(T) = \{1+(T-T_M)/T_b\}^{1/4}$ apporte une correction inférieure à 5 % sur la gamme de température explorée si l'on choisie la température T_M au centre de la gamme (350 K). Enfin, T_b qui prend en compte la dépendance de la résistivité de la bobine avec la température vaut 260 K pour l'argent. La courbe en pointillé bleu de la figure 3.1 s'ajuste parfaitement aux valeurs expérimentales du S/B pendant la descente de température montrant que le matériau ne perd plus de proton. La courbe en pointillé rouge de cette figure ajustée sur les premiers points lors de la montée en température permet de normaliser les courbes aux nombres de protons initiaux dans l'échantillon. Cette normalisation est présentée sur la figure 3.2. Ainsi, l'échantillon commence à perdre des protons pour des températures supérieures à 60 °C avec

une perte prononcée à 128 °C. Pendant la descente en température le nombre de protons reste stable et ne représente plus que 71 % des protons initiaux. Les données de la figure 3.2 permettent de normaliser les surfaces des spectres et de les comparer à des températures différentes comme ceux présentés sur la figure 2. Cette méthode de normalisation est utilisée dans l'analyse quantitative des spectres pour découpler l'influence, sur la forme de raie, de la dépendance avec la température de la dynamique et de la variation des populations des différentes espèces.

3. Informations quantitatives de dynamique protonique lente à la surface des MCM-41

Dans ce paragraphe, nous isolons certains indicateurs dont la dépendance en température permet de caractériser la dynamique de surface des protons dans les MCM-41. Essentiellement, c'est l'effet de rétrécissement par le mouvement diminuant l'interaction dipolaire statique qui est la source d'information que nous cherchons à analyser. Ainsi, comme les raies de résonance rencontrées ont des largeurs qui vont de 100 Hz à 20 kHz, la dynamique accessible couvre une échelle de temps de quelques μ s à la ms. L'analyse des largeurs de raies permet aussi d'extraire des distances entre les protons et d'évaluer la densité de surface des groupes silanols. Comme pour les ciments, les différentes raies sont modélisées par des profils de Voigt afin de séparer les contributions lorentziennes LB et gaussiennes GB à la largeur de raie observée. Enfin, comme l'état de surface évolue avec la température, nous analysons successivement les spectres obtenus pendant la montée puis la descente en température.

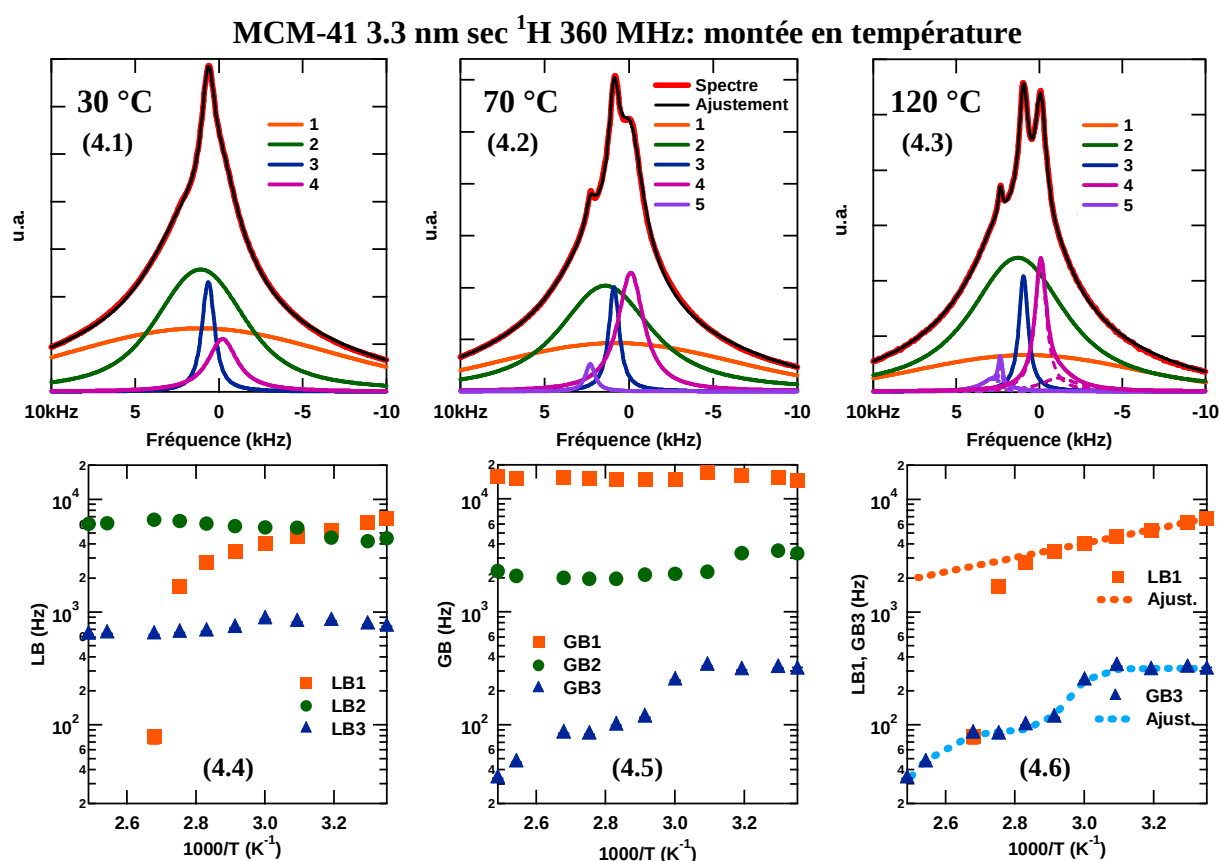


Figure 4: Spectres ^1H acquis pendant la montée en température d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm à 30 °C, 70 °C et 120 °C (4.1, 4.2, 4.3 respectivement). Dépendance en température des contributions Lorentziennes LB (4.4) et Gaussiennes GB (4.5) à la largeur de raie des pics 1, 2 et 3 (orange, vert, bleu respectivement). Utilisation des contributions LB1 du pic 1 et GB3 du pic 3 pour caractériser la dynamique et l'état des protons dans le matériau (4.6).

Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 présentent respectivement les décompositions en 4, 5 et 5 pics des spectres obtenus à 30, 70 et 120 °C lors de la montée en température. Les deux pics larges, pic 1 et pic 2, sont présents sur toute la gamme de température explorée. Le pic 3 plus fin est aussi présent à toutes les températures. Les pics 4 et 5 s'affinent lors de la montée en température puis se déforment comme l'illustre la figure 4.3. Nous attribuons ce comportement au fait que l'interaction dipolaire statique diminue avec l'augmentation de température laissant apparaître une contribution d'anisotropie de déplacement chimique. De plus, le pic 5 n'est pas apparent à 30 °C. Ceci reflète un couplage par interactions dipolaires de ce pic avec le pic 1 ou 2. Ce couplage étant affaibli à cause du rétrécissement par le mouvement à plus haute température, le pic 5 devient apparent (4.2 et 4.3). L'analyse en profil de Voigt n'étant pas adaptée à la situation où les interactions dipolaires et d'anisotropie de déplacement chimique se mêlent pour contrôler la forme de raie, nous ne prenons pas en compte les pics 4 et 5 dans la recherche de paramètres pouvant caractériser la dynamique des protons. La dépendance en température des contributions lorentziennes LB et gaussiennes GB à la largeur de raie sont présentées respectivement sur les figures 4.4 et 4.5. Ces deux dernières figures montrent que le pic 1 a un caractère plus Gaussien alors que le pic 2 a un caractère plus lorentzien. L'analyse en termes de second moment de la largeur de raie, ou au moins de la contribution Gaussienne, permet d'extraire des distances entre protons. Nous ne faisons pas une telle analyse à ce stade de l'étude car les échos JB ont montré que les pics 1 et 2 sont composés et recouvrent des structures en doublets de Pake. La contribution lorentzienne LB1 du pic 1 et Gaussienne GB3 du pic 3 sont les seules à avoir une variation appréciable avec la température. Avant d'analyser la dépendance en température de LB1 et GB3, nous apportons un complément d'information sur les populations des pics 1, 2 et 3 grâce à l'analyse S/B associée à ces pics.

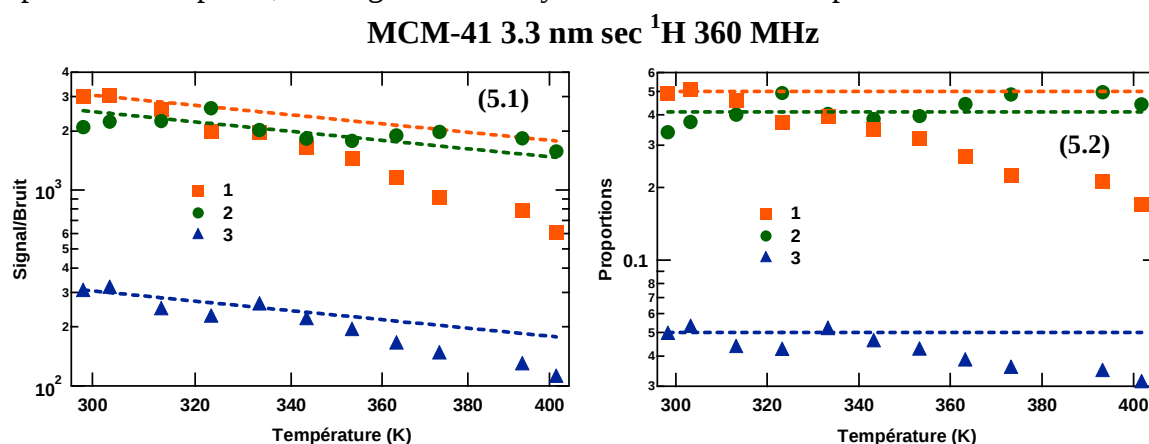


Figure 5: Evolution pendant la montée en température de la contribution des trois espèces de proton 1, 2 et 3 au S/B (5.1). Sur la figure 5.1, les courbes en pointillés positionnent les S/B sans transfert entre espèces ni perte de proton. Evolution pendant la montée en température de la proportion des espèces de proton 1, 2 et 3 par rapport au nombre total de protons initiaux (5.2). Sur la figure (5.2), les horizontales en orange et bleu correspondent respectivement aux proportions initiales des espèces 1 et 3. L'horizontale verte correspond à la proportion moyenne de l'espèce 2 évaluée sur toute la montée en température.

En utilisant notre méthode de normalisation par le S/B, la figure 5.1 présente la contribution des pics 1, 2 et 3 au S/B. Les courbes en pointillés positionnent les S/B respectifs sans transfert entre espèces ni perte de protons. En utilisant la courbe en pointillés rouge de la figure 3.1 représentant le comportement du S/B global sans perte de protons, la figure 5.2 montre l'évolution des proportions des pics 1, 2 et 3. Les horizontales orange et bleu précisent les proportions initiales des pics 1 et 3 qui sont respectivement de 50 et 5 %. On voit que près de 22 % des 29 % de protons perdus viennent du pic 1 qui a été attribué à

des espèces silanediols ou silanetriols. La perte de 2 % sur le pic 3 correspond à une perte de 40 % en valeur relative à ce pic montrant une diminution de la population de ce pic 3. L'horizontale verte donne pour la proportion moyenne de l'espèce 2 une valeur de 41 % des protons initialement présents. Cette population paraît stable sur toute la montée en température.

Nous pouvons maintenant revenir sur l'analyse de la dépendance en température des contributions LB1 et GB3. Comme le montre la figure 4.6, la contribution lorentzienne LB1 à la largeur de raie du pic 1 présente deux régimes en température. De 25 à 80 °C cette contribution suit une loi activée avec une énergie d'activation de 12 kJ/Mole. Au dessus de 90 °C la largeur lorentzienne s'effondre. Nous attribuons cet effondrement à la perte de protons particulièrement abondante (22 % du total, 44 % de l'espèce 1) pour la population du pic 1. Dans la gamme de stabilité de cette espèce, seul un régime de rétrécissement par le mouvement apparaît. Ceci montre que la dynamique induisant ce rétrécissement est plus rapide que la gamme de temps (quelques μ s à la ms) caractérisable par les interactions dipolaires de ce système de spins. La contribution Gaussienne GB3 à l'élargissement du pic 3 présente deux régimes successifs de rétrécissement par le mouvement avec un premier changement après 50 °C et un deuxième changement après 100 °C. L'aspect abrupt du changement en température est indicateur de fortes énergies d'activations. Une analyse en terme de rétrécissement dipolaire par le mouvement comme celle présentée dans l'annexe II-C permet d'extraire des énergies d'activations de l'ordre de 220 kJ/Mole au dessus de 50 °C et de 140 kJ/Mole après 100 °C. Clairement des valeurs aussi élevées ne peuvent être associées qu'à des modifications des liaisons chimiques. Ceci est corroboré par l'expérience puisque comme nous le verrons ultérieurement le pic 3 disparaît avant le retour à la température ambiante du matériau. En résumé, l'analyse des formes de raies et des populations pendant la montée en température a permis de mettre en évidence la modification de l'état protonique de surface et la perte d'une partie des espèces 1 et 3. De plus, une signature d'un mouvement rapide présentant une énergie d'activation de 12 kJ/Mole a été fournie par le comportement de la contribution lorentzienne LB1 à la largeur du pic 1.

Les figures 6.3, 6.2 et 6.1 présentent les décompositions respectives en 5, 3 et 3 pics des spectres obtenus à 120, 70 et 30 °C lors de la descente en température. Les deux pics larges, pic 1 et pic 2, restent présents sur toute la gamme de température explorée. Les pics 3 et 5 plus fins disparaissent dès le début de la descente en température. Parmi les pics fins, seul le pic 4 reste présent jusqu'à la température ambiante. La dépendance en température des contributions lorentziennes LB et Gaussiennes GB à la largeur de raie sont présentées respectivement sur les figures 6.4 et 6.5. Comme lors de la montée en température, ces figures montrent un caractère plus Gaussien pour le pic 1 et un caractère plus lorentzien pour le pic 2. Seule la variation en température de la contribution lorentzienne LB1 à la largeur du pic 1 est significative. Elle est présentée avec un ajustement en pointillé sur la figure 6.6. Alors que pendant la descente la population de protons reste stable, la contribution LB1 présente deux régimes. Un régime « basse température » où LB1 tend vers une constante s'apparente à un régime de réseau rigide. Un régime « haute température » où LB1 suit une loi activée est à associer à un régime de rétrécissement par le mouvement. Comme la relaxation transverse est le plus souvent à l'origine de la contribution lorentzienne, une analyse de la dépendance en température de LB1 en terme d'efficacité de relaxation transverse dipolaire comme celle présentée dans l'annexe II-C permet d'extraire complètement la loi activée décrivant la dépendance en température du temps de corrélation associé à ce mouvement: $\tau_{c2} = \tau_{c02} \exp(E_{\text{lent2}}/RT)$ avec le préfacteur $\tau_{c02} = 0.16$ ps et l'énergie d'activation $E_{\text{lent2}} \sim 60$ kJ/Mole qui donne $\tau_{c2}(25^\circ\text{C}) = 4.5$ ms et $\tau_{c2}(120^\circ\text{C}) = 13.4$ μ s. A partir du régime de réseau rigide, on évalue l'intensité Ω^2 des fluctuations à $3.23 \cdot 10^7$ (rd/s)²

ce qui permet d'extraire une distance entre protons $d_{HH} \sim 0.45$ nm qui aboutit à une densité surfacique de proton $\alpha_{1H} \sim 5$ nm⁻². A partir de cette distance typique de silanols isolés et de l'intensité des fluctuations, nous pouvons évaluer un coefficient de diffusion surfacique de spins (voir annexe II-C) par $D_{spin} = \Omega d_{HH}^2/4 \sim 3.10^{-16}$ m²/s. Ce coefficient, reflétant la dynamique quantique de spin, n'a rien à voir avec un transport de matière. Néanmoins, il nous sera utile pour discuter la résolution spatiale avec laquelle la RMN permet d'accéder à l'hétérogénéité de la surface. Pour cela, nous avons besoin de mettre en évidence un temps au bout duquel la dynamique interne des spins n'est plus directement influencée par cette diffusion de spins. Ce temps nous sera fourni par l'analyse de l'évolution de l'aimantation ¹H lors d'une expérience de relaxation dans le repère tournant décrit dans un des paragraphes suivants.

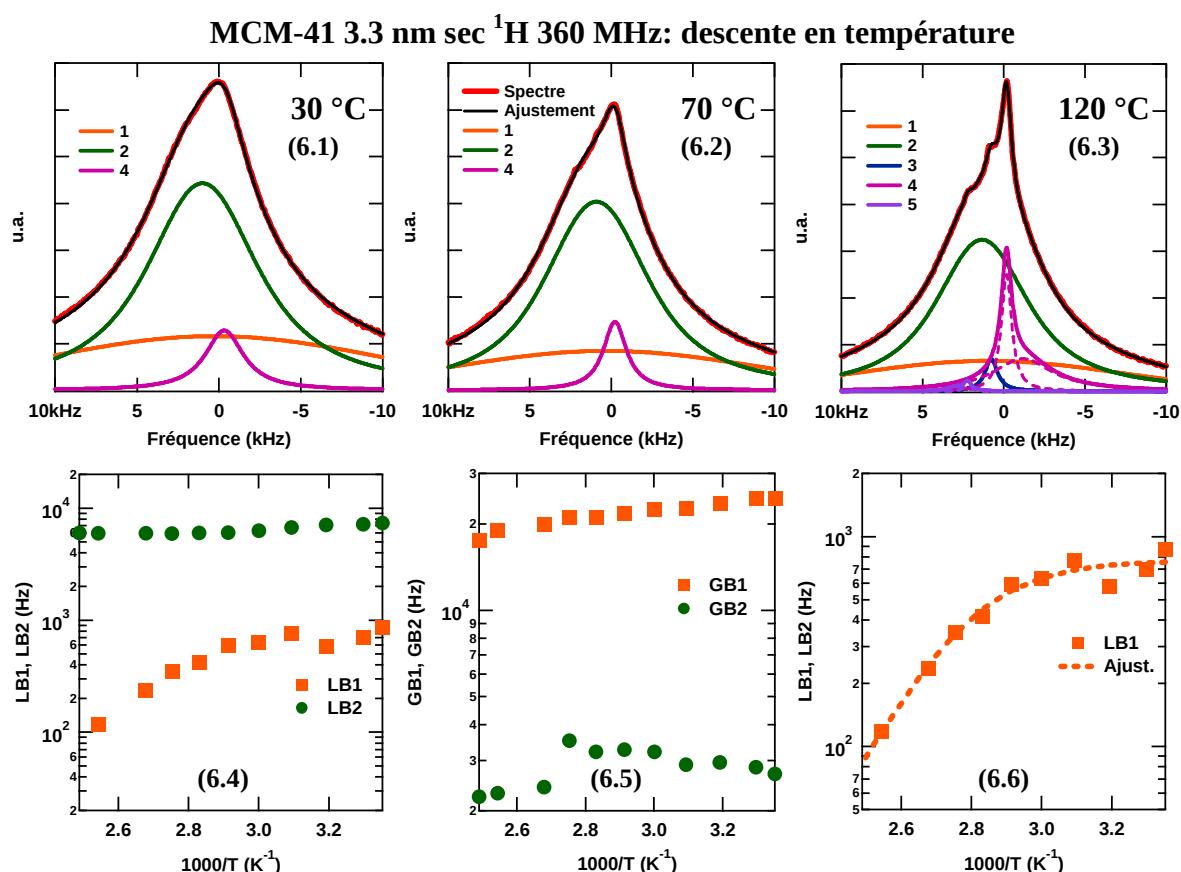


Figure 6: Spectres ¹H acquis pendant la descente en température d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm à 30 °C, 70 °C et 120 °C (6.1, 6.2, 6.3 respectivement). Dépendance en température des contributions Lorentziennes LB (6.4) et Gaussiennes GB (6.5) à la largeur de raie des pics 1 et 2 (orange et vert respectivement). Utilisation de la contribution LB1 du pic 1 pour caractériser la dynamique des protons (6.6).

Lors de l'analyse qualitative, des spectres obtenus par des échos « Jeener-Broekaert » (JB), ont indiqué que les composantes spectrales larges sont structurées. Aussi, lors de la descente en température, nous avons suivi l'évolution des spectres obtenus par ce type d'échos. Les figures 7.1 et 7.2 présentent de tels spectres obtenus à 30 °C après un temps d'évolution de 100 et 300 μ s respectivement. L'impact des interactions dipolaires statiques sur ces spectres apporte des informations structurales de distances si l'on extrait l'éclatement des doublets de Pake et les contributions Gaussiennes GB aux élargissements. La dépendance en température de ces paramètres renseigne sur la dynamique lente à l'origine du rétrécissement par le mouvement. Cette dépendance en température est présentée sur les figures 7.3 et 7.4 pour les échos JB de durée d'évolution 100 et 300 μ s, respectivement. Avant d'aborder l'utilisation de cette dépendance en température, nous décrivons la

modélisation des spectres 7.1 et 7.2. L'ajustement du spectre 7.1 est obtenu en utilisant trois composantes. Une première composante 1 est un doublet de Pake convolué avec un profil de Voigt pour prendre en compte l'influence des autres protons sur la paire isolée. La dépendance en température de l'éclatement du doublet 1 et de la contribution gaussienne GB1 à la largeur du profil de Voigt est reportée sur la figure 7.3. Les deux autres composantes 2 et 4 sont définies par deux profils de Voigt dont les contributions gaussiennes GB2 et GB4 sont aussi reportées sur la figure 7.3. Le spectre 7.2 montre clairement que les composantes 1 et 2 du spectre 7.1 recouvrent encore d'autres composantes. Aussi, nous ne commenterons pas les informations de distance obtenues à partir de la dépendance en température de GB1 et GB2. Néanmoins, les variations de GB2 avec la température mettent en évidence un mouvement lent caractérisable par un temps de corrélation qui suit une loi activée. Cette loi est définie par un préfacteur de 66 ns et une énergie d'activation de 22.5 kJ/Mole aboutissant à des valeurs du temps de corrélation à 25 et

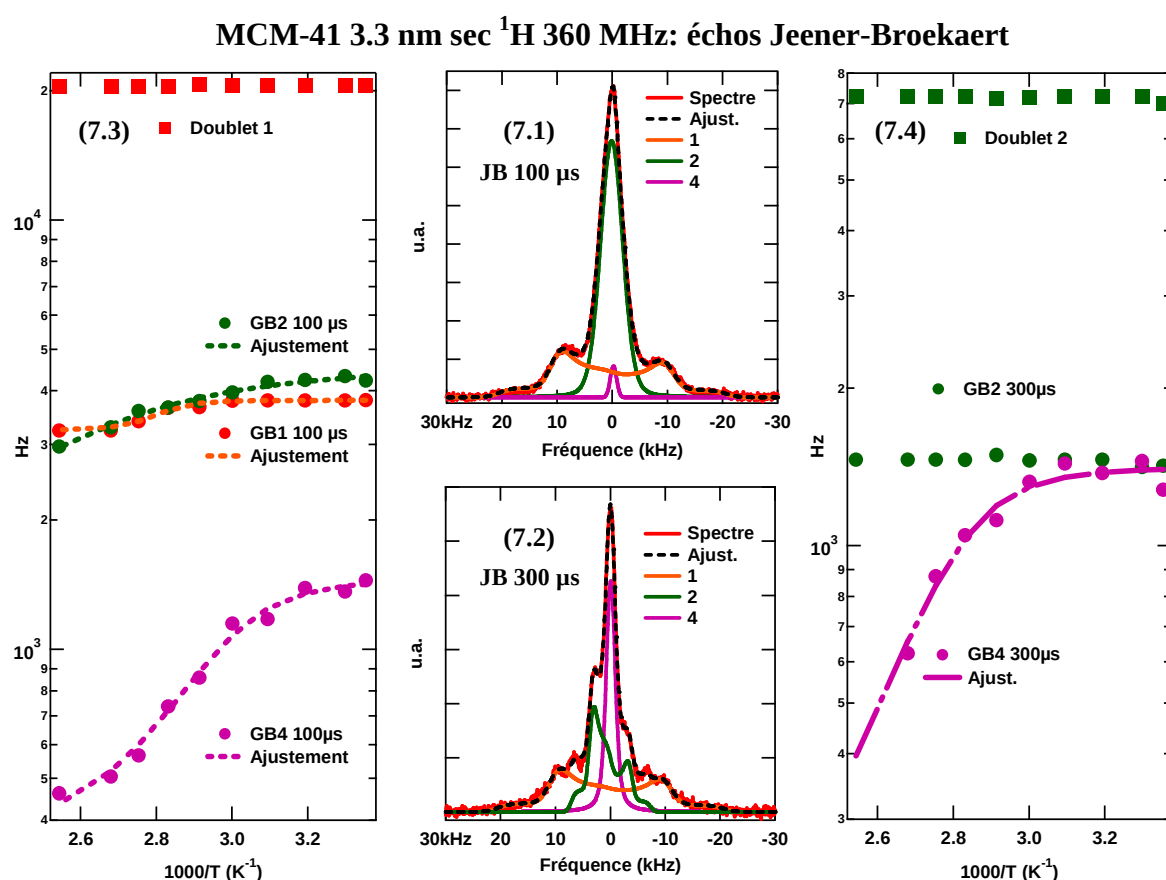


Figure 7: Spectres ^1H d'échos Jeener-Broekaert après un temps d'évolution de 100 μs et 300 μs d'un MCM41 sec de diamètre 3.3 nm à 30 $^{\circ}\text{C}$ présentés respectivement sur les figures 7.1 et 7.2. Dépendance en température des doublets de Pake et des contributions Gaussiennes GB à la largeur de raie des pics 1, 2 et 4 (orange, vert et violet respectivement) après une évolution de 100 μs sur la figure 7.3 et 300 μs sur la figure 7.4.

120 $^{\circ}\text{C}$ de 0.6 ms et 65 μs , respectivement. L'ajustement du spectre 7.2 est aussi obtenu en utilisant trois composantes. On retrouve la composante 1 définie par un doublet de Pake convolué avec un profil de Voigt. La dépendance en température de l'éclatement du doublet 1 ne change pas. La composante 2 est maintenant modélisée par un doublet de Pake convolué avec un autre profil de Voigt. La dépendance en température de l'intensité du doublet 2 et de la contribution gaussienne GB2 à la largeur du profil de Voigt est reportée sur la figure 7.4. La composante 4 reste définie par un profil de Voigt dont l'élargissement gaussien GB4 est reporté sur la figure 7.4. Les figures 7.3 et 7.4 montrent clairement que

l'intensité de l'interaction dipolaire à l'origine des doublets 1 et 2 n'est pas influencée par la température. Ces doublets reflètent donc un régime de réseau rigide. Leur valeur moyenne sur la gamme de température explorée de 20.6 kHz pour la composante 1 et de 7.2 kHz pour la composante 2 permet d'extraire la distance entre les deux protons constituant la paire. Cette distance est de 0.21 nm pour la paire 1 et de 0.29 nm pour la paire 2. Un autre point marquant visible sur les figures 7.3 et 7.4 est la dépendance en température marquée de la contribution Gaussienne GB4 à l'élargissement du pic 4. Une analyse en termes de rétrécissement dipolaire par le mouvement comme celle présentée dans l'annexe II-C permet d'extraire une énergie d'activation de l'ordre de 60 kJ/Mole que ce soit à partir des échos JB à 100 ou à 300 μ s. Cette énergie d'activation est identique à celle trouvée lors de l'analyse de l'élargissement lorentzien LB1 du pic 1 des spectres directs sans échos pendant la descente en température. Ainsi, le mouvement précédemment mis en évidence provoque aussi un rétrécissement par le mouvement du pic 4.

En résumé, l'analyse spectrale met en évidence cinq espèces différentes. Deux espèces nommées 3 et 5 sont attribuables à différents silanols isolés, vicinaux ou terminaux. Deux espèces nommées 1 et 2 associant les protons par paire ont aussi été identifiées. Ces espèces sont attribuables à des silanediols (silanols géminés) ou des silanetriols. Pour ces deux espèces, la distance inter-protons est de 0.21 nm pour la paire 1 et de 0.29 nm pour la paire 2. Comme nous l'avons mentionné lors de l'analyse qualitative, le pic 4 est vraisemblablement associé à une espèce de silanediol en rotation car ce pic répond à la fois aux échos CPMG et JB. La densité surfacique de silanol est évaluée à $\alpha_{OH} \sim 5 \text{ nm}^{-2}$. La dépendance en température des contributions gaussiennes et lorentziennes aux largeurs des cinq pics met en évidence l'existence de trois mouvements. Le temps de corrélation associé à un premier mouvement suit une loi activée avec une énergie d'activation de 12 kJ/Mole. Dans la gamme de température explorée de 25 à 128 °C, ce temps de corrélation reste inférieur à la μ s. Ainsi, à ce stade de l'étude nous qualifions ce mouvement de mouvement rapide. Le temps de corrélation associé à un deuxième mouvement suit une loi activée $\tau_{c2} = \tau_{c02} \exp(E_{lent2}/RT)$ avec le préfacteur $\tau_{c02} = 0.16 \text{ ps}$ et l'énergie d'activation $E_{lent2} \sim 60 \text{ kJ/Mole}$ qui donne $\tau_{c2}(25 \text{ °C}) = 4.5 \text{ ms}$ et $\tau_{c2}(120 \text{ °C}) = 13.4 \mu\text{s}$. Nous qualifions donc ce mouvement de mouvement très lent par opposition à un autre mouvement lent mis en évidence en relaxométrie (voir ci-après) et au mouvement rapide cité ci-dessus. Le temps de corrélation associé à un troisième mouvement suit une loi activée $\tau_{c3} = \tau_{c03} \exp(E_{lent3}/RT)$ avec un préfacteur $\tau_{c03} = 66 \text{ ns}$ et une énergie d'activation $E_{lent3} \sim 22.5 \text{ kJ/Mole}$ qui donne $\tau_{c3}(25 \text{ °C}) = 0.6 \text{ ms}$ et $\tau_{c3}(120 \text{ °C}) = 65 \mu\text{s}$. Nous qualifions donc aussi ce mouvement de mouvement très lent. Une utilisation originale du signal sur bruit nous a permis de quantifier la perte de proton lors d'un cycle de montée de 25 à 128 °C puis de descente de température. Au début du cycle 50 % des protons appartiennent à l'espèce 1, 41 % à l'espèce 2, 5 % à l'espèce 3. Des couplages dipolaires empêchent de quantifier les espèces 4 et 5. Mais il faut noter que l'espèce 4 résiste à un cycle complet en température. A la fin du cycle, l'échantillon a perdu 29 % des protons dont 22 % appartenait à l'espèce 1. L'espèce 3 a complètement disparu au bout du cycle alors que l'espèce deux est restée complètement stable. En termes d'analyse spectroscopique, cette étude doit être complétée par des techniques de RMN du solide en haute résolution, néanmoins seule cette approche originale permet d'obtenir des informations quantitatives sur la dynamique lente dans une gamme de temps de la μ s à la ms.

IV. Informations quantitatives de la dynamique protonique rapide

1. Analyse de la dynamique rapide par relaxation en haut champ

Nous continuons notre exploration du transport dans les MCM-41 en cherchant à caractériser de façon quantitative des contributions plus rapides à la dynamique protonique.

Pour caractériser cette dynamique protonique plus rapide, nous mettons en œuvre une étude de la dépendance en température de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 et transverse R_2 de l'aimantation ^1H d'un échantillon de MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm à la fréquence de Larmor de 360 MHz (figure 8.1). Alors que l'efficacité de relaxation R_2 qui intègre temporellement tous les déphasages aléatoires de l'aimantation transverse est sensible aux fluctuations basse-fréquence, l'efficacité de relaxation R_1 est résonante et présente des contributions effectives à la relaxation longitudinale seulement à la fréquence de Larmor et deux fois cette fréquence. Cette dernière observable est particulièrement adaptée à l'étude des fluctuations des interactions induites par une dynamique située dans la gamme de quelques centaines de ps à la ns. Ainsi, dans une première partie, après avoir présenté les résultats expérimentaux nous utilisons un modèle standard B.P.P. [6] (annexe II-A et II-E) pour analyser la dépendance en température de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 et obtenir des informations plus quantitatives sur la dynamique rapide. Dans une deuxième partie, nous utilisons des mesures de relaxation dans le repère tournant (annexe II-F) pour établir une relation entre la dynamique explorée à 360 MHz et celle explorée entre 10 kHz et 20 MHz en relaxométrie présentée dans le paragraphe suivant. Un effet intéressant de ces expériences dans le repère tournant est qu'elles permettent d'évaluer une résolution spatiale des expériences de relaxométrie. Cette résolution est utile pour discuter l'hétérogénéité chimique de la surface.

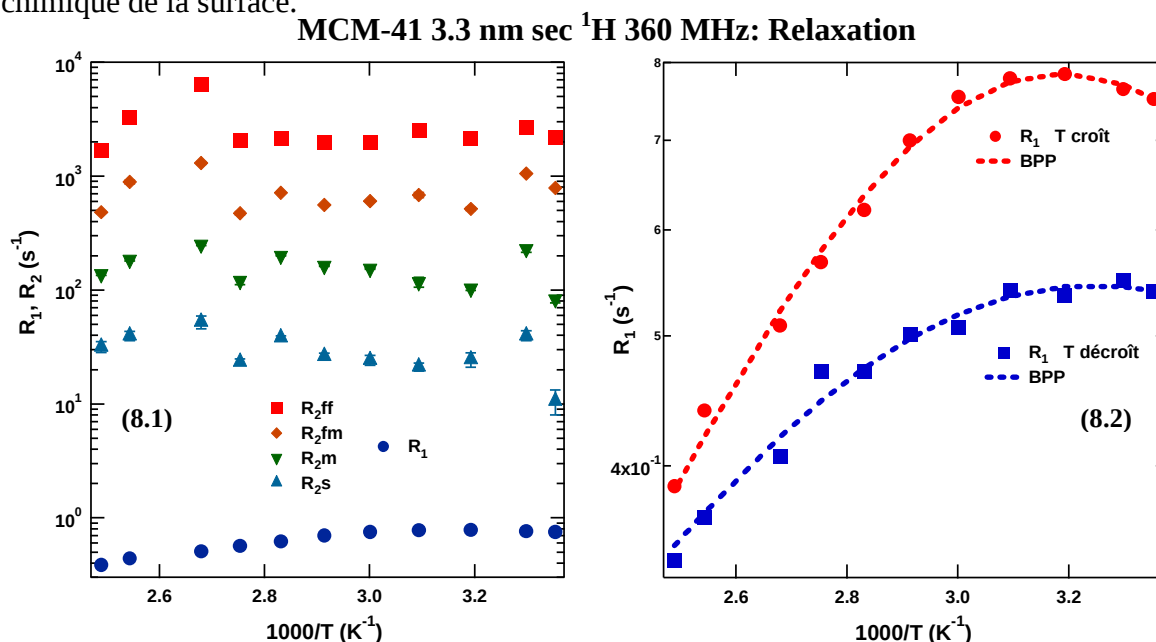


Figure 8: Dépendances en température, de l'aimantation ^1H à 360 MHz, des quatre efficacités de relaxation transverse R_2 et de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm (8.1). Ces dépendances ont été relevées lors de la montée en température. Dépendance en température de R_1 relevée pendant la montée (8.2 ●) et la descente (8.2 ■) en température. Les pointillés de couleurs correspondantes représentent les ajustements d'un modèle BPP.

Les mesures des efficacités de relaxations R_1 et R_2 ont été menées pendant le même cycle de température que celui réalisé pour l'enregistrement des spectres et échos présenté au paragraphe précédent. Sur toute cette gamme de température (25 à 128 °C), la relaxation transverse est multi-exponentielle alors que la relaxation longitudinale reste mono-exponentielle. Sur la figure 8.1, nous reportons pour l'aimantation totale des protons, les quatre efficacités de relaxation transverse R_2 et l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 obtenues pendant la montée en température. Comme on peut le voir sur cette figure, la relaxation transverse peut être de trois ordres de grandeurs plus rapide que la relaxation longitudinale. Cette différence d'efficacité de relaxation est la signature d'un fluide très

confiné qui maintient les corrélations des fluctuations basses fréquences auxquelles seule R_2 est sensible (annexes II-A et II-C). Une analyse de la relaxation transverse par pic, non présentée ici, montre que chaque pic suit lui même une relaxation transverse multi-exponentielles. Ceci indique que des couplages d'origine dipolaire tant fluctuants que statiques obligent à analyser cette relaxation transverse dans son ensemble. Le fait que la relaxation longitudinale soit mono-exponentielle corrobore la présence de ce couplage dipolaire. Elle prouve que la diffusion de spins expliquée dans l'annexe II-C est suffisamment efficace pour maintenir une température de spin unique qui donne lieu à une relaxation longitudinale mono-exponentielle pour ce système de spins complexe. Ceci prouve aussi que tous les protons sont localisés à l'interface puisqu'ils sont sensibles à cette diffusion de spins. Une évaluation du coefficient $D_{\text{spin}} \sim 3.10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, associé à la diffusion surfacique de spins est donnée dans le paragraphe III-3 ci-dessus. Nous limitons ici l'étude quantitative à la relaxation longitudinale. Cette étude donne des informations autour du temps tel que $\omega_0 \tau_c \sim 1$ ou plus exactement $\omega_0 \tau_c = 0.62$ pour les fluctuations d'origines dipolaires (annexe II-C). Ainsi, pour la fréquence de Larmor de 360 MHz $\tau_c = 274$ ps. La figure 8.2 détaille la dépendance en température de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 mesurée pendant la montée en rouge et la descente en bleu du cycle de température. Les courbes en pointillé de couleur correspondante indiquent l'ajustement par un modèle BPP [6] décrit dans l'annexe II-A et II-C. Ce modèle est basé sur un temps de corrélation τ_{c1} unique qui suit une loi activée $\tau_{c1} = \tau_{c01} \cdot \exp(E_1/RT)$ où τ_{c01} est un préfacteur, E_1 l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température. Le fait que ces courbes présentent un maximum permet d'avoir accès à l'intensité des fluctuations dipolaires à l'origine de la relaxation et d'en déduire une distance minimale d'approche d_{min} . Le tableau 1 précise les paramètres obtenus par ces ajustements.

	Montée	Descente
d_{min} (nm)	0.23	0.24
τ_{c01} (ps)	0.43	2.6
E_1 (kJ/Mole)	16.8	11.9
τ_{c1} à 25 °C (ps)	380	320
τ_{c1} à 120 °C (ps)	74	100

Tableau 1: Paramètres de l'ajustement par un modèle BPP [6] où le temps de corrélation suit une loi activée.

L'observable R_1 est sensible au mouvement dit rapide que nous avons mis en évidence lors de l'analyse spectrale comme le montre la valeur de l'ordre de 12 kJ/Mole de l'énergie d'activation obtenue lors de la descente en température. Grâce à la présence des maxima, la loi activée du temps de corrélation a pu être complètement définie. Ainsi, la gamme de temps explorée pendant le cycle de température peut être évaluée et est reportée dans le tableau 1. Ces valeurs correspondent effectivement à des temps beaucoup plus rapides que ceux caractérisables uniquement à l'aide du rétrécissement par le mouvement des raies de résonance. Néanmoins, ces temps caractéristiques par exemple à 25° C sont de plus de deux ordres de grandeur plus longs que le temps de rotation d'une molécule d'eau ~ 1.5 ps à 25 °C [7].

2. Analyse de la dynamique rapide par relaxation dans le repère tournant

Nous présentons maintenant une étude de relaxation dans le repère tournant (annexe II-F) pour établir une relation entre la dynamique explorée à 360 MHz et celle explorée entre 10 kHz et 20 MHz en relaxométrie présentée dans le paragraphe suivant. La figure 9.1 en représentation semi-logarithmique et la figure 9.2 en représentation log-log montrent l'évolution à 70 °C de l'aimantation des protons d'un MCM-41 sec de diamètre 3.3 nm. Cette aimantation est verrouillée le long du champ magnétique RF à 360 MHz (annexe II-F).

L'intensité du champ tournant mesurée par une expérience de nutation est de 186 kHz. L'intérêt de ces expériences de mesures de temps de relaxation $T_{1\rho}$ est de caractériser les fluctuations des interactions autour de la fréquence de 186 kHz qui est définie par l'intensité du champ tournant. Les efficacités de relaxation $R_{1\rho} = 1/T_{1\rho}$ qui caractérisent cette évolution, sont données sur les figures 9.3 et 9.4. Les figures 9.1 et 9.2 soulignent que l'aimantation présente une phase d'évolution rapide avant la première milliseconde et une évolution lente entre 1 et 50 ms. De plus, ces figures mettent en exergue le fait que l'aimantation impliquée dans le mode lent vient d'un transfert de l'aimantation provenant des modes rapides. Les efficacités caractéristiques sont indépendantes de la température excepté celle du mode lent comme cela est illustré par les horizontales sur la figure 9.3 qui positionnent les valeurs moyennes de ces efficacités calculées sur la gamme de température explorée. Cette indépendance avec la température montre que la dynamique prise en compte par ces efficacités des modes rapides est d'origine quantique et décrit principalement la dynamique interne du système de spins durant la première milliseconde. En spectroscopie, nous avons évalué le coefficient de diffusion surfacique de spins D_{spin} à $3.10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$. Sur une durée $\sim 1 \text{ ms}$, la distance atteinte par l'aimantation nucléaire grâce à cette diffusion de spin est $\sim 1.1 \text{ nm}$. L'évaluation de cette longueur de diffusion de spins renseigne sur la résolution spatiale des expériences de relaxations RMN. En effet, la relaxation longitudinale étudiée à haut champ (^1H 360 MHz) ci-dessus ou étudiée en champs cyclés ci-après a une évolution mono-exponentielle.

MCM-41 3.3 nm sec ^1H 360 MHz: Relaxation dans le repère tournant

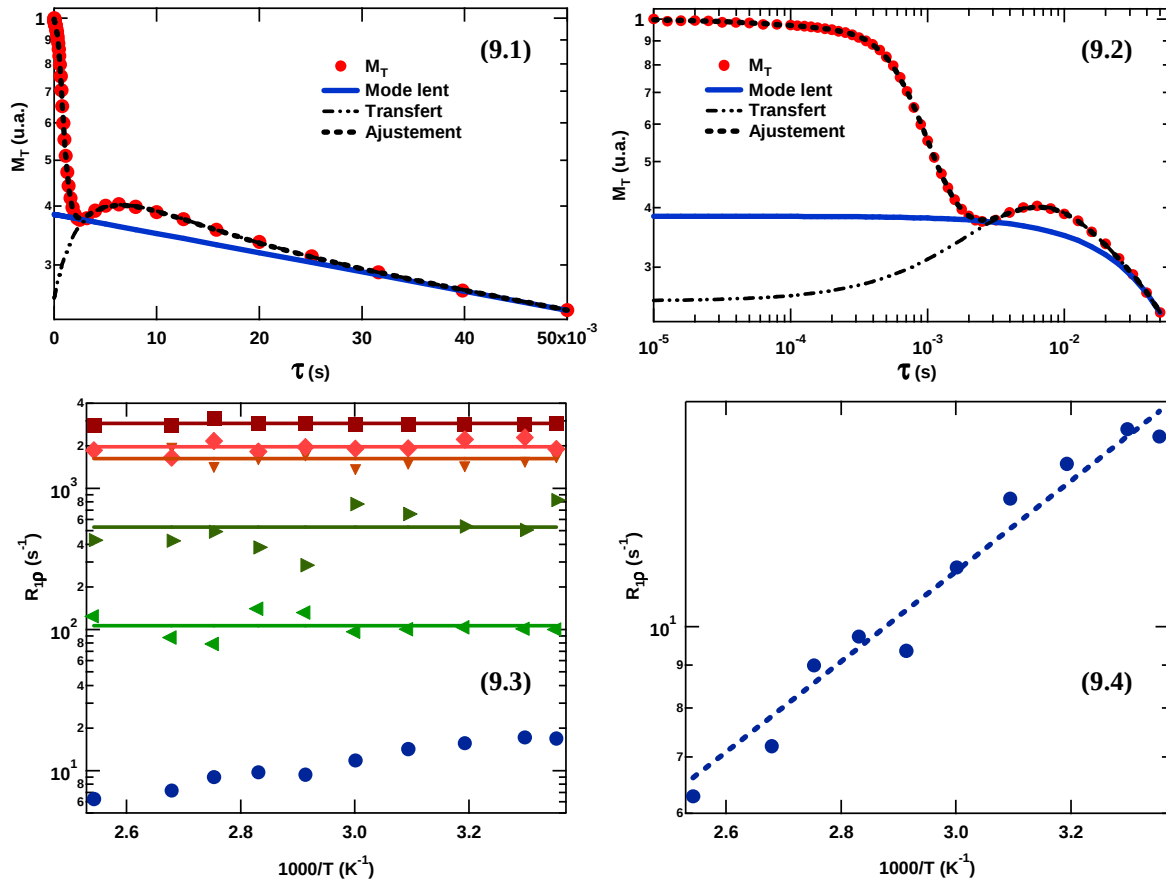


Figure 9: Présentation semi-logarithmique (9.1) et logarithmique (9.2) de l'évolution de l'aimantation transverse ^1H verrouillée le long d'un champ de radio fréquence d'une intensité de 186 kHz et à la fréquence de 360 MHz. Dépendances en température des efficacités de relaxation $R_{1\rho}$ (9.3) caractéristiques de l'évolution (9.1, 9.2). Les horizontales représentent la valeur moyenne des efficacités de relaxation sur la gamme de température pour les efficacités de relaxation invariantes. Dépendance en température de $R_{1\rho}$ du mode lent (9.4).

Pour une surface d'un matériau sec portant cinq espèces différentes, ceci n'est possible que si toutes ces espèces sont à une distance inférieure à cette longueur de 1.1 nm. Cette remarque souligne qu'aucune hétérogénéité présentant une taille supérieure à cette longueur de diffusion de spins n'est présente sur cette surface. Néanmoins, au regard du rayon de 1.65 nm cette longueur représente une résolution spatiale relativement faible. Ainsi, en ce qui concerne le transport protonique, seul le mode lent apporte des informations sur la dynamique des molécules. L'efficacité de relaxation du mode lent suit une loi activée détaillée sur la figure 9.4. La valeur de l'énergie d'activation est de 10.3 kJ/Mole très près de la valeur de 12 kJ/Mole rencontrée par deux fois dans cette étude. Ainsi, ces expériences de $T_{1\rho}$ sont sensibles aux fluctuations induites par le mouvement que nous avons qualifié de rapide. Aussi, nous ne reportons pas ces résultats pour apporter une troisième évidence expérimentale de l'existence de ce mouvement mais pour mettre en exergue deux points. Un premier point déjà discuté indique comment évaluer une résolution spatiale des expériences de relaxation. Un second point indique comment ces expériences permettent de relier les informations obtenues en haut champs avec celles venant des expériences de relaxométrie en champs cyclés où la relaxation longitudinale à la fréquence de 186 kHz est accessible. Les mesures de $T_{1\rho}$ donnent accès aux énergies d'activations correspondantes dans des conditions de sensibilités bien supérieures puisqu'elles sont réalisées à la fréquence de 360 MHz.

V. Ralentissement de la dynamique d'un fluide confiné

Dans ce paragraphe, nous continuons notre exploration multi-échelles de la dynamique protonique dans les MCM-41 en mettant en œuvre la relaxométrie en champ magnétique cyclé. Cette technique sonde les fluctuations des interactions ressenties par les spins des protons et dues à la dynamique des molécules dans une gamme de fréquences de 10 kHz à 20 MHz ouvrant une gamme temporelle d'exploration de 8 ns à 16 μ s. Comme pour les autres techniques RMN, les séquences propres à la relaxométrie en champ magnétique cyclé sont décrites dans l'annexe II-F. Certains concepts associés aux fonctions de corrélations et aux densités spectrales, transformée de Fourier de ces fonctions de corrélations, sont rassemblés dans l'annexe II-D. Cette technique de relaxométrie en champ magnétique cyclé fournit un profil de dispersion de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 de l'aimantation ^1H en fonction de la fréquence de Larmor. Dans la suite de ce document, nous nommerons ce type de courbe profil NMRD «NMR dispersion profile». Là encore, l'analyse est séparée en deux étapes. Après avoir présenté les résultats bruts, une première étape d'analyse qualitative met en évidence la possibilité de réduire toutes les données des différents échantillons à une seule courbe maîtresse. Si la normalisation de l'axe de l'efficacité R_1 est attendue pour les fluides confinés dans les matériaux poreux, il en va tout autrement pour la normalisation de l'axe des fréquences. Dans cette première étape d'analyse, nous montrons une relation de proportionnalité entre le facteur de normalisation en fréquence et le rapport des rayons des pores et nous soulignons le fait que la dynamique même du fluide est impactée par le confinement. Dans une seconde étape d'analyse, nous mettons en place un modèle de diffusion surfacique quantitatif. Pour cela, nous montrons que la relation de proportionnalité entre le facteur de normalisation en fréquence et le rapport des rayons des pores est réductible à une relation de proportionnalité entre un coefficient de diffusion et la valeur du rayon de pore. En nous appuyant sur une hypothèse d'anisotropie du phénomène de diffusion, nous identifions ce coefficient de diffusion à un coefficient de diffusion parallèle moyen dont nous donnons une expression pour les géométries cylindrique et sphérique. Nous proposons alors un modèle diffusif de surface quantitatif qui prend en compte deux mouvements diffusifs protoniques dont l'un est lent et

l'autre rapide. Nous confrontons ce modèle à une reconstruction du profil NMRD d'un échantillon MCM-41 de diamètre 3.3 nm sec par l'utilisation de notre méthode de courbe maîtresse pour quantifier le transport diffusif de surface des MCM-41. Enfin, pour tester la robustesse de notre méthode de normalisation, nous montrons que cette méthode s'applique aussi à des matériaux SEOS dont les pores présentent une géométrie sphérique calibrée.

1. Aspect qualitatif et renormalisation des données par une courbe maîtresse

La figure 10 présente trois profils NMRD de dispersion de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 de l'aimantation ^1H en fonction de la fréquence de Larmor.

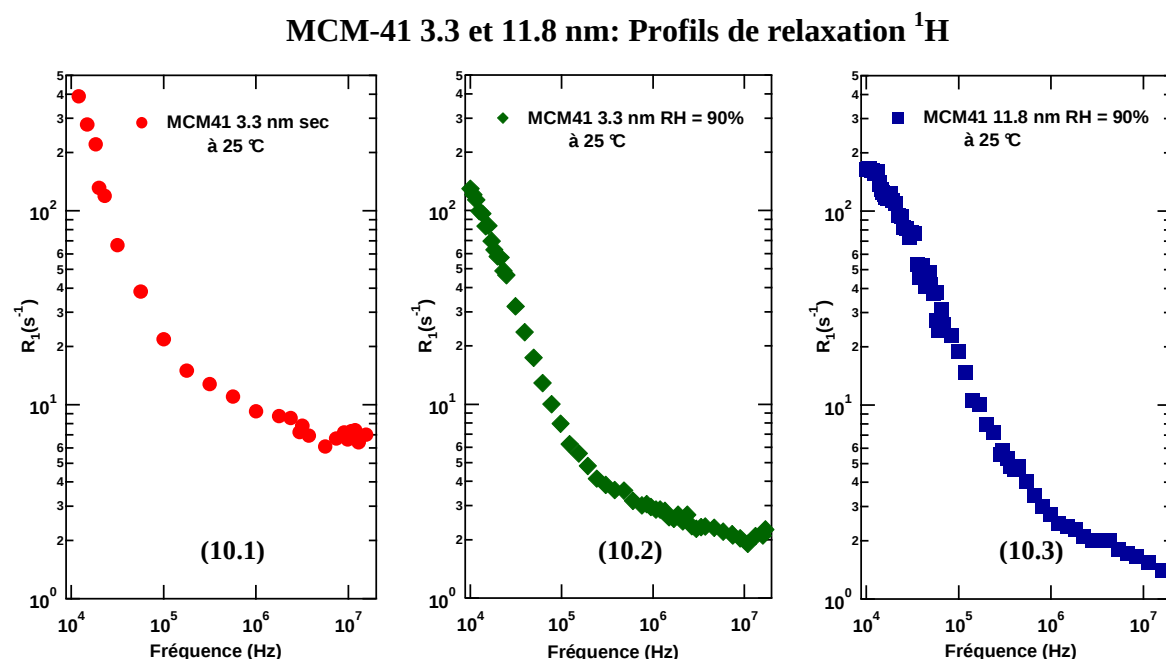


Figure 10: Profils (NMRD) de dispersion de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 de l'aimantation ^1H en fonction de la fréquence de Larmor pour un MCM-41 de diamètre 3.3 nm en état sec (10.1) ou en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité R.H. de 90% (10.2) et pour un MCM-41 de diamètre 11.8 nm en équilibre avec une atmosphère à R.H. = 90% (10.3).

La figure 10.1 reporte le profil ^1H NMRD pour un MCM-41 de diamètre 3.3 nm à l'état sec à 25 °C. Les figures 10.2 et 10.3 reportent les profils ^1H NMRD pour deux MCM-41 de diamètres, respectivement 3.3 et 11.8 nm en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité contrôlée RH = 90% à 25 °C. Pour RH = 90%, le rayon de Kelvin étant de 10 nm (chapitre III), à l'équilibre thermodynamique, la saturation des pores est assurée. Le premier point marquant commun à ces trois profils est le fait que la dispersion couvre plus de deux ordres de grandeurs en efficacité de relaxation. De tels profils sont incompatibles avec la présence d'un mouvement local rapide tel qu'une rotation ou un saut entre deux sites qui induirait un profil NMRD plat. Les distances explorées par ce mouvement dépassent la taille moléculaire sur une durée correspondant à la période de Larmor. Ces trois courbes semblent pouvoir être décrites par un régime haute et basse fréquences. Pour le MCM-41 de diamètre 3.3 nm le changement de régime apparaît autour de 100 kHz quelle que soit la situation hydrique de l'échantillon alors que pour le MCM-41 de diamètre 11.8 nm ce changement de régime se situe à plus haute fréquence et se rapproche du MHz. Une dernière remarque qualitative peut être mentionnée. Pour les deux profils du MCM-41 de diamètre 3.3 nm, à toutes les fréquences, l'efficacité de relaxation de l'échantillon sec est plus élevée que celle de l'échantillon humide.

MCM-41 3.3 nm sec et humide: Echange rapide

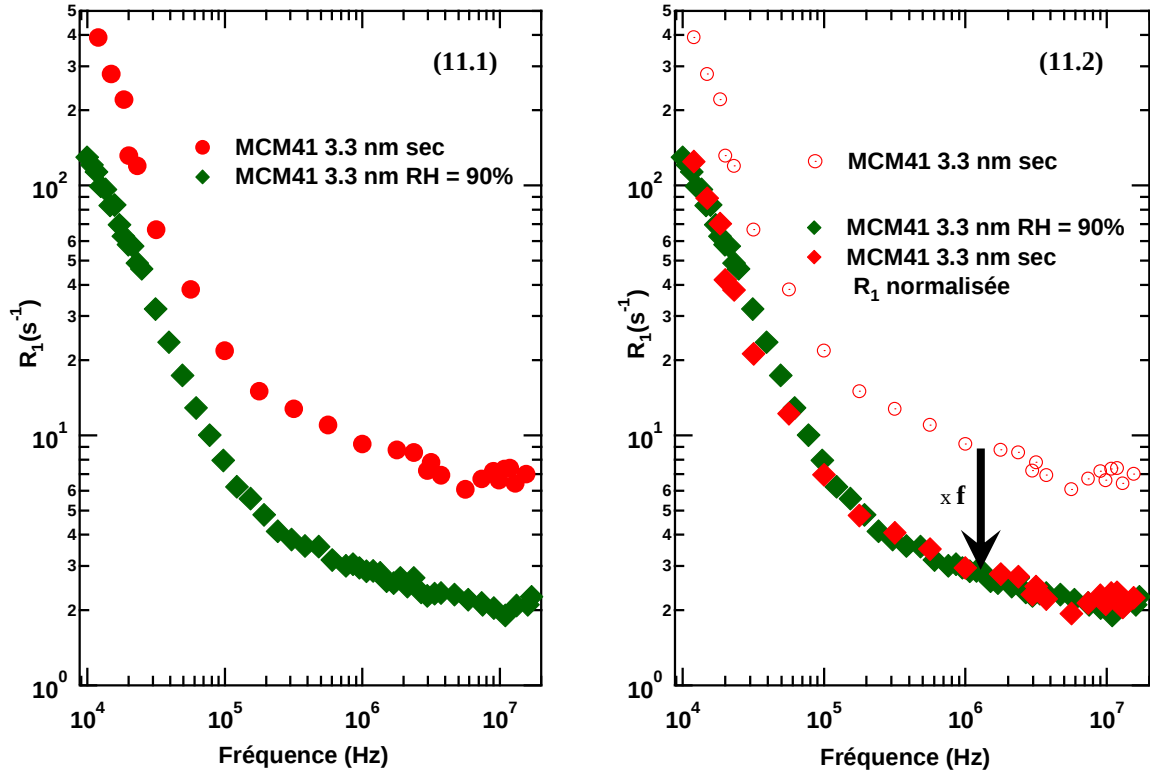


Figure 11: Profils NMRD de l'aimantation ^1H pour un MCM-41 de diamètre 3.3 nm en état sec ou en équilibre avec une atmosphère à R.H. = 90% (11.1). Normalisation de l'efficacité de relaxation R_1 par un facteur $f \sim 0.32$ (11.2).

La figure 11.1 qui reprend les profils NMRD du MCM-41 de diamètre 3.3 nm dans les deux conditionnements hydriques, sec et RH = 90 % à 25 °C. La figure 11.2 montre qu'il suffit de multiplier l'efficacité de relaxation $R_{1\text{sec}}$ de l'échantillon à l'état sec par un facteur $f=0.32$ pour superposer les deux profils NMRD. Ainsi, le facteur f est défini par le rapport $R_{1_{90\%}}/R_{1\text{sec}}$ où $R_{1_{90\%}}$ représente l'efficacité de relaxation pour l'échantillon à RH = 90 %. Cette normalisation par l'efficacité de relaxation des profils prouve que le fluide confiné impose une condition d'échange biphasique rapide (annexe II-E) entre les protons localisés dans une couche d'épaisseur e à la surface S du pore et les protons présents dans son volume V . En condition d'échange biphasique rapide, l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 est donnée par $R_1 = R_{1\text{vol}} \cdot (V - eS)/V + R_{1\text{surf}} \cdot eS/V$ où $R_{1\text{vol}}$ et $R_{1\text{surf}}$ représentent l'efficacité de relaxation respectivement en volume et en surface. L'efficacité de relaxation de l'eau distillée non dégazée de l'ordre de 0.4 fixe $R_{1\text{vol}}$. Ici, l'efficacité de relaxation $R_{1\text{surf}}$ en surface s'identifie avec $R_{1\text{sec}}$ et R_1 avec $R_{1_{90\%}}$. Au regard des valeurs de $R_{1_{90\%}}$ et $R_{1\text{sec}}$, nous négligeons $R_{1\text{vol}}$. Ainsi l'épaisseur e est donnée par $e \sim f \cdot V/S$. Pour un pore cylindrique $V/S = r_{\text{pore}}/2$. Pour ce MCM-41 avec $r_{\text{pore}} = 1.65$ nm la valeur de e est de 2.64 Å. La façon d'appliquer l'échange biphasique rapide à cette situation donne à l'épaisseur e la notion d'épaisseur équivalente d'eau à la surface. Cette épaisseur est supérieure à la distance H-H = 1.66 Å entre deux hydrogènes de l'eau mais reste inférieure à 2.82 Å qui représente la distance de deux oxygènes intermoléculaires dans l'eau liquide [7].

MCM-41 3.3 et 11.8 nm: Courbe maîtresse

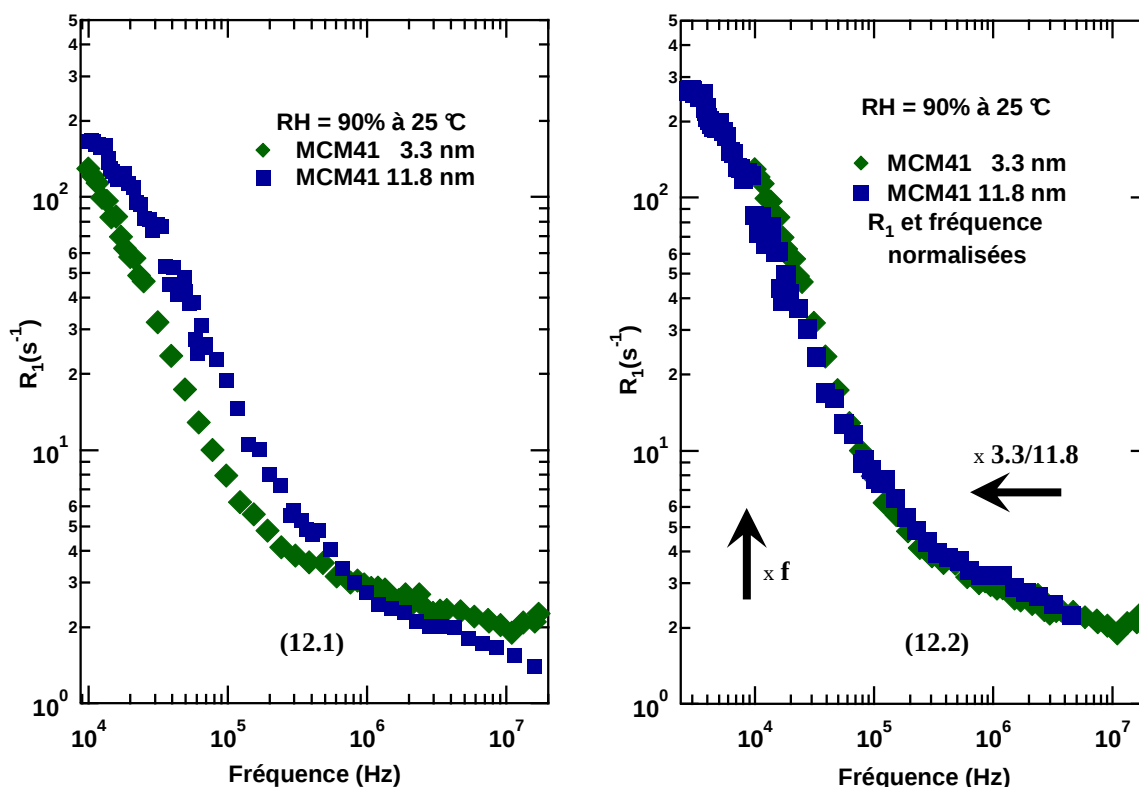


Figure 12: Profils NMRD de l'aimantation ^1H pour deux MCM-41 de diamètre 3.3 nm et 11.8 nm en équilibre avec une atmosphère à R.H. = 90% (12.1). Normalisation de l'efficacité de relaxation R_1 par un facteur f et normalisation de la fréquence par le rapport des diamètres des canaux des deux MCM-41 (12.2).

La figure 12.1 reprend les profils ^1H NMRD pour deux MCM-41 de diamètres respectifs 3.3 et 11.8 nm en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité contrôlée $\text{RH} = 90\%$ à 25 °C . Cette figure montre que la notion d'échange biphasique rapide n'est pas suffisante pour expliquer la différence entre les deux profils NMRD car cette notion ne peut justifier qu'une translation verticale d'un profil NMRD en représentation logarithmique. En fait, les deux courbes se superposent si l'on normalise à la fois l'efficacité de relaxation et la fréquence. Ainsi, sur la figure 12.2 la superposition des profils NMRD s'obtient en multipliant l'efficacité $R_{1,11.8}$ du MCM-41 de diamètre 11.8 nm par un facteur $f = 1.6$ et en multipliant la fréquence $F_{11.8}$ associée à ce profil par un facteur $3.3/11.8$ qui correspond exactement au rapport des rayons des pores. La figure 12.2 montre que l'on peut réduire tous les profils NMRD des MCM-41 à la même courbe maîtresse. Nous utiliserons cette propriété remarquable dans la suite de ce chapitre. Le résultat le plus surprenant dans l'obtention de cette courbe maîtresse est la nécessité de normaliser les fréquences par le rapport des rayons des pores. Une telle normalisation montre que la dynamique même du fluide est affectée par la géométrie du confinement. Dans l'hypothèse où la dynamique est contrôlée par la géométrie, la question reste posée de savoir pourquoi cette normalisation de la fréquence ou du temps est linéaire avec le rayon des pores alors que dans le transport diffusif la relation distance-temps est quadratique i.e. $r^2 \propto t$.

2. Analyse quantitative et impact du confinement sur la dynamique du fluide

a. Dépendance linéaire avec le rayon du pore du coefficient de diffusion moyen

En définissant par d_c la distance moyenne entre deux centres relaxants où l'aimantation est annulée (plus précisément l'écart à l'équilibre de l'aimantation) et par τ_c le temps caractéristique de disparition de cette aimantation, alors pour un mouvement diffusif d_c^2 est proportionnel à $D\tau_c$ où D est le coefficient de diffusion du fluide. La pulsation de coupure $\omega_c \sim 1/\tau_c$ est donnée par $\omega_c \propto D/d_c^2$. Pour obtenir le décalage de fréquence observé, nous devons introduire un coefficient de diffusion tel que $D = v_c \cdot R_{\text{pore}}$ où v_c serait une vitesse caractérisant le fluide et R_{pore} le rayon du pore. Ainsi, la relation $\omega_c \propto v_c \cdot R_{\text{pore}} / d_c^2$ décrit bien le décalage de fréquence observé. Nous pouvons prendre comme hypothèse que la distance d_c est une caractéristique physicochimique de l'interface silicate des MCM-41 et ne dépend donc pas de la taille des pores. Dans cette approche, la question du décalage en fréquence se transforme en une autre question. Comment expliquer la relation $D = v_c \cdot R_{\text{pore}}$?

b. Dépendance spatiale du coefficient de diffusion D

Pour prendre en compte le fait que les profils NMRD du matériau MCM-41 sec et humide avec le même diamètre de 3.3 nm ne sont pas décalés en fréquence, nous faisons une hypothèse d'anisotropie du coefficient de diffusion et nous postulons que le coefficient de diffusion $D_{\perp}$ représentant le transport diffusif perpendiculairement à l'interface est plus grand que le coefficient de diffusion $D_{\parallel}$ représentant le transport diffusif parallèle à l'interface. Le coefficient de diffusion $D_{\parallel}$ doit présenter une dépendance radiale $D_{\parallel}(r)$. A une distance suffisante de l'interface, ce coefficient de diffusion doit relaxer à la valeur D_{∞} mesurable dans le fluide non confiné. Sur l'interface, ce coefficient prend la valeur D_1 inférieur à D_{∞} . Physiquement, le coefficient de diffusion $D_{\parallel}$ ne peut pas passer de la valeur D_1 sur l'interface à la valeur D_{∞} à grande distance de l'interface de manière abrupte. Aussi, une longueur caractéristique ℓ_c doit être nécessaire pour relaxer spatialement cette contrainte. Ainsi, prenant a comme distance à l'interface, l'expression $D_{\parallel}(a) = D_{\infty} + (D_1 - D_{\infty}) \cdot \exp(-a/\ell_c)$ décrit bien les hypothèses précédentes. Si l'on redéfinit cette expression à partir du centre du pore de rayon R_{pore} , alors un changement de variable $r = R_{\text{pore}} - a$ donne la dépendance radial $D_{\parallel}(r) = D_{\infty} - \delta D \cdot \exp(-R_{\text{pore}}/\ell_c) \cdot \exp(r/\ell_c)$ avec $\delta D = (D_{\infty} - D_1)$. Si le coefficient de diffusion $D_{\perp}$ est suffisamment grand nous pouvons considérer qu'il y a un effet d'échange rapide des valeurs de $D_{\parallel}$ et que la relaxométrie a accès à la valeur moyenne $\langle D_{\parallel} \rangle$ de $D_{\parallel}$.

c. Calcul du coefficient de diffusion parallèle moyen $\langle D_{//} \rangle$

Dans ce paragraphe, nous évaluons le coefficient de diffusion parallèle moyen $\langle D_{//} \rangle$ dans deux configurations géométriques différentes, le cylindre adapté à l'étude des MCM-41 et la sphère adaptée aux matériaux SEOS. Nous considérons uniquement une dépendance radiale de $D_{//}$ et nous faisons l'hypothèse d'une équipartition du fluide dans le pore. Selon les conditions précédentes, dans le cas d'un pore cylindrique de rayon R_p où la symétrie axiale permet de négliger la coordonnée axiale z et avec la densité de probabilité de présence $p(r, \varphi) = 1/(\pi R_p^2)$

$$\langle D_{//} \rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R_p} p(r, \varphi) D_{//}(r) r dr = (2/R_p^2) \int_0^{R_p} D_{//}(r) r dr.$$

Avec la dépendance radiale explicitée ci-dessus, la valeur moyenne $\langle D_{//} \rangle$ est donnée par

$$\langle D_{//} \rangle = D_{\infty} - (2\delta D/R_p^2) \cdot \exp(-R_{\text{pore}}/\ell_c) \cdot \int_0^{R_p} r \exp(r/\ell_c) dr,$$

qui après intégration aboutit à

$$\langle D_{//} \rangle = D_{\infty} + (2\delta D \ell_c^2 / R_p^2) \{ (1 - R_{\text{pore}}/\ell_c) - \exp(-R_{\text{pore}}/\ell_c) \}.$$

Dans un développement limité au 3^{ème} ordre en R_{pore}/ℓ_c ,

$$\langle D_{//} \rangle \sim D_I + D_{\infty} \cdot (1 - D_I/D_{\infty}) \cdot (R_{\text{pore}}/3\ell_c).$$

Si $D_{\infty} \gg D_I \cdot (1 + 3\ell_c/R_{\text{pore}})$, le premier terme de l'expression précédente est négligeable et

$$\langle D_{//} \rangle \sim D_{\infty} \cdot (1 - D_I/D_{\infty}) \cdot (R_{\text{pore}}/3\ell_c).$$

Le rapport des termes du 4^{ème} sur le 3^{ème} ordre du développement limité va comme $R_{\text{pore}}/4\ell_c$, ce qui montre que, en géométrie cylindrique, c'est à quatre fois la longueur caractéristique ℓ_c qu'il faut comparer le rayon du pore pour valider l'approche en développement limité. Si $R_{\text{pore}}/4\ell_c < 1$, alors la condition sur les coefficients de diffusion pour obtenir une dépendance linéaire du coefficient de diffusion parallèle moyen $\langle D_{//} \rangle$ avec le rayon du pore, se réduit à $D_{\infty}/D_I > 3\ell_c/R_{\text{pore}}$ et

$$\langle D_{//} \rangle \sim v_{c_cyl} \cdot R_{\text{pore}} \text{ avec } v_{c_cyl} = (D_{\infty} - D_I)/3\ell_c.$$

Notre analyse met bien en exergue une vitesse qui caractérise le fluide par D_{∞} et ℓ_c mais aussi la dynamique aux interfaces par D_I .

Une analyse en coordonnées sphériques, avec les mêmes hypothèses de dépendance uniquement radiale de $D_{//}$ et d'équipartition en prenant pour densité de probabilité de présence $p(r, \theta, \varphi) = 3/(4\pi R_p^3)$, conduit pour le coefficient de diffusion parallèle moyen $\langle D_{//} \rangle$ à

$$\langle D_{//} \rangle = D_{\infty} - (3\delta D \ell_c^3 / R_p^3) \{ 2 - 2 \cdot R_{\text{pore}}/\ell_c + R_p^2/\ell_c^2 - 2 \cdot \exp(-R_{\text{pore}}/\ell_c) \}.$$

Dans un développement limité en R_{pore}/ℓ_c , les termes se compensent jusqu'au 4^{ème} ordre et

$$\langle D_{//} \rangle \sim v_{c_sph} \cdot R_{\text{pore}} \text{ avec } v_{c_sph} = (D_{\infty} - D_I)/4\ell_c.$$

Les conditions sur le rayon de pore et les coefficients de diffusion deviennent respectivement $R_{\text{pore}}/5\ell_c < 1$ et $D_{\infty}/D_I > 4\ell_c/R_{\text{pore}}$.

d. Modèle complet de diffusion de surface

Maintenant que nous comprenons pourquoi les profils NMRD peuvent se réduire à une courbe maîtresse unique nous pouvons entreprendre une analyse quantitative de la dynamique à l'interface. La figure 13.1 reprend le profil NMRD à 25 °C du MCM-41 de diamètre 3.3 nm sec. Une dérivation numérique de ces données en fonction de la fréquence présentée figure 13.2 permet d'analyser les résultats sans être gêné par une contribution plate au profil NMRD. Cette dérivation numérique est bien décrite par la somme de deux lois de puissance d'exposant -3 à basse fréquence et -1 à haute fréquence comme cela est souligné

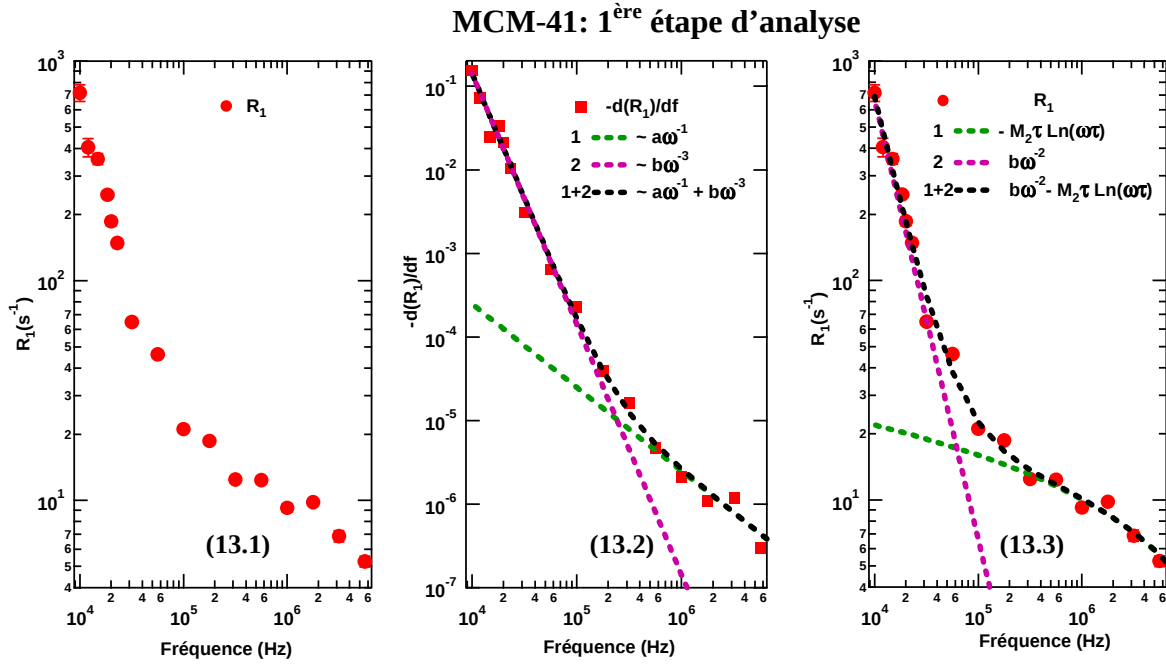


Figure 13: Profil NMRD à 25 °C de l'aimantation ¹H pour le MCM-41 de diamètre 3.3 nm sec (12.1) et sa différentiation numérique $-d(R_1)/df$ (12.2). Les courbes en pointillés présentent l'analyse en lois de puissance de cette différentiation. Analyse du profil NMRD à l'aide des lois intégrales de celles utilisées pour analyser la différentiation (12.3).

par les courbes en pointillé de la figure 13.2. Ainsi, le profil NMRD est la somme d'une loi de puissance d'exposant -2 à basse fréquence et d'une loi présentant une dépendance logarithmique à haute fréquence (figure 13.3). Cette décomposition en deux lois indique l'existence de deux mouvements: l'un lent contrôlant le profil à basse fréquence et l'autre rapide contrôlant ce profil à haute fréquence. Cette analyse est tout à fait consistante avec les mouvements lent et rapide mis en évidence respectivement en spectroscopie RMN et en relaxation de l'aimantation des protons à 360MHz. De plus, la dépendance logarithmique à haute fréquence est une signature caractéristique d'un mouvement diffusif de surface comme cela est rappelé dans l'annexe II-D. Dans cette annexe, il est précisé que pour un mouvement diffusif de surface la fonction d'autocorrélation normalisée $G_n(t)$ des interactions dipolaires intermoléculaires est proportionnelle à $1/|t|$. La densité spectrale $J_n(\omega)$, transformée de Fourier de cette fonction d'autocorrélation $G_n(t)$, présente une dépendance en fréquence logarithmique. Enfin, comme cela est décrit dans les annexes II-A et II-C l'efficacité de relaxation est une combinaison linéaire de $J_n(\omega)$ à la fréquence et deux fois la fréquence de Larmor. Ici, pour l'analyse nous partons plus précisément d'une fonction d'autocorrélation donnée par $G_n(t) = \tau_m\{1 - \exp(-|t|/\tau_m)\}/|t|$ où τ_m définit un temps de corrélation des fluctuations moléculaires. Cette expression de $G_n(t)$ est une simplification d'une expression

développée lors du travail de thèse de Sophie Godefroy [8]. Le sens physique d'une telle expression est que $G_n(t)$ tend vers un comportement en $1/|t|$ aux temps longs avec un temps caractéristique τ_m contrôlé par les fluctuations moléculaires. La propriété mathématique de $G_n(t)$ est que $G_n(t \rightarrow 0) \rightarrow 1$. Cette propriété est nécessaire pour que $G_n(t)$ puisse représenter une fonction d'autocorrélation normalisée. Ainsi, la densité spectrale que nous nommerons $J_{nd2D}(\omega)$ pour densité spectrale normalisée d'un mouvement diffusif de dimension 2 est donnée par

$$J_{nd2D}(\omega) = \tau_m \cdot \ln\{1 + 1/(\omega\tau_m)^2\}$$

A partir de cette expression de $J_{nd2D}(\omega)$, nous pouvons faire apparaître deux régimes associés aux mouvements rapide et lent.

-Mouvement rapide $\omega\tau_m < 1$, $J_{nd2D}(\omega) \sim -2\tau_m \cdot \ln\{\omega\tau_m\}$

-Mouvement lent $\omega\tau_m > 1$, $J_{nd2D}(\omega) \sim 1/(\omega^2\tau_m)$

Le régime de mouvement lent fait apparaître une dépendance en fréquence en ω^{-2} , ce qui correspond exactement au comportement basse fréquence du profil NMRD. Le régime en ω^{-2} pour des fréquences supérieures à l'inverse du temps de corrélation des fluctuations associées à de la diffusion de translation est établi depuis longtemps [9,10]. Néanmoins, notre expression complète de $J_{nd2D}(\omega)$ permet de décrire l'ensemble des régimes présent sur le profil NMRD expérimental. De plus, elle est déduite d'un modèle de transport diffusif de surface très bien adapté pour rendre compte de la dynamique des protons à la surface d'un matériau sec. A ce stade de l'étude, nous semblons disposer des expressions nécessaires à une analyse quantitative des résultats. En fait, il reste à résoudre une dernière difficulté. Comme le montre la figure 13.3 la dépendance logarithmique ne recouvre que six points expérimentaux. Or, pour obtenir ce profil NMRD du matériau sec, l'expérience a duré plus de six semaines. Cette durée d'expérience explique la faible densité de données sur ce profil. Néanmoins, cette difficulté peut être contournée car tous les profils NMRD expérimentaux dont nous disposons pour les MCM-41 peuvent être réduits à une courbe maîtresse. Nous pouvons rebâtir cette courbe maîtresse de telle façon qu'elle corresponde au profil du matériau sec en utilisant les données des profils NMRD des deux MCM-41 en équilibre avec une atmosphère à RH = 90%.

MCM-41: 2^{ème} étape d'analyse

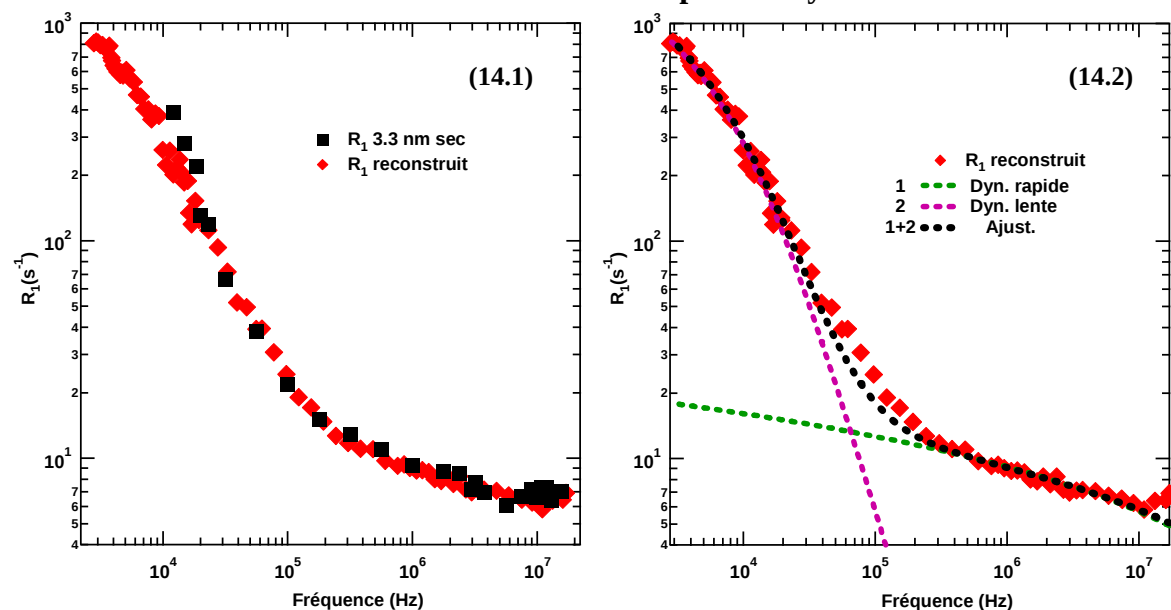


Figure 14: Profil NMRD reconstruit par la méthode des courbes maîtresses et normalisé aux conditions du profil de l'aimantation 1H pour le MCM-41 de diamètre 3.3 nm sec à 25 °C (14.1). Analyse du profil reconstruit à l'aide de deux contributions présentant une dépendance logarithmique (14.2).

Cette reconstruction et les données expérimentales directes du MCM-41 de diamètre 3.3 nm sec à 25 °C sont reportées sur la figure 14.1 respectivement en rouge et en noir. Cette reconstruction est obtenue à partir des données entre 2788 Hz et 55.8 kHz du profil renormalisé du MCM-41 de diamètre 11.8 nm et des données entre 61.9 kHz et 17 MHz du profil directe du MCM-41 de diamètre 3.3 nm (figure 12.2). Enfin, un facteur inverse $1/f=1/0.32$, est appliqué à l'efficacité de relaxation R_1 afin de prendre en compte le phénomène d'échange rapide pour comparer matériau saturé en eau et sec (figure 11.2). Sur la figure 14.2 le profil reconstruit est comparé à notre modèle (pointillé noir) de transport constitué des deux mouvements diffusifs de surface lent (pointillé mauve) et rapide (pointillé vert). Les contributions ont été ajustées en utilisant $J_{nd2D}(\omega)$ reporté dans l'expression A-51 associée à A-53 de l'annexe II-A. Le tableau 2 résume les paramètres de l'ajustement qui caractérisent les deux mouvements.

	Dynamique lente	Dynamique rapide
temps de corrélation à 25°C	6.7 μ s	317 ps
distance minimale d'approche	4.72 Å	2.35 Å
coefficient de diffusion surfacique	$8.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Tableau 2: Paramètres de l'ajustement par notre modèle diffusif de surface.

Les paramètres du tableau 2 associés à la dynamique rapide sont comparables à ceux obtenus lors de l'analyse de la dépendance en température de l'efficacité de relaxation longitudinale du paragraphe IV. Ainsi, les mesures à haute fréquence (1 H, 360 MHz) ont permis d'avoir accès à l'énergie d'activation de ce mouvement alors que les mesures de relaxométrie précise la nature diffusif de surface du mouvement et l'observable dynamique effectivement caractérisée à savoir le coefficient diffusion parallèle moyen $\langle D_{//} \rangle$. Le temps de corrélation à 25°C du mouvement diffusif 2D lent provenant d'une mesure plus haute fréquence (équivalent 1.9 μ s) grâce à l'utilisation de la courbe maîtresse, n'a pu être caractérisé que par des mesures de relaxométrie car ce mouvement est déjà trop rapide pour être pleinement caractérisable par son impact sur la forme de raie et trop lent pour modifier l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 à 360 MHz. A partir des paramètres du tableau 2 et des informations recueillies dans les paragraphes III et IV, nous pouvons proposer deux mécanismes moléculaires du transport diffusif de surface. Une analogie utile pour élaborer ces mécanismes est le modèle, aussi obtenu par RMN, de la localisation des silanols géminés sur la face 100 de la cristobalite β [11]. Dans ce modèle, la distance entre deux siliciums de silanediols (silanols géminés) est de 5 Å, celle entre deux oxygènes du même silanediol de 2.7 Å et celle entre les deux plus proches oxygènes de deux silanediols adjacents de 2.3 Å. Dans le paragraphe III l'attribution à un régime de réseau rigide de la dépendance basse température de l'élargissement lorentzien LB1 du pic 1 dans la descente du cycle de température conduit à une distance de 4.5 Å. Il est rappelé que cet indicateur LB1 est aussi un indicateur de la dynamique. L'analyse de la dynamique lente conduit à une distance de 4.72 Å. Ainsi, pour la dynamique lente le mécanisme moléculaire peut être le passage par effet tunnel d'un proton entre des sites de silanols isolés distant de 4.5 à 4.72 Å. Cette distance, défavorable pour un tel transfert du proton (6.7 μ s), induit une diffusion lente. Par comparaison, dans l'eau un tel échange est évalué à 0.5 ps à 25°C. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe III les distances de 4.5 à 4.72 Å conduisent à une densité surfacique de silanol α_{OH} de respectivement 5 à 4.5 nm^{-2} . Dans le paragraphe IV et le tableau 2, des distances minimales d'approche de 2.4, 2.3 et 2.35 Å ont été extraites des observables de relaxation. Ces distances sont à rapprocher de la distance de 2.3 Å entre les

deux plus proches oxygènes de deux silanediols adjacents. Les protons accrochés à ces oxygènes sont typiquement à des distances équivalentes. Ainsi, pour la dynamique rapide un mécanisme moléculaire de rotation de silanediols adjacents suivie d'un transfert par effet tunnel du proton est très plausible. Ce mécanisme composé d'une rotation en série avec un transfert s'apparente au mécanisme Grotthuss pour l'eau sauf que pour ce mécanisme de surface la rotation est assurée par des silanediols adjacents. Ainsi, les distances minimales d'approche de 2.3 à 2.4 Å sont bien des distances minimales d'approches dynamiques et non statiques. Deux observations renforcent l'hypothèse de la présence d'une rotation. A haut champ (^1H 360 MHz) la dépendance en température de R_1 suit fidèlement le modèle BPP qui est rigoureux pour rendre compte de la diffusion en rotation. Le pic 4 mis en évidence au paragraphe III est présent aussi bien après un écho CPMG qu'un écho JB. Ce fait ne paraît compatible qu'avec une rotation rapide et anisotrope de silanediols. Pour l'eau, le temps de rotation à 25 °C est de 1.5 ps et un temps moyen de 3 ps est souvent rencontré pour décrire la diffusion qui fait intervenir ce mécanisme Grotthuss. Dans les deux mécanismes moléculaires invoqués, la distance de saut d_{saut} pour les protons va de 4.5 à 4.72 Å. A partir de la distance de 4.72 Å, nous pouvons calculer des coefficients de diffusion surfacique par l'expression $(d_{\text{saut}})^2/4\tau_c$ où τ_c sont les temps de corrélation du tableau 2. Les valeurs de ces coefficients de diffusion surfaciques sont aussi reportées dans le tableau 2. Pour l'eau, le coefficient de diffusion est de $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Un dernier ordre de grandeur permet d'illustrer l'aspect multi-échelles de notre analyse. Pendant la durée de 6.7 μs nécessaire au transfert protonique direct, les protons engagés dans la dynamique rapide explorent sur la surface des MCM-41 une distance moyenne de l'ordre de 70 nm. Ainsi, l'approche adoptée dans ce chapitre nous a fait explorer des mécanismes du transport hydrique de l'angström à 70 nm en passant par des rayons de pores de 1.65 nm.

e. Robustesse de l'analyse testée sur un autre matériau à géométrie différente

Dans le paragraphe précédent nous avons utilisé notre méthode de renormalisation pour reconstruire le profil NMRD qui a servi de support expérimental à notre analyse quantitative à partir de notre modèle du mouvement diffusif de surface. La normalisation de l'axe fréquentiel est basée sur l'impact du confinement sur la dynamique du fluide. Comme nous l'avons montré, cet impact peut être traduit par une relation de proportionnalité entre un coefficient de diffusion moyen $\langle D_{//} \rangle$ et le rayon du pore R_{pore} dans lequel le fluide est confiné $\langle D_{//} \rangle \sim v_c \cdot R_{\text{pore}}$. Dans ce paragraphe, nous testons la robustesse de notre méthode de renormalisation en réduisant à une courbe maîtresse unique d'autres données issues d'expériences de relaxométrie menées sur des matériaux SEOS fournis par le laboratoire MADIREL à Marseille. Ces matériaux, présentés en détail dans le chapitre IV, ont la particularité de posséder une porosité calibrée de géométrie sphérique. Pour notre test de robustesse, l'intérêt d'une géométrie sphérique est qu'elle se décrit avec un seul nombre qui est la valeur du rayon du pore alors que la géométrie cylindrique nécessite la connaissance du rayon et de la longueur du cylindre. Ces matériaux ont été maintenus en équilibre thermodynamique avec une atmosphère présentant un taux d'humidité $\text{RH} = 97\%$ pendant toute la durée de l'expérience en utilisant la méthode des sels et les dispositifs appropriés décrits dans le chapitre III. Le rayon de Kelvin associé à cette humidité est de 35 nm. Ce taux d'humidité assure la saturation des échantillons possédant un diamètre $\leq 70 \text{ nm}$. Sur la figure 14.1, on trouve les profils ^1H NMRD pour deux SEOS de diamètre respectivement 10 et 14 nm en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité contrôlée $\text{RH}=97\%$ à 25 °C. Cette figure 14.1 montre à nouveau que la notion d'échange biphasique

rapide n'est pas suffisante pour expliquer la différence entre les deux profils NMRD. En effet, sur cette représentation logarithmique une simple translation verticale ne permet pas de faire correspondre les profils sur toute la gamme de fréquence explorée (10 kHz à 20 MHz).

SEOS 10 et 14 nm: Profils et courbe maîtresse

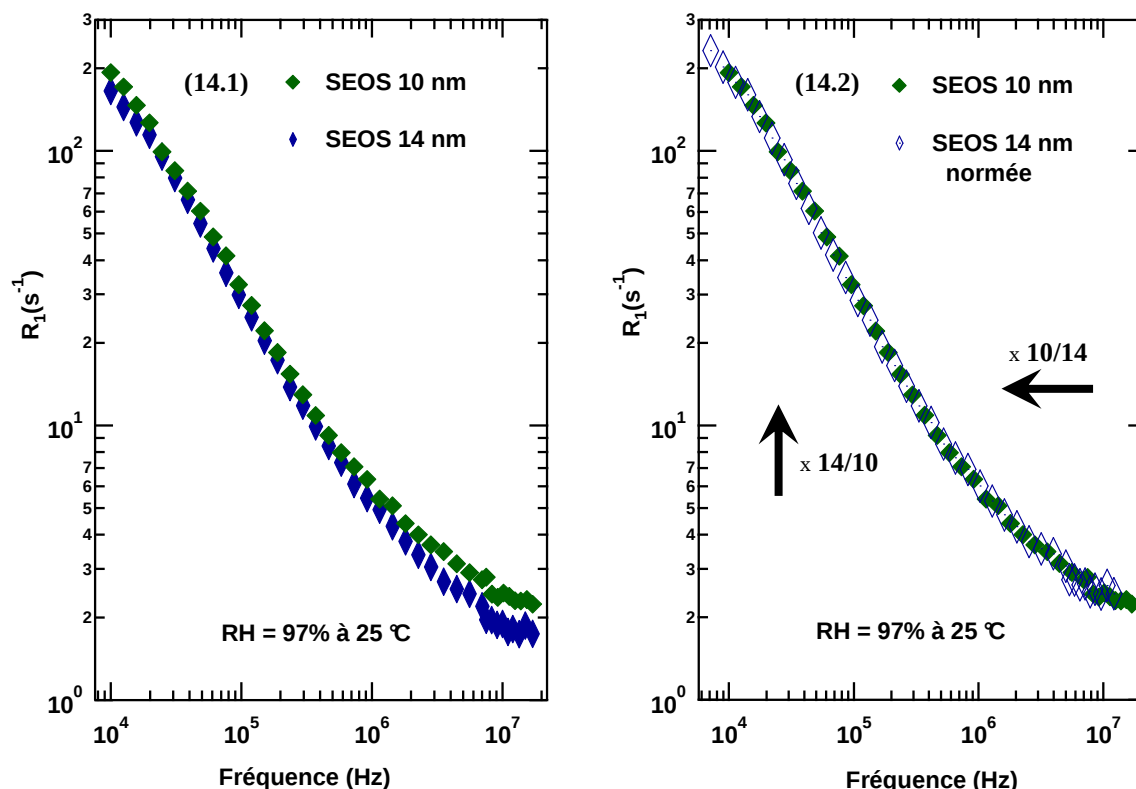


Figure 14: Profils NMRD de l'aimantation ^1H pour deux SEOS de diamètre 10 et 14 nm en équilibre avec une atmosphère à R.H. = 97% (14.1). Courbe maîtresse par normalisation de l'efficacité de relaxation R_1 et de la fréquence par le rapport et le rapport inverse des diamètres des cavités des SEOS (14.2).

En fait, comme dans le cas des MCM-41, les deux courbes se superposent si l'on normalise à la fois l'efficacité de relaxation et la fréquence. Ainsi, sur la figure 14.2 la superposition des profils NMRD s'obtient en multipliant l'efficacité R_{14} du SEOS de diamètre 14 nm par un facteur $f = 14/10$ et en multipliant la fréquence F_{14} associée à ce profil par un facteur $10/14$. Non seulement la figure 14.2 souligne la robustesse de notre méthode de renormalisation mais dans le cas des SEOS nous n'avons besoin que d'un nombre, défini par le rapport des rayons des pores, pour obtenir une courbe maîtresse pour les matériaux SEOS. Ce nombre unique est à associer au fait que pour définir le volume et la surface de la sphère, il suffit de connaître le rayon. Nous pouvons considérer que ce résultat à partir des SEOS est l'exemple le plus épuré de l'impact de la géométrie sur la dynamique des fluides confinés.

VI. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des expériences de spectroscopie et de relaxation RMN à différents champs magnétiques en atmosphère d'humidité contrôlée d'échantillons calibrés dans la gamme des micro- (MCM-41) et des mésopores (SEOS) dans différentes conditions de saturations. Pour chacune de ces techniques, nous avons précisé les échelles spatio-temporelles auxquelles la dynamique hydrique a été caractérisée. En

particulier, les résultats originaux obtenus par la spectroscopie sont tous associés à la caractérisation de la dynamique lente des espèces protonnées à l'interface. A partir des différentes expériences de relaxation, nous avons proposé un modèle mésoscopique unique qui décrit l'impact du confinement sur la dynamique du fluide. De plus, nous avons proposé des mécanismes moléculaires pour décrire cette dynamique interfaciale. Pour tous ces résultats de relaxation, nous avons extrait une résolution spatiale précieuse pour permettre de discuter les propriétés d'hétérogénéités de l'interface. Un résultat particulièrement significatif, de par sa simplicité, est la relation de proportionnalité que nous avons mise en évidence entre le coefficient de diffusion de translation parallèle et le rayon des pores. Le facteur de proportionnalité, homogène à une vitesse caractéristique, prend en compte les propriétés dynamiques du fluide (D_∞ , ℓ_c) et de l'interface D_I . La robustesse de cette relation a été prouvée par l'obtention de courbes maîtresses sous forme de profils normalisés pour différentes géométries et différents matériaux.

Une conséquence fondamentale de la proportionnalité du coefficient de diffusion de translation avec la taille du pore est qu'elle permet de comprendre pourquoi il nous a été si difficile de modifier la distribution hydrique aux échelles micro et méso dans l'étude des pâtes de ciment. Ainsi, non seulement la géométrie intervient sur la connectivité par son aspect topologique mais de plus elle contrôle directement la dynamique micro-mésoscopique par le confinement.

Chapitre VII

Transport hydrique aux échelles méso-macro

I. Introduction

Nous avons vu dans la conclusion du chapitre V, qu'il persistait un « petit nuage noir » concernant la facilité à modifier l'état hydrique au niveau des macropores accessibles. C'est la raison pour laquelle, nous présentons dans ce chapitre une étude détaillée du transport hydrique aux échelles méso-macro. Dans une première partie, les matériaux modèles silicates à macroporosité contrôlée que nous avons synthétisés au laboratoire sont présentés. Nous décrivons également les différentes techniques de mesure par tomographie 3D RX, diffusométrie RMN et conductivité mises en œuvre pour caractériser le transport hydrique à ces échelles méso-macro. Dans une deuxième partie, nous décrivons le rôle de l'état de surface sur le transport hydrique dans un échantillon macroporeux. Pour cela, nous analysons par différentes méthodes l'impact de cet état de surface sur les propriétés de transport. Ainsi, nous présentons une analyse des formes de raies de spectroscopie RMN d'un matériau sec et lors de son passage progressif à un état d'équilibre avec une atmosphère de taux d'humidité R.H. = 98 %. Nous présentons également une analyse en température de la relaxation transverse et longitudinale pour trouver les différents paramètres permettant de décrire quantitativement la dynamique moléculaire (temps de corrélation, énergie d'activation, ...). Nous abordons ensuite, pour la première fois dans ce travail, la question de la mouillabilité des matériaux grâce à l'analyse des profils de dispersion des vitesses de relaxation longitudinales obtenues par relaxométrie en champ cyclé. Dans une troisième partie, nous décrivons le transport hydrique dans un de nos matériaux à macroporosité contrôlée par notre synthèse. Nous présentons les résultats de mesures de la tortuosité par les techniques complémentaires de tomographie 3D RX, simulation, diffusométrie RMN, et conductivité précédemment citées. Nous discutons les différents résultats obtenus pour cette grandeur qui caractérise bien les propriétés de transport dans les macroporeux. Enfin, dans la conclusion nous montrons les liens avec certains résultats observés dans les pâtes de ciment. Le deuxième petit nuage noir disparaît et l'horizon s'éclaircit donc aussi aux échelles méso-macro.

II. Echantillons et mesures

1. Présentation des CPG

Afin d'étudier le transport hydrique aux échelles macroscopiques nous avons synthétisé des matériaux poreux silicate CPG « Controlled Pore Glass » dont la taille des pores macroscopiques est contrôlée par la quantité de polymère ajoutée. Le détail de la synthèse et la caractérisation de la porosité ont été explicités dans le chapitre IV. Bien que nous ayons synthétisé des CPG 35 et 55 de tailles de pores macroscopiques respectives de 7 μm et 170 nm, nous ne présentons dans ce chapitre que les résultats obtenus pour le CPG 35. Nous faisons ce choix afin de comparer les résultats obtenus en tomographie X 3D de résolution 0.7 μm avec les autres techniques de caractérisation du transport hydrique macroscopique. En fait, comme cela a été précisé dans le chapitre IV, le CPG 35 est un matériau possédant trois niveaux de porosité à savoir une microporosité inférieure au nm, une mésoporosité de l'ordre de quelques nm et enfin un réseau de macropores dont les tailles apparentes observées en MEB avoisinent plusieurs micromètres. C'est donc un échantillon de choix pour analyser les processus de transport hiérarchiques et préciser les possibilités d'étude des plus grandes échelles de porosité. Celles-ci ne sont pas facilement analysables par des méthodes d'adsorption de gaz. La porosimétrie au mercure permet d'estimer la gamme de taille des macropores mais ne dit rien de très précis sur le détail de la connectivité

du réseau. A ces échelles micrométriques, une technique relativement nouvelle s'impose à savoir la microtomographie de rayons X. Celle-ci permet d'imager des structures complexes en 3 dimensions sans perturbations majeures de l'échantillon avec des résolutions spatiales qui selon le dispositif expérimental s'étendent de 5 à 0.5 micromètre. Nous avons choisi de mettre en œuvre cette approche expérimentale pour l'étude de la macroporosité du CPG 35.

2. L'expérience de microtomographie X 3D [1]

La tomographie consiste à collecter sous irradiation étendue, une série d'images de transmission d'un échantillon tournant dans le faisceau. L'ensemble de ces projections obtenues à différents angles permet par des algorithmes spécifiques, de reconstruire les détails du volume traversé. La résolution spatiale 3D obtenue dépend de la taille de la source d'irradiation, de la monochromaticité du rayonnement, du dispositif de mise en forme du faisceau et du système de détection. Dans notre cas, nous avons entrepris une série d'expériences sur synchrotron SLS- Institut Scherrer près de Zurich. La ligne utilisée est TOMCAT construite par le groupe de P. Stamparoni. Un schéma de la dernière portion de ligne est montré en figure 1. Les particularités

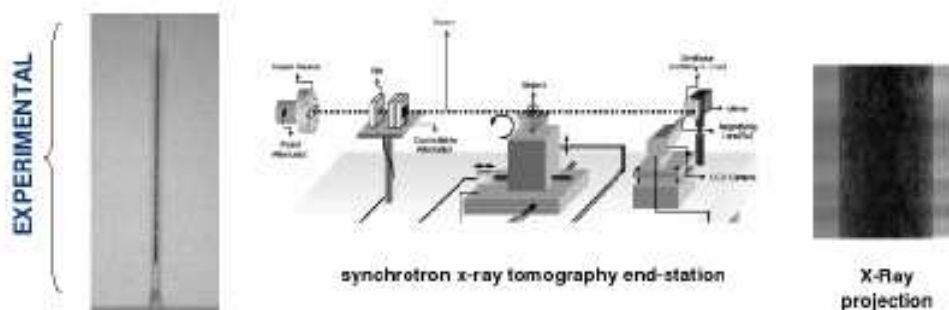


Figure 1: Schéma de principe d'une expérience de microtomographie sur synchrotron

de ce dispositif sont l'irradiation étendue de l'échantillon par un faisceau parallèle et monochromatique de rayon X, de plusieurs mm de large, un goniomètre porte échantillon permettant d'assurer un positionnement et une rotation précise et contrôlée de l'échantillon, un scintillateur étendu permettant une conversion des RX avec un très bonne résolution spatiale.



Figure 2: Vue photographique de la ligne TOMCAT au SLS.

Le dispositif est montré en figure 2. L'énergie des RX de 35 keV, a été choisie afin d'assurer une bonne transmission du faisceau X pour obtenir une bonne dynamique des niveaux de gris sur les images de projection.

3. Mesures RMN

Pour la plupart, les techniques RMN utilisées dans ce chapitre sont identiques à celles mises en œuvre dans les chapitres précédents et dont les détails sont reportés dans les annexes. Néanmoins, comme nous nous intéressons aux échelles méso et macro les deux points suivants sont à souligner. Nous ne chercherons pas dans ce chapitre à caractériser les mouvements lents et locaux par leur impact sur la forme de raie. En contre partie, pour caractériser le transport diffusif aux échelles macroscopiques, nous utilisons des techniques de gradients de champs en impulsion PFG « Pulse Field Gradient » [2-5]. En particulier, nous utilisons une séquence d'échos stimulés combinée avec les impulsions de gradients (STE PFGSE). Ceci pour profiter du fait que pour un fluide confiné dans un matériau poreux la relaxation longitudinale est plus lente que la relaxation transverse. La description de cette séquence est reportée dans l'annexe II-F. De plus, de nombreuses monographies et articles de revues décrivent ces techniques de diffusométrie RMN [2-5]. Pour analyser nos résultats, nous utilisons essentiellement la relation de Stejskal et Tanner [6] $E(g, \Delta) = S(g, \Delta)/S(g = 0, \Delta) = \exp(-D \cdot q^2(\Delta - \delta/3))$ où $q(m^{-1}) = \gamma g \delta$ est le vecteur d'onde qui définit le codage périodique de l'espace grâce au gradient de champs magnétique g appliqué pendant les impulsions de durée δ sur les noyaux de rapport gyromagnétique γ . La durée Δ entre deux impulsions de gradient permet de suivre l'influence du coefficient de diffusion D sur l'intensité $S(g, \Delta)$ des échos. Cette intensité est normalisée à celle des échos à gradient nul $S(g = 0, \Delta)$ afin de s'affranchir des phénomènes de relaxation (voir annexe II-F). A partir de la dépendance de $E(g, \Delta)$ avec l'intensité du gradient g à durée Δ fixée, une simple représentation semi-logarithmique de $E(g, \Delta)$ en fonction de $q^2(\Delta - \delta/3)$ permet d'extraire la valeur du coefficient de diffusion $D(\Delta)$. C'est l'évolution de $D(\Delta)$ avec la durée inter-impulsions de gradient Δ qui permet d'obtenir la tortuosité $\tau = D(\Delta \rightarrow 0)/D(\Delta \rightarrow \infty) = D_0/D_\infty$. En effet, au temps court ($\Delta \rightarrow 0$), c'est essentiellement les interactions entre les molécules du fluide qui contrôlent le transport diffusif. Au temps long ($\Delta \rightarrow \infty$), les collisions des molécules avec les parois font que la géométrie limite le transport diffusif. Sur le plan expérimental, nous mesurons directement le coefficient de diffusion D_0 de la solution surnageant le poreux saturé afin d'éviter l'influence des impulsions de gradient au temps court. La relaxation longitudinale limite l'exploration des temps longs.

4. Mesures de conductivité

Nous avons réalisé des mesures de la tortuosité τ d'un CPG 35 par conductivité à l'aide du montage original utilisé au chapitre V et proposé par R. Denoyel et R. Bouchet au laboratoire MADIREL. Ce montage et le principe de mesure de la tortuosité ont été détaillés dans ce chapitre V dédié à l'étude des pâtes de ciments vieilles. En conductivité, pour un matériau poreux de porosité ε , la tortuosité τ est définie par $\tau = \varepsilon \cdot \sigma^0 / \sigma^p$ où σ^0 et σ^p sont respectivement la conductivité du fluide seul et dans le poreux alors qu'en diffusométrie RMN τ est donné par $\tau = D_0/D_\infty$. La porosité intervient en conductivité car l'on doit comparer un flux de matière au travers d'une même surface. Ainsi, c'est le terme $\varepsilon \cdot \sigma^0$ qui doit être comparé à σ^p . En diffusométrie RMN, la molécule est déjà dans le pore et l'on compare le cas où le rayon quadratique moyen, associé au transport diffusif, n'est limité que par les interactions intermoléculaires (temps court) au cas où à la fois les interactions entre molécules et celles avec les parois interviennent (temps long).

III. Rôle de l'état de surface sur le transport hydrique dans un macroporeux

Dans ce paragraphe, nous voulons souligner le changement drastique de la dynamique mésoscopique des protons dû au traitement thermique des échantillons. Le TMOS (Tétraméthoxysilane) est utilisé comme précurseur dans le procédé sol-gel comme le précise la description détaillée de la synthèse reportée dans le chapitre IV. Ainsi, les CPG non calcinés, que nous nommons CPG bruts, présentent des groupements méthyles de surface qui sont détruits par la calcination à 900°C pendant une heure dans le cas des CPG calcinés.

1. Caractérisation locale par spectroscopie et relaxation RMN

Sur la figure 3.1 nous reportons les spectres RMN statiques des protons à la fréquence de Larmor de 360 MHz pour un CPG 35 brut sec à 25°C. Ce spectre est décrit par deux pics 1 et 2.

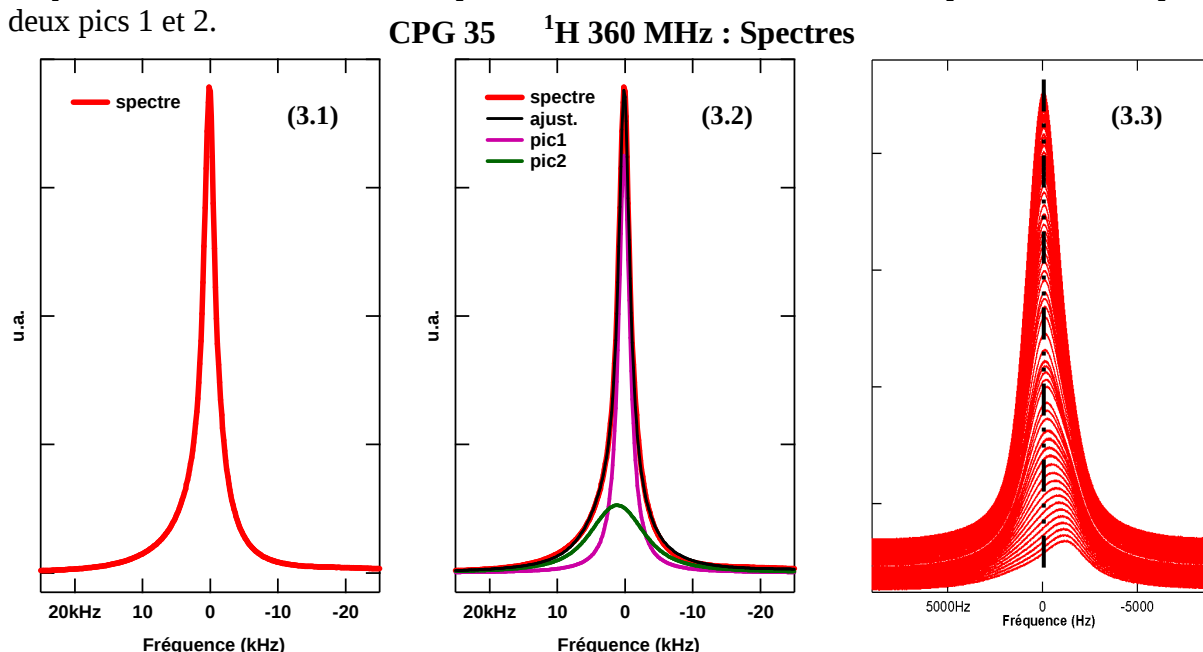


Figure 3: Spectre d'un matériau CPG 35 sec à 25 °C (3.1); Décomposition du spectre en deux profils de Voigt (3.2); Evolution du spectre de l'état sec à un état d'équilibre avec une atmosphère de taux d'humidité R.H. = 98% (3.3); Position du pic de l'eau en pointillé noir (3.3).

L'analyse en profils de Voigt de ces deux pics est présentée sur la figure 3.2 et les caractéristiques de ces deux pics sont rassemblées dans le tableau 1. Le pic 1 purement lorentzien montre que la forme de raie de cette espèce est contrôlée par un mouvement rapide. Néanmoins, une contribution lorentzienne LB de 2 kHz à la largeur de raie ne correspond pas à une raie de liquide. Ceci est tout à fait compatible avec un matériau sec. La contribution gaussienne GB de 4.7 kHz à la largeur de raie du pic 2 montre que cette espèce est sensible à des interactions dipolaires statiques. Si nous attribuons à la relaxation transverse la contribution Lorentzienne LB de 7 kHz à la largeur de raie du pic 2, alors le temps de relaxation transverse T_2 correspondant est de l'ordre de 45 μs . Des mesures de temps de relaxation transverse ont confirmé l'existence d'une contribution rapide difficilement mesurable présentant un $T_2 \sim 35 \mu\text{s}$. Sur la figure 3.3 nous reportons les spectres enregistrés pendant le suivi cinétique de l'échantillon lors de son passage de l'état sec à un état d'équilibre avec une atmosphère de taux d'humidité

	Proportions (%)	LB (kHz)	GB (kHz)	Espèces
Pic 1	57	2	0.14	Méthyle
Pic 2	43	7	4.7	Silanol

Tableau 1: Caractéristiques des pics 1 et 2 obtenues par analyse en profil de Voigt. Les valeurs des contributions Lorentziennes et Gaussiennes aux largeurs des pics sont données respectivement par LB et GB.

R.H. = 98 %. Cette expérience est décrite au chapitre III sur le conditionnement hydrique des échantillons. Les spectres de la figure 3.3 montrent que le pic de l'eau se positionne entre les pics 1 et 2. Ainsi, le pic 1 est attribué aux groupements méthyles et le pic 2 aux groupements silanols. Le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface est donc modifié par la présence de méthyles représentant plus de 57 % des protons. La relaxation transverse de ce système de protons présente trois temps de relaxation dont le plus court $< 35 \mu\text{s}$ n'est pas reporté ici car sa mesure est trop imprécise pour être utile. La relaxation longitudinale présente un comportement mono-exponentiel. Comme pour les MCM-41 étudiés au chapitre VI, ce comportement mono-exponentiel est caractéristique de l'efficacité de la diffusion de spin pour homogénéiser l'aimantation longitudinale d'un échantillon sec. Afin de caractériser la dynamique locale des protons, nous avons étudié la dépendance en température des efficacités de relaxation longitudinale R_1 et transverses R_2 reportée respectivement sur les figures 4.1 et 4.2. L'efficacité de relaxation transverse est supérieure de deux à trois ordres de grandeur par rapport à l'efficacité de relaxation longitudinale. Ceci est la signature d'un fort confinement de la dynamique des protons. Ce confinement peut être associé à la microporosité caractérisée par adsorption d'azote au chapitre IV. Néanmoins, cette signature n'existe qu'en présence d'un mouvement de translation suffisamment efficace pour explorer cette microporosité.

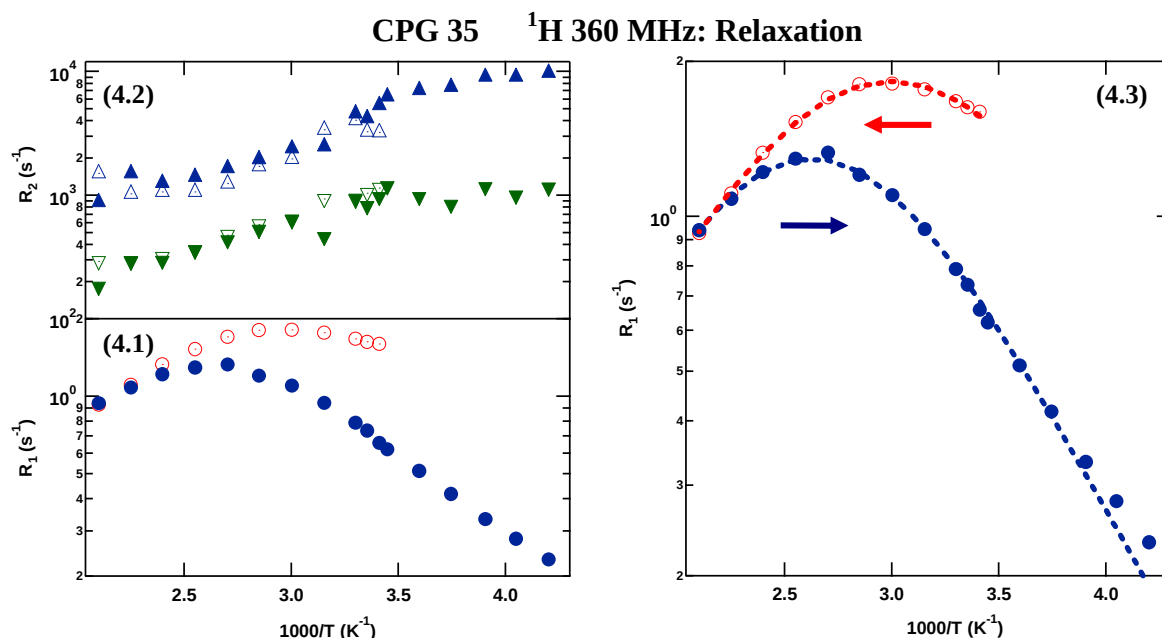


Figure 4: Dépendance en température de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 (4.1) et transverse R_2 (4.2) d'un matériau CPG 35 brut sec; Analyse de la dépendance des efficacités de relaxation R_1 pendant la montée (rouge) et la descente (bleu) de température à l'aide d'un modèle BPP représenté en pointillé (4.3).

Une analyse quantitative de l'efficacité de relaxation longitudinale à partir d'un modèle BPP, déjà utilisé dans le chapitre précédent, est matérialisée par des courbes en pointillé rouge et bleu respectivement pour la montée puis la descente en température sur la figure 4.3. Ce modèle qui rend bien compte du comportement des données expérimentales, est basé sur un temps de corrélation τ_c unique dont la dépendance en température suit une loi activée $\tau_c = \tau_{c0} \cdot \exp(E/RT)$ où τ_{c0} est un préfacteur et E l'énergie d'activation. Le maximum de ces courbes permet d'obtenir l'intensité des fluctuations dipolaires à l'origine de la relaxation et d'en déduire une distance minimale d'approche $d_{\min}$. Le tableau 2 précise les paramètres obtenus par ces ajustements. Comme l'illustrent ces paramètres, le cycle de température n'a pas modifié la dynamique locale des protons à l'interface.

	Montée	Descente
$d_{\min}$ (nm)	0.2	0.21
τ_{c0} (ps)	1.7	2.9
E (kJ/Mole)	12.7	14.4
τ_c à 25 °C (ps)	277	966
D_{eff} (m ² /s)	$1.17 \cdot 10^{-10}$	$3.35 \cdot 10^{-11}$

Tableau 2: Paramètres de l'ajustement par un modèle BPP où les temps de corrélation suivent une loi activée.

Ce tableau comparé au tableau 1 du chapitre précédant montre des valeurs semblables. Ceci n'est pas surprenant pour ces deux types de silice préparée par procédé sol-gel. Ainsi, cette comparaison montre que nous avons caractérisé par cette méthode la dynamique des silanols. La rotation des méthyles, souvent plus rapide contribue peu à la relaxation longitudinale. Le faible écart à basse température entre les prévisions du modèle et l'expérience est peut être dû à cette contribution. La distance minimale d'approche $d_{\min}$ peut se déduire d'une distance inter-silanols de 0.36 nm typique de la face [100] d'une cristobalite β en retirant deux fois la longueur de liaison OH sur un silanol ~ 0.076 nm. Nous pouvons alors calculer un coefficient de diffusion de surface à partir de cette distance de 0.36 nm et des temps de corrélation mesurés. Les valeurs obtenues à 25°C sont reportées dans le tableau 2.

2. Dynamique mésoscopique par relaxométrie RMN

Dans ce paragraphe, nous continuons notre exploration multi-échelles de la dynamique protonique dans les CPG en mettant en œuvre la relaxométrie en champ magnétique cyclé. L'intérêt d'une telle technique pour l'étude de la dynamique mésoscopique des protons est largement souligné par les résultats du chapitre précédent. Ici, nous rappelons donc uniquement que les séquences propres à la relaxométrie en champ magnétique cyclé sont décrites dans l'annexe II-F et que certains concepts associés aux fonctions de corrélations et aux densités spectrales sont rassemblés dans l'annexe II-D. La figure 5.1 reporte le profil ^1H NMRD d'un CPG 35 brut en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité contrôlée RH = 97% à 25 °C. Pour RH = 97%, le rayon de Kelvin est de 34 nm (chapitre III). L'évolution de l'aimantation lors du retour à l'équilibre suit un comportement bi-exponentiel. Une composante rapide couvre 88 % de l'aimantation totale et la composante lente représente 12% de cette aimantation. Les profils NMRD en rouge et vert sur la figure 5.1 correspondent respectivement aux composantes rapide et lente. Chacun des profils présente une dispersion de l'efficacité de relaxation sur plus d'un ordre de grandeur. Une telle dispersion ne peut pas se comprendre à l'aide d'un mouvement local qui génère des profils plats. Elle indique donc un transport de protons à l'échelle mésoscopique. Les profils présentent un régime « haute fréquence » très dispersé et un régime

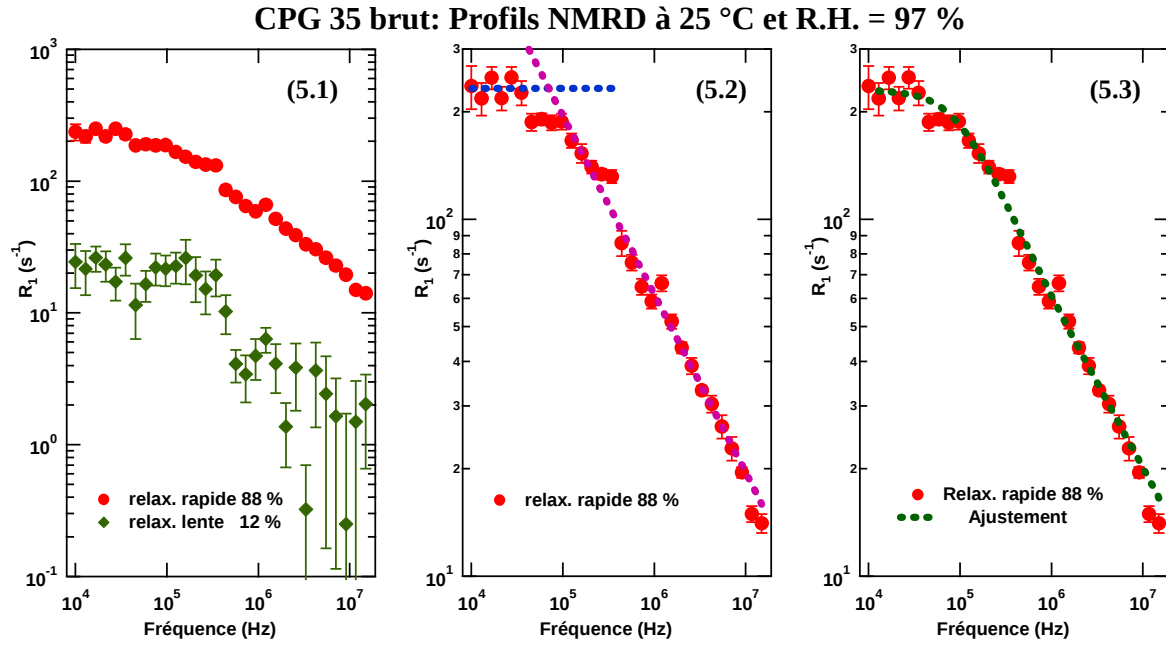


Figure 5: Profils (NMRD) de dispersion des efficacités de relaxation longitudinale R_1 d'une composante lente (12 % en vert) et d'une composante rapide (88 % en rouge) de l'aimantation 1H en fonction de la fréquence de Larmor pour un CPG 35 sans traitement thermique et en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité R.H. de 97% (5.1). Analyse asymptotique de la composante rapide à l'aide d'un plateau en pointillé bleu et d'une loi de puissance en $\omega^{-1/2}$ en pointillé mauve (5.2). Analyse quantitative en pointillé vert de cette composante rapide par un modèle de pont brownien près de la surface (5.3).

« basse fréquence » tendant vers un plateau. Le fait que les deux courbes paraissent pratiquement superposables par une translation verticale représentant un facteur dix sur cette représentation logarithmique, à un petit décalage en fréquence près, permet d'invoquer un phénomène d'échange rapide. Si nous considérons que la composante lente est due à une épaisseur d'eau de l'ordre du rayon de Kelvin, alors la composante rapide doit correspondre à de l'eau confinée dans une porosité de taille caractéristique de l'ordre du dixième de ce rayon soit ~ 3 nm. Cette taille est à rapprocher du diamètre moyen de pore de 2.6 nm associé à la microporosité et caractérisé par adsorption d'azote au chapitre IV. Pour une telle taille caractéristique, nous pourrions alors évoquer un ralentissement de la dynamique par le confinement comme cela a été mis en évidence au chapitre précédent. Ce ralentissement décalerait le profil du fluide le plus confiné vers les basses fréquences. C'est exactement ce que nous observons expérimentalement. Comme la diminution des incertitudes sur le profil de la composante lente demande un temps d'expérience prohibitif, nous n'analyserons pas de façon quantitative ce profil de la composante lente. Une analyse asymptotique de la composante rapide à l'aide d'un plateau en pointillé bleu à basse fréquence et d'une loi de puissance en $\omega^{-1/2}$ en pointillé mauve à haute fréquence est présentée sur la figure 5.2. Comme cela est précisé dans l'annexe II-D, plusieurs modèles de dynamique peuvent expliquer une dépendance en loi de puissance avec un exposant $-1/2$. Néanmoins, seul le modèle de ponts browniens près d'une interface de taille finie est plausible dans ce silicate poreux [7, 8]. Le chapitre IV rappelle que ce modèle a permis d'expliquer les profils de relaxation dans un autre silicate poreux, le VYCOR. De plus, le profil d'un CPG 35 calciné,

présenté ci-dessous, confortera le choix de ce modèle. Dans un tel modèle, la fréquence de croisement des deux asymptotes $f_c \sim 70$ kHz définit un temps $\tau_{ech} = 1/(2\pi f_c) \sim 2.3$ μ s qui correspond à la durée après laquelle la molécule s'échappe définitivement de l'interface et décrit un mouvement diffusif tridimensionnel. La figure 5.3 montre l'ajustement obtenu avec une expression analytique de la densité spectrale aussi présentée dans l'annexe II-D. Cette expression de la densité spectrale présente ce plateau à basse fréquence et le comportement en $\omega^{-1/2}$ à haute fréquence. La fonction de corrélation, transformée de Fourier de cette densité spectrale, tend vers l'unité au temps court. L'analyse quantitative permet d'obtenir un temps de corrélation $\tau_c = 93$ ps à 25 °C caractéristique de la dynamique des molécules et un temps d'échappement τ_{ech} de 0.84 μ s. Si nous prenons une distance inter-silanols $a \sim 0.36$ nm correspondant à une distance caractéristique de la face [100] d'une cristobalite β . Le coefficient de diffusion de surface à 25 °C $D_{eff} = a^2/4\tau_c$ est de l'ordre de $3.5 \cdot 10^{-10}$ m²/s. La distance parcourue sur le temps d'échappement τ_{ech} est donnée par $(4D_{eff}\tau_{ech})^{1/2} \sim 34$ nm. Cette distance correspond au rayon de Kelvin pour un taux d'humidité de 97 %. Ainsi, l'échappement serait induit par la taille finie des domaines liquides. Ce qui souligne *à posteriori* la cohérence du raisonnement et des hypothèses.

3. Impact de la mouillabilité sur la dynamique mésoscopique

Dans ce paragraphe, nous comparons les profils NMRD d'un échantillon CPG 35 brut présentant des groupements méthyles de surface et d'un échantillon CPG 35 calciné à 900 °C pendant une heure. Les profils NMRD ont été enregistrés dans les mêmes conditions d'humidité et de température, soit un taux d'humidité R.H. de 97 % et une température de 25 °C. Pour faciliter cette comparaison, nous reportons sur la figure 6.1 le profil du CPG 35 brut et les lois asymptotiques déjà présentés sur la figure 5.2. Sur la figure 6.2, les données expérimentales du profil NMRD du CPG 35 calciné sont représentées par les points rouges. Le profil suit des lois de puissance en $f^{-1/2}$ et en f^{-1} matérialisées en pointillé respectivement « mauve » aux basses fréquences inférieures à 60 kHz et « vert » aux fréquences intermédiaires entre 60 kHz et 300 kHz. Enfin, à haute fréquence, le comportement asymptotique tend vers un plateau matérialisé en bleu. Ce plateau à haute fréquence montre que ce sont des fluctuations dues à une dynamique diffusive tridimensionnelle qui contrôle l'efficacité de relaxation. Néanmoins, la valeur de l'efficacité de relaxation de l'ordre de $2s^{-1}$ pour ce plateau et donc supérieure au $0.4 s^{-1}$ attendue et mesurée de façon indépendante pour l'eau distillée, montre qu'un effet d'échange rapide subsiste à ces fréquences. Les deux lois de puissance avec les exposants $-1/2$ et -1 sont une signature univoque de la présence d'une dynamique de ponts browniens près de l'interface venant conforter notre hypothèse du paragraphe précédent. Ainsi, la fréquence de croisement f_c entre les deux lois de puissance à 60 kHz est à associer à la valeur $\omega_0 = 2\pi f_0$ du modèle de ponts browniens de l'annexe II-D. Pour voir ce croisement, rarement observé, il faut que la dynamique des protons à la surface soit très lente. Ainsi, la loi de puissance en $f^{-1/2}$ visible sur les profils du matériau brut et calciné représente le même régime en fréquence de la contribution des fluctuations à l'efficacité de relaxation. Dans le cas du matériau calciné, ce régime est décalé d'un facteur 200 vers les basses fréquences comme le montre par exemple la position en abscisses de l'efficacité de relaxation pour une valeur de $40 s^{-1}$. Pour cette valeur, la fréquence correspondante est de l'ordre de 2 MHz pour le CPG brut et de 10 kHz pour le CPG calciné. Ainsi, la présence de groupements méthyles modifie fortement la dynamique interfaciale des protons dans les CPG.

CPG 35 brut et calciné : Profils NMRD

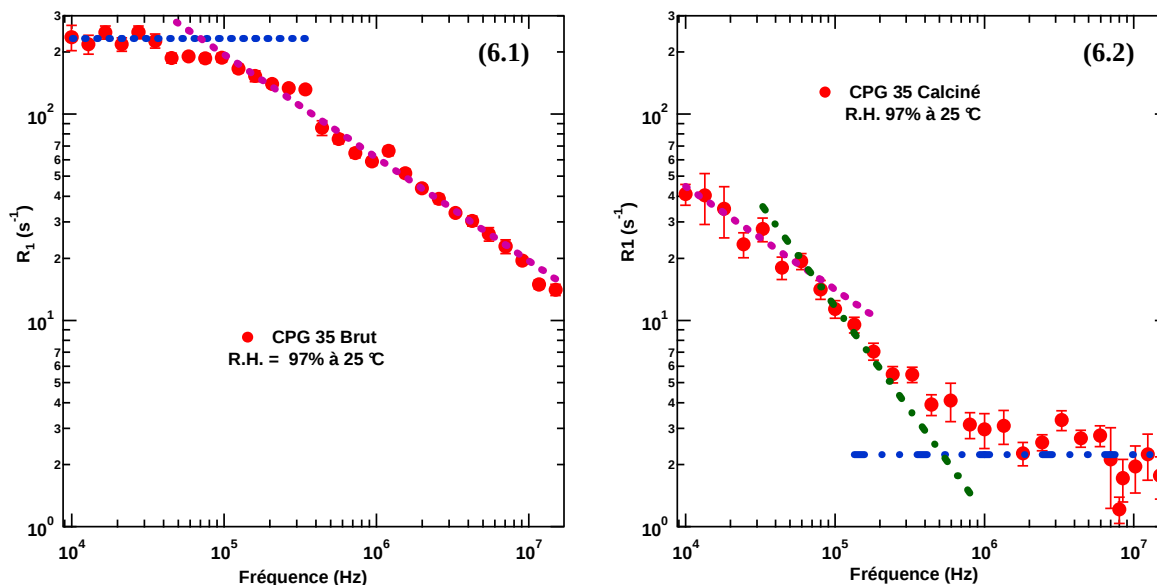


Figure 6: Profils NMRD de dispersion des efficacités de relaxation longitudinale R_1 des composantes rapides de l'aimantation ^1H pour un CPG 35 en équilibre avec une atmosphère présentant un taux d'humidité R.H. de 97%. CPG 35 sans traitement thermique (6.1) et calciné (6.2). Analyse asymptotique à l'aide de plateaux en bleu, de lois de puissance en $f^{-1/2}$ en mauve et de lois de puissance en f^{-1} en vert.

Ici, la présence de ces groupements méthyles en quantités importantes a même inversé le comportement habituel des surfaces de silice. Normalement, une silice non calcinée est plus hydrophile qu'une silice calcinée car la première présente plus de groupements silanols et la deuxième plus de ponts siloxanes. Dans le cas des CPG, la présence des groupements méthyles dans la silice brute rend l'interface très hydrophobe et induit ce contraste dans la dynamique interfaciale des protons. De façon plus générale, ce résultat expérimental montre l'importance de la mouillabilité sur la dynamique aux échelles micro et méso. Ce point est déjà apparu de façon plus théorique au chapitre précédent lorsque nous avons montré qu'il fallait prendre en compte le coefficient de diffusion parallèle à la surface du pore $D_{\parallel}$ pour décrire l'impact du confinement sur la dynamique des protons.

IV. Transport hydrique macroscopique dans un CPG

Dans cette partie, nous caractérisons le transport hydrique à l'échelle macroscopique dans le CPG 35 brut. Nous mettons en œuvre les techniques de diffusométrie RMN, tomographie 3D par RX, simulation et conductivité pour mesurer la tortuosité. Nous discutons les différents résultats obtenus pour cette grandeur qui caractérise bien les propriétés de transport dans les macroporeux. La possibilité d'utiliser plusieurs techniques de mesure de la tortuosité permet de mieux appréhender la contribution de chaque échelle de porosité au transport hydrique.

1. Tomographie 3D et transport

a. L'expérience de microtomographie X [1]

Nous présentons maintenant les résultats obtenus sur le CPG 35 brut par la technique de microtomographie de rayons X. A partir de la ligne TOMCAT sur le synchrotron SLS-Institut Scherrer près de Zurich décrit ci-dessus, 1300 projections ont été enregistrées après une rotation régulière de 360° . Ces conditions permettent d'obtenir une taille de pixel de $0.675\ \mu\text{m}$ sur les images de projection d'échantillons cylindriques de taille millimétrique. L'échantillon de CPG 35 a été synthétisé à l'intérieur d'un tube de plastique de 1 mm de diamètre et de $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ce tube de 1 cm de hauteur a été placé sur le goniomètre porte échantillon de façon à être complètement dans le faisceau de RX.

b. Traitement des images de projection et reconstruction

L'ensemble de 1300 projections a été utilisé pour reconstruire le volume poreux du CPG 35. Cette reconstruction s'est effectuée au SLS à l'aide de programmes dédiés, développés par le groupe de Stampanoni. L'algorithme retenu est une rétroprojection filtrée [1]. Celui-ci permet de fournir des coupes de l'échantillon à partir du calcul et de l'exploitation des sinogrammes.

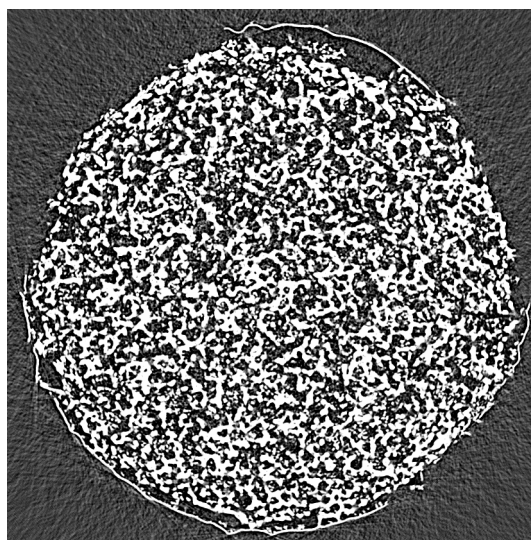


Figure 7: Une section transversale reconstruite du CPG35. (1400*1400 pixel). La taille d'un pixel est de $0.675\ \mu\text{m}$.

Une de ces coupes en niveau de gris est montrée en figure 7. On peut y voir une partie du tube externe ayant servi à confiner la synthèse de l'échantillon. L'échantillon en lui-même

présente 3 niveaux de gris. Les deux plus clairs correspondent à la zone solide, visualisée à la résolution de 0.7 μm . La partie très sombre révèle la macroporosité.

c. Analyse morphologique et propriétés topologiques du réseau de pores

Du volume cylindrique reconstruit, nous avons extrait un sous ensemble cubique de 500*500*500 pixels. Afin de séparer la partie solide du réseau des pores macroscopiques, nous avons effectué une segmentation en utilisant une technique de pondération des niveaux de gris par la carte de gradient [9]. Ceci permet de définir une valeur de niveau de gris en dessous de laquelle les voxels sont considérés comme appartenant à l'espace macroporal vide. Le complément de cet espace ainsi défini représentera la zone solide. Nous montrons en comparaison les figures 8.1 et 8.2. La figure 8.1 est une section en niveau de gris originale et la figure 8.2 montre l'effet de la segmentation en deux niveaux binaires (0 pour le vide et 1 pour le solide).

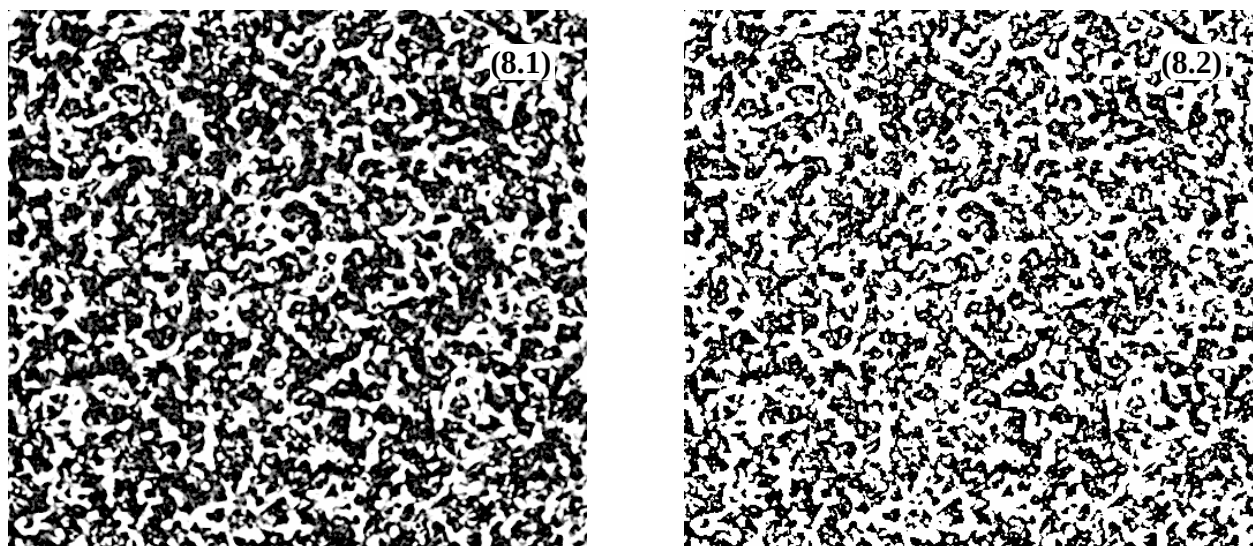


Figure 8: Une section du cube présélectionnée dans la reconstruction 3D en niveau de gris (500*500 pixels). 0.675 μm par pixel (8.1). Même section que sur la figure 8.1 mais ayant subi une segmentation binaire par la méthode de pondération de niveau de gris par la carte de gradient [9] (8.2).

Nous montrons en figure 9, une représentation 3D du cube segmenté. Ce cube permet de développer une analyse morphologique et topologique du réseau de macropores [10]. Dans ce cadre, nous avons calculé les distributions de cordes [11] associées respectivement aux pores ou au solide. Le premier moment de la distribution associée aux pores (la valeur moyenne de la longueur d'une corde du pore) permet d'estimer le rayon de ce que l'on pourrait appeler « un pore élémentaire ». Dans notre cas, nous trouvons une valeur de 4.1 μm , ce qui est en bon accord avec les données obtenues par porosimétrie au mercure. La porosité du réseau macroporeux est de l'ordre de 0.44. Cette valeur est plus faible que la mesure globale de porosité incluant la micro, la méso et la macroporosité évaluée à 0.805 et 0.81 par pesée dans deux laboratoires différents (MADIREL, PMC). Les contributions des échelles micro et méso caractérisées par adsorption d'azote (chapitre IV) ne peuvent pas justifier un tel écart. D'autre part, un examen qualitatif des images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) montre que les CPG sont constitués de sphères de silice présentant des diamètres de 20 à 50 nm suivant le type de CPG synthétisé. Ces sphères ne sont pas constituées de silice compacte, ce qui génère de la micro-mésoporosité jusqu'à des

tailles de l'ordre de 3 nm comme le montrent les mesures d'adsorptions. Néanmoins, un empilement compact et désordonné de « boules » de silice de 20 à 50 nm doit aussi générer une porosité de 0.35 à 0.45 à cette échelle. Dans ce cas, le pic à 6 nm présent sur les mesures de porosimétrie au mercure serait caractéristique des goulots d'étranglements de cette porosité mésoscopique à la limite du domaine macro. Cette contribution peut expliquer l'écart entre la porosité obtenue par pesée et celle obtenue par tomographie X. D'une certaine manière, cet écart souligne que la tomographie X a bien capturé la morphologie macroscopique aux échelles supérieures à sa résolution de 0.675 μm .

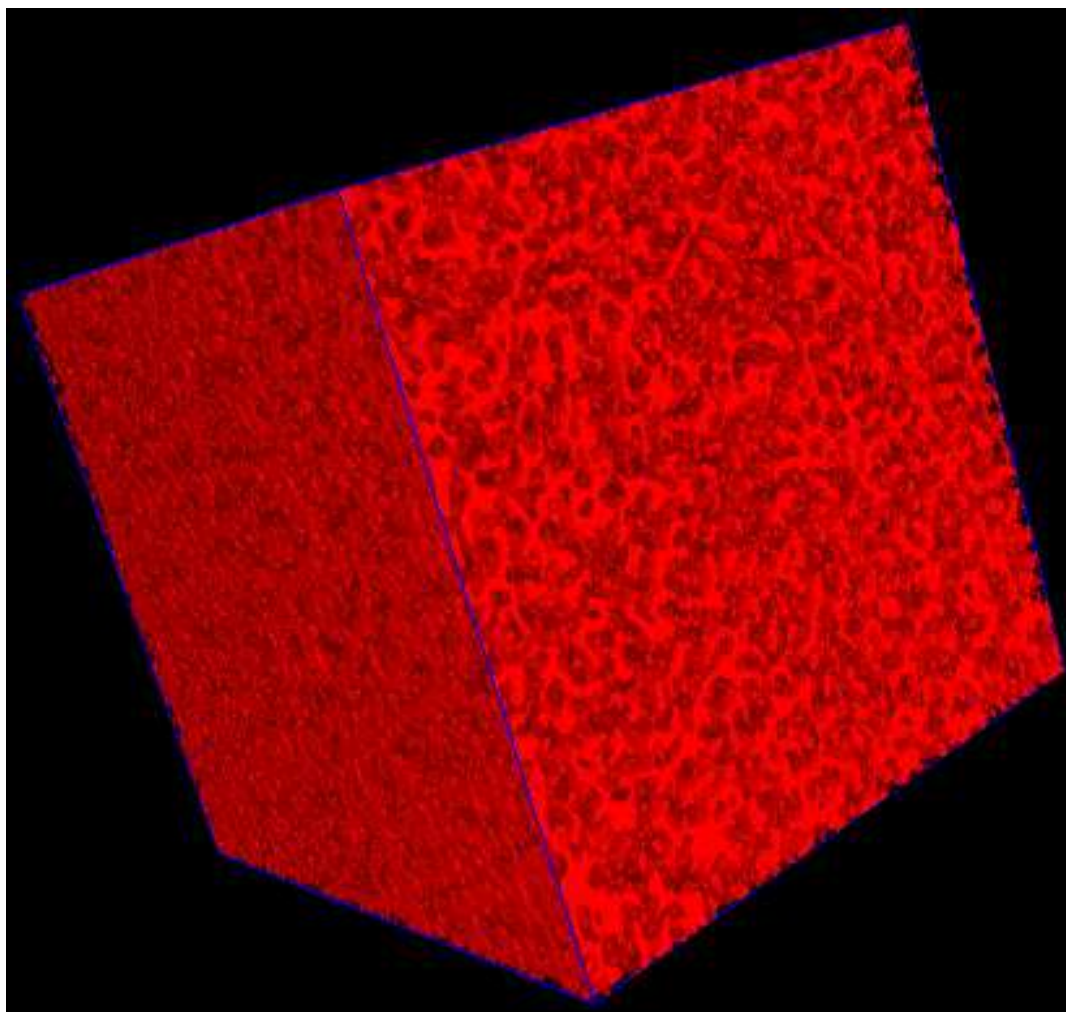


Figure 9: Représentation 3D d'un cube (500**3) de CPG 35 après segmentation (0.675 μm par voxel).

Afin de capturer les propriétés plus complexes liées au degré de connexion du réseau poreux, nous avons calculé le graphe de rétraction topologique. Celui-ci a été obtenu par une technique conservant localement et globalement les trois nombres de Betti, c'est-à-dire les propriétés topologiques tout en générant un graphe statistiquement centré [9]. Nous l'illustrons en figures 10.1 et 10.2. Une première quantification de ce graphe peut être présentée en utilisant certains outils développés dans les références [9] et [12]. Un graphe est constitué de α_0 vertex et α_1 branches. Le nombre d'Euler Poincaré de ce graphe vaut $(\alpha_0 - \alpha_1)$. Il a été introduit en référence [12] une grandeur intensive sans unité caractérisant la topologie globale du réseau poreux à savoir le nombre de connexion C égale à $(\alpha_0 - \alpha_1)/\alpha_0$.

Pour une structure très connectée, C représente le nombre de chemins irréductibles du graphe par vertex. Il a été montré [12] que quand C est négatif (entre 0 et -1), le système de pores est fortement déconnecté voire formé de « grains » individuels. Pour des valeurs de C au dessus de 0.5, nous sommes face à une structure très connectée. Pour C proche de zéro, plusieurs simulations numériques montrent que l'on se situe dans la région de percolation du système. Cette dernière caractéristique reste cependant une conjecture mathématique. Finalement, il est possible de relier C au nombre moyen de connexions par vertex du graphe noté N_c via l'égalité $N_c = 2(C+1)$ [12].

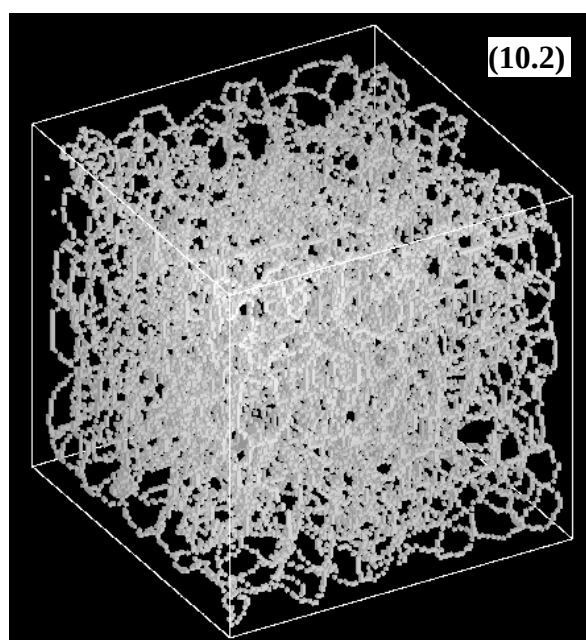
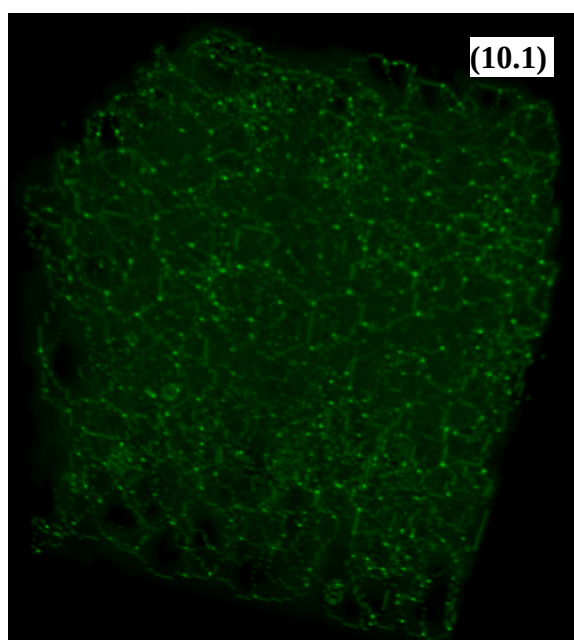


Figure 10: Graphe de rétraction topologique (10.1) du réseau de pores montré en Figure 9. Ce graphe est fait de lignes et de vertex (en surbrillance). En fond, nous avons représenté le réseau de pores utilisé lors de l'érosion à topologie locale et globale constante. Figure 10bis : Représentation du graphe de rétraction topologique.

Pour ce qui concerne le CPG 35, nous trouvons une forte valeur positive de $C=1.09$, associée à un nombre moyen de branches par vertex de 4.2. Ce résultat confirme que la macroporosité de ce matériau hiérarchique est fortement connectée donc facilement accessible par transport moléculaire. Ces propriétés diffèrent fortement de ce qui a été observé dans une analyse similaire menée lors de la thèse de Vincent Tariel [13] sur l'évolution de la macroporosité (pores capillaires) du ciment Portland en fonction du temps de prise. Dans ce dernier cas, C décroît très vite avec le temps de prise pour passer à des valeurs négatives associées à une dépercolation du réseau de pores capillaires et à une tortuosité associée infinie. Dans cette dernière situation, le transport ne peut être assuré que par une intermittence de passage dans les macropores, les méso voire les micropores.

d. Simulation de l'auto-diffusion et comparaison à l'expérience

Possédant la représentation expérimentale du réseau de pores, nous avons simulé par dynamique Brownienne l'auto diffusion d'une sonde ponctuelle au sein de ce réseau. Pour mener à bien cet objectif, nous avons utilisé une algorithmique assez classique décrite plus particulièrement en [14] puis repris en [12] et [13]. Par le suivi du déplacement quadratique

moyen, calculé sur un ensemble conséquent de trajectoires (de l'ordre de 10^6), il est possible de définir un coefficient d'auto-diffusion dépendant du temps $D(\Delta)$ s'écrivant:

$$D(\Delta) = \langle r^2(\Delta) \rangle / \Delta$$

En figure 11, est montrée l'évolution de $D(\Delta)$ en considérant que le fluide non confiné a un coefficient d'auto-diffusion similaire à celui de l'eau liquide à température ambiante, à savoir de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. On observe dans les premières centaines de ms une réduction rapide de $D(\Delta)$ puis un plateau autour de $1.08 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Ceci nous permet d'estimer une tortuosité égale à 1.84. Ces résultats numériques sont très similaires aux données expérimentales obtenues par RMN en gradient de champ pulsé. La comparaison entre les valeurs obtenues de tortuosité est reportée ci-dessous.

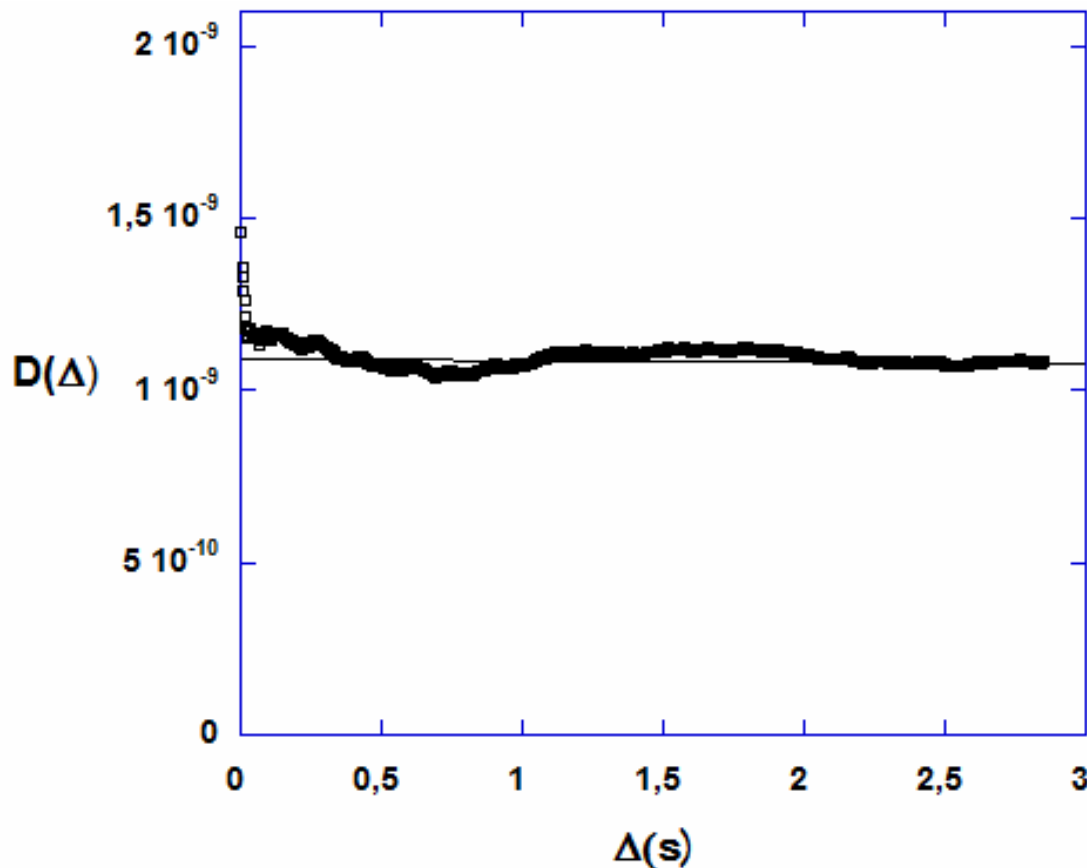


Figure 11: Simulation par dynamique Brownienne de l'auto-diffusion d'une sonde ponctuelle dans le réseau macroporeux. Evolution du coefficient d'auto-diffusion dans le temps. Le coefficient de la sonde en milieu non confiné est pris égal à $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La tortuosité estimée est de l'ordre de 1.84

2. Diffusométrie RMN

Comme cela a été rappelé en début de chapitre, pour accéder à la tortuosité par diffusométrie RMN, plusieurs étapes sont nécessaires. Une première étape consiste à mesurer le coefficient de diffusion à partir de la dépendance de l'atténuation des échos en fonction de l'intensité g du gradient de champs magnétique appliqué.

CPG 35 brut saturé en eau (^1H 360 MHz) : Diffusométrie

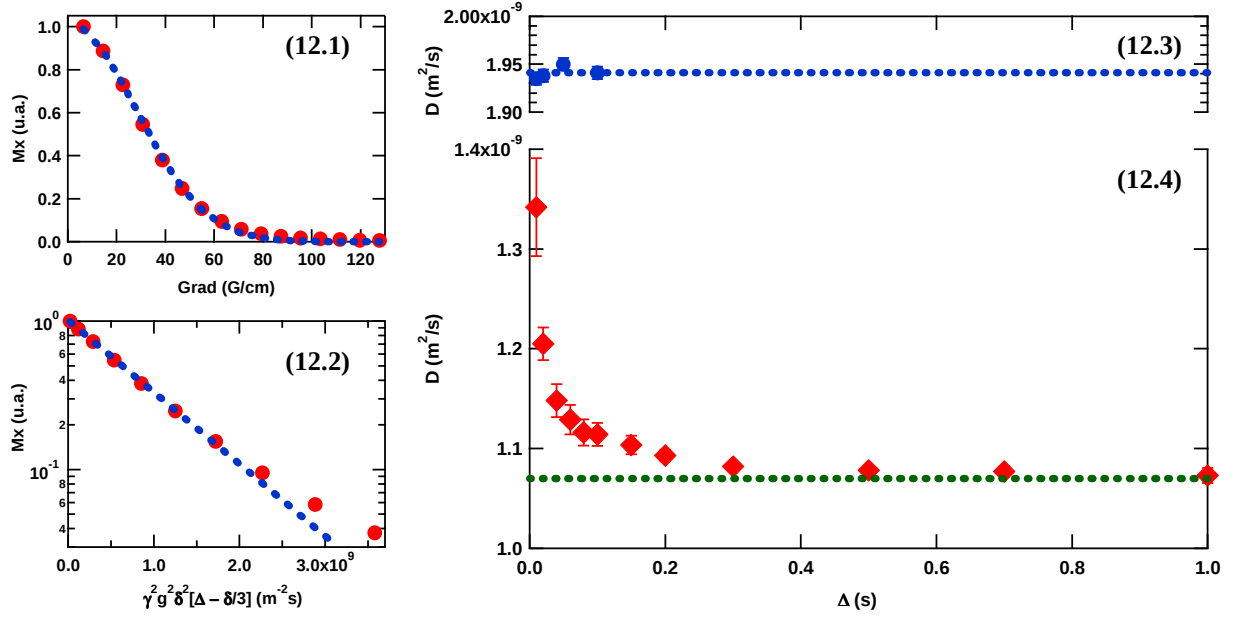


Figure 12: Diffusométrie RMN d'un CPG 35 saturé en eau à 25 °C et à la fréquence de résonance ^1H de 360 MHz. Dépendance, en fonction de l'intensité du gradient de champs magnétique g , de l'atténuation de l'intensité normalisée des échos avec une durée de 1 ms des impulsions δ de gradient et pour un délai Δ de 80 ms entre les impulsions de gradient (12.1). Représentation semi-logarithmique de cette même atténuation en fonction de $(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3)$ en prenant le rapport gyromagnétique γ du proton (12.2). Les courbes en pointillé sur les figures 12.1 et 12.2 montrent l'ajustement permettant d'obtenir D à partir de la relation de Stejskal et Tanner. Evolution du coefficient de diffusion D avec le délai Δ pour l'eau surnageant l'échantillon saturé (12.3) et l'eau dans l'échantillon (12.4). Les horizontales en pointillé sur les figures 12.3 et 12.4 matérialisent la valeur asymptotique de D aux temps longs pour l'eau surnageant (12.3) et l'eau dans l'échantillon (12.4).

La figure 12.1 présente cette dépendance pour l'intensité des échos normalisée par celle obtenue à gradient nul pour une durée δ de 1 ms des impulsions de gradient et un délai Δ de 80 ms entre ces impulsions. La représentation semi-logarithmique de la figure 12.2 montre clairement que cette atténuation peut être analysée par une relation de Stejskal et Tanner. L'ajustement au sens de Levenberg-Marquardt représenté par les courbes en pointillé sur les figures 12.1 et 12.2 permet d'extraire un coefficient de diffusion $D(\Delta)$. La plage de variation de l'intensité g du gradient de 6.4 à 128 G/cm définit la plage de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q = 2\pi/\gamma g \delta$ du codage spatial qui va de 368 à 18 μm . Dans une seconde étape, l'évolution en fonction du délai Δ du coefficient de diffusion D de l'eau dans l'échantillon est enregistrée comme le montre la figure 12.4. Le suivi de cette évolution a été limité à 1 s car le temps de relaxation longitudinale de l'eau dans ce CPG 35 brut est de 2 s. L'horizontale en pointillé sur la figure 12.4 matérialise la valeur asymptotique de D_∞ aux temps longs, qui atteint la valeur de $1.07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Enfin, pour obtenir la valeur du coefficient de diffusion au temps court il est préférable de mesurer celui de l'eau surnageant l'échantillon, comme cela est reporté sur la figure 12.3. Cette mesure indépendante évite les perturbations par les courants de Foucault résiduels dans la sonde RMN au temps court. La valeur de D_0 est égale à $1,94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Au bout du temps maximal du suivi de $D(\Delta)$ à 1 s, le transport diffusif de cette eau est de 108 μm . Ainsi, les échelles spatiales définies par le gradient de champ magnétique et le transport diffusif sont du même ordre de grandeur. La comparaison avec la taille des pores micro-méso $\sim 3 \text{ nm}$ et des pores macro $\sim 7 \mu\text{m}$ montre que dans ces conditions expérimentales, la diffusométrie RMN mesure une moyenne spatiale du coefficient de diffusion. A partir des mesures de D_0 et D_∞ la valeur du coefficient de tortuosité τ_{RMN} obtenue par diffusométrie RMN peut être calculée : $\tau_{\text{RMN}} = D_0/D_\infty = 1.81$.

Cette valeur de la tortuosité est très proche de celle évaluée à partir de la simulation de dynamique brownienne dans le réseau macroporal du CPG 35 capturé par microtomographie X. Cette similitude souligne évidemment la cohérence entre les deux types de mesures pour évaluer la tortuosité, mais surtout elle permet de préciser que le transport hydrique passe par le réseau macroporal qui est extrêmement connecté pour les CPG 35 comme l'indique une forte valeur positive du nombre de connexion $C=1.09$. En effet, la résolution de la microtomographie X garantit que seuls les macropores sont pris en compte dans ce type de mesure. De plus, la simulation de dynamique brownienne a été menée avec un temps de résidence nul sur la surface. Ainsi, cette simulation ne prend en compte que l'influence de la géométrie du réseau macroporal sur le transport hydrique. Le fait que la diffusométrie RMN donne le même résultat montre que seul ce réseau macroporal participe au transport hydrique sans aucune influence de la micro et mésoporosité. De plus, aucun effet d'adsorption n'est présent car alors la diffusométrie RMN aurait conduit à des valeurs de la tortuosité plus élevées. L'hypothèse du temps de résidence nul sur la surface est consistante avec la forte hydrophobicité générée par les groupements méthyles et dont les conséquences sur le transport hydrique mésoscopique ont été évaluées par relaxométrie dans ce chapitre. Ainsi, la tortuosité est un indicateur qui permet non seulement de suivre l'impact de la géométrie (morphologie et topologie) sur le transport hydrique mais aussi celui de l'état de surface.

3. Tortuosité par conductivité

Pour nos mesures de tortuosité, nous avons utilisé des échantillons de diverses épaisseurs venant de différentes synthèses toutes semblables à celle présentée dans le chapitre IV. Nous avons également utilisé des électrolytes de NaCl à des concentrations respectives de 0.01, 0.1, 1 M. Les expériences ont toutes été effectuées à température ambiante (25 °C). Puisque les étapes de la mesure de tortuosité ont déjà été détaillées au chapitre V, nous présentons directement sur la figure 13 la dépendance de la tortuosité en fonction de la concentration d'un CPG 35 brut d'épaisseur 3.6 mm. Pour cette mesure, la porosité obtenue par pesée vaut 0.805 ± 5.10^{-3} . Sur cette figure, les valeurs de la tortuosité s'accroissent de 1.21 à 1.3 lorsque la concentration augmente de 0.01 à 1 M. Ainsi, bien que nous n'ayons pas atteint pleinement le régime où la tortuosité devient indépendante de la concentration, la variation diminuant d'un facteur deux pour chaque décade de variation de la concentration en NaCl, nous pouvons évaluer que la tortuosité

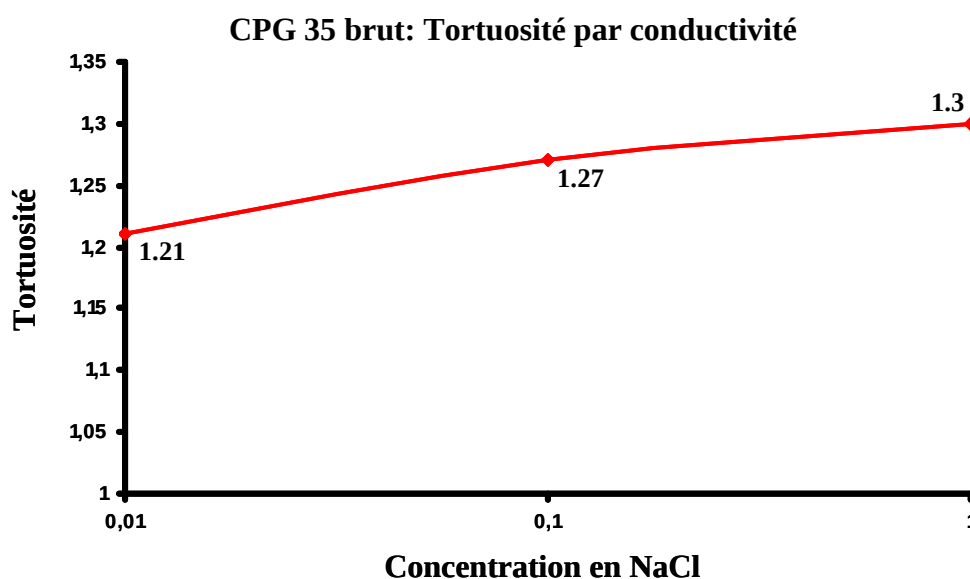


Figure 13: Tortuosité en fonction de la concentration de NaCl à 25 °C.

n'excéderait pas 1.4 (1.45 pour la décade de 1 à 10 M en NaCl, limite de solubilité de NaCl ~ 6 M à 25 °C). Cette valeur est plus faible de 23 % par rapport à celles mesurées par tomographie X et diffusométrie RMN. Les mesures de la tortuosité par conductivité et par diffusométrie RMN ont été refaites plusieurs fois sur des échantillons de CPG 35 bruts. Cet écart entre les deux types de mesure a toujours été observé. Ainsi, nous pensons que ces mesures sont significatives et que cet écart n'est pas dû à des erreurs triviales telles que des fissures ou des fuites sur la cellule de mesure. De plus, si l'on compare la figure 13 de ce chapitre à la figure 12 du chapitre V, il apparaît clairement que dans le cas du CPG 35 brut la tortuosité mesurée est beaucoup moins sensible à la concentration en NaCl, ainsi une hypothèse associée à la mouillabilité de l'interface peut expliquer ces différences. Dans le cas des pâtes de ciments, l'écrantage électrostatique pourrait bloquer toute conduction par les hydroxyles à l'interface alors que dans les CPG 35 les groupements méthyles empêcheraient ce blocage. Non seulement cette hypothèse expliquerait l'écart observé entre diffusométrie RMN et conductivité mais elle permettrait de comprendre pourquoi les mesures de la tortuosité par conductivité faites au laboratoire MADIREL sur un CEM I gris standard vieilli pendant plus de deux ans sont en si bon accord avec des mesures de tortuosité obtenues dans d'autres travaux en diffusométrie RMN pour un CEM I blanc judicieusement choisi. Il faudra naturellement explorer cette hypothèse dans d'autres travaux. Néanmoins, la possibilité d'utiliser cette troisième technique permet d'explorer le rôle même de l'état de l'interface en plus de celui de la géométrie à différentes échelles.

V. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des expériences de spectroscopie RMN, de relaxation magnétique nucléaire, de diffusométrie RMN, de conductivité et de tomographie 3D par RX en atmosphère d'humidité contrôlée d'échantillons calibrés dans la gamme des macropores. Plusieurs aspects théoriques et de simulation ont également été présentés pour aider à interpréter les résultats expérimentaux.

Les résultats particulièrement novateurs de ce chapitre sont les suivants:

- 1) Nous avons montré le rôle de l'état de surface sur la dynamique et le transport hydrique dans un matériau macroporeux. Nous avons pu caractériser par relaxométrie RMN à températures variables (en montée et en descente) les paramètres (temps de corrélation, énergie d'activation et temps de résidence aux interfaces solide-liquide) permettant de caractériser la dynamique moléculaire.
- 2) Nous avons également pu déterminer par trois techniques différentes la tortuosité de ce matériau. Les faibles valeurs ($\approx 1,8$) obtenues pour ce coefficient sont compatibles avec ce qu'on attend pour les propriétés de transport au niveau du réseau macroporal. Nous avons montré dans le chapitre V que cette tortuosité était nettement plus élevée (≈ 25) pour une pâte de ciment car la méthode par conductivité utilisée sondait des propriétés géométriques sur des échelles de pores au niveau micro-méso. C'était différent dans le cas de la tomographie X où la limite basse, de l'ordre du micron, limitait l'information sur la connectivité aux échelles du réseau macroporal. Ces différents résultats ont d'ailleurs montré la dé-percolation du réseau macroporal d'une pâte de ciment gris après vieillissement comme cela est expliqué dans la thèse de V. Tariel. Il était donc important d'étudier un matériau réellement macroporeux.

On voit donc que les résultats présentés dans ce chapitre centré sur l'analyse du transport hydrique au niveau méso-macro ne sont pas déconnectés de ceux présentés au niveau micro-méso dans le chapitre V dans le cas des pâtes de ciment. C'est la même

démarche expérimentale qui a été utilisée et les deux derniers chapitres ont pu apporter des réponses satisfaisantes aux questions posées à la fin du chapitre V. On comprend maintenant mieux les raisons qui restreignent le transport hydrique aux échelles micro-méso dans une pâte de ciment. On voit également mieux le rôle de l'état de surface sur la dynamique des espèces protonnées dans la microstructure de ces matériaux d'utilité publique. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'étudier l'impact de ces propriétés multi-échelles sur la durabilité des pâtes de ciment et des bétons abordé dans le chapitre I.

Chapitre VIII

Conclusion et perspectives

Notre objectif essentiel dans ce travail a été d'étudier les phénomènes physiques associés au transport hydrique dans des matériaux micro-, méso- et macroporeux. Nous nous sommes avant tout intéressés à des pâtes de ciment vieilles en atmosphère d'humidité contrôlée sur de longues périodes pouvant aller jusqu'à deux ans. Notre choix s'est porté sur des pâtes de ciment CEM I gris et blanc qui sont des matériaux de grande diffusion. Cette étude a permis de discerner plusieurs questions sur le transport hydrique dont les réponses sont importantes pour améliorer la durabilité de ces matériaux. Afin de découpler les phénomènes de transport dans les pâtes cimentaires et associés aux différentes échelles imbriquées, nous avons étudié des matériaux poreux calibrés dans des gammes d'échelles isolées. Une première question a été abordée en ce qui concerne la difficulté à générer une modification de la distribution hydrique aux échelles des micro- et mésopores dans ces pâtes de ciments. Cette question est d'autant plus pertinente pour la durabilité de ces matériaux que plus de 80% de la porosité d'une pâte de ciment se trouve dans cette gamme de tailles de pores. Une deuxième question a concerné l'impact de l'état de surface et de la géométrie sur la dynamique hydrique dans la classe micro- et mésopores de ces matériaux. Enfin, une troisième question a concerné la facilité à modifier l'état hydrique de la macroporosité accessible par opposition à la difficulté de modifier cet état hydrique aux échelles micro et méso.

Pour répondre à cet objectif essentiel et aux questions ouvertes associées, nous avons eu une démarche dont nous résumons ci-dessous les principales étapes et résultats marquants.

1) Un point vital pour étudier le transport hydrique dans les différents matériaux poreux a été de contrôler l'humidité relative de façon *in situ* à la fois pendant les mesures et le vieillissement des matériaux. Pour cela, nous avons utilisé la méthode point par point qui est couramment utilisée pour la conservation ou le conditionnement d'échantillons dans des humidités relatives bien définies. Nous avons décrit les dispositifs originaux pour sa mise en œuvre dans les expériences de spectroscopie, diffusométrie et relaxométrie RMN qui, pour la première fois, ont pu être réalisées dans une atmosphère d'humidité contrôlée de façon *in situ*. Sans ce contrôle du taux d'humidité, les résultats peuvent devenir rapidement inconsistants et inutilisables. Les expériences RMN ont été choisies pour être suffisamment informatives mais suffisamment simples afin que leur implémentation soit possible dans un environnement de sondes prenant en compte le contrôle hydrique. Ces dispositifs ont pu être validés sur les différentes configurations d'expériences à l'aide du VYCOR qui est un matériau étudié de façon exhaustive dans la littérature.

2) Une partie essentielle de ce travail a consisté à caractériser des matériaux modèles dans la gamme des micro-, méso- et macroporeux en essayant le plus possible de croiser les informations obtenues par des techniques différentes. Lorsque cela nous a paru nécessaire nous n'avons pas hésité à synthétiser des matériaux modèles adaptés aux propriétés du transport hydrique que nous voulions explorer. En particulier, nous avons synthétisé des silicates dont la porosité macroscopique a pu être contrôlée. De plus, des traitements thermiques ont permis de modifier les propriétés de mouillabilité de la surface des pores.

3) A partir d'une méthode d'analyse originale des résultats de spectroscopie et de relaxation RMN, nous avons extrait des indicateurs de structure et de dynamique non réellement accessibles de façon directe. Cette méthode d'analyse est suffisamment générale pour avoir été appliquée à l'ensemble de ce travail. De plus, nous avons porté une attention particulière à l'analyse du bruit afin de rendre les indicateurs fiables et robustes, mais surtout

de pouvoir suivre de façon quantitative l'évolution des populations des différentes espèces dans des cycles thermiques.

4) Grâce aux indicateurs extraits, on a pu suivre l'évolution de la distribution de l'état hydrique sur plusieurs échelles spatiales après des périodes successives d'hydratation-séchage et réhydratation. On a vu ainsi des phénomènes de transport hydrique entre plusieurs classes de pores par modification de ces distributions. De plus, on a montré que cet état hydrique pouvait être caractérisé par des lois de puissance valides même sur des durées très longues de vieillissement (>2 ans). De telles lois de puissance sont des indicateurs forts des propriétés d'invariances d'échelles de cet état hydrique. Ainsi, les exposants de ces lois de puissance sont des indices de vieillissement ou de modification après stress (feu, gel,...) particulièrement robustes même sur de longues périodes. En particulier, cet indice de vieillissement nous a permis de mettre en évidence le retour à l'équilibre de la distribution hydrique après l'application d'un stress important. Les résultats observés peuvent apporter des informations utiles sur des problèmes de grande actualité observés dans les contraintes sur les matériaux entre le jour et la nuit, les effets de gradient de température importants en présence de feu.

5) En collaboration avec le laboratoire MADIREL, nous avons mis en œuvre une méthode originale de mesure de tortuosité d'une pâte de ciment gris par conductivité. Cette méthode a été appliquée à une pâte de ciment Portland de type CEM I préparée au LCPC et vieillie pendant plus de deux ans dans son humidité endogène. La valeur élevée (≈ 25) de cette tortuosité indique que le transport hydrique passe essentiellement par les réseaux micro- et mésoporeux. Un point crucial de cette méthode est qu'elle est suffisamment robuste pour être appliquée à des matériaux cimentiers quelles que soient leurs durées de vieillissement.

6) L'ensemble des résultats sur les matériaux cimentaires apporte des informations fiables, quantitatives et pertinentes pour évaluer la durabilité des pâtes de ciment qui dans ce travail ont été étudiées sur des périodes de vieillissement de 5 jours à plus de deux ans. Les méthodes mises en place ont l'avantage d'être non invasives tout en étant applicables sur la durée de vie d'un ouvrage.

7) Pour cerner la difficulté à générer un transport hydrique effectif aux échelles micro- et mésoporeuse dans les pâtes de ciment, nous avons présenté des expériences de spectroscopie et de relaxation RMN à différents champs magnétiques en atmosphère d'humidité contrôlée d'échantillons calibrés dans la gamme des micro- (MCM-41) et des mésopores (SEOS) dans différentes conditions de saturation. Pour chacune de ces techniques, nous avons précisé les échelles spatio-temporelles auxquelles la dynamique hydrique a été caractérisée. Nous avons ainsi montré le rôle de l'état de surface sur la dynamique et le transport hydrique. Nous avons pu caractériser par relaxométrie RMN à températures variables (en montée et en descente) les paramètres (temps de corrélation, énergie d'activation et temps de résidence aux interfaces solide-liquide) permettant de caractériser la dynamique moléculaire. En particulier, les résultats originaux obtenus par la spectroscopie sont tous associés à la caractérisation de la dynamique lente des espèces protonnées à l'interface. A partir des différentes expériences de relaxation, nous avons proposé un modèle mésoscopique qui décrit de façon univoque l'impact du confinement sur la dynamique du fluide. De plus, nous avons proposé des mécanismes moléculaires pour décrire cette dynamique interfaciale. Pour tous ces résultats de relaxation, nous avons extrait une résolution spatiale précieuse pour permettre de discuter les propriétés d'hétérogénéités

de l'interface. Un résultat particulièrement significatif, de par sa simplicité, est la relation de proportionnalité que nous avons mise en évidence entre le coefficient de diffusion de translation parallèle et le rayon des pores. Le facteur de proportionnalité, homogène à une vitesse caractéristique, prend en compte les propriétés dynamiques du fluide et de l'interface. La robustesse de cette relation a été prouvée par l'obtention de courbes maîtresses sous forme de profils normalisés pour différentes géométries et différents matériaux. Une conséquence fondamentale de la proportionnalité du coefficient de diffusion de translation avec la taille du pore est qu'elle permet de comprendre pourquoi il nous a été si difficile de modifier la distribution hydrique aux échelles micro et méso dans l'étude des pâtes de ciment. **Ainsi, non seulement la géométrie intervient sur la connectivité par son aspect topologique mais de plus elle contrôle directement la dynamique micro-mésoscopique par le confinement.**

8) Grâce à nos synthèses de matériaux et aux traitements thermiques associés qui ont permis de modifier les propriétés de mouillabilité de la surface des pores, nous avons mis en exergue par relaxométrie RMN en champs variables l'impact drastique de cette propriété de mouillabilité sur le transport hydrique.

9) Nous avons aussi mis à contribution nos synthèses de matériaux pour obtenir un réseau macroporal réellement contrôlé. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la tortuosité qui est un indicateur pertinent pour caractériser l'influence de la géométrie sur les propriétés de transport hydrique en milieu confiné. Trois techniques différentes (conductivité, diffusométrie RMN et tomographie RX) ont été utilisées pour mesurer la tortuosité du matériau choisi. Le fait d'utiliser ces trois techniques permet de discerner la contribution de chaque échelle spatiale au transport hydrique. Les faibles valeurs ($\approx 1,8$) obtenues pour ce coefficient sont compatibles avec ce qu'on attend pour les propriétés de transport si la contribution par le réseau macroporal est la plus importante. Nous obtenons le même résultat avec la tomographie RX où la résolution, de l'ordre du micron, limite l'information sur la connectivité aux échelles du réseau macroporal. La similitude des résultats obtenus par ces différentes techniques est significative et prouve que pour ce matériau le transport hydrique est contrôlé uniquement par la géométrie du réseau macroporal. Les techniques de tomographie RX et les indicateurs topologiques associés ont montré la dé-percolation du réseau macroporal d'une pâte de ciment gris après vieillissement comme cela est expliqué dans la thèse de V. Tariel. La différence de géométrie du réseau macroporal de la pâte cimentaire et des CPG synthétisés, permet de comprendre la différence de cinétique de modification de l'état hydrique entre l'échelle macroscopique et les échelles méso- et microscopique mise en évidence dès le chapitre V sur les matériaux cimentaires de grande diffusion. Il était donc important d'étudier un matériau réellement macroporeux.

On voit donc que les résultats présentés sur l'analyse du transport hydrique au niveau méso-macro sont réellement connectés à ceux présentés au niveau micro-méso dans le chapitre V dans le cas des pâtes de ciment. C'est la même démarche expérimentale qui a été utilisée et les deux derniers chapitres ont pu apporter des réponses satisfaisantes aux questions posées à la fin du chapitre V. On comprend maintenant mieux les raisons qui restreignent le transport hydrique aux échelles micro-méso dans une pâte de ciment. On voit également mieux le rôle de l'état de surface sur la dynamique des espèces protonnées dans la microstructure de ces matériaux d'utilité publique. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'étudier l'impact de ces propriétés multi-échelles sur la durabilité des pâtes de ciment et des bétons abordés dans le chapitre I.

Nous pouvons dégager essentiellement deux classes de perspectives à ce travail.

Une première classe de perspectives concerne la possibilité de lever certaines impossibilités instrumentales apparues dans l'étude du transport hydrique dans les pâtes cimentaires. La levée de ces impossibilités peut être abordée soit de façon instrumentale ou directement par une formulation des pâtes de ciment adaptée aux possibilités des appareils de mesure existants. Par exemple, nous avons été limités dans l'étude du transport hydrique aux échelles mésoscopiques par la relaxométrie en champs cyclés. Une instrumentation adaptée mettant en œuvre des mesures de relaxométrie dans le repère tournant combinée à un spectromètre à champs statiques réglables entre 2 et 90 MHz résoudrait largement cette limitation. Une autre limitation expérimentale est apparue dans l'utilisation de la diffusométrie RMN appliquée à ces mêmes pâtes cimentaires. L'utilisation de séquences d'échos adaptées à des gradients de champs statiques tels que ceux présents dans les champs de fuite des cryoaimants (STRAFI) permettrait de lever cette seconde limitation. Une approche mettant en œuvre une formulation des pâtes de ciment adaptée aux performances habituelles des techniques de relaxométrie et de diffusométrie peut évidemment être une autre voie à explorer. Néanmoins dans ce dernier cas, il faut réellement obtenir une pâte de ciment considérée comme un standard par l'industrie cimentaire.

Une seconde classe de perspectives concerne évidemment l'approfondissement du transport hydrique multi-échelles. Par exemple, nous avons montré aux échelles micro-méso que la proportionnalité entre diffusion et taille de pore devait trouver une limite vers les échelles de plus grandes tailles. Des études tant expérimentales que de simulations par dynamique moléculaire devraient permettre cet approfondissement. Ceci est d'autant plus important que cette classe de porosité majoritaire dans les ciments est la clé de la compréhension des relations entre géométrie, propriétés mécaniques et transport hydrique. Un autre exemple que ce travail a mis en perspective est l'impact drastique de la mouillabilité des interfaces sur le transport hydrique. Ainsi, la relation chimie-physique reste déterminante pour l'amélioration des matériaux cimentaires et plus particulièrement leur durabilité.

Annexes

Annexe II-A

Présentation élémentaire de la RMN

I. Introduction

Les spectromètres RMN actuels sont basés sur le principe de l'analyse impulsionnelle. Pour la RMN, la méthode impulsionnelle peut être illustrée par la description, à l'aide d'un modèle vectoriel, de l'expérience de base qui est l'émission d'une impulsion de radiofréquence dite de $\pi/2$ suivie de la réception d'un signal de précession libre (FID, free induction decay). La figure II-A-1 permet de faire un premier inventaire des phénomènes impliqués dans le processus de mesure et de la chronologie des événements.

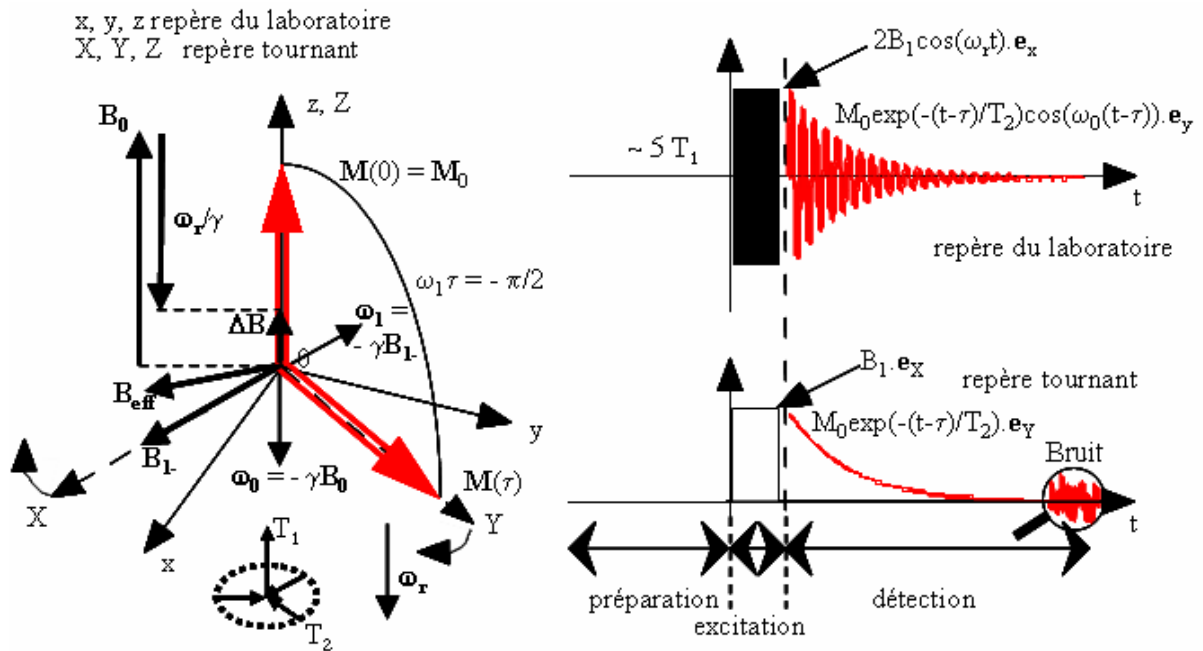


Figure II-A-1: Expérience à une impulsion dite de « $\pi/2$ ».

II. Approche classique et modèle vectoriel

Ce paragraphe introduit le modèle vectoriel qui ne prend pas en compte l'aspect quantique des spins nucléaires. Ce modèle est suffisant pour analyser une grande partie des résultats expérimentaux de cette thèse. Néanmoins, l'interprétation de certains de ces résultats impose une approche plus quantique.

1. Précession de Larmor

En RMN, nous manipulons l'aimantation nucléaire $\mathbf{M}$ exprimée en A/m. Cette aimantation est la somme sur l'unité de volume de l'échantillon des moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}$ (A.m²) proportionnels aux moments angulaires $\mathbf{J}$ (J.s).

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} \quad [\text{A-1}]$$

Pour le proton le rapport gyromagnétique γ vaut $267.5222127 \cdot 10^6 \text{ rd.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ (précision sur le dernier digit). L'énergie d'interaction d'un moment magnétique avec un champ magnétique statique B (T) est donnée par

$$E_{\mu}(\mathbf{J}) = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad [\text{A-2}]$$

Partant des expressions du couple $\mathbf{C} = d\mathbf{J}/dt$ et $\mathbf{C} = \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B}$ nous aboutissons à

$$d\boldsymbol{\mu}/dt = \gamma \boldsymbol{\mu} \wedge \mathbf{B} \quad [\text{A-3}]$$

Cette équation, associée à la conservation de l'énergie pour un système de spins isolés, décrit la précession de Larmor du moment magnétique autour du champ magnétique $\mathbf{B}$ avec une pulsation de Larmor $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$ si $\mathbf{B}$ correspond à $\mathbf{B}_0$ comme sur la figure A-1. Le même raisonnement pour la somme sur l'unité de volume de l'échantillon des moments magnétiques isolés conduit à l'équation d'évolution de l'aimantation dans le repère du laboratoire Oxyz.

$$(d\mathbf{M}/dt)_{\text{lab}} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B} \quad [\text{A-4}]$$

2. Repère tournant et champ effectif

Cette même équation d'évolution peut être exprimée dans un repère OXYZ tournant, à la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}_r$ autour de Oz tel que $\boldsymbol{\omega}_r = -\omega_r \mathbf{e}_z$.

$$(d\mathbf{M}/dt)_{\text{rot}} = (d\mathbf{M}/dt)_{\text{lab}} + \mathbf{M} \wedge \boldsymbol{\omega}_r = \gamma \mathbf{M} \wedge (\mathbf{B}_0 + \boldsymbol{\omega}_r/\gamma) = \gamma \mathbf{M} \wedge \Delta \mathbf{B} \quad [\text{A-5}]$$

Pour $\boldsymbol{\omega}_r = \boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$, $\Delta \mathbf{B} = (\mathbf{B}_0 + \boldsymbol{\omega}_r/\gamma)$ est nul et $\mathbf{M}$ est immobile dans ce repère. De plus, un simple solénoïde aligné le long de Ox dans le repère du laboratoire peut générer un champ vibrant $2B_1 \cos(\omega_r t) \mathbf{e}_x$ décomposable en deux champs tournants $\mathbf{B}_{1\pm} = B_1(\cos(\omega_r t) \mathbf{e}_x \pm \sin(\omega_r t) \mathbf{e}_y)$ qui se transforme dans le repère tournant comme une composante fixe $\mathbf{B}_{1-} = B_1 \mathbf{e}_x$ et une composante rapidement variable $\mathbf{B}_{1+} = B_1(\cos(2\omega_r t) \mathbf{e}_x + \sin(2\omega_r t) \mathbf{e}_y)$. La composante B_{1+} provoque un déplacement de fréquence, dit de Bloch Siegert [11-II], de valeur relative $(\omega_1/2\omega_0)^2$ négligeable et dont un traitement classique est possible [11-II]. On peut considérer cette façon de traiter le champ vibrant dans le repère tournant comme un premier exemple de séparation des interactions (ici externe) en composante séculaire $\mathbf{B}_{1-}$ constante ou lentement variable ($dB_{1-}/B_{1-} \ll 1$) sur un temps $dt \sim 1/\omega_0$ dans le repère tournant et en composante non séculaire $\mathbf{B}_{1+}$ rapidement variable ($dB_{1+}/B_{1+} \sim 1$) sur un temps $dt \sim 1/\omega_0$. Ainsi, dans ce repère tournant l'aimantation suit un mouvement de précession autour d'un champs magnétique $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_{1-} + \Delta \mathbf{B}$. Cette précession dans le repère tournant suit l'équation :

$$(d\mathbf{M}/dt)_{\text{rot}} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}} \quad [\text{A-6}]$$

Le comportement de $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ induit bien un phénomène de résonance car lorsque $\Delta B \gg B_1$ le cône de précession maintient l'aimantation presque colinéaire à $\mathbf{B}_0$. $\mathbf{B}_{1-}$ a très peu d'influence sur $\mathbf{M}$. Au contraire, si pour $\boldsymbol{\omega}_r = \boldsymbol{\omega}_0$ alors $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_{1-}$ et le cône de précession se confond avec le plan ZOY provoquant une nutation efficace de l'aimantation $\mathbf{M}$. La condition $\boldsymbol{\omega}_r = \boldsymbol{\omega}_0$ est bien la condition de résonance dans ce modèle vectoriel. Sous cette condition, la figure A-1 illustre comment l'aimantation à l'équilibre thermodynamique $\mathbf{M}_0 = M_0 \mathbf{e}_z$ est transférée en $\mathbf{M}_y = M_0 \mathbf{e}_y$ sur le plan transverse où sa précession induira une variation de flux magnétique dans le solénoïde précédemment cité et donc une tension aux bornes de ce dernier.

3. Relaxation et équations de Bloch

A ce stade, le modèle vectoriel décrit uniquement un système de spins isolés. Dans ces conditions, la précession devrait se maintenir indéfiniment. En fait, la partie fluctuante des interactions internes couple les degrés de liberté de l'échantillon, appelé de façon générique degrés de liberté du réseau, à ceux du système de spins. Ce couplage induit un phénomène de relaxation qui aboutit à un retour à l'équilibre thermodynamique du système de spins avec l'aimantation $\mathbf{M}$ devenant égale à $\mathbf{M}_0$ colinéaire à $\mathbf{B}_0$. Une approche phénoménologique [11-II] consiste à introduire les temps de relaxation longitudinale T_1 , transverse T_2 ainsi que les équations

$$d(M_Z)/dt = -(M_Z - M_0)/T_1 \quad [\text{A-7}]$$

et
$$d(M_{X,Y})/dt = -M_{X,Y}/T_2 \quad [\text{A-8}]$$

pour décrire le retour à l'équilibre de l'aimantation respectivement longitudinale M_Z et transverse $M_{x,y}$. Les équations de Bloch dans le repère tournant sont obtenues en combinant [A-6, 7, 8]

$$(d\mathbf{M}/dt)_{\text{rot}} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}} - (M_Z - M_0) \cdot \mathbf{e}_Z / T_1 - (M_X \cdot \mathbf{e}_X + M_Y \cdot \mathbf{e}_Y) / T_2 \quad [\text{A-9}]$$

Dans les expériences en impulsion, B_1 est suffisamment intense pour négliger la relaxation pendant les impulsions RF et [A-9] se réduit à [A-6] avec à la résonance $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_1$. Ainsi, comme décrit précédemment, après une impulsion de durée τ telle que $\omega_1 \tau = \pi/2$, $\mathbf{M} = M_0 \cdot \mathbf{e}_Y$. Cette valeur de $\mathbf{M}$ peut servir de condition initiale pour décrire l'évolution de l'aimantation dans le repère tournant juste après l'impulsion à un instant $t = 0$ où [A-9] se réduit à [A-7] et [A-8]. La résolution de ces équations avec $\mathbf{M}(0) = M_0 \cdot \mathbf{e}_Y$ donne

$$M_Z(t) = M_0 \cdot (1 - \exp(-t/T_1)) \quad [\text{A-10}]$$

et
$$M_X(t) = 0, M_Y(t) = M_0 \cdot \exp(-t/T_2) \quad [\text{A-11}]$$

La FID est un signal réel causal $s(t) = S_0 \cdot \exp(-t/T_2) \cdot u(t)$, avec $u(t)$ échelon unité. Le spectre

$$S(\omega) = S_0 \cdot (T_2 - i \omega T_2^2) / (1 + \omega^2 T_2^2) \quad [\text{A-12}]$$

est donné par la transformée de Fourier temporelle de $s(t)$. La partie réelle du spectre est une Lorentzienne de pleine largeur à mi-hauteur égale à $2/T_2$. Cette largeur sur un axe de fréquence est donc $1/\pi T_2$. En introduisant un champ magnétique $\mathbf{b}(t) = \{b_x(t)\mathbf{e}_x + b_y(t)\mathbf{e}_y + b_z(t)\mathbf{e}_z\}$ fluctuant et en utilisant [A-3], on peut calculer T_1 et T_2 par une méthode classique [42-II]. Cet exemple de fluctuation sera traité de façon quantique car la méthode quantique se généralise à tout type d'interaction fluctuante avec d'autres grandeurs que l'aimantation transverse ou longitudinale. Ces interactions et observables ne peuvent être décrites que de façon quantique.

4. Intérêt et limitation du modèle vectoriel

Le modèle vectoriel est suffisant pour extraire les observables de relaxation T_1 , $T_{1\rho}$, T_2 ainsi que les coefficients de diffusion des expériences de relaxation, relaxométrie et diffusométrie. Néanmoins, l'analyse des formes de raie des spectres et de l'impact de la dynamique protonique sur ces spectres impose une approche plus quantique. En effet,

l'approche phénoménologique précédente aboutit à prédire une forme lorentzienne pour le spectre qui est loin de couvrir tout les cas rencontrés dans ce travail. La limitation principale du modèle vectoriel vient de ce que l'on a pris en compte uniquement les interactions entre les spins et les champs magnétiques externes à l'échantillon. Les interactions internes entre les spins et l'intérieur de l'échantillon n'ont été introduites que de façon phénoménologique et en ne prenant en compte que la partie fluctuante de ces interactions.

III. Approche quantique et opérateur densité

Ce paragraphe utilise une approche quantique pour explorer les concepts abordés par l'approche classique. Nous montrons en particulier que la valeur moyenne $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ de l'opérateur vectoriel moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ suit le même comportement que celui prévu par l'approche classique. Au delà de ce résultat connu, l'intérêt de ce paragraphe est de montrer comment prendre en compte les parties tant statiques que fluctuantes des interactions internes spins nucléaires-matière.

1. Spin 1/2, moment cinétique, moment magnétique

Les opérateurs vectoriels (colonnes), moment magnétiques $\boldsymbol{\mu}$, moment cinétique $\mathbf{J}$ et spin $\mathbf{I}$ sont tous proportionnels.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad \hbar = h/2\pi \text{ et } \mathbf{I} = \{I_x, I_y, I_z\} \quad [\text{A-13}]$$

I_x, I_y, I_z obéissent aux relations de commutation $[I_m, I_n] = i \epsilon_{mnp} I_p$ où $m, n, p \in \{x, y, z\}$ et ϵ_{mnp} est le symbole de Levi-Civita. De plus, avec I_x et I_y , on définit les opérateurs de transition $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$. Pour le proton de spin 1/2 $I_p = \sigma_i/2$ avec $p \in \{x, y, z\}$ et où σ_p représentent les matrices de Pauli

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [\text{A-14}]$$

2. Hamiltoniens de spins

L'*Hamiltonien Zeeman* décrit l'interaction avec le champ magnétique B_0 (figure A-1)

$$H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = \gamma \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_0 = -\hbar \gamma B_0 I_z = -\hbar \omega_0 I_z \text{ avec } \omega_0 = \gamma B_0 \quad [\text{A-15}]$$

Les états propres ($|+\rangle, |-\rangle$) de H_0 associés respectivement aux valeurs propres $-\hbar \omega_0/2$ et $+\hbar \omega_0/2$ (ou 1/2 et -1/2 de I_z) permettent de définir une base pour l'état de spin 1/2.

L'*Hamiltonien rf* décrit l'interaction avec le champ magnétique vibrant $\mathbf{B}_1 = 2B_1 \cos(\omega_r t) \cdot \mathbf{e}_x$

$$H_{rf} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_1 = -2\hbar \gamma B_1 I_x \cos(\omega_r t) = -\hbar \omega_1 [I_+ + I_-] [\exp(i\omega_r t) + \exp(-i\omega_r t)]/2 \quad [\text{A-16}]$$

avec $\omega_1 = \gamma B_1$.

L'*Hamiltonien interne* décrit les interactions avec différents phénomènes λ internes à l'échantillon (voir chapitre II et les annexes II-B et II-C).

$$H_{int} = \sum_{\lambda} H_{\lambda} \quad [\text{A-17}]$$

Il est intéressant de partitionner H_{int} en partie statique $H_{\text{int},s}$ et fluctuante $H_{\text{int},v}(t)$

$$H_{\text{int}} = H_{\text{int},s} + H_{\text{int},v}(t) \text{ avec } H_{\text{int},s} = \sum_{\lambda} H_{\lambda,s} \text{ et } H_{\text{int},v}(t) = \sum_{\lambda} H_{\lambda,v}(t) \quad [\text{A-18}]$$

Dans ce paragraphe, pour éviter de masquer les principes par la complexité, H_{int} est limité à

$$H_{\text{int}} = -\hbar \gamma \mathbf{b} \cdot \mathbf{I} \text{ avec } \mathbf{b} = \mathbf{b}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_v(t) \quad [\text{A-19}]$$

où $|\mathbf{b}| \ll |\mathbf{B}_0|$ et $\mathbf{b}_s$ peut être inhomogène. La figure II-A-2 représente par un schéma de niveaux et de transitions les différents termes de l'Hamiltonien de spins.

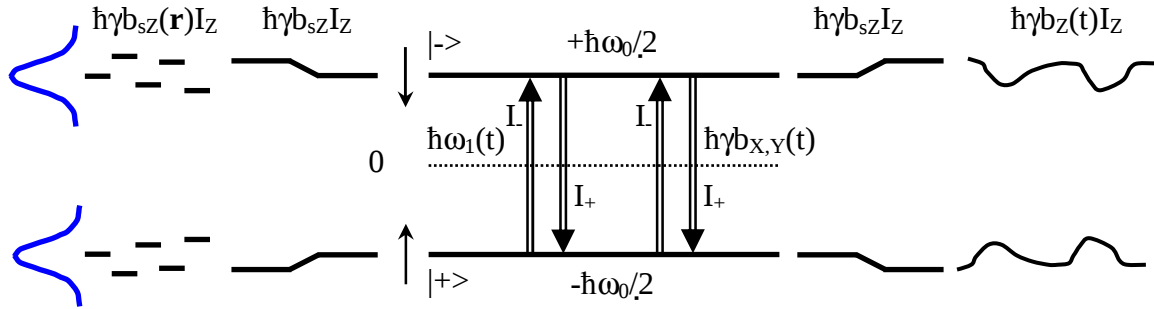


Figure II-A-2: Schéma de niveaux et de transitions de l'Hamiltonien de spins.

3. De l'état pur à l'opérateur densité

De très bonnes présentations de l'opérateur densité existent [13,16-II]. Dans cet annexe nous nous limiterons à introduire l'opérateur densité pour un spin 1/2 en partant des états propres ($|+\rangle, |-\rangle$) de H_0 . Tout état du spin m d'un ensemble statistique peut être décrit par un ket et un bra de forme respective $|\psi_m\rangle = c_+^m |+\rangle + c_-^m |-\rangle$ et $\langle\psi_m| = c_+^{m*} \langle+| + c_-^{m*} \langle-|$ avec une contrainte de normalisation $|c_+^m|^2 + |c_-^m|^2 = 1$ pour les coefficients complexes $c_{\pm}^m$. Un poids statistique w_m est attribué au m^{eme} état pur de l'ensemble. L'opérateur densité est donné par

$$\rho = \sum_m w_m |\psi_m\rangle \langle\psi_m| = \sum_{mij} w_m \cdot c_i^m \cdot c_j^{m*} |i\rangle \langle j| \text{ ou } i, j \in \{+, -\} \quad [\text{A-20}]$$

Les éléments ρ_{ij} de matrice de l'opérateur densité sont donnés par

$$\rho_{ij} = \langle i | \rho | j \rangle = \sum_m w_m \cdot c_i^m \cdot c_j^{m*} = \langle\langle c_i \cdot c_j^* \rangle\rangle \quad [\text{A-21}]$$

Les crochets imbriqués $\langle\langle \rangle\rangle$ symbolisent une moyenne statistique encadrant une moyenne quantique. Les éléments diagonaux ρ_{ii} représentent les populations des états propres de H_0 et les éléments hors diagonale ρ_{ij} définissent les cohérences. Dans cet exemple de spins 1/2 isolés, $i-j$ ne peut dépasser ± 1 puisque l'espace de Hilbert est de dimension deux. Ces cohérences mono-quantum sont complètement contrôlables par un champ RF et mesurables par induction magnétique. Pour des spins 1/2 couplés ou des spins $> 1/2$, l'espace de Hilbert est de dimension supérieure à deux et les cohérences multiple-quantum ρ_{ij} avec $|i-j| > 1$ existent. Grâce aux impulsions RF, on peut les transférer dans des cohérences mono-quantum afin de les détecter après une période d'évolution. Un exemple de paire de spins

1/2 couplés par l'interaction dipolaire est analysé dans l'annexe II-C. Appliquant l'équation de Schrödinger aux états quantiques $|\psi_m\rangle$ on peut dériver l'équation de Liouville von Neumann

$$d\rho/dt = -i[H, \rho]/\hbar \quad [A-22]$$

qui décrit l'évolution de l'opérateur densité d'un système de spins soumis à une interaction définie par l'Hamiltonien H . Si cet Hamiltonien n'a pas de dépendance en temps explicite alors l'intégration de l'équation de Liouville von Neumann [A-22] donne

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t) \text{ où } U(t) = \exp(-i Ht/\hbar) \quad [A-23]$$

Le propagateur U est unitaire ($UU^{-1} = UU^+ = 1$) car H est hermitien ($H = H^+$).

La valeur moyenne statistique $\langle\langle A \rangle\rangle$, notée dorénavant $\langle A \rangle$, d'un opérateur A représentant une observable se calcule par une simple opération de trace Tr

$$\langle A \rangle = \text{Tr}[\rho A] = \text{Tr}[A\rho] \quad [A-24]$$

avec en particulier $\text{Tr}[\rho] = 1$. Partant du fait que $\text{Tr}[A[B,C]] = \text{Tr}[[A,B]C]$

ih $d\langle A \rangle/dt = i\hbar d(\text{Tr}[A\rho])/dt = i\hbar \text{Tr}[A d\rho/dt] = \text{Tr}[A[H, \rho]] = \text{Tr}[[A, H]\rho] = \langle [A, H] \rangle$ soit

$$d\langle A \rangle/dt = -i\langle [A, H] \rangle/\hbar \quad [A-25]$$

Ce paragraphe n'épuise pas tout ce qui peut être dit sur l'opérateur densité [13, 16-II], mais il permet d'ores et déjà de retrouver les résultats de l'approche classique et surtout fournit la base indispensable à la prise en compte des interactions internes. Il permet aussi de calculer l'aimantation à l'équilibre $\mathbf{M}_0$ utilisée lors de l'approche classique sans être définie.

4. Equilibre thermodynamique et hypothèse des hautes températures

Dans nos conditions expérimentales, les fonctions d'ondes des noyaux ne se recouvrent pas dans la matière. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, les populations $p_i = \rho_{ii}$ des états propres $|i\rangle$ associés aux énergies $E_i = \langle i|H_0|i\rangle$ de l'Hamiltonien Zeeman H_0 sont pondérées par le facteur de Boltzmann $p_i = \exp(-E_i/k_B T)/(\sum_k \exp(-E_k/k_B T))$. De plus, cet équilibre détruit toutes les cohérences ρ_{ij} qui sont purement entropiques. Les termes exponentiels conduisent à $\exp(-E_i/k_B T) = \exp(-\langle i|H_0|i\rangle/k_B T) = \langle i|\exp(-H_0/k_B T)|i\rangle$ et $\sum_k \exp(-E_k/k_B T) = \text{Tr}[\exp(-H_0/k_B T)]$. En résumé $\rho_{ij} = \langle i|\exp(-H_0/k_B T)|i\rangle/\text{Tr}[\exp(-H_0/k_B T)]\delta_{ij}$. A l'équilibre thermodynamique, l'opérateur densité ρ_0 est donc donné par

$$\rho_0 = \exp(-H_0/k_B T)/\text{Tr}[\exp(-H_0/k_B T)] \quad [A-26]$$

Dans le champs magnétique de 8.46 T dont nous disposons et à la température de 300 K le rapport $x = \hbar\omega_0/k_B T \sim 6.10^{-5}$ est très inférieur à un. Dans la limite des hautes températures ($x \ll 1$), ρ_0 devient en prenant en compte l'expression [A-15] de H_0 et avec l'opérateur unité 1

$$\rho_0 \sim (1 + \gamma\hbar B_0 I_z/k_B T)/\text{Tr}[1] \quad [A-27]$$

Pour un échantillon possédant n spins I par unité de volume l'aimantation $\mathbf{M}$ à l'équilibre thermodynamique correspond à $\mathbf{M}_0 = n\langle\mu_z\rangle$ colinéaire au champ $\mathbf{B}_0$ avec $\langle\mu_z\rangle = \gamma\hbar\langle I_z \rangle$, $M_0 = n\gamma\hbar\text{Tr}[\rho_0 I_z] = n\gamma\hbar(\text{Tr}[I_z] + \gamma\hbar B_0 \text{Tr}[I_z^2]/k_B T)/\text{Tr}[1]$. Le calcul de trace donne

[16,37-II] $\text{Tr}[I_z] = 0$, $\text{Tr}[I_z^2] = I(I+1)(2I+1)/3$ et $\text{Tr}[1] = 2I+1$. En utilisant ces valeurs, on obtient

$$M_0 = n\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0/3k_B T \quad [\text{A-28}]$$

5. Précession de Larmor

Partant d'un champ $\mathbf{B} = B_x \mathbf{e}_x + B_y \mathbf{e}_y + B_z \mathbf{e}_z$, de l'Hamiltonien Zeeman $H = -\hbar\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} = -\hbar\gamma(I_x B_x + I_y B_y + I_z B_z)$ et de $\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma \mathbf{I} = \hbar\gamma(I_x \mathbf{e}_x + I_y \mathbf{e}_y + I_z \mathbf{e}_z)$ nous pouvons calculer $d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle / dt$ en remplaçant A par $\boldsymbol{\mu}$ dans [A-25]. $d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle / dt = -i\langle [\boldsymbol{\mu}, H] \rangle / \hbar = i\gamma^2 \hbar \langle [\mathbf{I}, \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}] \rangle$ Par exemple pour μ_z , $d\langle \mu_z \rangle / dt = i\gamma^2 \hbar \langle [I_z, I_x B_x + I_y B_y] \rangle = \gamma^2 \hbar (\langle I_x \rangle B_y - \langle I_y \rangle B_x) = \gamma^2 \hbar (\langle \mathbf{I} \rangle \wedge \mathbf{B})_z = \gamma (\langle \boldsymbol{\mu} \rangle \wedge \mathbf{B})_z$. Les résultats pour les autres composantes s'obtiennent par permutation circulaire des indices x, y, z .

$$d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle / dt = \gamma (\langle \boldsymbol{\mu} \rangle \wedge \mathbf{B}) \quad [\text{A-29}]$$

Ainsi, la comparaison de [A-3] et [A-29] montre que, pour un système de spins isolés, la valeur moyenne des observables se comporte comme la grandeur classique correspondante.

Un autre exemple illustratif est de prendre $H = -\hbar\gamma B_0 I_z = -\hbar\omega_0 I_z$ avec $\omega_0 = \gamma B_0$ et de supposer que l'état initial du système de spins est donné par $\rho(0) = (1 + \hbar\gamma B_0 I_y / k_B T) / \text{Tr}[1]$ alors en appliquant [A-23] avec comme propagateur $U(t) = \exp(-iHt/\hbar) = \exp(i\omega_0 t I_z)$, l'évolution du système de spin est donné par $\rho(t) = \{1 + \hbar\gamma B_0 (\exp(i\omega_0 t I_z) I_y \exp(-i\omega_0 t I_z)) / k_B T\} / \text{Tr}[1]$. On peut montrer [16-II] que si $[P, Q] = iaR$ et $[R, P] = iaQ$ alors $\exp(-i\phi P) Q \exp(i\phi P) = Q \cos(a\phi) + R \sin(a\phi)$.

Ainsi $(\exp(i\omega_0 t I_z) I_y \exp(-i\omega_0 t I_z)) = I_y \cos(\omega_0 t) + I_x \sin(\omega_0 t)$ et l'évolution est décrite par

$$\rho(t) = \{1 + \hbar\gamma B_0 (I_y \cos(\omega_0 t) + I_x \sin(\omega_0 t)) / k_B T\} / \text{Tr}[1] \quad [\text{A-30}]$$

En utilisant [A-28] ainsi que $\text{Tr}[I_x^2] = \text{Tr}[I_y^2] = \text{Tr}[I_z^2]$, et $M_{x,y}(t) = n\gamma\hbar \text{Tr}[\rho(t) I_{x,y}]$, on obtient

$$M_x(t) = M_0 \sin(\omega_0 t) \text{ et } M_y(t) = M_0 \cos(\omega_0 t) \quad [\text{A-31}]$$

On retrouve que l'aimantation transverse suit une précession de Larmor à la fréquence angulaire ω_0 en l'absence de RF.

6. Changement de représentation, repère tournant et champ effectif

La notion de changement de représentation est très utilisée. Le suivi de l'évolution de l'aimantation dans le repère tournant n'est qu'un des exemples rencontrés en RMN. Cette représentation dans le repère tournant permet aussi de partitionner en partie séculaire et non séculaire la partie statique $H_{\text{int},s}$ des interactions internes. La partie séculaire $H_{\text{int},\text{sec}}$ est la partie responsable des formes des raies du spectre RMN. Une autre représentation très utilisée pour étudier l'origine de la relaxation est la représentation interaction car dans cette représentation seule la partie fluctuante $H_{\text{int},v}(t)$ des interactions internes fait évoluer le système de spins. Dans ce paragraphe, nous montrons comment utiliser un opérateur unitaire pour changer de représentation. Nous appliquons cette méthode pour décrire l'évolution du système de spins dans le repère tournant.

Soit « ' » la nouvelle représentation obtenue à partir de la représentation originale en utilisant une transformation unitaire $U(t) = e^{iAt}$ où A est un opérateur hermitien. Considérons dans une première approche que A n'est pas dépendant du temps. Ainsi, $dU/dt = iAU$. Un opérateur Q' dans cette représentation « ' » est donné par $Q' = U(t)QU^{-1}(t)$. Dans une telle représentation $d\rho'/dt = d(U\rho U^{-1})/dt = (dU/dt)(\rho U^{-1}) + U(d\rho/dt)U^{-1} + (U\rho)(dU^{-1}/dt)$ soit $d\rho'/dt = iAU\rho U^{-1} - iU[H, \rho]U^{-1}/\hbar - iU\rho U^{-1}A = iA\rho' - i[H', \rho']/\hbar - i\rho'A = -i[H' - \hbar A, \rho']/\hbar$. L'équation de Liouville von Neumann devient dans cette représentation

$$d\rho'/dt = -i[H' - \hbar A, \rho']/\hbar = -i[H_{\text{eff}}, \rho']/\hbar \text{ avec } H_{\text{eff}} = H' - \hbar A \quad [\text{A-32}]$$

Pour traiter le passage dans le référentiel tournant, il suffit de choisir $A = -\omega_r I_Z$ et donc $U = \exp(-i\omega_r t I_Z)$. L'Hamiltonien externe $H_{\text{ext}} = H_0 + H_{\text{rf}}$ se transforme en $H_{\text{ext}}' = H_0' + H_{\text{rf}}'$ avec $H_0' = -\hbar\omega_0 I_Z$ et $H_{\text{rf}}' = -\hbar\omega_1 \{I_X + I_X \cos(2\omega_r t) + I_Y \sin(2\omega_r t)\}$. H_{rf}' peut être décomposé en une partie séculaire $H_{\text{rf,sec}}' = -\hbar\omega_1 I_X$ fixe dans le référentiel tournant, et une partie non séculaire $H_{\text{rf,nonsec}}' = -\hbar\omega_1 \{I_X \cos(2\omega_r t) + I_Y \sin(2\omega_r t)\} = -\hbar\omega_1 \{I_+ \exp(-i2\omega_r t) + I_- \exp(i2\omega_r t)\}$. La première forme de $H_{\text{rf,nonsec}}'$ décrit clairement une composante contre rotatoire de fréquence angulaire $2\omega_r$. La deuxième forme fait apparaître les composantes de Fourier à $\pm 2\omega_r$. L'intérêt de cette seconde forme est qu'elle permet de traiter de façon quantique [36-II] l'effet Bloch Siegert [11-II]. Ici, cet effet faible en haut champ est négligé. Ainsi, $H_{\text{rf}}' \sim -\hbar\omega_1 I_X$ et nous obtenons $H_{\text{eff}} = -\hbar(\omega_0 - \omega_r)I_Z - \hbar\omega_1 I_X = -\hbar\gamma \mathbf{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{I}$ avec $\mathbf{B}_{\text{eff}} = (B_0 - \omega_r/\gamma)\mathbf{e}_Z + B_1\mathbf{e}_X$. A la résonance H_{eff} et $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ se réduisent respectivement à $-\hbar\omega_1 I_X$ et $B_1\mathbf{e}_X$ durant le temps τ où la RF est appliquée. La résolution de [A-32] conduit à $\rho'(\tau) = U\rho'(0)U^{-1}$ où $U = \exp(-iH_{\text{eff}}\tau/\hbar) = \exp(i\omega_1 \tau I_X)$ soit

$$\rho'(\tau) = \{1 + \gamma\hbar B_0(I_Z \cos(\omega_1 \tau) + I_Y \sin(\omega_1 \tau))/k_B T\}/\text{Tr}[1] \quad [\text{A-33}]$$

Partant d'une densité de spins n et de $\langle M_{X,Y,Z}(\tau) \rangle = n\gamma\hbar \text{Tr}[I_{X,Y,Z} \rho'(\tau)]$ en prenant en compte la condition initiale $\rho'(0) = \rho_0' = \rho_0$ juste avant l'impulsion RF à la résonance nous obtenons bien $\langle M_Z(\tau) \rangle = M_0 \cos(\omega_1 \tau)$, $\langle M_Y(\tau) \rangle = M_0 \sin(\omega_1 \tau)$ et $\langle M_X(\tau) \rangle = 0$, qui décrit la nutation de l'aimantation autour de B_1 dans le repère tournant. Après une impulsion $(\pi/2)_X$ de durée $\tau = \pi/(2\omega_1)$, $H_{\text{eff}} = 0$ dans le repère tournant à ω_0 . Dans ce repère, l'aimantation reste fixe et colinéaire à OY pour un système de spins isolés.

En résumé, pour un système de spins isolés l'approche classique et quantique donne les mêmes résultats pour les moments magnétiques classiques et la valeur moyenne statistique des opérateurs moments magnétiques. De même, comme dans l'approche classique, la relaxation peut être introduite de façon phénoménologique en se limitant aux valeurs moyennes de ces opérateurs. Cette équivalence entre approche classique et quantique n'est effective que pour un modèle de spins isolés où les interactions internes ne sont pas prises en compte. L'intérêt de l'approche quantique, qui demande un formalisme moins direct à utiliser, est donc lié à la possibilité de prendre en compte ces interactions internes.

7. Impact de la partie statique des interactions internes sur la forme de raie

Nous analysons maintenant le comportement, juste après une impulsion RF $(-\pi/2)_Y$ à la résonance d'un système de spins évoluant sous l'influence des interactions statiques $H_{\text{int,s}}$. Ce choix qui rend l'aimantation dans le repère tournant colinéaire à $\mathbf{e}_X$ permet de suivre la convention qui décrit l'évolution de l'aimantation $\langle M_X \rangle(t)$. Dans le repère tournant à la résonance où $-\hbar(\omega_0 - \omega_r)I_Z = 0$, $H_{\text{eff}} = H_{\text{int,s}}' = UH_{\text{int,s}}U^{-1}$ avec $U = \exp(-i\omega_0 t I_Z)$. Les composantes $H_{\text{int,sec}}$ invariantes ($UH_{\text{int,sec}}U^{-1} = H_{\text{int,sec}} \Leftrightarrow [H_{\text{int,sec}}, I_Z] = 0$) sont les composantes

séculaires alors que les composantes non séculaires avec des termes en $I_{\pm}$ et $(I_{\pm})^2$ présenteront une dépendance temporelle en $\exp(\pm i\omega_0 t)$ et $\exp(\pm 2i\omega_0 t)$. Ainsi, comme dans le cas de la RF et pour les mêmes raisons, nous gardons dans le repère tournant que les composantes séculaires, ce qui donne à la résonance $H_{\text{eff}} = H_{\text{int},s}' = H_{\text{int},\text{sec}}$. Ainsi, partant de $d\rho'/dt = -i[H_{\text{int},\text{sec}}, \rho']/\hbar$ avec la condition initiale $\rho'(0) = aI + bI_X$ à $t = 0$ avec $b = \gamma\hbar B_0/((2I+1)k_B T)$ et où a n'a pas d'intérêt puisque $\text{Tr}[I_i] = 0 \forall i \in \{X, Y, Z\}$

$$\rho'(t) = b \exp(-iH_{\text{int},\text{sec}}t/\hbar) I_X \exp(+iH_{\text{int},\text{sec}}t/\hbar) \quad [\text{A-34}]$$

Pour un système de densité de spins n , $M_X(t) = n\gamma\hbar \text{Tr}[\rho'(t)I_X] = M_0 G(t)$ où

$$G(t) = \text{Tr}[\exp(-iH_{\text{int},\text{sec}}t/\hbar) I_X \exp(+iH_{\text{int},\text{sec}}t/\hbar) I_X] / \text{Tr}[I_X^2] \quad [\text{A-35}]$$

$G(t)$, appelée fonction de corrélation ou de relaxation de l'aimantation, est proportionnelle au signal de précession libre (FID) dont la transformée de Fourier temporelle donne le spectre $S(\omega)$. La dispersion $\Delta\omega$ des valeurs propres de $H_{\text{int},\text{sec}}/\hbar$ définit la largeur de ce spectre. L'inverse de cette largeur définit un temps de corrélation $T_2^* = \int_0^\infty G(t)dt \sim 1/\Delta\omega$.

Après quelques T_2^* la FID est nulle, en accord avec l'expérience. La figure II-A-3 illustre les relations (FID, spectre) et $(T_2^*, \Delta\omega)$. L'intérêt de l'approche quantique est qu'elle fournit les outils d'analyse nécessaires pour prévoir la forme de la FID ou du spectre.

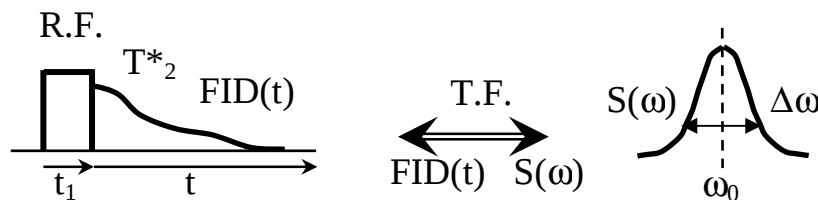


Figure II-A-3: relations FID $\leftrightarrow$ spectre et $T_2^* \leftrightarrow \Delta\omega$.

Seul un spectre présentant une adsorption symétrique (partie réelle) et une dispersion antisymétrique (partie imaginaire) donne lieu à un signal $G(t)$ réel. C'est le cas si $H_{\text{int},\text{sec}}$ décrit la partie séculaire d'interactions dipolaires entre spins à la résonance. Dans le cas plus général, la FID présente en plus de la composante en phase $G_p(t)$, une composante en quadrature $G_q(t)$ et $G(t) = G_p(t) + iG_q(t)$. Pour calculer $G(t)$, il faut expliciter l'Hamiltonien $H_{\text{int},\text{sec}}$ décrivant les interactions internes. Cette description est reprise dans le texte pour les interactions dipolaires et de déplacement chimique. Si $H_{\text{int},\text{sec}}$ se réduit à $-\hbar\omega_Z(\mathbf{r})I_Z$ avec $\omega_Z(\mathbf{r}) = \gamma B_Z(\mathbf{r})$, alors $G(t) = \exp(i\omega_Z(\mathbf{r})t)$ présente une dépendance spatiale exploitée dans les expériences de diffusométrie et d'imagerie.

Un dernier point peut être précisé dans ce paragraphe. La notion de largeur de raie $\Delta\omega$ et de temps de corrélation T_2^* permet de mieux définir comment partitionner H_{int} en partie statique $H_{\text{int},s}$ et fluctuante $H_{\text{int},v}(t)$. Lorsque les fluctuations se produisent sur un temps caractéristique τ_c plus lent que T_2^* , la dynamique du système de spins est essentiellement contrôlée par $H_{\text{int},\text{sec}}$. Ce régime est dit régime de réseau rigide ($\Delta\omega\tau_c \gg 1$). Dans ce cas H_{int} peut être assimilé à $H_{\text{int},s}$. Il ne faut pas conclure que parce que la forme du spectre n'est plus influencée par ces fluctuations, la RMN ne peut pas détecter de changement sur des temps plus lents que T_2^* . Des expériences d'échanges ou à base d'échos permettent de sonder la dynamique sur des échelles de temps comprise entre T_2^* et quelques T_1 . Or, dans les solides ou les fluides confinés dans des matériaux poreux T_2^* est souvent très inférieur à T_1 . Sur des temps plus lents que quelques T_1 , l'équilibre thermodynamique est atteint et plus aucune information ne subsiste. Si les fluctuations se produisent sur une échelle de temps de l'ordre de quelques T_2^* à une fraction de T_2^* , ces fluctuations modifient la FID qui dure plus

longtemps et donc modifient aussi le spectre qui s'affine. Ce régime qui définit le rétrécissement par le mouvement ($1/\omega_0 < \tau_c < 1/\Delta\omega$) est représenté par la figure II-A-4.

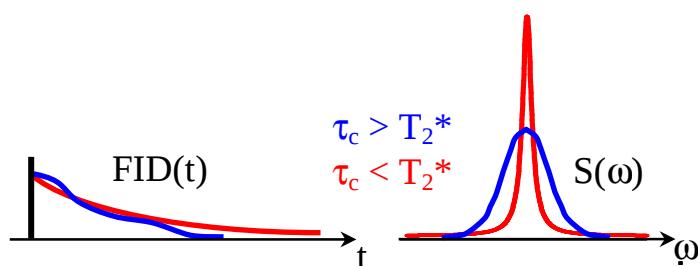


Figure II-A-4: Rétrécissement par le mouvement.

Dans certaines situations, décrites dans une autre annexe, un élargissement peut précéder le rétrécissement par le mouvement. A partir de ce régime, la dynamique d'origine quantique liée à H_{int} est modifiée par la dépendance en temps explicite de H_{int} modulée par les fluctuations pour aboutir à la partie fluctuante $H_{\text{int},v}(t)$. Enfin, si les fluctuations deviennent très rapides ($\tau_c < 1/\omega_0$) le régime est dit de rétrécissement extrême.

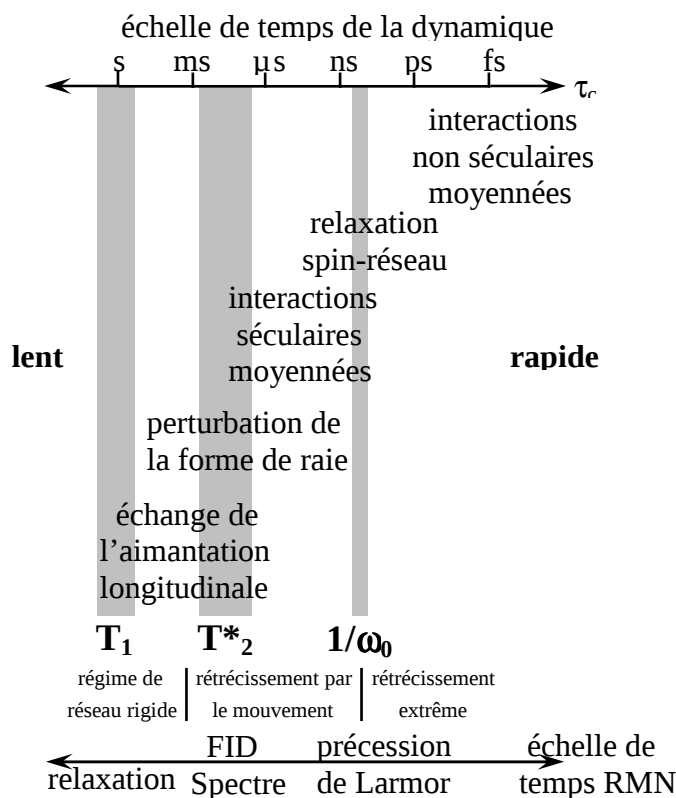


Figure A-5: Echelle de temps de la dynamique versus échelle de temps RMN.

Sur la figure II-A-5, l'échelle de temps caractéristique τ_c de la dynamique au sein de la matière est présentée au regard de l'échelle de temps RMN. Les phénomènes et observables RMN qui permettent de caractériser cette dynamique sont positionnés sur cette échelle.

8. Équation maîtresse et opérateur fluctuant

Dans ce travail la relaxation en haut champ et la relaxométrie ont été mises à forte contribution. Il paraît donc important de préciser le cadre de validité des outils que nous

utilisons. Les temps de relaxation sont associés à la partie des interactions fluctuantes qui nécessite un traitement en plusieurs étapes [11, 13, 16-II]. Une étape consiste à utiliser une représentation interaction où la dynamique du système n'est contrôlée que par l'Hamiltonien fluctuant $H_{\text{int},v}(t)$. C'est le rôle de la transformation $Q_T = U_T Q U_T^{-1}$ avec $U_T(t) = \exp(iH_{T,\text{stat}}t/\hbar)$ et $H_{T,\text{stat}} = H_0 + H_{\text{int},\text{sec}}$. Dans ce repère, $H_{\text{eff}} = H_0 + H_{\text{int},\text{sec}} + U_T H_{\text{int},v}(t) U_T^{-1} - H_{T,\text{stat}} = H_{IT}(t)$. L'équation de Liouville von Neumann devient $d\rho_T(t)/dt = -i[H_{IT}(t), \rho_T(t)]/\hbar$ et après intégration $\rho_T(t) = \rho_T(0) - i/\hbar \int_0^t \overline{[H_{IT}(t'), \rho_T(t')]} dt'$. La barre symbolise une moyenne temporelle sur une échelle de temps longue devant le temps caractéristique τ_c des fluctuations mais courte devant la durée dt qui caractérise l'évolution de l'opérateur densité. $H_{T,\text{stat}}$ est choisi pour que $\overline{H_{IT}(t)}$ soit nul. Une approximation de l'intégrale est obtenue par itération de Picard limitée au deuxième ordre

$$\rho_T(t) = \rho_T(0) - i/\hbar \int_0^t \overline{[H_{IT}(t''), \rho_T(0)]} dt'' - 1/\hbar^2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \overline{[H_{IT}(t''), [H_{IT}(t'), \rho_T(0)]]}. \quad [\text{A-36}]$$

La limitation au deuxième ordre est acceptable si $|(\rho_T(t) - \rho_T(0))/(\rho_T(t))| \ll 1$ sur l'intervalle t d'évolution. $H_{IT}(t)$ variant beaucoup plus rapidement que $\rho_T(t)$, $\overline{H_{IT}(t)\rho_T(0)} = \overline{H_{IT}(t)}\rho_T(0)$. Comme $\overline{H_{IT}(t)} = 0$, l'intégrale simple dans l'expression de $\rho_T(t)$ est nulle. Par dérivation

$$d\rho_T(t)/dt = -1/\hbar^2 \int_0^t dt' \overline{[H_{IT}(t), [H_{IT}(t'), \rho_T(0)]]}. H_{IT}(t) \text{ maintient des corrélations stationnaires}$$

ne dépendant du temps que par l'écart $\tau = |t-t'|$. Pour $\tau > \tau_c$ les corrélations disparaissent autorisant la modification de la borne supérieure d'intégration $t \rightarrow \infty$,

$d\rho_T(t)/dt = -1/\hbar^2 \int_0^\infty dt' \overline{[H_{IT}(t), [H_{IT}(t'), \rho_T(0)]]}$. Les corrélations étant stationnaires, cette équation ne dépend explicitement du temps que par l'opérateur densité $\rho_T(t)$. Or, pour limiter l'itération au deuxième ordre $|(\rho_T(t) - \rho_T(0))/(\rho_T(t))| \ll 1$. On peut donc remplacer $\rho_T(0)$ par $\rho_T(t)$. Cette équation pose problème car elle aboutit à une polarisation d'équilibre nulle. Pour résoudre ce problème, il faudrait traiter de façon quantique l'ensemble du système et non pas seulement le système de spins. Une approche plus simple consiste à remplacer $\rho_T(t)$ par $(\rho_T(t) - \rho_{T0})$ où ρ_{T0} introduit l'équilibre thermodynamique du système de spin.

$$d(\rho_T(t) - \rho_{T0})/dt = d\rho_T(t)/dt = -1/\hbar^2 \int_0^\infty dt' \overline{[H_{IT}(t), [H_{IT}(t - \tau), (\rho_T(t) - \rho_{T0})]]} \quad [\text{A-37}]$$

Partant de $d\langle Q_T \rangle/dt = \text{Tr}\{Q_T, d\rho_T(t)/dt\}$ et de $\text{Tr}\{D[A, [B, C]]\} = \text{Tr}\{[B, [A, D]]C\}$, on obtient

$$d\langle Q_T \rangle/dt = -1/\hbar^2 \text{Tr}[\int_0^\infty dt' \overline{[H_{IT}(t - \tau), [H_{IT}(t), Q_T(t)]]}(\rho_T(t) - \rho_{T0})] = -1/\hbar^2 \text{Tr}[P(\rho_T(t) - \rho_{T0})]$$

A partir d'un opérateur fluctuant P spécifique d'une observable Q , il est possible de calculer l'évolution $d\langle Q_T \rangle/dt$ de la moyenne statistique de cet opérateur Q dans le repère interaction.

$$P = \int_0^\infty \overline{[H_{IT}(t - \tau), [H_{IT}(t), Q_T(t)]]} d\tau \quad [\text{A-38a}]$$

$$d\langle Q_T \rangle/dt = -\text{Tr}\{P(\rho_T(t) - \rho_{T0})\} / \hbar^2 \quad [\text{A-38b}]$$

L'équation maîtresse [A-38] est valide dans le cadre des hypothèses explicitées dans ce paragraphe et plus particulièrement lorsque l'échelle de temps t respecte les contraintes

$$\tau_c < t < (\overline{H_{IT}^2(t)} \tau_c / \hbar^2)^{-1} \sim T_2 \quad [\text{A-39}]$$

De plus, on peut remarquer que l'équation maîtresse est un outil de changement d'échelles temporelles qui permet d'analyser l'impact, sur des observables macroscopiques évoluant sur des échelles de temps lent (μs à la s), de fluctuation évoluant sur des échelles de temps rapide (fraction de ps à quelques dizaines de ns).

9. Champ magnétique fluctuant et temps de relaxation associés

Un exemple simple qui prend en compte des fluctuations de champ magnétique $\mathbf{b}(t) = \{b_x(t)\mathbf{e}_x + b_y(t)\mathbf{e}_y + b_z(t)\mathbf{e}_z\}$ associés à un champ principal statique $B_0\mathbf{e}_z$, illustre l'utilisation de l'équation maîtresse [A-38] pour calculer les temps de relaxation T_1 et T_2 . Dans cet exemple $H_{T,\text{stat}} = H_0$, $H_{\text{int},v}(t) = -\hbar\gamma\mathbf{I}\cdot\mathbf{b}(t) = -\hbar\gamma(b_x(t)I_x + b_y(t)I_y + b_z(t)I_z)$, $|b|/|B_0| \ll 1$ et le repère interaction correspond au repère tournant où l'opérateur de transformation unitaire est donné par $U_T(t) = \exp(-i\omega_0 t)$. Dans ce repère interaction, $H_{iT}(t) = U_T H_{\text{int},v} U_T^{-1}$ peut s'écrire $H_{iT}(t) = -\hbar\gamma \sum_{k=-1}^1 F^k(t) O^k \exp(-i\omega_0 t)$ où les termes sont donnés dans le tableau suivant :

Indice k	$F^k(t)$	O^k	ω_k
-1	$(b_x(t) - ib_y(t))/2$	I_+	ω_0
0	$b_z(t)$	I_z	0
1	$(b_x(t) + ib_y(t))/2$	I_-	$-\omega_0$

Pour le calcul de T_1 , l'opérateur fluctuation P_Z s'obtient en faisant $Q_T = I_z$ dans [A-38a]

$$P_Z = \hbar^2 \gamma^2 \sum_{k,p=-1}^1 \left[\int_0^\infty \overline{F^k(t-\tau) F^p(t)} \exp(-i\omega_k \tau) d\tau \right] \exp(-i(\omega_k + \omega_p)t) [O^k, [O^p, I_z]]$$

Seuls les termes séculaires avec $\omega_k + \omega_p = 0$ sont efficaces pour la relaxation soit $p = -k$ et le terme en $k=p=0$ est nul à cause du double commutateur. Il reste les deux termes $p=-k=\pm 1$ avec les commutateurs $[O^{-1}, [O^1, I_z]] = [O^1, [O^{-1}, I_z]] = 2I_z$ L'isotropie et l'indépendance statistique des fluctuations $\mathbf{b}(t)$ imposent $\overline{b_i(t-\tau)b_j(t)} = \overline{b(t-\tau)b(t)} \delta_{ij} = \overline{b(\tau)b(0)} \delta_{ij}$ avec $i,j \in \{X,Y,Z\}$. La dernière égalité prend en compte l'aspect stationnaire des fluctuations qui impose des fonctions d'autocorrélations $G(\tau) = \overline{b(\tau)b(0)}$ paires en τ ne dépendant que de cet écart de temps $|\tau|$. Les propriétés statistiques de $G(\tau)$ impliquent $[\overline{F^{-1}(\tau)F^1(0)}] = [\overline{F^1(\tau)F^{-1}(0)}] = G(\tau)/2$ et l'opérateur P_Z devient $2\hbar^2 \gamma^2 I_z \int_0^\infty G(\tau) \cos(\omega_0 \tau) d\tau$.

En introduisant une fonction d'autocorrélations normalisée paire $G_N(\tau) = \overline{b(\tau)b(0)}/b^2$,

$P_Z = \hbar^2 \gamma^2 I_z \overline{b^2} J(\omega_0)$ avec $J(\omega_0) = \int_{-\infty}^\infty G_N(\tau) \exp(-i\omega_0 \tau) d\tau$ transformée de Fourier (T.F.) de $G_N(\tau)$.

En particulier le temps de corrélation τ_c est donné par $J(0)/2$. Soit de façon explicite

$$\tau_c = \int_0^\infty G_N(\tau) d\tau = \int_0^\infty \overline{b(\tau)b(0)} d\tau / \overline{b^2} = J(0)/2 \quad [\text{A-40}]$$

L'égalité [A-38b] avec $P_Z = \hbar^2 \gamma^2 I_z \overline{b^2} J(\omega_0)$ et $Q_T = I_z$ conduit à

$$d\langle I_z \rangle / dt = -\{\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0\} / T_1 \quad [\text{A-41}]$$

$$\text{avec } 1/T_1 = \Omega^2 J(\omega_0) \text{ et } \Omega^2 = \gamma^2 \overline{b^2} \quad [\text{A-42}]$$

où $\langle I_Z \rangle$ et $\langle I_Z \rangle_0$ sont donnés par $\text{Tr}\{\rho_T(t) I_Z\}$ et $\text{Tr}\{\rho_{T0} I_Z\}$ respectivement. Pour un échantillon de densité de spins n et donc d'aimantation $\langle M_Z \rangle = n\gamma\hbar \text{Tr}\{\rho_T I_Z\}$, il suffit de multiplier [A-41] par $n\gamma\hbar$ pour retrouver l'expression [A-7] qui avait été postulée de façon phénoménologique. Le calcul de P_Z montre que ce dernier est constitué de deux termes qui sont associés aux transitions de l'état $|-\rangle$ vers $|+\rangle$ et inversement, transitions modélisables par l'opérateur I_+ et I_- respectivement. Chaque transition limite le temps de vie t_v du niveau correspondant et l'efficacité de relaxation longitudinale $R_1 = 1/T_1$ peut s'écrire

$$R_1 = 1/T_1 = 2/t_v \text{ avec } 1/t_v = \Omega^2 J(\omega_0)/2 \quad [\text{A-43}]$$

Un même calcul peut être mené pour trouver le temps de relaxation transverse $1/T_2$ à partir d'un opérateur fluctuation P_X obtenu en faisant $Q_T = I_X$ dans [A-38a]

$$P_X = \hbar^2 \gamma^2 \sum_{k,p=-1}^1 \left[\int_0^\infty \overline{F^k(t-\tau) F^p(t)} \exp(-i\omega_k \tau) d\tau \right] \exp(-i(\omega_k + \omega_p)t) [O^k, [O^p, I_X]].$$

Le calcul se mène de la même façon que précédemment mais dans le cas de P_X le terme en $k=p=0$ n'est pas nul car le commutateur $[O^0, [O^0, I_X]] = I_X$. L'égalité [A-38b] conduit à

$$d\langle I_X \rangle / dt = -\langle I_X \rangle / T_2 \quad [\text{A-44}]$$

$$\text{avec } 1/T_2 = \Omega^2 (J(0) + J(\omega_0))/2 \quad [\text{A-45}]$$

L'efficacité de relaxation transverse $R_2 = 1/T_2$ peut s'écrire aussi

$$R_2 = 1/T_2 = \Delta_{\text{adiab}} + 1/t_v = \Delta_{\text{adiab}} + R_1/2 \text{ avec } \Delta_{\text{adiab}} = \Omega^2 J(0)/2 = \Omega^2 \tau_c \quad [\text{A-46}]$$

La partie adiabatique Δ_{adiab} provenant du terme $k=p=0$ de P_X mesure l'impact du déphasage aléatoire associé aux fluctuations de ω_0 induite par $\gamma b_z(t)$. Ce déphasage intègre toute les fluctuations comme le montre une forme explicite de $\Delta_{\text{adiab}} = (\int_{-\infty}^\infty \overline{\gamma b_z(\tau) \cdot \gamma b_z(0)} d\tau) / 2$.

Le terme en $1/t_v$ dans R_2 est une conséquence du principe d'Heisenberg puisque la précision sur la valeur d'un niveau d'énergie est limitée par son temps de vie. Ce terme induit donc toujours une influence de la relaxation longitudinale sur la relaxation transverse.

Le traitement des fluctuations de champs magnétique s'applique directement aux fluctuations du tenseur d'écrantage de déplacement chimique «csa» [42-II]. Ce tenseur, décrit dans une autre partie du texte, induit un champ magnétique fluctuant au niveau du noyau à partir du champs fixe appliqué $B_0 \mathbf{e}_z$ avec $b_x = \sigma_{xz} B_0$, $b_y = \sigma_{yz} B_0$ et $b_z = \sigma_{zz} B_0$. Partant des valeurs principales σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} de ce tenseur csa $\Delta\sigma = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$ définit l'anisotropie et $\eta_{\text{csa}} = 3(\sigma_{11} - \sigma_{22})/(2\Delta\sigma)$ l'asymétrie. Pour ces fluctuations, $\Omega^2 = \gamma^2 \overline{b^2} = (\Delta\sigma)^2 \gamma^2 B_0^2 (1 + \eta_{\text{csa}}^2/3)/15$ et les efficacités de relaxation deviennent

$$(R_1)_{\text{csa}} = \Omega^2 J(\omega_0)/2, (R_2)_{\text{csa}} = \Omega^2 \{2J(0)/3 + 2J(\omega_0)/2\} \quad [\text{A-47}]$$

Les relations [A-42,43], [A-45,46] et [A-47] établissent le lien entre les taux de relaxation $R_{1,2}$ et les densités spectrales $J(\omega)$ transformée de Fourier (T.F.) des fonctions de corrélation normalisées $G_N(\tau)$. Les concepts de densités spectrales et fonctions de corrélation étant

souvent utilisés dans ce travail pour interpréter les mesures de relaxation et de relaxométrie, plusieurs exemples sont discutés dans une autre partie du texte. Ici, nous introduisons une fonction de corrélation exponentielle

$$G_N(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c) \text{ avec pour T.F.} \quad [\text{A-48a}]$$

$$J(\omega) = 2\tau_c/(1+\omega^2\tau_c^2). \quad [\text{A-48b}]$$

Dans l'exemple d'une particule sautant une barrière d'énergie ΔE avec une probabilité W entre deux sites de même niveau d'énergie le résultat $G_N(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c)$ est rigoureux avec $\tau_c = 1/2W = \tau_{c0}\exp(\Delta E/k_B T)$ [16-II]. Une molécule en rotation isotrope portant deux spins distant d'une distance b provoque des fluctuations de l'interaction dipolaire décrites aussi par une fonction de corrélation $G_N(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_r)$. Dans ce cas $\tau_r = 1/(6D_r)$ est fonction d'un coefficient de diffusion angulaire $D_r(s^{-1})$ d'une sphère de rayon r plongée dans un fluide de viscosité η , D_r étant donné par la formule de Stokes $D_r = k_B T/(8\pi r^3 \eta)$. Pour l'eau, la dépendance en température de τ_r suit une loi activée $\tau_{r0}\exp(\Delta E_r/RT)$ et $\tau_r(25^\circ\text{C}) \sim 1.5$ ps [7-VI]. La fréquence de coupure $1/(2\pi \tau_r)$ est alors de l'ordre de 100 GHz.

Avec [A-48] les taux de relaxation $R_{1,2}$ deviennent

$$R_1 = \Omega^2 J(\omega_0) = 2\Omega^2 \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) \quad [\text{A-49}]$$

et

$$R_2 = \Omega^2 (J(0) + J(\omega_0))/2 = \Omega^2 (\tau_c + \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)) \quad [\text{A-50}]$$

A partir de ces dernières équations nous pouvons présenter le modèle de relaxation de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP) [43-II].

10. Changement: Modèle de relaxation de Bloembergen Purcell et Pound (BPP)

Le modèle BPP utilise une fonction de corrélation exponentielle $G_N(\tau)$ [A-48a] pour modéliser les fluctuations. La densité spectrale lorentzienne associée $J(\omega)$ [A-48b] est tracée sur la figure II-A-6 a) pour trois valeurs du temps de corrélation τ_c : long $\omega_0 \tau_c > 1$; intermédiaire $\omega_0 \tau_c = 1$; et court $\omega_0 \tau_c < 1$. Pour une loi activée du temps de corrélation ces valeurs correspondent respectivement à un régime basse température, température intermédiaire et haute température. On peut noter que la figure II-A-6 a) représente aussi un profil de dispersion de l'efficacité de relaxation $R_1(\omega) = \Omega^2 J(\omega)$ à un facteur de couplage Ω^2 près. Ce profil appelé « DNMR profile » est obtenu dans des expériences de relaxométrie en champs magnétique cyclé. Ainsi, plus la dynamique est lente plus le plateau basse fréquence de ce profil présente une valeur élevée. La figure II-A-6 b) présente la dépendance, en fonction du temps de corrélation τ_c ou de l'inverse de la température, des efficacités de relaxation longitudinale R_1 et transverse R_2 données par [A-49,50].

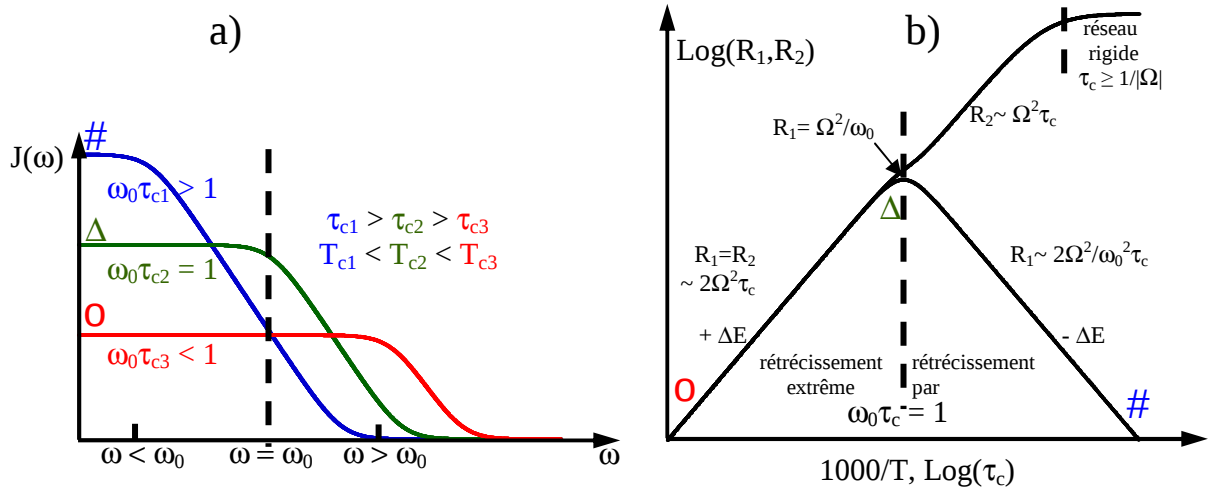


Figure II-A-6: Modèle de Bloembergen Purcell et Pound. a) Densité spectrale $J(\omega)$ pour trois valeurs de τ_c . b) Dépendance en fonction du temps de corrélation τ_c ou de l'inverse de la température, des efficacités de relaxation longitudinale R_1 et transverse R_2 .

La surface de la densité spectrale se conserve puisque $G_N(0) = 1$. Physiquement, cette contrainte vient de la conservation de l'intensité des fluctuations Ω^2 . Cette intensité n'est pas dépendante du temps caractérisant ces fluctuations. Ainsi, la densité spectrale est maximum en ω_0 pour le régime intermédiaire $\omega_0\tau_c = 1$ et comme l'illustre la figure II-A-6 b) R_1 présente un maximum $R_1 = \Omega^2/\omega_0$ dont la mesure permet d'extraire l'intensité des fluctuations. Le régime haute température appelé régime de rétrécissement extrême correspond à un plateau de la densité spectrale qui conduit à $J(0) = J(\omega_0)$ dans le domaine des fréquences accessibles à la RMN. Dans ce régime de rétrécissement extrême $R_1 = R_2 \sim 2\Omega^2\tau_c$ et leur mesure permet d'extraire l'énergie d'activation du processus générant les fluctuations. Le régime basse température ($\omega_0\tau_c > 1$) appelé régime de rétrécissement par le mouvement correspond à une dispersion importante de la densité spectrale qui conduit à $J(0) \gg J(\omega_0)$. Dans ce régime de rétrécissement par le mouvement, $R_2 \sim \Omega^2\tau_c$ est essentiellement contrôlée par la partie adiabatique Δ_{adiab} qui correspond à la modulation de l'écart entre les niveaux d'énergie modifiés par les fluctuations de la partie séculaire des interactions. En contre partie $R_1 \sim 2\Omega^2/\omega_0^2\tau_c$ diminue puisque moins de densité d'énergie est disponible pour induire des transitions entre les différents niveaux aboutissant à un allongement de la durée de vie τ_v de ces derniers. Si τ_c augmente au point de devenir plus long que T_2^* alors la dynamique quantique interne au système de spin contrôle la forme de raie qui devient indépendante de τ_c et de la température. Cette situation correspond au régime de réseau rigide et la contrainte [A-39] n'est plus respectée.

Dans le modèle BPP, ce sont les fluctuations associées aux interactions dipolaires qui induisent la relaxation alors que dans cette annexe, ce sont les fluctuations de champ magnétique $\mathbf{b}(t)$ qui sont à l'origine de la relaxation et qui aboutissent aux relations [A-49,50]. Un traitement, de type opérateurs fluctuants [16-II] adaptés aux interactions dipolaires entre spins identiques, conduit pour les efficacités de relaxation R_1 et R_2 à

$$R_1 = \Omega^2[J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad [\text{A-51}]$$

et

$$R_2 = \Omega^2[3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]/2 \quad \text{avec } \Omega^2 = M_2/3 \quad [\text{A-52}]$$

où M_2 représente le second moment de la raie de résonance des spins subissant les interactions dipolaires en régime de réseau rigide. La notion de second moment est discutée lors de la description des interactions dipolaires. Pour un spectre de poudre, M_2 est donné par

$$M_2 = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\langle \frac{1}{r_{\min}^6} \right\rangle \quad [A-53]$$

Dans [A-53], $r_{\min}$ est la distance minimale d'approche de deux spins lors du mouvement à l'origine des fluctuations dipolaires. Pour des densités spectrales lorentziennes, les expressions [A-51, 52] de R_1 et R_2 dues aux fluctuations dipolaires conduisent aux mêmes analyses et conclusions que les expressions [A-49, 50] de R_1 et R_2 pour les fluctuations de $\mathbf{b}(t)$. En particulier, la mesure du maximum d'efficacité de relaxation R_1 permet d'avoir accès à la distance minimale d'approche. Néanmoins, la contribution à $2\omega_0$ décale le maximum vers les temps courts pour $\omega_0\tau_c = 0.62$.

IV. Résumé

1. Contenu de l'annexe

Cette annexe a permis de définir un certain nombre d'observables RMN et de concepts utilisés tout au long de ce travail. Parmi les observables définies, il y a la FID, signal de précession libre fonction du temps et sa T.F. le spectre $S(\omega)$, le temps caractéristique T_2^* de disparition de cette FID et la largeur spectrale associée $\Delta\omega \sim 1/T_2^*$, les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 . Il a été souligné que le temps T_2^* est obtenu par intégration temporelle de la FID normalisée ($FID(0) = 1$). La notion de changement de repère a été approfondie. Par exemple, le passage dans le repère tournant a permis de séparer la partie séculaire des interactions de la partie non séculaire. Il a été discuté sur le plan du principe comment utiliser cette partie séculaire pour prévoir la forme de raie inhomogène. Le passage dans le repère interaction a montré comment ne prendre en compte que la partie fluctuante des interactions pour calculer les efficacités de relaxation longitudinale $R_1 = 1/T_1$ et transverse $R_2 = 1/T_2$. Nous avons précisé la notions de fonction de corrélation normalisée $G_N(\tau)$ ($G_N(0) = 1$) des fluctuations induites par la dynamique des molécules constitutives de la matière et la notion de densité spectrale $J(\omega)$ T.F. des fonctions $G_N(\tau)$. Il a été montré que le temps de corrélation τ_c qui caractérise l'échelle de temps de la dynamique, se calcule par $\tau_c = J(0)/2$ qui n'est autre que l'intégration temporelle de $G_N(\tau)$. L'échelle de temps de la dynamique définie par τ_c a été confrontée aux échelles de temps de la RMN pour souligner l'impact de la dynamique sur les phénomènes et observables RMN. Les régimes de réseau rigide, de rétrécissement par le mouvement et de rétrécissement extrême ont été discutés en fonction de l'échelle de temps RMN. Le modèle de relaxation BPP basé sur l'utilisation de fonction de corrélation exponentielle a été présenté. Il a permis de retrouver les différents régimes RMN. La liaison directe entre temps de vie d'un niveau et T_1 est établie. La contribution de la largeur adiabatique et de l'inverse du temps vie à l'efficacité de relaxation transverse R_2 a été précisée. En particulier ce taux de relaxation R_2 contrôle la largeur de raie homogène. Seule l'interaction d'un moment magnétique avec un champ d'induction magnétique a été prise en compte dans cette annexe. Pour des spins 1/2 isolés, l'utilisation de cette interaction permet d'aborder tous les concepts cités soit par une approche classique de modèle vectoriel soit par une approche quantique. Il a été montré que ces deux approches sont équivalentes si l'on compare les valeurs moyennes statistiques des observables quantiques aux grandeurs classiques. Cette remarque englobe l'interaction des spins 1/2, tel que ceux des protons, avec tous les champs magnétiques appliqués à l'extérieur

de l'échantillon que ce soit de façon directe ou au travers de l'écrantage par le déplacement chimique. Le cas de l'écrantage de déplacement chimique n'a été introduit qu'au niveau de la relaxation afin d'éviter de masquer les principes abordés par la complexité apparente associée à l'aspect tensoriel de cet écrantage. Les concepts et observables, présentés dans cette annexe, sont résumés sur la figure II-A-7 à l'aide d'un schéma de niveaux d'énergie et de transitions.

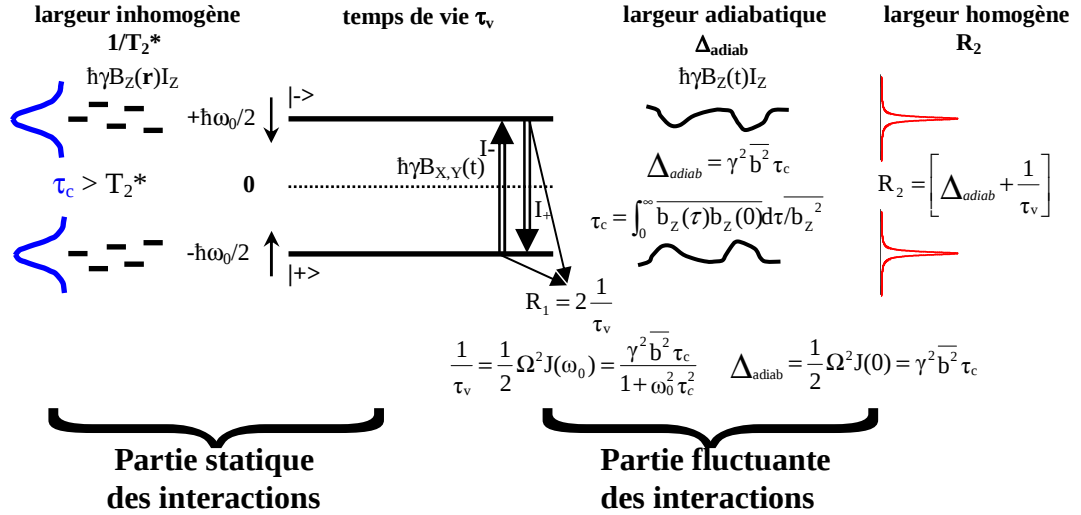


Figure II-A-7: Présentation graphique de la notion de largeur inhomogène, homogène et adiabatique ainsi que la notion de temps de vie à l'aide d'un schéma de niveaux d'énergie et de transitions. Relation entre largeur adiabatique, largeur homogène et temps de vie d'une part et les efficacités de Relaxation R_1 et R_2 d'autre part. Expressions quantitatives du temps de vie et de la largeur adiabatique dans l'hypothèse d'une fonction de corrélation exponentielle.

2. Remarque sur l'interaction dipolaire

Lors de l'analyse des phénomènes de relaxation, il a été noté une contribution en $J(2\omega_0)$ dans les expressions des efficacités de relaxation venant des fluctuations des interactions dipolaires. Cette contribution n'apparaît pas dans les expressions des efficacités de relaxation venant des fluctuations de champs magnétiques. Cette contribution à $2\omega_0$ montre que les fluctuations dipolaires sont capables de générer des transitions à deux quanta ce qui n'est pas le cas pour les fluctuations de $\mathbf{b}(t)$. L'existence de telles transitions montre que l'espace de Hilbert à prendre en compte est supérieur à deux, ce qui est la conséquence du couplage de deux spins $1/2$. L'espace de Hilbert est de dimension 4 pour des états $|i,j\rangle$ à deux spins. La théorie de la combinaison des moments cinétiques en mécanique quantique montre que cet espace peut être subdivisé en deux sous-espaces indépendants, triplet à trois états et singulet à un état, correspondant respectivement à un spin $I=1$ et $I=0$. La notion de triplet singulet est discutée lors de la description des interactions dipolaires mais nous la mentionnons ici car elle permet d'expliquer comment faire le tri entre des spins couplés et des spins isolés. Ce tri est utile pour séparer la phase liquide et solide d'une même espèce chimique. Soumis à un champ magnétique B_0 , le triplet correspondant au spin $I=1$, présente trois niveaux Zeeman comme cela est schématisé sur la figure II-A-8a. Une petite contribution de champs b_z statique ou fluctuant aboutit au schéma II-A-8b. Enfin, en II-A-8c, une modification des niveaux est induite par un terme dz dont la forme est due aux interactions dipolaires.

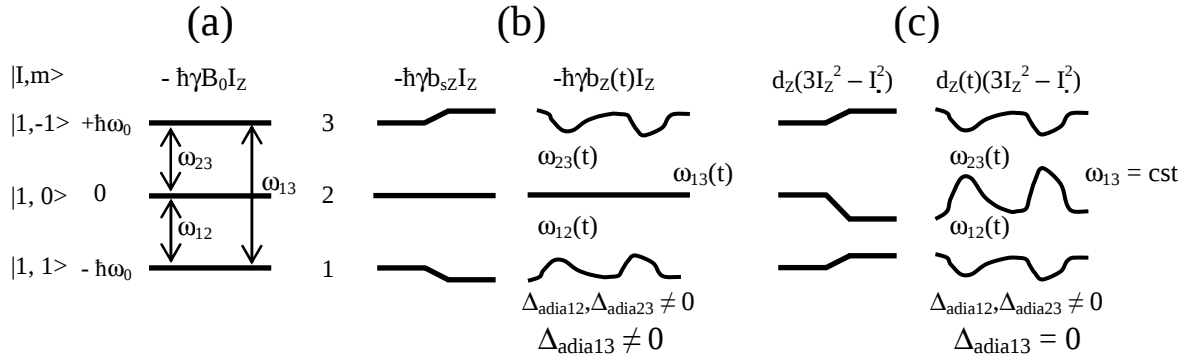


Figure II-A-8: Schéma de niveaux d'énergie du triplet. a) dans un champ magnétique principal B_0 , b) dans le même champs B_0 avec une perturbation statique ou fluctuante b_z du champ magnétique, c) dans le même champs B_0 avec une perturbation statique ou fluctuante d_z d'origine dipolaire.

Les fréquences ω_{ij} sont données par la différence d'énergie $E_i - E_j$ des niveaux i et j avec $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$. Pour les situations décrites sur la figure II-A-8, les fréquences des transitions à un quantum et à deux quanta sont données respectivement par $\omega_{12} = \omega_{23} = \omega_0$ et $\omega_{13} = 2\omega_0$ dans le cas (a), $\omega_{12} = \omega_{23} = \omega_0 + \gamma b_z(t)$ et $\omega_{13} = 2\omega_0 + 2\gamma b_z(t)$ dans le cas (b), $\omega_{12} = \omega_0 - 3d_z(t)$, $\omega_{23} = \omega_0 + 3d_z(t)$ et $\omega_{13} = 2\omega_0$ dans le cas (c). Les fréquences des transitions mono-quantum sont donc dépendantes du temps quelque soit le type de perturbation. Les cohérences correspondantes sont contrôlées par une contribution adiabatique et une contribution temps de vie. Les fréquences des transitions double-quantum sont dépendantes du temps pour des perturbations de type champs magnétique mais restent constantes pour des fluctuations d'origine dipolaire. Les cohérences double-quantum sont contrôlées par une contribution adiabatique et une contribution temps de vie en présence de fluctuations magnétiques alors qu'elles sont uniquement contrôlées par une contribution temps de vie en présence de fluctuations dipolaires. Dans les solides ou les fluides confinés, la contribution adiabatique est souvent plus importante que la contribution temps de vie. En utilisant des séquences d'impulsions RF spécialisées [12, 16-II], il est possible de transférer les populations et les cohérences mono-quantum dans les cohérences double-quantum. Dans cette situation, les cohérences subissant des fluctuations dipolaires persistent quand celles qui subissent des fluctuations magnétiques sont déjà détruites. Ce phénomène permet de séparer la phase liquide de la phase solide d'une même espèce chimique.

V. Conclusion

Cette annexe a permis de définir les concepts et observables RMN utiles à ce travail. Des annexes sur le déplacement chimique et les interactions dipolaires spécialisent cette approche. Une description plus détaillée des fonctions de corrélation complète aussi cette annexe. Un point important, souligné par cette annexe, est que le modèle vectoriel peut être utilisé pour analyser la majorité des expériences présentes dans ce travail. C'est essentiellement lors de l'étude microscopique des interfaces qu'une approche quantique est nécessaire pour certaines expériences.

Annexe II-B

Déplacement chimique par écrantage

I. Hamiltonien de l'interaction d'écrantage

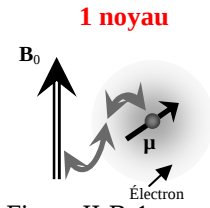


Figure II-B-1:
Écrantage σ

L'origine physique du déplacement chimique est due à l'écrantage du champ magnétique par le nuage électronique [R,S,A]. Elle se décompose en un terme diamagnétique et un terme paramagnétique. Le terme diamagnétique reflète la loi de Lenz au niveau atomique. Cette loi stipule qu'un courant électrique induit par un champ magnétique crée un champ qui s'oppose à celui qui la produit. Le terme paramagnétique reflète la déformation du nuage électronique par le champ magnétique appliqué. Cette déformation est induite au second ordre par le couplage $\hbar\gamma_e \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}_0$ du moment orbitale électronique $\mathbf{L}$ avec le champ magnétique $\mathbf{B}_0$. A cause de l'écrantage, le champ magnétique vu par le noyau $\mathbf{B}$ n'est plus le champ magnétique appliqué $\mathbf{B}_0$ mais $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_i$ avec $\mathbf{B}_i = -\|\sigma\| \mathbf{B}_0$ où le signe moins traduit l'écrantage. Les champs $\mathbf{B}_i$ induit et $\mathbf{B}_0$ appliqué étant deux vecteurs, $\|\sigma\|$ est un tenseur d'ordre deux représenté par une matrice 3x3 aboutissant à neuf composantes. C'est le tenseur d'écrantage. Pour un champ appliqué $B_0 \mathbf{e}_z$,

$$\mathbf{B}_i = -(\sigma_{xz} B_0 \mathbf{e}_x + \sigma_{yz} B_0 \mathbf{e}_y + \sigma_{zz} B_0 \mathbf{e}_z) \quad [\text{B-1}]$$

n'est plus colinéaire à $\mathbf{B}_0$. L'expression B-1 de $\mathbf{B}_i$ montre que l'écrantage peut être traité avec la décomposition du champ présenté au chapitre II et les outils développés dans l'annexe A. Ainsi partant de l'Hamiltonien Zeeman $H_0 = -\hbar\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} = -\hbar\gamma \mathbf{I} \cdot (1 - \|\sigma\|) \mathbf{B}_0$, l'Hamiltonien de déplacement chimique (chemical shift, cs) est donné par

$$H_{cs} = \hbar\gamma \mathbf{I} \cdot \|\sigma\| \cdot \mathbf{B}_0 \quad [\text{B-2}]$$

Une autre représentation consiste à séparer ce tenseur en trois composantes, une isotrope, une antisymétrique et une symétrique à trace nulle nécessitant respectivement un, trois et cinq nombres indépendants. Ce triplet de nombre 1, 3, 5 est à rapprocher du nombre d'orbitales s, p, d car dans les deux cas les ensembles ainsi formés restent invariant par rotation, i.e. une composante isotrope, antisymétrique ou symétrique à trace nulle se transforme en combinaison linéaire de composantes du même type. Ces composantes tensorielles sont nommées tenseurs sphériques irréductibles à cause de cette propriété d'invariance [16-II, 36-II]. La composante antisymétrique n'est pas prise en compte dans l'analyse des spectres RMN car elle ne donne pas de contribution séculaire au premier ordre. La composante symétriques à trace nulle présente trois directions particulières xp, yp, zp appelées axes propres du tenseur où le champ induit est colinéaire au champ appliqué. Dans un tel repère $\|\sigma\|$ est diagonal avec les trois éléments σ_{xpxp} , σ_{ypyp} , σ_{zpzp} généralement représentés par σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} . La composante isotrope $\sigma_i = \text{Tr}\{\|\sigma\|\}/3 = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ subsiste en phase liquide où une raie est décalée en résonance à la fréquence $\omega = \omega_0(1 - \sigma_i)$. Une échelle de déplacement chimique est définie par la variation relative de cette fréquence de résonance $\delta = (\omega - \omega_0)/\omega_0 = -\sigma_i$. Dans l'hypothèse d'une relation d'ordre $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$ des trois composantes principales de $\|\sigma\|$, on peut définir le paramètre d'anisotropie

$$\Delta\sigma_{csa} = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 = 3(\sigma_{33} - \sigma_i)/2$$

et d'asymétrie

$$\eta_{csa} = (\sigma_{22} - \sigma_{11})/(\sigma_{33} - \sigma_i) = 3(\sigma_{22} - \sigma_{11})/(2 \Delta\sigma_{csa}).$$

Pour une symétrie cubique $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ et les paramètres d'anisotropie et d'asymétrie sont nuls.

L'Hamiltonien de déplacement chimique peut donc s'écrire aussi

$$H_{cs} = a_{cs} \sum_{l=0}^1 \sum_{m=-l}^l (-1)^m A_{l,-m} T_{l,m} \quad [B-3]$$

où $a_{cs} = \hbar\gamma B_0$. $A_{l,-m}$ et $T_{l,m}$ sont donnés par

l,m	$A_{l,-m}$	$T_{l,m}$
0,0	σ_i	$I^{(0)} = I_z$
2,0	$\sqrt{4\pi/5} (\sigma_{33} - \sigma_i) [\sqrt{3/2} Y_{2,0}(\beta, \gamma) + \eta_{csa} (Y_{2,+2}(\beta, \gamma) + Y_{2,-2}(\beta, \gamma))/2]$	$\sqrt{2/3} I^{(0)} = \sqrt{2/3} I_z$
2, ± 1	$(1/2)(\sigma_{33} - \sigma_i) \sin\beta \cdot e^{\mp i\alpha} \{ \pm 3 \cos\beta + [\sinh(i2\gamma) \mp \cos\beta \cosh(i2\gamma)] \}$	$\sqrt{1/2} I^{(\pm 1)} = \mp I_{\pm}/2$
2, ± 2	0	0

avec les harmoniques sphériques $Y_{2,m}(\beta, \gamma)$ et les angles d'Euler λ, β, γ faisant correspondre le repère du laboratoire à celui des axes propres du tenseur d'écrantage.

Cet Hamiltonien peut être divisé en partie séculaire

$$H_{cs}^0 = \hbar\gamma I_z B_0 \sigma_{zz} = \hbar\gamma I_z B_0 \{ \sigma_i + (\Delta\sigma_{csa}/3) [3\cos^2\theta - 1 - \eta_{csa} \sin^2\theta \cos(2\phi)] \} \quad [B-4]$$

et non séculaire

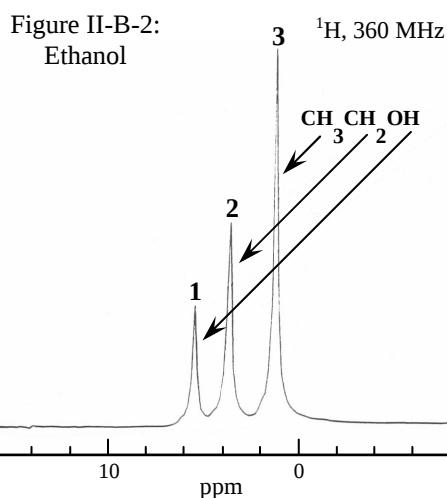
$$H_{cs}^{ns} = (2\hbar\gamma\Delta\sigma_{csa}/3) [I_x B_{0x} + I_y B_{0y} + \eta_{csa} (I_+ B_+ + I_- B_-)/2 \text{ avec } B_{\pm} = B_{0x} \pm iB_{0y}] \quad [B-5]$$

où $\theta = \beta$ et $\phi = \gamma$ représentent respectivement l'angle polaire et azimutal de $\mathbf{B}_0$ dans le repère des axes propres du tenseur d'écrantage. De même, B_{0x} et B_{0y} sont les projections de $\mathbf{B}_0$ sur les axes correspondants de ce repère. La partie non séculaire ne présente que des opérateurs de transitions $I_{\pm}$. Ainsi, cette partie ne peut générer que des transitions un quantum. Cette remarque étaye les résultats du calcul de relaxation mené dans l'annexe II-A.

II. Spectres de liquide et de solide monocristallin ou polycristallin

En posant $\delta_{csa} = 2\Delta\sigma_{csa}/3$, la partie séculaire donne pour la fréquence de résonance

$$\omega = \omega_0 (1 - \{ \sigma_i + (\delta_{csa}/2) [3\cos^2\theta - 1 - \eta_{csa} \sin^2\theta \cos(2\phi)] \}). \quad [B-6]$$



En phase liquide les dépendances angulaires sont moyennées à zéro et nous retrouvons

$$\omega = \omega_0 (1 - \sigma_i). \quad [B-7]$$

La figure II-B-2 présente le spectre de l'éthanol comme spectre typique de liquide. On distingue immédiatement les trois espèces différentes de protons. L'intensité des raies est proportionnelle au nombre d'atomes correspondants (par exemple 3 : 2 : 1 pour les protons de l'éthanol), ce qui permet des études quantitatives. Les raies ne sont pas infiniment fines. Elles ont une largeur homogène liée à l'efficacité de relaxation transverse R_2 et peut être une largeur inhomogène due à l'inhomogénéité du champ principal $\mathbf{B}_0$.

Le spectre d'un monocristal est aussi constitué de raies dont le nombre dépend des espèces chimiques mais aussi du nombre de sites non équivalents de la maille élémentaire. Pour un monocristal monté sur une sonde RMN à tête goniométrique, on peut retrouver les paramètres d'anisotropies $\Delta\sigma_{\text{csa}}$ et d'asymétries η_{csa} de ces raies. Ces spectres sont donc porteurs d'information structurale grâce à la partie séculaire de l'interaction.

Dans le cas d'une poudre polycristalline, le spectre $I(\omega)$ de nature inhomogène a une forme caractéristique de l'anisotropie et de l'asymétrie [35, 36-II]. Le spectre $I(\omega)$ ne suit ces formes caractéristiques présentées en figure 3, que si l'orientation des cristallites est répartie uniformément sur l'angle solide 4π .

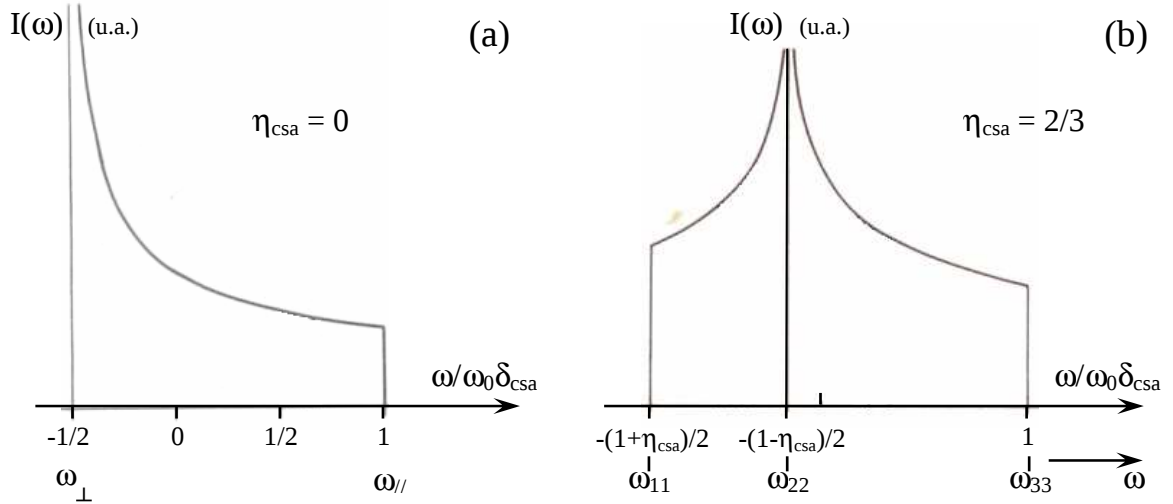


Figure II-B-3: Spectre de poudre présentant une anisotropie de déplacement chimique sans asymétrie (a) ou avec une asymétrie (b).

Dans ce cas l'expression de $I(\omega)$ de surface normalisée est donnée par [35-II]

$$I(\omega) = 3^{-1/2}(\omega_0\delta_{\text{csa}})^{-1} \cdot [1 + (2\omega)/(\omega_0\delta_{\text{csa}})]^{-1/2} \text{ avec } -\omega_0\delta_{\text{csa}}/2 \leq \omega \leq \omega_0\delta_{\text{csa}} \quad [\text{B-8}]$$

pour un tenseur axial et par

en posant $u = \{[(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})]/[(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})]\}^{1/2}$

$$I(\omega) = \pi^{-1} \cdot [(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})]^{-1/2} \cdot F(u, \pi/2) \text{ si } \omega_{22} \leq \omega \leq \omega_{33} \quad [\text{B-9a}]$$

$$\text{ou } I(\omega) = \pi^{-1} \cdot [(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})]^{-1/2} \cdot F(u^{-1}, \pi/2) \text{ si } \omega_{11} \leq \omega \leq \omega_{22} \quad [\text{B-9b}]$$

pour un tenseur asymétrique. $F(u, \pi/2)$ est l'intégrale elliptique de première espèce [35,36-II].

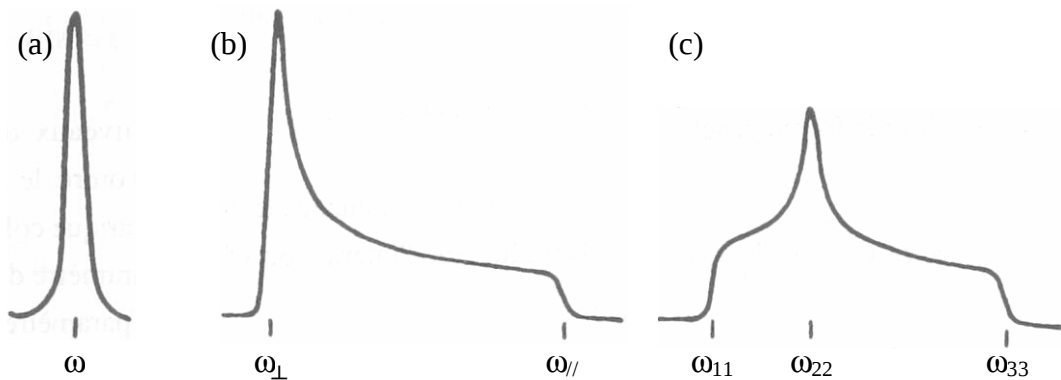


Figure II-B-4: Exemple de spectre de poudre dont la forme est due à une interaction de déplacement chimique dans le cas d'un site de symétrie a) cubique, b) axiale, c) asymétrique.

Les formes de raies d'un spectre de poudre auront aussi une contribution homogène et peut être une contribution inhomogène. Le spectre résulte de la convolution de $I(\omega)$ avec une forme lorentzienne ou gaussienne pour prendre en compte respectivement la contribution homogène ou inhomogène. Ceci est illustré sur la figure II-B-4.

III. Influence d'un échange chimique sur un spectre de raies

Lorsque le temps de corrélation des fluctuations τ_c caractéristique de la dynamique est du même ordre de grandeur que l'inverse de la dispersion en fréquence du spectre ($\tau_c \sim 1/\Delta\omega \sim T_2^*$), la forme du spectre se modifie comme cela est mentionné dans le chapitre II et expliqué dans l'annexe II-A. Ici, nous illustrons cette modification sur un exemple simple d'échange chimique. Considérons un spin nucléaire porté par une particule sautant entre deux puits de potentiel équivalents 1 et 2 avec une probabilité de saut W (figure 5). Ce modèle est mentionné dans l'annexe II-A pour définir une fonction de corrélation exponentielle avec un temps de corrélation $\tau_c = 1/2W$. Ce spin perçoit une fréquence de résonance dans le repère tournant $-\Omega$ en 1 et $+\Omega$ en 2. L'aimantation transverse M_Y , composée de l'aimantation M_{Y1} en 1 et M_{Y2} en 2, évolue en suivant

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_{Y1}(t) \\ M_{Y2}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(W - i\Omega) & +W \\ +W & -(W + i\Omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_{Y1}(t) \\ M_{Y2}(t) \end{bmatrix} \quad [B-10]$$

L'hypothèse des puits de potentiel équivalents conduit à une égalité des populations dans les deux sites. Ainsi, si la RF produit une fréquence de nutation $\omega_1 \gg 2\Omega$, $M_{Y1}(0) = M_{Y2}(0) = M_0/2$ avec M_0 aimantation totale à l'équilibre. Par transformation de Fourier, [B-10] devient

$$\begin{bmatrix} M_{Y1}(\omega) \\ M_{Y2}(\omega) \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} i(\Omega - \omega) - W & +W \\ +W & -i(\Omega - \omega) - W \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} M_{Y1}(0) \\ M_{Y2}(0) \end{bmatrix} \quad [B-11]$$

Le spectre d'adsorption est donné par $M_Y(\omega) = \text{Re}[M_{Y1}(\omega) + M_{Y2}(\omega)]$

$$M_Y(\omega) = 2\Omega^2 W M_0 / [\omega^4 + 2\omega^2(2W^2 - \Omega^2) + \Omega^4] \quad [B-12]$$

et visualisé sur la figure II-B-5.

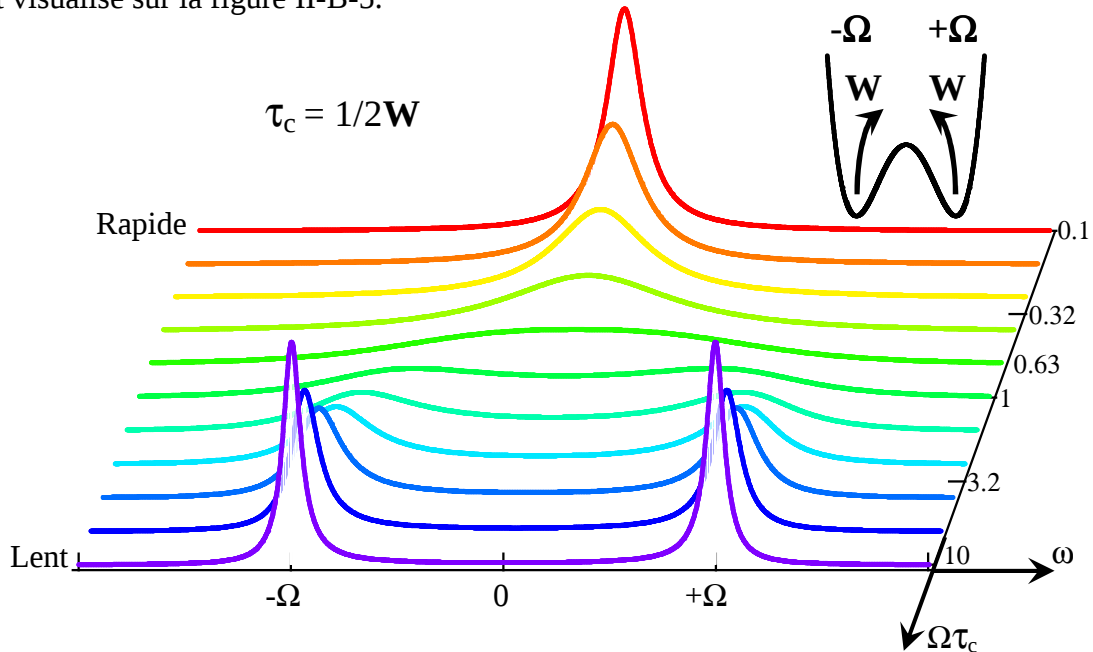


Figure II-B-5: Spectre d'un noyau sautant W fois par seconde entre 2 configurations ayant chacune une fréquence de résonance distincte $\pm\Omega$.

La figure II-B-5 met en évidence deux régimes lorsque le temps de corrélation τ_c diminue au fur et à mesure que le mouvement devient plus rapide. Lors d'un régime d'échange lent où les valeurs de $\Omega\tau_c$ vont de 10 à 1 sur la figure 5, un élargissement par le mouvement des deux raies centrées à $\pm\Omega$ apparaît. Pour $\Omega\tau_c < 1$, les deux raies collapsent en une seule raie et un phénomène de rétrécissement par le mouvement se met en place. C'est le régime d'échange rapide.

Régime d'échange lent, $\Omega\tau_c \gg 1$: Dans ce régime les deux raies de résonances à $\pm\Omega$ sont

$$M_{Yi}(\omega) \sim WM_0/[(\omega \mp \Omega)^2 + W^2] \quad i \in \{1,2\} \quad [B-13]$$

qui représente des lorentziennes de demi-largeur à mi-hauteur égale à W . Dans ce régime les spins dans les sites 1 et 2 subissent une précession sur Ω/W périodes $1/\Omega$, ce qui définit les fréquences $+\Omega$ ou $-\Omega$ avec une précision W grandeur inverse du temps de vie des états 1 et 2. Ainsi, la probabilité de transition W contrôle la largeur des raies de résonances.

Régime d'échange rapide, $\Omega\tau_c \ll 1$: Dans ce régime la raie unique est centrée à fréquence nulle qui est la fréquence moyenne de précession vue par les spins. La forme de cette raie est aussi lorentzienne

$$M_Y(\omega) \sim M_0.\Omega^2\tau_c/[\omega^2 + (\Omega^2\tau_c)^2] \quad i \in \{1,2\} \quad [B-13]$$

La demi-largeur à mi-hauteur égale à $\Omega^2\tau_c$ correspond à la contribution adiabatique obtenue dans l'annexe II-A. Ce même type d'approche peut être appliqué au spectre de poudre d'un échantillon polycristallin comme le montre la figure II-B-6 [36-II].

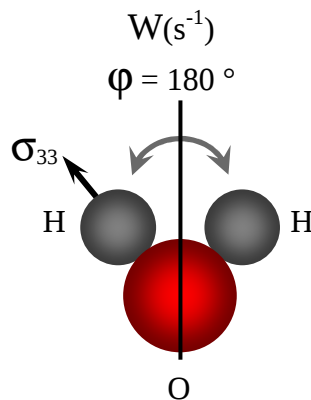
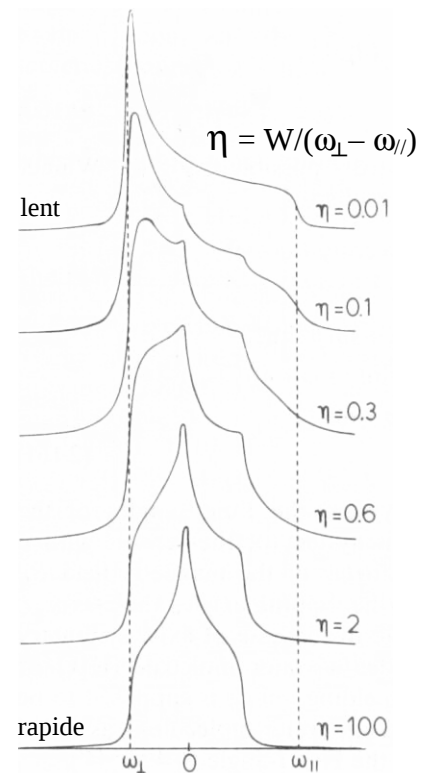


Figure II-B-6: Spectre de poudre d'un tenseur d'écrantage axial subissant W par seconde saut de rotation de 180° autour d'un axe faisant un angle de $54^\circ 44''$ avec l'axe principale σ_{33} du tenseur d'écrantage. η est le rapport du taux de transition W ramené au facteur d'anisotropie $(\omega_\perp - \omega_\parallel)$.



Le modèle de la figure 6 est considéré comme réaliste pour décrire la dynamique de l'eau dans un cristal de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2$ (gypse) [36-II].

IV. Relaxation induite par les fluctuations du tenseur d'écrantage

Les fluctuations du tenseur d'écrantage induisent un champ magnétique $\mathbf{b}(t)$ dépendant du temps au niveau du noyau. Ce champ $\mathbf{b}(t)$ est source de relaxation pour l'aimantation nucléaire. Comme il peut se décomposer suivant la forme [B-1], l'analyse du phénomène de relaxation de l'annexe II-A s'applique intégralement. Nous rappelons ici pour référence, les expressions des efficacités de relaxation longitudinale R_1 et transverse R_2 .

$$(R_1)_{\text{csa}} = \Omega^2 J(\omega_0)/2, (R_2)_{\text{csa}} = \Omega^2 \{2J(0)/3 + 2J(\omega_0)/2\} \quad [\text{A-47}]$$

avec pour ces fluctuations, $\Omega^2 = \gamma^2 \overline{b^2} = (\Delta\sigma_{\text{csa}})^2 \gamma^2 B_0^2 (1 + \eta_{\text{csa}}^2/3)/15$ et $J(\omega)$ les densités spectrales normalisées.

Annexe II-C

Interactions dipolaires

I. Hamiltonien de l'interaction dipolaire

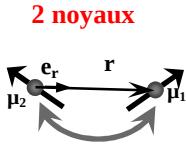


Figure 1: Interaction Dipolaire

En électromagnétisme classique, on montre que le moment magnétique μ_2 génère un champ magnétique $\mathbf{B}_d$ au niveau du noyau 1 donné par

$$\mathbf{B}_d = \mu_0 \{ 3(\mu_2 \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}_r - \mu_2 \} / (4\pi r^3) \quad [C-1]$$

avec $\mathbf{e}_r$ vecteur unitaire le long de r . L'énergie dipolaire s'écrit

$$E_d = -\mu_1 \cdot \mathbf{B}_d = \mu_0 \{ \mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot \mathbf{e}_r)(\mu_2 \cdot \mathbf{e}_r) \} / (4\pi r^3). \quad [C-2]$$

En remplaçant chaque moment μ_1, μ_2 par son opérateur quantique $\hbar\gamma_I \mathbf{I}, \hbar\gamma_S \mathbf{S}$, l'Hamiltonien de l'interaction dipolaire devient

$$H_d = \mu_0 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S \{ \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{e}_r)(\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_r) \} / (4\pi r^3). \quad [C-3]$$

Comme l'interaction dipolaire décrit un couplage entre les moments μ_1 et μ_2 qui sont deux vecteurs, cette interaction se développe à partir d'un tenseur d'ordre 2

$$H_d = \mu_0 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S \{ \mathbf{I} \parallel \mathbf{D} \parallel \mathbf{S} \} / 4\pi. \quad [C-4a]$$

La forme cartésienne de $\parallel \mathbf{D} \parallel$ est donnée en explicitant $\mathbf{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \mathbf{e}_i$, où $\{x_1, x_2, x_3\} = \{x, y, z\}$

$$\parallel \mathbf{D} \parallel_{kl} = (r^2 \delta_{kl} - 3x_k x_l) / r^5 \quad [C-4b]$$

Le tenseur $\parallel \mathbf{D} \parallel$ est donc symétrique à trace nulle. Avec $\mathbf{e}_3$ orienté le long de $\mathbf{e}_r$ $z=r$ et $x=y=0$, les axes cartésiens et les axes propres correspondent d'où $\parallel \mathbf{D} \parallel_{11} = \parallel \mathbf{D} \parallel_{22} = -\parallel \mathbf{D} \parallel_{33} / 2 = 1/r^3$. Ce tenseur est axial puisque dans le plan perpendiculaire à $\mathbf{e}_r$ les composantes sont dégénérées. Comme tout tenseur symétrique à trace nulle la représentation irréductible de ce tenseur s'exprime avec les harmoniques sphériques $Y_{2,m}$. Partant du repère du laboratoire où $\mathbf{B}_0$ est colinéaire à $\mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_z$ et où le vecteur $\mathbf{e}_r$ pointe dans une direction définie par l'angle polaire θ et azimutal ϕ , l'Hamiltonien dipolaire s'écrit :

$$H_d = -a_d \sum_{m=-2}^2 (-1)^m A_{2,-m} T_{2,m} \quad \text{avec } a_d = \mu_0 \hbar^2 \gamma_I \gamma_S / (4\pi r^3), A_{2,-m} = \sqrt{24\pi/5} Y_{2,-m}(\theta, \phi) \quad [C-5]$$

et $T_{2,m}$ répertorié dans le tableau suivant où $I^{(0)} = I_z, I^{(\pm 1)} = \mp I_{\pm} / (2^{1/2})$ (idem pour S)

m	$T_{2,m}$	$Y_{2,m}(\theta, \phi)$
0	$[3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}] / \sqrt{6}$	$\sqrt{5/16\pi} (3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{5/16\pi} (2z^2 - x^2 - y^2) / r^2$
± 1	$\mp [I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z] / 2$	$\mp \sqrt{15/8\pi} \cos\theta \sin\theta \exp(\pm i\phi) = \mp \sqrt{15/8\pi} (x \pm iy)z / r^2$
± 2	$I_{\pm} S_{\pm} / 2$	$\mp \sqrt{15/32\pi} \sin^2\theta \exp(\pm 2i\phi) = \mp \sqrt{15/32\pi} (x \pm iy)^2 / r^2$

Cet Hamiltonien peut être divisé en parties séculaire et non séculaire (annexe II-A). $H_{d,sec}$ est donné par la contribution $m=0$ de H_d mais $H_{d,sec}$ est différent si les spins sont en couplage fort ($a_d > |\omega_I - \omega_S|$)

$$H_{d,sec} = \{a_d(1 - 3\cos^2\theta)/2\} [3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}] \quad [C-6]$$

ou en couplage faible ($a_d \ll |\omega_I - \omega_S|$).

$$H_{d,sec} = a_d(1 - 3\cos^2\theta) I_z S_z \quad [C-7]$$

II. Spectre, cas d'un liquide

Dans une molécule de liquide telle que l'eau, la distance r entre deux noyaux reste constante mais le vecteur $\mathbf{r}$ reliant ces deux noyaux explore toutes les directions de façon équiprobable et en moyenne $\langle x \rangle = \langle y \rangle = \langle z \rangle = 0$ et $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle / 3$. De plus, l'indépendance statistique des trois directions conduit à $\langle x_k x_l \rangle = \langle x_k \rangle \langle x_l \rangle$. Ainsi, $\langle \parallel \mathbf{D} \parallel \rangle$ est nulle en moyenne et l'interaction dipolaire ne modifie pas le spectre. Néanmoins, $\langle H_d^2 \rangle$

qui normalise les corrélations $\langle H_d(\tau)H_d(0) \rangle$ ne s'annule pas. Dans un liquide, les fluctuations dipolaires contribuent à la relaxation comme cela est expliqué dans l'annexe II-A. Dans l'eau pure, par exemple, les fluctuations dipolaires sont la source principale de la relaxation. De plus, la partie des fluctuations dipolaires intramoléculaires due aux rotations isotropes obéit rigoureusement au modèle de BPP introduit dans l'annexe II-A. La partie spatiale des fluctuations dipolaires $a_d A_{2,-m}(\mathbf{r},t)$ due aux translations intermoléculaires demande un traitement plus complexe [10-VI]. Ce point sera abordé lors de l'introduction aux fonctions de corrélation de l'annexe II-D.

III. Spectre, cas de deux spins isolés dans un solide

Les fréquences de ce système sont calculées à partir des valeurs propres E_n de

$$H = H_0 + H_{d,sec}. \quad [C-8]$$

Comme cela est précisé dans l'annexe A, l'espace de Hilbert est de dimension 4 pour des états $|i,s\rangle \in \{|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle\}$ d'un système à deux spins où $\pm$ indique l'état propre associé aux valeurs propres $(+1/2)/(-1/2)$ de I_z ou S_z . Néanmoins, si $|i,s\rangle$ sont états propres de H_0 , ils ne le sont pas pour H . Ainsi, comme dans l'annexe A, nous utilisons les états $|I,m\rangle$ triplets et singulets des spins composés $I = 1$ et 0 respectivement. Le tableau donne pour des spins

$ I,m\rangle$	$ i,s\rangle$	$E_n/\hbar$
$ 1,1\rangle$	$ +, +\rangle$	$-\omega_0 - dz$
$ 1,0\rangle$	$[+, -\rangle + -, +\rangle]/2^{1/2}$	$2dz$
$ 1,-1\rangle$	$ -, -\rangle$	$+\omega_0 - dz$
$ 0,0\rangle$	$[+, -\rangle - -, +\rangle]/2^{1/2}$	0

identiques, la correspondance entre les bases $|I,m\rangle$ et $|i,s\rangle$ avec $\omega_0 = \gamma B_0$, $dz = \delta_d(\cos^2\theta - 1/3)$ et $\delta_d = 3\mu_0\hbar\gamma^2/(16\pi r^3)$. Les états du triplet sont symétriques lors d'une opération de permutation de i et s car ils restent invariants alors que l'état singulet est antisymétrique par permutation car il change de signe. Un état singulet pur est isolé car il n'a pas de couplage avec les états du triplet. Il n'intervient donc pas en RMN. Pour le triplet de spin $I=1$ l'Hamiltonien [C-8] H devient H_T

$$H_T = -\hbar\omega_0 I_z - dz(3I_z^2 - I^2) \quad [C-9]$$

Le triplet possède deux fréquences $\omega_{\pm 1q}$ avec $\Delta m = 1$ et une fréquence ω_{2q} avec $\Delta m = 2$. On peut noter que $\omega_{2q} = 2\omega_0$ ne dépend pas de l'interaction dipolaire.

Le spectre est contrôlé par les transitions

$$\omega_{\pm 1q} = \omega_0 \pm \omega_d \text{ avec } \omega_d = \delta_d(3\cos^2\theta - 1) \quad [C-10]$$

Le spectre RMN dans un monocristal présente deux raies dont l'écart de fréquence dépend de l'orientation du cristal dans le champ magnétique. De plus, le facteur δ_d donne directement une information de distance. Ces informations structurales complètent efficacement les informations de diffraction RX dans le cas des protons.

Le spectre dans une poudre polycristalline présente une double distribution de fréquence associée aux deux transitions $\omega_{\pm 1q}$ et à la distribution de l'angle polaire $\theta \in \{0..\pi\}$. Pour une distribution isotrope des cristallites, l'orientation de $\mathbf{r}$ couvre l'angle solide 4π de façon également répartie. La probabilité $p(\theta)$ de trouver $\mathbf{r}$ orienté entre θ et $\theta + d\theta$ est donnée par $p(\theta)d\theta = 2\pi\sin\theta d\theta/4\pi = |\sin\theta|/2$. En remarquant que ω_d est la fréquence dans

le repère tournant et en exprimant $\cos\theta$ en fonction de ω_d , on obtient $\cos\theta = \{[(\omega_d/\delta_d) + 1]/3\}^{1/2}$. Pour la transition ω_{+1q} , la probabilité $g_+(\omega)d\omega$ de trouver la raie de résonance entre ω et $\omega + d\omega$ est $g_+(\omega)d\omega$ égale à $p(\theta)d\theta$. Ainsi, la forme de raie $g_+(\omega)$ s'écrit dans le domaine $\pi/2 \leq \theta \leq 0$:

$$g_+(\omega) = (1/2) |d(\cos\theta)/d\omega| = (12\delta_d)^{-1} \{[(\omega/\delta_d) + 1]/3\}^{-1/2} \text{ avec } -\delta_d \leq \omega \leq 2\delta_d \quad [C-11]$$

De même pour la transition ω_{-1q} , on obtient dans le domaine $0 \leq \theta \leq \pi/2$ en faisant $\omega = -\omega$:

$$g_-(\omega) = (12\delta_d)^{-1} \{[(-\omega/\delta_d) + 1]/3\}^{-1/2} \text{ avec } -2\delta_d \leq \omega \leq \delta_d \quad [C-12]$$

La somme des deux contributions permet de retrouver la forme du doublet de Pake [11,16-II].

$$I(\omega) = g_+(\omega) + g_-(\omega) \quad [C-13]$$

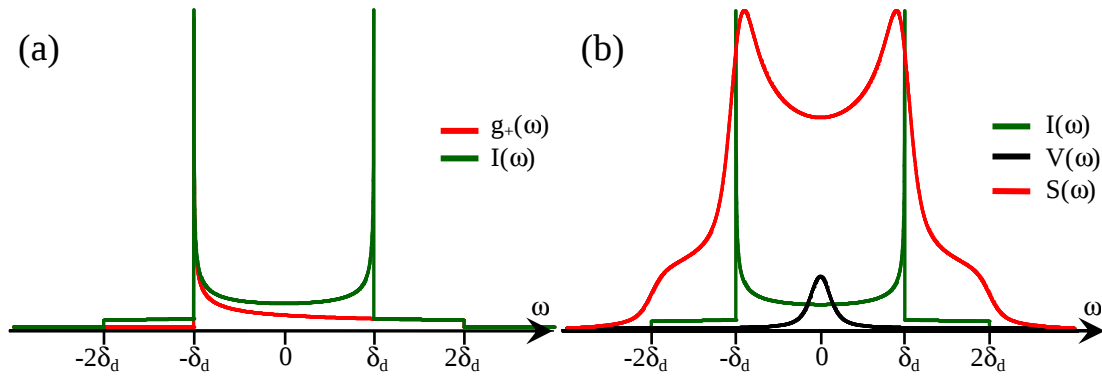


Figure 2: Simulation d'un doublet de Pake, (a) transition $g_+(\omega)$ et spectre de poudre $I(\omega)$, (b) Convolution du spectre de poudre $I(\omega)$ avec un profil de Voigt $V(\omega)$ aboutissant au spectre global $S(\omega)$.

La figure 2 illustre les différentes étapes de la simulation d'un doublet de Pake. Sur la figure 2-a, on retrouve la transition $g_+(\omega)$ et le spectre de poudre $I(\omega)$. La figure 2-b prend en compte un élargissement dipolaire par d'autres spins ainsi que l'effet de la relaxation transverse. Le spectre final $S(\omega)$ est la convolution du spectre de poudre $I(\omega)$ par un profil de Voigt $V(\omega)$ transformée de Fourier (T.F) du produit d'une exponentielle $\exp(-t/T_2)$ par une Gaussienne $\exp(-M_2 t^2/2)$ où T_2 est le temps de relaxation transverse et M_2 le second moment caractéristique du couplage dipolaire de la paire de spin isolé avec les autres spins. Ce type de couplage est explicité dans le paragraphe suivant.

IV. Spectre, cas de plusieurs spins en interaction dans un solide

Lorsque un grand nombre de spins interagissent, la raie prend une forme voisine d'une gaussienne [11, 16-II]. Ceci peut être vu comme une conséquence du théorème central limite des probabilités. L'existence d'un grand nombre de champs magnétiques dipolaires B_d indépendants créés sur un spin par ces différents voisins conduit à une répartition gaussienne des fréquences de résonance.

$$G(\omega) = (2\pi/M_2)^{1/2} \exp(-(\omega - \omega_0)^2/2M_2) \xrightarrow{\text{T.F}} M(t) = \exp(-M_2 t^2/2) \quad [C-14]$$

Dans une poudre polycristalline avec des spins k à une distance r_{jk} d'un spin j de même rapport gyromagnétique γ , le second moment M_2 de cette distribution est donné par :

$$M_2 = 3[(\mu_0/4\pi)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k 1/r_{jk}^6] / 5 \quad [C-15]$$

Dans le cas de spins de rapports gyromagnétiques différents :

$$M_2 = 4[(\mu_0/4\pi)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_k 1/r_{jk}^6] / 15 \quad [C-16]$$

V. Rétrécissement par le mouvement

Comme cela est expliqué dans l'annexe II-A, le rétrécissement par le mouvement modifie la forme de raie. Ainsi, la forme gaussienne [C-14] de $M_y(t)$ correspondant à un régime de réseau rigide, est différente de la forme exponentielle décrite par [II-A-11]. Cette différence trouve son origine dans le rétrécissement par le mouvement. Un spin plongé dans un champ magnétique total $b(t)$ dû à la superposition d'un grand nombre de champs magnétiques individuels, d'origines dipolaires B_d [C-1] voit son aimantation transverse subir des déphasages aléatoires non corrélés à cause de ses champs individuels si les molécules porteuses des spins nucléaires entrent en mouvement. Ce phénomène est modélisé par la formule de Anderson/Weiss et explicité dans [11, 16-II]

$$M(t) = M_0 \cdot \exp\left\{-\int_0^t (t - \tau) G(\tau) d\tau\right\} \text{ avec } G(\tau) = \gamma_I^2 \langle b(t) \cdot b(t+\tau) \rangle \quad [C-17]$$

Les fluctuations de $b(t)$ sont stationnaires et $G(\tau)$ ne dépend donc que de l'écart τ . La fonction de corrélation peut être modélisée par :

$$G(\tau) = \gamma_I^2 \langle b^2 \rangle \cdot \exp(-|\tau|/\tau_c) \text{ avec } \gamma_I^2 \langle b^2 \rangle = M_2 \quad [C-18]$$

Si le mouvement est très lent de telle façon que $\tau_c \gg \tau$ et t alors sur le temps de la mesure t les fluctuations ne se décorrèlent pas et $G(\tau)$ reste constant et égale à M_2 . Ainsi, l'intégrale dans [C-17] vaut $M_2 t^2/2$ et l'expression [C-17] de $M(t)$ se réduit à [C-14]. Au contraire si $\tau_c \ll \tau$ et t , l'intégrale dans [C-17] peut être négligée si $\tau \gg \tau_c$ à cause de l'exponentielle décroissante dans [C-18]. La contribution à l'intégrale dans [C-17] est non négligeable

lorsque $\tau_c \sim \tau \ll t$ mais alors $\int_0^t (t - \tau) G(\tau) d\tau \sim t \int_0^\infty G(\tau) d\tau = M_2 \tau_c \cdot t$ et l'expression [C-17]

de $M(t)$ se réduit à [II-A-11] en posant $R_2 = 1/T_2 = M_2 \tau_c$. Cette valeur de R_2 correspond à la contribution adiabatique à l'efficacité de relaxation transverse discutée dans l'annexe II-A. A partir des expressions [C-17,18], une évaluation de la largeur de raie rétrécie par le mouvement est donnée par :

$$\delta\omega^2 = 2 \cdot M_2 \text{Arctg}(\delta\omega' \tau_c) / \pi \quad [C-19]$$

dans le cas où le mouvement annule complètement l'interaction dipolaire et par

$$\delta\omega^2 = M_2'' + 2 \cdot M_2' \text{Arctg}(\delta\omega' \tau_c) / \pi \quad [C-20]$$

dans le cas où une interaction dipolaire résiduelle persiste malgré le rétrécissement par le mouvement. Comme cela a été souligné [11-II] le terme $\delta\omega'$ provient de bornes d'intégrations mal définies. Aussi, dans le chapitre VI, nous avons utilisé ces expressions avec pour $\delta\omega'$ la valeur

$$\delta\omega' = \sqrt{(2 \ln 2)} \cdot \sqrt{M_2} \quad [C-21]$$

Cette approche permet d'extraire précisément une énergie d'activation lors de l'analyse de la dépendance en température de la largeur de raie mais elle donne seulement un ordre de grandeur du préfacteur de la loi activée suivi par le temps de corrélation.

VI. Relaxation induite par les fluctuations des interactions dipolaires

Les fluctuations des interactions dipolaires induisent un champ magnétique $b(t)$ dépendant du temps, au niveau du noyau, dont l'origine provient de la superposition d'un grand nombre de champs magnétiques individuels dipolaires B_d [C-1]. Ce champ $b(t)$ est source de relaxation pour l'aimantation nucléaire. Le paragraphe III-9 de l'annexe II-A explicite la méthode à suivre pour traiter des interactions fluctuantes. Comme la même méthodologie est développée de façon exhaustive pour traiter les fluctuations dipolaires dans

une monographie [16-II], nous ne rappelons ici que les expressions des efficacités de relaxation longitudinale R_1 et transverse R_2 induites par les fluctuations des interactions dipolaires entre spins identiques et déjà présentées dans le paragraphe III-10 de l'annexe II-A.

$$R_1 = \Omega^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad [A-51]$$

et

$$R_2 = \Omega^2 [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)]/2 \quad \text{avec } \Omega^2 = M_{2f}/3 \quad [A-52]$$

où le terme M_{2f} est défini par une formule de second moment semblable à [C-15].

$$M_{2f} = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\langle \frac{1}{r_{\min}^6} \right\rangle \quad [A-53]$$

Néanmoins, dans [A-53], $r_{\min}$ est la distance minimale d'approche de deux spins lors du mouvement à l'origine des fluctuations dipolaires. Pour des densités spectrales lorentziennes, où le temps de corrélation τ_c suit une loi activée, le maximum de la dépendance en température de R_1 permet d'avoir accès à la distance minimale d'approche. Néanmoins, la contribution à $2\omega_0$ décale le maximum vers les temps courts à $\omega_0\tau_c = 0.62$ et non $\omega_0\tau_c = 1$ comme cela est le cas pour les fluctuations du tenseur de déplacement chimique.

Annexe II-D

Introduction aux fonctions de corrélation

I. Introduction

Nous avons vu dans les annexes II-A, II-B et II-C que les densités spectrales, transformées de Fourier des fonctions de corrélation de la partie fluctuante des interactions, interviennent dans l'expression des efficacités de relaxation. Par exemple, dans tous les matériaux modèles que nous avons étudiés (chapitre VI et VII) les fluctuations des interactions dipolaires homonucléaires sont dominantes et contrôlent la relaxation nucléaire. Pour les matériaux cimentaires, ce sont les fluctuations dipolaires entre proton et électron qui dominent la relaxation nucléaire. Pour évaluer les efficacités de relaxation à partir des expressions des annexes II-A à II-C, il faut disposer de la dépendance en fréquence des densités spectrales. Dans cette annexe, nous précisons la définition des fonctions de corrélations et densités spectrales. Puis, nous présentons un exemple de mouvement par saut discret et un exemple de mouvement diffusif rotationnel isotrope qui induisent une forme exponentielle avec un temps de corrélation τ_c unique des fonctions de corrélations et donc une densité spectrale lorentzienne. Nous rappelons le comportement asymptotique des densités spectrales associées au mouvement diffusif translationnel. Ensuite, nous analysons le comportement d'un propagateur gaussien aux temps longs utile à la compréhension des expériences de relaxométrie en champ magnétique cyclé. Nous montrons qu'à partir de cette hypothèse, nous pouvons préciser l'impact de la dimensionnalité du mouvement sur l'expression des fonctions de corrélations et des densités spectrales associés. Nous introduisons une modélisation qui permet de prendre en compte une durée de résidence finie pendant laquelle le mouvement diffusif est de basse dimensionnalité avant d'aller vers un régime diffusif tridimensionnel aux temps longs. Nous montrerons comment prendre en compte la normalisation des fonctions de corrélations aux temps courts. Enfin, nous présentons succinctement un modèle de dynamique de ponts browniens près d'une surface de taille finie qui rend compte des observations faites au chapitre VII sur la relaxation dans les CPG.

II. Définition des fonctions d'autocorrélations et des densités spectrales

Nous reprenons l'exemple d'un champ magnétique fluctuant $b(t)$ utilisé dans l'annexe II-A comme point de départ de notre présentation des fonctions d'autocorrélations. C'est la dépendance temporelle des fluctuations qui induit le phénomène de relaxation. Ainsi, par exemple pour la composante $b_x(t)$ le long de x on peut calculer la valeur moyenne et l'écart quadratique moyen en temps de cette composante respectivement par

$$\overline{b_x} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t} \int_0^t dt' b_x(t') \right] \text{ et } \overline{b_x^2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t} \int_0^t dt' b_x^2(t') \right].$$

Comme nous nous intéressons uniquement aux parties fluctuantes, par construction la valeur moyenne $\overline{b_x}$ est nulle. Dans le cas de N sauts discrets la valeur moyenne et l'écart

quadratique moyen deviennent $\overline{b_x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_{xi}$ et $\overline{b_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_{xi}^2$. La fonction d'autocorrélation

temporelle est donnée par $G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} b_x(t) b_x(t-\tau) dt$. Nous appliquons alors un principe d'ergodicité qui permet de remplacer les moyennes temporelles par des moyennes en probabilité $\overline{b_x} = \langle b_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} b_x P(b_x) db_x$ et

$\overline{b_x^2} = \langle b_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} b_x^2 P(b_x) db_x \neq 0$ avec $\int_{-\infty}^{\infty} P(b_x) db_x = 1$. En fait, b_x dépend de la variable

vectorielle de position $\mathbf{r}$ et ne dépend du temps que de façon implicite par cette variable d'espace $\mathbf{r}(t)$. Ainsi, les moyennes d'ensemble s'expriment plus précisément par

$$\langle b_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} b_x(\mathbf{r})P(\mathbf{r})d\mathbf{r} \text{ et } \langle b_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} b_x^2 P(\mathbf{r})d\mathbf{r} \text{ et la fonction d'autocorrélation par}$$

$G(\tau) = \iint f(\mathbf{r}_1)f^*(\mathbf{r}_2)p(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ où $f(\mathbf{r})$ décrit la dépendance spatiale de l'interaction, $p(\mathbf{r}_1)$ la probabilité de présence en $\mathbf{r}_1$ et $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ la probabilité conditionnelle d'être en $\mathbf{r}_2$ après une durée τ sachant que la particule se situe en $\mathbf{r}_1$ à l'instant t origine. Souvent la probabilité conditionnelle $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$ est dénommée propagateur. Dans le cas d'un mouvement par saut discret entre sites i et j , la fonction d'autocorrélation s'écrit $G(\tau) = \sum_i f_i p_i \sum_j f_j^* P_{ij}(\tau)$ où f_i et f_j sont les interactions subies par le spin nucléaire aux sites i et j , p_i est la probabilité d'être au site i et $P_{ij}(\tau)$ est la probabilité d'atteindre le site j après une durée τ sachant que la particule est sur le site i au temps origine t . $G(\tau)$ possède les propriétés suivantes : $G(\tau) = G(-\tau) = G^*(\tau)$. De plus, $G(t)$ est stationnaire, c'est-à-dire que cette fonction ne dépend que de la durée τ et est indépendante du temps origine t .

III. Mouvement par sauts discrets

Dans ce modèle simple de sauts discrets entre deux sites 1 et 2 présenté sur la figure II-D-1, la probabilité de saut est définie par w (s^{-1}), les probabilités de présence sur les sites

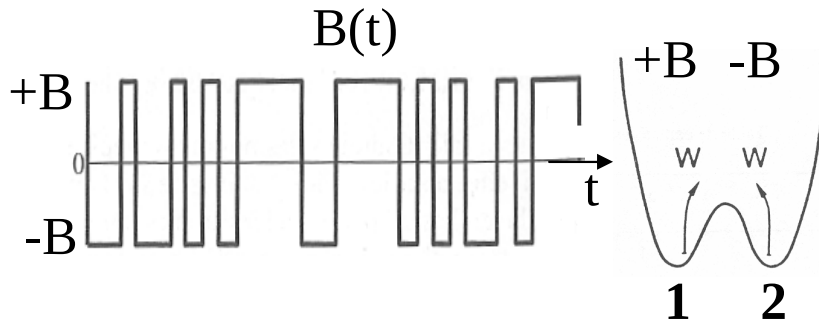


Figure II-D-1: Modèle de sauts discrets entre deux sites de même énergie.

1 et 2 de même énergie, sont $p_1 = p_2 = 1/2$ et le champs magnétique correspondant vaut respectivement $+B$ et $-B$. Le propagateur $P_{ij}(\tau)$ obéit à l'équation:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} P_{11} \\ P_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -w & w \\ w & -w \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_{11} \\ P_{12} \end{bmatrix}. \text{ Avec } \begin{matrix} \Sigma = P_{11} + P_{12} = 1 \\ \Delta = P_{11} - P_{12} \end{matrix} \text{ on obtient } d\Delta/dt = -2w\Delta \text{ et}$$

$\Delta = C_i \cdot \exp(-t/\tau_c)$ où $\tau_c = 1/(2w)$. $P_{11} = (1 + \exp(-t/\tau_c))/2$ et $P_{12} = (1 - \exp(-t/\tau_c))/2$. Pour obtenir les constantes d'intégration C_i , il faut prendre en compte les conditions initiales suivantes :

$$\begin{matrix} i = 1 \rightarrow P_{11}(0) = 1, P_{12}(0) = 0 \\ i = 2 \rightarrow P_{21}(0) = 0, P_{22}(0) = 1 \end{matrix} \cdot \text{ Alors } \begin{matrix} P_{11} = P_{22} = \frac{1}{2}(1 + \exp(-t/\tau_c)) \\ P_{12} = P_{21} = \frac{1}{2}(1 - \exp(-t/\tau_c)) \end{matrix} \cdot \text{ Ainsi, partant de}$$

$G(\tau) = \sum_i B_i p_i \sum_j B_j P_{ij}(\tau)$ avec $i, j \in \{1, 2\}$, $G(\tau) = B^2 \cdot \exp(-t/\tau_c)$. La fonction d'autocorrélation étant exponentielle, la densité spectrale vaut $B^2 \cdot 2\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$. Cette fonction d'autocorrélation correspond à celle utilisée dans le modèle BPP et de façon plus générale peut rendre compte de processus poissonien.

IV. Mouvement diffusif rotationnel isotrope

Nous présentons maintenant un modèle de rotation diffusionnelle utilisé dans ce travail pour rendre compte de la dépendance en températures de l'efficacité de relaxation longitudinale due aux fluctuations des interactions dipolaires. Dans ce modèle, le propagateur angulaire $P(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f, \tau)$ représente la probabilité qu'un vecteur unitaire $\mathbf{u}$ pointe dans la direction $\mathbf{u}_f$ après une durée τ sachant qu'il pointait dans la direction $\mathbf{u}_i$ à l'instant origine. Ce propagateur obéit à l'équation de diffusion angulaire $\partial P / \partial \tau = D_r \Delta P$ où D_r est le coefficient de diffusion en rotation exprimé en s^{-1} . Partant de la condition initiale $P(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f, 0) = \delta(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_f) = \sum_0^\infty \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{l,m}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{l,m}(\theta_f, \varphi_f)$ et sachant que les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont fonctions propres du Laplacien Δ , $P(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f, \tau)$ est égale à $\sum_0^\infty \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{l,m}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{l,m}(\theta_f, \varphi_f) \exp(-\tau/\tau_\ell)$ avec $\tau_\ell = [D_r \cdot l(l+1)]^{-1}$. Comme cela a été rappelé dans l'annexe II-C, la dépendance angulaire des interactions dipolaires se décrit aussi avec des harmoniques sphériques. Ainsi, $G(\tau) = \langle Y_{2m}(\theta_i, \varphi_i) Y_{2-m}(\theta_f, \varphi_f) \rangle / |Y_{2m}|^2 = \langle \int Y_{2m}(\theta_i, \varphi_i) Y_{2-m}(\theta_f, \varphi_f) P(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_f, \tau) \sin \theta_f d\theta_f d\varphi_f \rangle_{\mathbf{u}_i}$ où la moyenne $\langle \dots \rangle_{\mathbf{u}_i}$ est à prendre sur toutes les directions pointées par le vecteur unitaire $\mathbf{u}_i$. Pour un mouvement isotrope, il y a équiprobabilité de la présence angulaire. Ainsi, $p(\theta_i, \varphi_i) \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i = \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i / 4\pi$. De plus, les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ obéissent à la relation $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$. En prenant en compte ces deux dernières remarques $G(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c)$ avec $\tau_c = [D_r \cdot 2(2+1)]^{-1} = 1/6D_r$. Ce modèle aboutit aussi à une fonction d'autocorrélation exponentielle. Néanmoins, le développement précédent montre que si la rotation n'est pas isotrope alors la fonction d'autocorrélation est une somme d'exponentielles aboutissant à une distribution de temps de corrélations. Le coefficient de diffusion D_r en s^{-1} est donné par la formule de Stokes $D_r = kT/8\pi\eta a^3$ où a est le rayon hydrodynamique et η la viscosité. Pour l'eau à 20 °C, η vaut 1 mPa.s et τ_c 3.5 ps.

V. Mouvement diffusif translationnel

Dans le cas d'un mouvement diffusif en translation, il a été montré numériquement que la densité spectrale $J_{3D}(\omega)$ présente un plateau aux basses fréquences inférieures à une fréquence définie par $1/(2\pi\tau_c)$, où τ_c définit un temps de corrélation, et un comportement asymptotique en $(\omega)^{-2}$ aux fréquences plus élevées [9-VI]. Dans ce modèle de diffusion en translation, le propagateur obéit à une équation de diffusion $\partial P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau) / \partial \tau = D_t \Delta P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau)$ où D_t en m^2/s est le coefficient de diffusion en translation. Une description analytique du propagateur $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau)$ prenant en compte les bonnes conditions aux limites lors des collisions entre particules permet d'obtenir une expression analytique complète de la densité spectrale [10-VI]. Cette description analytique aboutit aux mêmes conclusions pour les régimes asymptotiques.

VI. Propagateur gaussien aux temps longs

Les exemples précédent montrent que l'information dynamique présente dans les fonctions de corrélation se trouve entièrement dans le propagateur $G(\tau) \propto P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau)$. Ici, nous nous intéressons au propagateur de diffusion aux temps longs car cette approche est adaptée à la relaxométrie en champ magnétique cyclé (10 kHz à 20 MHz). Pour interpréter les résultats de cette technique, il faut évaluer les densités spectrales à basse fréquence qui sont

contrôlées par les fluctuations aux temps longs. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, dans un modèle de diffusion en translation, le propagateur obéit à une équation de diffusion $\partial P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau) / \partial \tau = D_t \Delta P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau)$ où D_t en m^2/s est le coefficient de diffusion en translation. Partant de la condition initiale $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ dans un espace libre non borné et isotrope, le propagateur s'écrit $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau) = \exp(-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 / 4D_t \tau) / (4\pi D_t \tau)^{d/2}$ où $d \in \{1, 2, 3\}$ représente la dimension de l'espace dans lequel le mouvement diffusif s'inscrit. Ici, la solution de l'équation de diffusion aboutit à un propagateur gaussien car l'occurrence d'une collision directe entre deux particules est considérée comme négligeable devant l'occurrence d'un rapprochement à une distance minimale d'approche $d_{\min}$ des particules sur des temps longs. A partir du propagateur, on peut déduire la probabilité de retour après une durée τ par $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \tau) = 1/(4\pi D_t \tau)^{d/2} \sim 1/V_d$ où $V_d \sim \langle r^2 \rangle^{d/2}$ représente le volume exploré par la diffusion pendant cette durée τ . Ainsi, aux temps longx où $\tau \gg (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 / (4D_t)$, $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau) \sim P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \tau) = 1/(4\pi D_t \tau)^{d/2}$. Le tableau 1 reporte le comportement de la fonction de corrélation $G(\tau) \propto 1/\tau^{d/2}$ aux temps longs et la densité spectrale $J(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\tau^{d/2}} \exp(-i\omega\tau) d\tau$ aux basses fréquences en prenant en compte la dimension d du mouvement diffusif.

d	$G(\tau)$	$J(\omega)$
1	$\propto \tau^{-1/2}$	$\propto \tau_c \omega^{-1/2}$
2	$\propto \tau^{-1}$	$\propto -\tau_c \text{Ln}(\omega \tau_c)$
3	$\propto \tau^{-3/2}$	$\propto a - b\sqrt{\omega \tau_c}$

Tableau 1: Comportement limite au temps longs des fonctions de corrélation $G(\tau)$ et à basse fréquence des densités spectrales $J(\omega)$ pour différentes dimensions d de l'espace dans un modèle purement diffusif. a et b sont linéairement dépendants de τ_c .

Ce tableau est un outil qui permet une analyse asymptotique des profils de dispersion NMRD fournis par la relaxométrie en champs magnétique cyclé [19, 20, 21-II]. Néanmoins, il faut noter qu'en plus de la diffusion 1D, d'autres phénomènes peuvent induire un comportement en loi de puissance avec un exposant $-1/2$.

VII. Prise en compte de l'échappement d'un milieu confiné vers un milieu libre

Il existe beaucoup de milieu poreux où une particule reste confinée à la surface des pores pendant une durée τ_{ech} avant de s'échapper dans un milieu libre par diffusion tridimensionnelle. Nous présentons ici deux modèles de changement de régime de transport. Dans ces modèles, la particule participe à un mouvement diffusif de dimension 1 ou 2 avant de s'échapper par un mouvement diffusif tridimensionnel. Le modèle diffusif passant de dimension 2 vers la dimension 3 a été développé lors d'une étude de roches pétrolifères [8-VI]. L'expression de la fonction de corrélation est donnée par :

$$G_{n2De}(\tau) = \frac{\tau_{\text{ech}} \tau_m}{\tau_{\text{ech}} - \tau_m} \cdot \frac{1}{|\tau|} \left[\exp(-|\tau|/\tau_{\text{ech}}) - \exp(-|\tau|/\tau_m) \right].$$

Cette expression présente un régime en $1/|\tau|$ pour décrire la diffusion de surface. Un régime exponentiel avec la constante de temps τ_{ech} au temps long génère une coupure pour modéliser l'échappement. La seconde exponentielle modélise le fait que le système atteint le régime en $1/|\tau|$ avec une constante de temps τ_m pour prendre en compte la réponse moléculaire du fluide. Une propriété mathématique intéressante de cette expression est que $G_{n2De}(\tau \rightarrow 0) \rightarrow 1$. Cette propriété est nécessaire car à l'instant origine il n'y a pas

décorrélation. Dans cette expression, il faut que $\tau_{ech} > \tau_m$. La densité spectrale $J_{n2De}(\omega)$ est donnée par :

$$J_{n2De}(\omega) = \frac{\tau_{ech}\tau_m}{\tau_{ech} - \tau_m} \cdot \ln \left[\frac{1 + \omega^2\tau_m^2}{\frac{\tau_m^2}{\tau_{ech}^2} + \omega^2\tau_m^2} \right].$$

Cette densité spectrale présente un changement de régime autour de $\omega \sim 1/\tau_{ech}$. A haute fréquence, le régime suit une loi logarithmique caractéristique d'une diffusion en surface. Un plateau caractéristique d'une diffusion tridimensionnelle définit le comportement basse fréquence. En modifiant $G_{n2De}(\tau)$, il est possible de décrire le passage d'un régime diffusionnel de dimension 1 vers 3

$$G_{n1De}(\tau) = \frac{\tau_{ech}\tau_m}{\tau_{ech} - \tau_m} \cdot \frac{1 + (|\tau|/\tau_m)^{1/2}}{|\tau|} [\exp(-|\tau|/\tau_{ech}) - \exp(-|\tau|/\tau_m)].$$

Cette expression se comprend de la même manière que celle de $G_{n2De}(\tau)$ sauf qu'elle définit un régime en $1/|\tau|^{1/2}$ pour prendre en compte le régime 1D comme cela est précisé dans le tableau 1. La densité spectrale $J_{n1De}(\omega)$ calculée à l'aide d'un programme de calcul symbolique est donnée par :

$$J_{n1De}(\omega) = \frac{\tau_{ech}\tau_m}{\tau_{ech} - \tau_m} \cdot \left[\frac{2\sqrt{\pi}}{(1 + \omega^2\tau_m^2)^{1/4}} \left\{ \cos\left(\frac{1}{2} \arctg(\omega\tau_{ech})\right) \cdot \left[\frac{1 + \omega^2\tau_m^2}{\frac{\tau_m^2}{\tau_{ech}^2} + \omega^2\tau_m^2} \right]^{1/4} - \cos\left(\frac{1}{2} \arctg(\omega\tau_m)\right) \right\} + \ln \left\{ \frac{1 + \omega^2\tau_m^2}{\frac{\tau_m^2}{\tau_{ech}^2} + \omega^2\tau_m^2} \right\} \right].$$

Cette densité spectrale présente aussi un changement de régime autour de $\omega \sim 1/\tau_{ech}$. A haute fréquence, le régime suit une loi de puissance en $\omega^{-1/2}$. Et comme précédemment, un plateau caractéristique d'une diffusion tridimensionnelle définit le comportement basse fréquence. Cette expression permet de décrire plusieurs phénomènes induisant un comportement en $\omega^{-1/2}$.

VIII. Normalisation des fonctions de corrélations aux temps courts

Le tableau 1 permet une analyse asymptotique des profils de dispersion NMRD. Néanmoins, pour une analyse quantitative il faut aussi normaliser les fonctions de corrélation $G(\tau)$ aux temps courts $G(\tau \rightarrow 0) \rightarrow 1$. Or, dans le paragraphe précédent cette contrainte a bien été prise en compte. Ainsi, pour décrire un mouvement diffusif surfacique sans échappement, il suffit de faire tendre la durée de résidence sur la surface vers l'infini ($\tau_{ech} \rightarrow \infty$) dans G_{n2De} .

$$G_{n2D}(\tau) = \frac{\tau_m}{|\tau|} [1 - \exp(-|\tau|/\tau_m)] \text{ qui conduit à } J_{n2D}(\omega) = \tau_m \cdot \ln \left[1 + \frac{1}{\omega^2\tau_m^2} \right].$$

L'expression de la densité spectrale $J_{n2D}(\omega)$ peut prendre deux formes qui seront utiles pour analyser les profils NMRD des MCM-41 dans le chapitre VI. Pour les mouvements diffusifs

de surface rapides où $\omega\tau_m < 1$, $J_{n2D}(\omega)$ tend vers $-2\tau_m \ln(\omega\tau_m)$ comme dans le tableau 1. Pour les mouvements diffusifs de surface lents où $\omega\tau_m > 1$, $J_{n2D}(\omega)$ tend vers $1/(\omega^2\tau_m)$.

IX. Ponts browniens près d'une surface de taille finie

Une étude de la dynamique d'un fluide confiné dans le VYCOR par relaxométrie en champ magnétique cyclé et par simulation de la dynamique brownienne a été menée [8-VII]. Les résultats expérimentaux des profils de dispersion NMRD de l'eau obtenus par relaxométrie et la simulation de la dynamique brownienne effectuée dans une reconstruction 3D du réseau poreux saturé à 100 % ont été comparés. Pour analyser ces courbes expérimentales, un modèle de ponts browniens près d'une surface plate de taille finie étudié a été proposé par P. Levitz [7-VII]. En prenant par exemple une molécule d'eau, cette molécule va s'adsorber sur la surface puis la quitter en faisant des boucles au dessus jusqu'à l'échappement de cette surface. La figure II-D-2 représente ce mouvement intermittent de la molécule avec la surface. En effet, lorsque la molécule est adsorbée sur la surface, l'interaction $I(t)$ est égale à 1 ce qui modélise une mémoire angulaire retrouvée alors que si la molécule d'eau fait une boucle cette interaction est égale 0 car le mouvement brownien dans le liquide fait perdre toute mémoire angulaire. La fenêtre $K(t)$ ouverte sur une durée t_e modélise la période où la molécule interagit avec la surface finie. Après cette durée t_e passée près de la surface, la molécule s'échappe de la surface définitivement par un mouvement diffusif tridimensionnel. La densité de probabilité de durée d'une boucle et celle de la durée d'adsorption entre deux boucles sont données respectivement par $\psi_L(t)$ et $\psi_A(t)$ sur la figure II-D-2.

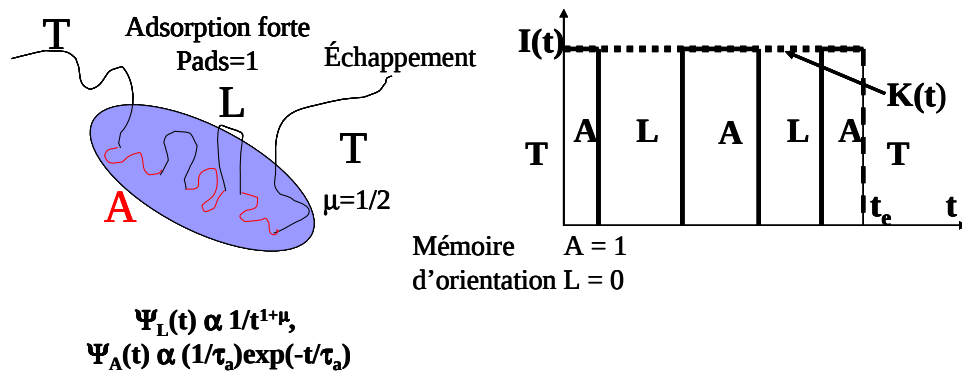


Figure II-D-2: Représentation de la dynamique brownienne sur une surface plate de taille finie.

La densité spectrale $I(\omega)$, transformée de Fourier de $I(t)$ décrivant le mouvement intermittent est proportionnelle à $1/((\omega/\omega_0)^{1/2} + (\omega/\omega_0) + (\omega/\omega_0)^{3/2}/2)$ avec $\omega_0 = \pi\tau_t/(2\tau_A^2)$ où τ_A est le temps moyen d'adsorption et τ_t la durée associée au plus petit pont brownien. A la fenêtre $K(t)$ est associée $K(\omega)$. Ainsi, $J(\omega)$ est donnée par le produit de convolution $K(\omega)*I(\omega)$. Le plus souvent, la fréquence caractéristique ω_0 est trop élevée pour être accessible aux relaxomètres. Alors, les profils de dispersion NMRD expérimentaux se réduisent à un plateau aux basses fréquences et suivent une loi de puissance en $\omega^{-0,5}$ aux fréquences plus élevées que $1/(2\pi\tau_e)$. Pour analyser de façon quantitative de tels profils, nous utilisons l'expression $J_{n1De}(\omega)$ qui présente le comportement asymptotique adapté. Dans ce cas, τ_{ech} correspond à t_e et τ_m à $1/\omega_0$.

Annexe II-E

Notions sur l'échange biphasique

I. Introduction

Nous avons vu dans l'annexe II-B l'influence sur le spectre d'un échange d'une particule entre deux environnements chimiques différents. Ici, nous présentons comment décrire l'impact d'un échange entre deux phases sur les efficacités de relaxation longitudinale R_1 et transverse R_2 . Nous définissons une aimantation réduite pouvant décrire aussi bien l'évolution de l'aimantation transverse que longitudinale. Nous donnons les expressions décrivant l'évolution de cette aimantation réduite dans le cas d'un échange lent et d'un échange rapide. Nous rappelons, sur un exemple simple, la notion de relaxation limitée par la diffusion ou limitée par la relaxation de surface.

II. Modèle d'échange à deux populations

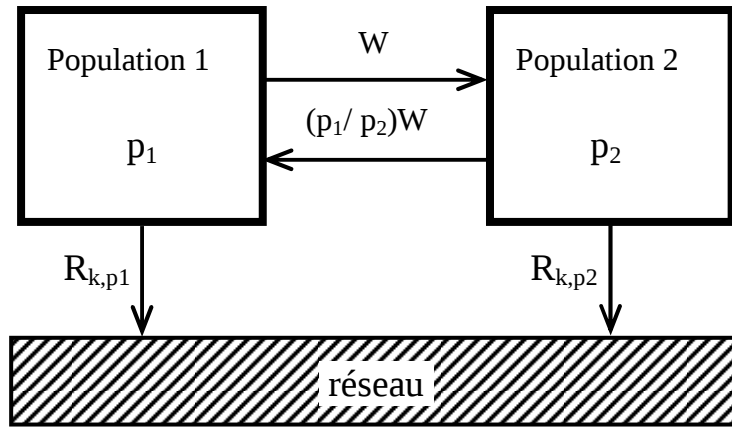


Figure II-E-1: Modèle thermodynamique traduisant l'échange entre deux populations d'eau, dans un poreux.

La Figure II-E-1 présente un modèle thermodynamique traduisant la possibilité d'échange entre deux populations de protons (nommées 1 et 2), de fractions volumiques p_1 et p_2 (avec $p_1 + p_2 = 1$) et d'efficacités de relaxation $R_{k,p1}$ et $R_{k,p2}$ respectivement. Ces efficacités de relaxation $R_{k,p1}$ et $R_{k,p2}$ peuvent aussi bien correspondre à des efficacités de relaxation longitudinale $R_{1,p1}$ et $R_{1,p2}$ ou transverse $R_{2,p1}$ et $R_{2,p2}$. Dans le cas de la relaxation longitudinale, une aimantation réduite $M_i(t) = (m_i(t) - m_i^{eq})/m_i^{eq}$ est définie à partir de l'aimantation longitudinale $m_i(t)$ et de sa valeur à l'équilibre m_i^{eq} pour chaque espèce i . Dans le cas de la relaxation transverse, l'aimantation réduite $M_i(t) = m_i(t)/m_i(0)$ est définie à partir de l'aimantation transverse $m_i(t)$ et de sa valeur à l'instant origine $m_i(0)$ pour chaque espèce i . Dans ce modèle, nous considérons que les aimantations réduites $M_1(t)$ et $M_2(t)$, correspondant aux deux populations sont couplées par un échange plus au moins rapide, caractérisé par une vitesse d'échange $W(s^{-1})$.

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_1(t) \\ M_2(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(R_{k,p1} + W) & (p_1/p_2)W \\ W & -(R_{k,p2} + (p_1/p_2)W) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_1(t) \\ M_2(t) \end{bmatrix} \quad [E-1]$$

L'aimantation totale réduite $M(t) = M_1(t) + M_2(t)$ est donnée par :

$$M(t) = \{[p_1.(A_{1\ell}) + p_2.(A_{2\ell})].\exp(-R_{k,lent}.t) + [p_1.(A_{1r}) + p_2.(A_{2r})].\exp(-R_{k,rapide}.t)\}/(2\sqrt{\Delta}) \quad [E-2]$$

avec $A_{1\ell} = -R_{k,p1} + R_{k,p2} + (W/p_2) + \sqrt{\Delta}$ [E-3]; $A_{2\ell} = R_{k,p1} - R_{k,p2} + (W/p_2) + \sqrt{\Delta}$ [E-4]
 $A_{1r} = R_{k,p1} - R_{k,p2} - (W/p_2) + \sqrt{\Delta}$ [E-5]; $A_{2r} = -R_{k,p1} + R_{k,p2} - (W/p_2) + \sqrt{\Delta}$ [E-6]
 où

$$\Delta = (R_{k,p1} - R_{k,p2})^2 + (W/p_2)^2 + 2W \cdot (1 - (p_1/p_2)) \cdot (R_{k,p1} - R_{k,p2}) \quad [E-7]$$

$$R_{k,lent} = (R_{k,p1} + R_{k,p2} + (W/p_2) - \sqrt{\Delta})/2 \quad [E-8]$$

$$R_{k,rapide} = (R_{k,p1} + R_{k,p2} + (W/p_2) + \sqrt{\Delta})/2 \quad [E-9]$$

En absence d'échange ($W=0$), $M(t)$ s'écrit $M(t) = p_2 \cdot \exp(-R_{k,p2} \cdot t) + p_1 \cdot \exp(-R_{k,p1} \cdot t)$ [E-10]

III. Echange Lent

Le régime d'échange lent est défini par $W \ll \{R_{k,p1}, R_{k,p2}, |R_{k,p1} - R_{k,p2}|\}$. De plus, si $R_{k,p2} > R_{k,p1}$ en posant $\Delta R = R_{k,p2} - R_{k,p1}$ et $F = p_1/p_2$ on obtient :

$$M(t) \sim p_1 \cdot (1 + 2W/\Delta R) \cdot \exp(-R_{k,lent} \cdot t) + p_2 \cdot (1 - 2F \cdot W/\Delta R) \cdot \exp(-R_{k,rapide} \cdot t) \quad [E-11]$$

avec

$$R_{k,lent} \sim R_{k,p1} + W \quad [E-12]$$

$$R_{k,rapide} \sim R_{k,p2} + (p_1/p_2) \cdot W \quad [E-13]$$

Dans ce régime d'échange lent, l'aimantation évolue avec un comportement bi-exponentiel mais un mélange par le couplage persiste et les préfacteurs des modes de relaxation ne reflètent pas directement les populations.

IV. Echange Rapide

Le régime d'échange rapide est défini par $W \gg \{R_{k,p1}, R_{k,p2}, |R_{k,p1} - R_{k,p2}|\}$. De plus, si $R_{k,p2} > R_{k,p1}$ en posant $\Delta R = R_{k,p2} - R_{k,p1}$ et $F = p_1/p_2$ on obtient :

$$M(t) \sim \exp(-R_{k,lent} \cdot t) \quad [E-11]$$

avec

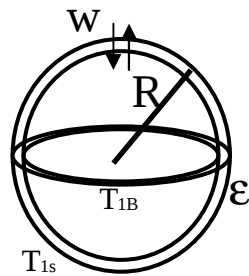
$$R_{k,lent} \sim p_1 \cdot R_{k,p1} + p_2 \cdot R_{k,p2} \quad [E-12]$$

$$R_{k,rapide} \sim p_2 \cdot R_{k,p1} + p_1 \cdot R_{k,p2} + W/p_2 \sim W/p_2 \quad [E-13]$$

Dans ce régime d'échange rapide, l'aimantation évolue avec un comportement mono-exponentiel et l'efficacité de relaxation correspondante $R_{k,lent}$ est la somme des efficacités de relaxation pondérées par la fraction volumique correspondante. L'efficacité de relaxation $R_{k,rapide}$ décrit le transfert interne entre les deux populations qui dans ce régime est beaucoup plus rapide que le retour à l'équilibre.

V. Transport de l'aimantation dans un pore lisse

Une analyse du transport de l'aimantation dans un pore lisse a été développée lors d'un travail de thèse sur l'étude des roches pétrolifère [8-VI].



$$\frac{\partial}{\partial t} m_B(r, t) = -\frac{1}{T_{1B}} (m_B(r, t) - m_{eq}) + D \Delta m_B(r, t)$$

$$\varepsilon \frac{d}{dt} m_s(t) = -\frac{\varepsilon}{T_{1s}} m_s(t) - W \varepsilon (m_s(t) - m_B(r = a, t))$$

Ce modèle décrit l'évolution spatio-temporelle de l'aimantation en volume $m_B(\mathbf{r},t)$ diffusant avec un coefficient de diffusion D dans un pore sphérique de rayon R . Dans ce volume l'aimantation $m_B(\mathbf{r},t)$ relaxe vers l'aimantation d'équilibre m_{eq} avec une vitesse de relaxation $1/T_{1B}$. L'aimantation $m_s(\mathbf{r},t)$ dans une couche d'épaisseur ϵ à la surface du pore relaxe avec une vitesse de relaxation $1/T_{1s}$. Ces aimantations s'échangent avec un taux de transfert $W(s^{-1})$.

La résolution des équations différentielles pour ce modèle permet d'évaluer l'efficacité de relaxation globale $1/T_1$.

$$1/T_1 = 1/T_{1B} + 1/\{(R/3\epsilon).T_{1s} + (R^2/6D)\} \quad [E-14]$$

Le rapport $R/3\epsilon$ est exactement le rapport $V/S\epsilon$ du volume V de la sphère sur celui de la couche de surface S d'épaisseur ϵ . D'autre part, le temps $T_{diff} = a^2/6D$ représente le temps nécessaire pour qu'une particule au centre de la sphère atteigne la surface. Cette expression [E-14] de l'efficacité de relaxation globale $1/T_1$ permet de définir deux régimes du transport de l'aimantation dans le pore.

$$- \text{Limitation par la diffusion: } 1/T_1 - 1/T_{1B} = 1/T_{diff} \quad [E-15]$$

Dans ce régime la relaxation est limitée par le transport diffusif de l'aimantation vers la surface.

$$- \text{Limitation par la relaxation de surface: } 1/T_1 - 1/T_{1B} = (\epsilon S/V).1/T_{1s} \quad [E-16]$$

Dans ce régime, c'est l'efficacité de relaxation de surface qui limite la relaxation globale de l'aimantation. Si $1/T_{1B} \ll (\epsilon S/V).1/T_{1s}$ alors

$$T_1 = (T_{1s}/\epsilon).V/S = \alpha \langle R \rangle_{RMN} \quad [E-17]$$

Ainsi, dans ce régime, mesurer le temps de relaxation revient à mesurer un rayon de pore si l'on calibre la constante de proportionnalité α . Dans le cas où la morphologie du pore est mal définie, $\langle R \rangle_{RMN}$ donne une bonne indication de la taille du pore. Enfin, l'expression [E-16] est à comparer avec l'expression [E-12] puisque p_1 et p_2 représentent des fractions volumiques.

Annexe II-F

Séquences RMN utilisées

I. Introduction

Dans cette annexe, nous regroupons les diverses séquences RMN que nous avons mises en œuvre. Toutes ces séquences sont standards et implémentées dans les appareils utilisés. Aussi, nous ne présentons ces séquences que graphiquement.

II. Séquences RMN

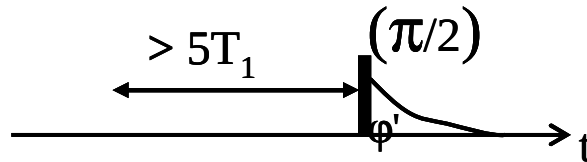


Figure 1: Séquence du signal en précession libre « Free Induction Decay ».

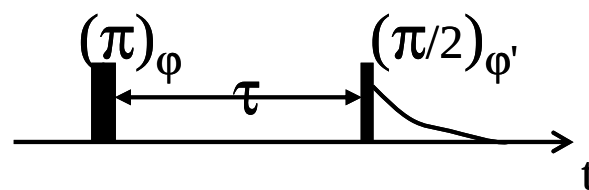


Figure 2: Séquence Inversion/Récupération.

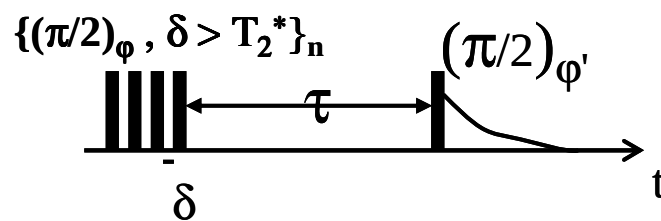


Figure 3: Séquence Saturation/Récupération.

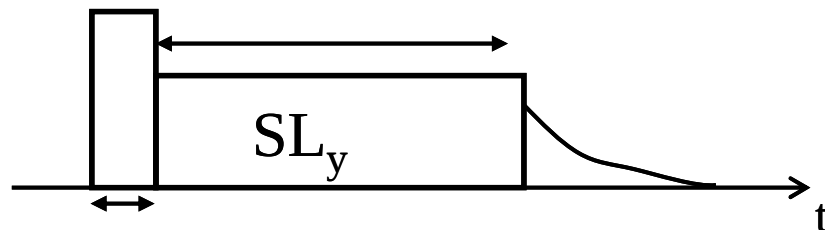


Figure 4: Séquence $T_{1\rho}$.

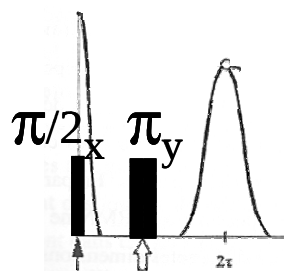


Figure 5: Echo de Hahn.

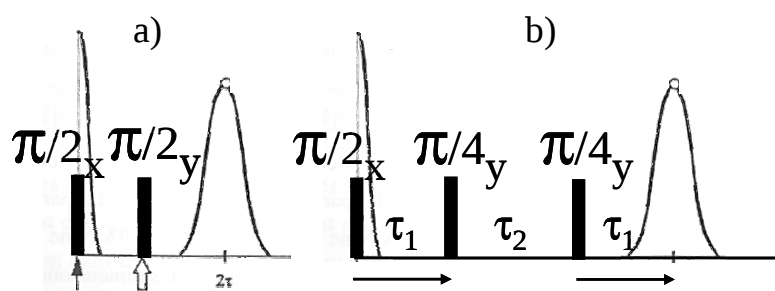


Figure 6: a) Echo solide, b) Jeener-Broekaert.

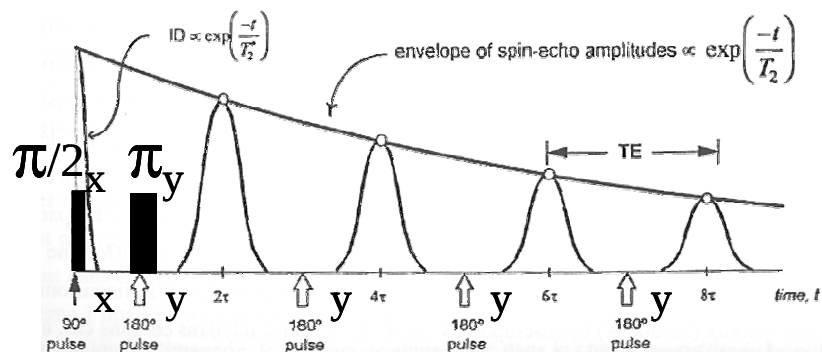


Figure 7: Séquence CPMG.

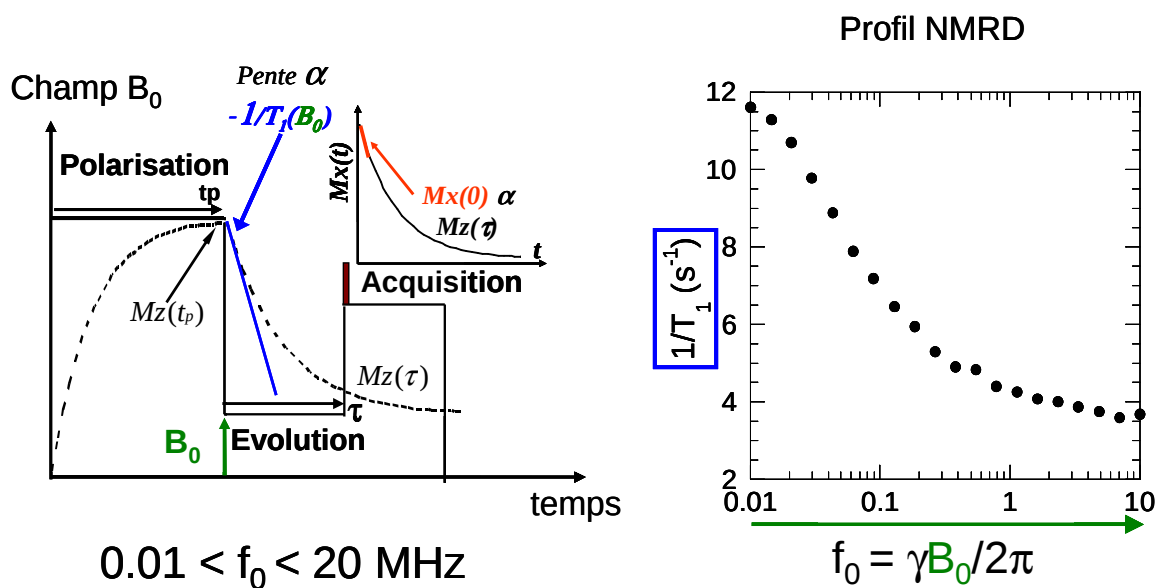


Figure 8: Séquence de relaxométrie pour obtenir un profil DNMR de dispersion de l'efficacité de relaxation longitudinale R_1 en fonction de la fréquence de Larmor.

Écho stimulé :

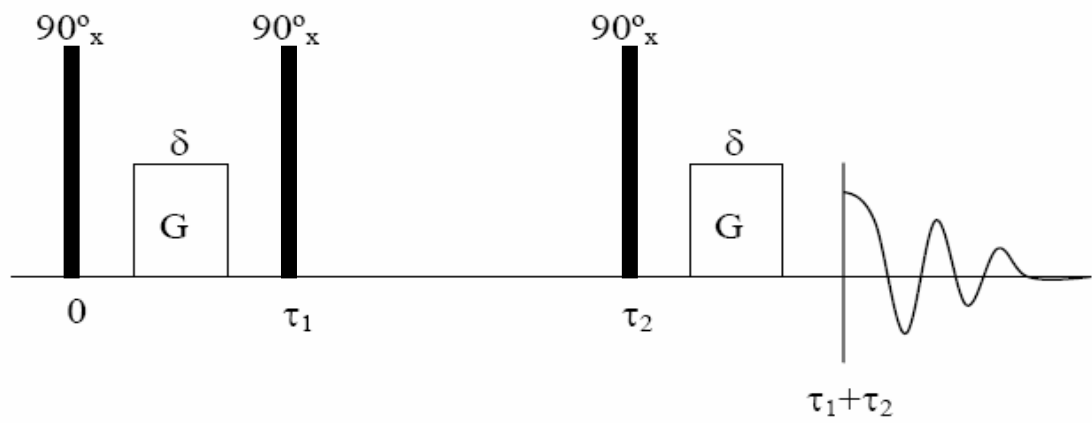


Figure 9: Séquences pour le Gradient de champs en impulsion.

Annexe II-G

Dépendance en température du Signal sur Bruit

I. Introduction

Dans le chapitre VI, en enregistrant le signal et le bruit, nous avons pu comparer des spectres à différentes températures et ainsi suivre le départ de certaines espèces lors d'un cycle de température. La procédure mise en place s'appuie sur une expression de la dépendance en température du rapport signal sur bruit S/B. Nous justifions cette expression et la procédure dans cette annexe.

II. Accord et adaptation d'une sonde

Le plus souvent, la sonde RMN est un système résonant composé d'une bobine servant de capteur inductif de la variation de flux magnétique associée à la précession de l'aimantation nucléaire et d'une capacité qui impose la fréquence d'accord qui doit correspondre à la fréquence de Larmor. L'intérêt de ce système résonant est de limiter la puissance de bruit captée lors d'une mesure RMN. L'information de la sonde est transportée vers le spectromètre RMN par des câbles blindés présentant une impédance caractéristique ($Z_c = 50 \Omega$). Ainsi, la sonde doit aussi avoir un système d'adaptation pour que le générateur de Thévenin dont la force électromotrice (f.e.m.) de sortie induite par le signal RMN e_{RMN} et le bruit e_B , essentiellement générée par la résistance r de la bobine, soit vu par le câble avec une impédance du générateur égale à l'impédance caractéristique du câble. Comme pour l'accord, l'adaptation est assurée, le plus souvent, par le réglage d'une capacité variable. Le rapport de transformation n de ce système modifie de la même manière les signaux e_{RMN} et e_B laissant le signal sur bruit $S/B = e_{RMN}/e_B = n.e_{RMN}/n.e_B$ inchangé. Lorsque la température de l'échantillon est modifiée non seulement les f.e.m. sont directement modifiées d'une manière prévisible comme cela sera discuté ci-dessous, mais le rapport de transformation n doit aussi être modifié pour maintenir les conditions d'accord-adaptation de la sonde. Néanmoins, le rapport signal sur bruit S/B reste insensible à cette modification de n . La chaîne d'amplification modifie dans le même rapport G , e_{RMN} et e_B . De plus, une chaîne de mesure de bonne qualité introduit un bruit qui reste négligeable devant celui de la source d'information. Ainsi, si le signal et le bruit de la source sont difficilement comparables d'une température à l'autre, le rapport signal sur bruit S/B est lui beaucoup plus utilisable sous des conditions qui vont être explicitées.

III. Dépendance en température du signal

La valeur de la f.e.m. e_{RMN} se déduit d'un principe de réciprocité de l'électromagnétique qui déclare qu'un moment magnétique variant dans le temps $\mathbf{m}(t)$ induit une tension $V = -\partial[\mathbf{B}^1 \cdot \mathbf{m}(t)]/\partial t$ dans un conducteur où $\mathbf{B}^1$ est le champ magnétique qui serait produit à la position du moment magnétique $\mathbf{m}$ par un courant unité passant dans le fil formant la bobine. Après une attente suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique ($\sim 5 T_1$), une impulsion RF dite de « $\pi/2$ » positionne l'aimantation dans le plan transverse au champs magnétique principal B_0 , ce qui aboutit à créer un moment magnétique variable $\mathbf{m}(t) \sim M_0 v_s \cos(\omega_0 t)$ où M_0 représente l'aimantation d'équilibre, $\omega_0 = -\gamma B_0$ la pulsation de Larmor d'un spin I de rapport gyromagnétique γ plongé dans le champs magnétique B_0 et v_s le volume de l'échantillon. L'expression de $M_0 = N_s \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / 3kT$ est donnée par la loi de Curie où N_s est la densité de spin, k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. Dans le cas d'un solénoïde $B^1 \sim \mu_0 N_b S_b / v_s$ où N_b est le nombre de spires de surface S_b de la bobine et μ_0 la perméabilité du vide. La difficulté dans l'évaluation de B^1 vient de la dépendance géométrique auquel est sensible le couplage B^1 . Ainsi, on fait souvent intervenir

un facteur de remplissage η très difficile à reproduire à l'identique expérimentalement. Ainsi, dans la procédure utilisée au chapitre VI la sonde et l'échantillon sont maintenus en place tout au long du cycle de température. Avec ce facteur de remplissage, B^1 est donné par $\mu_0 \eta N_b S_b / v_s$. En rapportant les différentes expressions dans la formule de la tension V nous obtenons :

$$e_{RMN} = a_{cst} \cdot N_s / T \text{ avec } a_{cst} = \mu_0 \gamma^3 \hbar^2 I(I+1) \eta N_b S_b B_0^2 / 3k \quad [G-1]$$

La f.e.m. e_{RMN} est présentée sous la forme [G-1] afin de souligner la dépendance en température et avec la densité de spin N_s . Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus a_{cst} est considéré comme une constante.

IV. Dépendance en température du bruit

L'expression du bruit est donnée par la formule de Nyquist $e_B = (4kT r_b \Delta f)^{1/2}$ avec $r_b(T)$ la résistance de la bobine RF et Δf la bande passante de la chaîne de mesure. La difficulté ici consiste à évaluer la dépendance en température de r_b . La résistivité d'un métal est approximée par $\rho = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0))$ où α est le coefficient de dépendance en température de la résistivité du métal, ρ_0 la résistivité du métal à la température T_0 . De plus, dans le domaine RF le courant reste localisé à la surface du fil de la bobine sur une profondeur δ due à l'effet de peau et donnée par la formule $\delta = (2\rho/\omega_0\mu_0)^{1/2}$. Ainsi, la section utile du fil de diamètre R_{fil} n'est pas πR_{fil}^2 mais $s = 2\pi R_{fil} \delta - \pi \delta^2 \sim 2\pi R_{fil} \delta$. La valeur de r_b est donnée par $\rho \ell_{fil} / s$ où ℓ_{fil} est la longueur du fil formant la bobine. Ceci donne la dépendance en température de r_b

$$r_b(T) = r_{bm}(1 + (T - T_m)/T_a)^{1/2} \text{ avec } r_{bm} = (\omega_0 \mu_0 \rho_m / 2)^{1/2} \ell_{fil} / (2\pi R_{fil}) \quad [G-2]$$

où $T_a(K) = 1/\alpha$ est une propriété du métal utilisé pour la bobine RF et r_{bm} est la valeur de la résistance de la bobine à la température T_m choisie au centre de la plage de température à explorer. Pour le cuivre et l'argent, T_a est respectivement de 254.45 K et 259.74 K. Ainsi, la tension de bruit e_B peut s'écrire

$$e_B = b_{cst} T^{1/2} f(T) \text{ avec } b_{cst} = (4k r_{bm} \Delta f)^{1/2} \text{ et } f(T) = (1 + (T - T_m)/T_a)^{1/4} \quad [G-3]$$

V. Dépendance en température du signal sur bruit S/B

La dépendance en température du rapport signal sur bruit S/B est donnée par le rapport des expressions [G-1] et [G-3]:

$$S/B = a \cdot N_s / (T^{3/2} \cdot f(T)) \text{ avec } a = a_{cst} / b_{cst} \quad [G-4]$$

La procédure du chapitre VI qui s'appuie sur l'expression [G-4] est valide dans les conditions habituelles de mise en œuvre de la RMN. En particulier, il est important de vérifier que le bruit est gaussien (histogramme de la fin de la FID). L'hypothèse de la validité de la formule de Nyquist est que le bruit soit un bruit blanc. La sonde ne doit pas être déplacée sur toute la durée de l'expérience pour éviter de modifier le facteur de remplissage. Enfin, l'ensemble du spectre RMN doit être localisé sur une plage de fréquence où la réponse de la sonde est peu dépendante de la fréquence. Une telle situation incite à enregistrer les spectres dans les meilleures conditions de résonance possibles.

Annexe IV

Méthodes de caractérisations texturales des milieux poreux

I. Les isothermes d'adsorption

1. Définition

A l'équilibre thermodynamique on a:

Quantité adsorbée = $f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$

Les expériences d'adsorption se pratiquent couramment à température fixe. La courbe donnant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre P de gaz à T constante est l'**isotherme d'adsorption**.

Si l'adsorbat est de la vapeur d'eau, par exemple, on utilise le terme de pressions de vapeur relatives P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à T de l'adsorption. Ainsi, l'équation de l'isotherme d'adsorption est :

Quantité adsorbée = $f(P/P_0)_T, \text{gaz}, \text{solide}$

Cette quantité peut s'exprimer par un nombre de moles, une masse ou un volume. L'isotherme de désorption peut être tracée lorsqu'il y a hystérésis. Cinq types d'isotherme sont classés par Brunauer (1940) [1]. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a rajouté un sixième isotherme de type VI « à marche ». Ainsi, IUPAC a classé les six types d'isothermes présentés ci-dessous en figure 1.

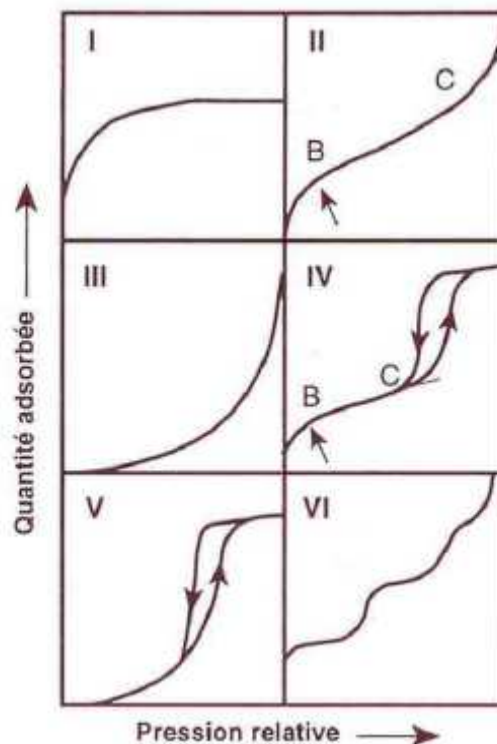


Figure 1: Classification par IUPAC des isothermes d'adsorption [2].

2. Présentation des six types d'isothermes

Le type I: Ce type correspond à l'adsorption physique sur solide **microporeux** dont les pores ont un diamètre $d < 20\text{\AA}$ et avec une valeur de surface spécifique élevée. La surface de l'adsorbant se couvre au maximum d'une couche moléculaire. Les micropores se remplissent à des pressions faibles.

Le type II: Le type II correspond aux solides macroporeux ou non poreux c'est-à-dire tels que $d > 500 \text{ \AA}$. Ce type correspond à une adsorption mono puis multicouches.

Le type III et V: Ils sont rencontrés dans le cas d'une faible interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le type IV: Il est fréquemment fréquenté. Il correspond aux solides mésoporeux ($20 < d < 500 \text{ \AA}$) dans lequel se produit la condensation capillaire. Il y a présence d'hystérésis entre adsorption et désorption.

Le type VI: L'isotherme du type VI est caractéristique des matériaux cristallisés. Il traduit une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme. Chaque marche correspond à une couche.

II. Analyse des isothermes de sorption d'azote

1. Surface spécifique par BET

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) permet de décrire quantitativement les isothermes de type H_2 en se basant sur la théorie de LANGMUIR [3]. D'après Brunauer *et al.* la première couche de molécules adsorbée sur un matériau constitue un site d'adsorption pour une nouvelle couche. Ils supposent comme LANGMUIR qu'il y a un seul type de site d'adsorption à la surface du matériau poreux et que les molécules n'interagissent pas entre elles, ainsi que la chaleur d'adsorption dans toutes les couches autre que la première est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

Les pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 la quantité adsorbée n_a peut s'exprimer en fonction de la pression relative P/P^0 comme suit :

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{n_a \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{n_m^a} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \frac{P}{P^0}$$

Cette équation est appelée la transformée BET.

n_m^a : quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche monomoléculaire (mol/g)

C : constante liée à l'énergie d'adsorption des molécules (constante BET)

P : pression de vapeur à l'équilibre

P^0 : pression de vapeur à saturation de l'adsorbat

Pour déterminer n_m^a et C , on trace la courbe $\frac{\frac{P}{P^0}}{n_a \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)}$ en fonction de $\frac{P}{P^0}$

Les points expérimentaux doivent être alignés. Dans le cas de l'adsorption de l'azote, ceci est vrai dans un domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,35. On obtient ainsi les valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine par :

$$C = 1 + \frac{a}{b}$$

$$n_m^a = \frac{1}{bC}$$

L'air spécifique est calculée à partir de :

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = n_m^a \times N_A \times \sigma_m$$

avec N_A : le nombre d'Avogadro

σ_m : l'aire occupée par une seule molécule adsorbée. Pour l'azote, sa valeur est donc $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ à 77 K.

2. Distribution de taille des pores par BJH

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) est la méthode la plus utilisée pour caractériser les mésopores à partir d'isothermes de sorption [4]. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K, de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H_1 ou H_2 . Elle repose sur plusieurs hypothèses :

- le réseau mésoporeux est constitué de pores indépendants rigides et à géométrie définie
- L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux
- le système est parfaitement mouillant (angle entre l'adsorbable et l'échantillon est nul)
- Il n'y a que des mésopores comme type de pores
- le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux
- l'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

Généralement, les calculs sont effectués sur la branche de désorption de l'isotherme et les pores sont cylindriques. La loi de Kelvin s'écrit :

$$r_k = \frac{-2\gamma_{LV} V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right)}$$

Avec r_k : le rayon de Kelvin

γ_{LV} : la tension interfaciale entre liquide-vapeur

V_m : le volume molaire du liquide

R : la constante de gaz parfait

T : la température

P : la pression d'équilibre

P^o : pression de vapeur saturante de l'adsorbable.

Les variations de l'épaisseur de multicouche en fonction de la pression sont souvent décrites par l'équation de Halsey où a est un paramètre ajustable.

$$t = \left(\frac{-a_m}{6\pi RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Le volume poreux total est calculé à partir de palier de saturation en BJH et donc la quantité désorbée correspond à la vidange des pores d'une classe n entre deux pressions relatives. Chaque classe de pores n comprend tous les pores de rayon $r_{p,n}$ qui est une moyenne des rayons calculés aux pressions P_n et P_{n-1} . Le rayon de pore est donc la somme du rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche t [5].

$$r_{p,n} = r_{k,n} + tn$$

$$\bar{r}_{p,n} = \frac{r_{p,n} + r_{p,n-1}}{2}$$

III. Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est une méthode de caractérisation très utilisée. Elle permet de caractériser des pores de 3 nm à 350 μm . Un échantillon préalablement séché est soumis à des pressions croissantes de mercure. Ce liquide non mouillant pénètre dans le matériau. Si on suppose que les pores sont cylindriques l'équation de Laplace-Young ou loi de Washburn permet de calculer le rayon de pores r remplis en fonction de la pression d'intrusion P du mercure.

$$r = -\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{P}$$

Cependant, tous les pores d'un échantillon ne sont pas cylindriques, et cette hypothèse peut conduire à des erreurs importantes sur le calcul des distributions. De plus, l'équation de Washburn nécessite de connaître la tension de surface liquide-vapeur du mercure ainsi que l'angle de contact entre le mercure et le solide. γ_{LV} est la tension à l'interface liquide-vapeur du mercure (0,485 N/m à 25°C) et θ est l'angle de contact (égal à 140°) entre le mercure et le solide [6, 7].

Bibliographie

Introduction

[1-0] **J-P. Ollivier, A. Vichot**, La durabilité des bétons, Chap. 1, Presses Ponts et Chaussées, ATILH, ISBN : 978-2-85978-434-8, 2008.

[2-0] **V. Baroghel-Bouny**, Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, Thèse de doctorat, Ecole nationale des ponts et chaussées, Paris, p. 487, 1994.

[3-0] **M.A. Henderson**, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, Surface Science Reports 46 (2002) 1-308.

[4-0] **D. Bentz, E.J. Garboczi, D.A. Quenard**, Modelling drying shrinkage in reconstructed porous materials: Application to porous Vycor glass, **Model. Simul. Mater. Sci. Eng.** 6 (1998) 211–236.

[5-0] **P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake**, Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small angle scattering and molecular adsorption.; **J. Chem. Phys.**, Vol 95 (1991) 6151-6161.

[6-0] **P. Levitz**, Off lattice reconstruction of porous media: Critical evaluation, Geometrical confinement and molecular transport. **Advances in Colloid and Interface Science.** 76-77, (1998) pp 71-106.

[7-0] **F. Barberon, J-P Korb, D. Petit, V. Morin and E. Bermejo**, Physical Review Letters 90, 116103 (2003).

[8-0] **P. E. Levitz, J-P Korb**, Europhysics Letters. 70, Probing glass transition of clay colloids by NMR relaxometry Brownian dynamics and particle jamming: Interplay between fluid (2005) 684-689.

[9-0] **P. Levitz**, Random flights in confining interfacial systems, Journal of Physics-Condensed Matter 17 (49): Sp. Iss. SI DEC 14 (2005) S4059-S4074.

[10-0] **Perrin JC, Lyonnard S, Guillermo A, et P. Levitz**, Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry. Journal of Physical Chemistry B 110 (11) (2006) 5439-5444.

Chapitre I

- [1-I] **D. Moore**. The roman Pantheon: The Triumph of Concrete. 1995.
- [2-I] **H.F.W Taylor**. Cement chemistry. Academic Press, 1997, p. 475.
- [3-I] **M. Venuat**. La pratique des ciments, mortiers et bétons. Paris, du moniteur Edition, 1989.
- [4-I] **J-P. Ollivier, A. Vichot**, La durabilité des bétons, Chap. 2, Presses Ponts et Chaussées, ATILH, ISBN : 978-2-85978-434-8, 2008.
- [5-I] Fiches techniques, Les constituants des bétons et des mortiers, CIMbéton, <http://www.infociments.fr>.
- [6-I] **P. Barret**. Thermodynamique chimique: sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique 3CaO , SiO_2 et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment. C. R. Académie de sciences, 1979, vol. 288 (Série C), p. 461-464.
- [7-I] **P. Barret, B. Bertrandie**. Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and bCa_2SiO_4 . Journal de Chimie physique, vol.83, n°11/12, p 765-775.
- [8-I] **Lea F.M.** Chemistry of cement and concrete, 4th edition, John Wiley and Sons Inc., New York, Toronto, ISBN: 0-340-56589-6, 1988, 1092 p.
- [9-I] **E. Moudilou**. Cinétique et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. PhD thesis, Université d'Orléans, 2000.
- [10-I] **C. Vernet, G. Cadoret**, Suivi continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours, Les BHP, caractéristiques, durabilité, applications, Presses de l'ENPC, paris, 1992, p. 115-128.
- [11-I] **A. Nonat, J.C. Mutin**, From hydration to setting, in proceeding of the international RILEM workshop: Hydration and setting of cements, Dijon, France, 1991, p171-191.
- [12-I] **V. Baroghel-Bouny**, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Thèse LCPC, 1994.
- [13-I] **T.C Powers, T.L. Brownyard**. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *Portland Cement Association*, 1948, p. 992.
- [14-I] **M. Buil**, Comportement physico-chimique du système ciment. Annales de l'ITBTP, n°483, 1990, série béton
- [15-1] **D. Damidot**, Physico-chemistry applied to cement-based materials: toward better engineered and more sustainable construction materials, accepted Journal of the Chinese Ceramic Society, to be published in 2012
- [16-1] **S. Gauffinet, E. Finote, E. Lesniewska, A. Nonat**. Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique. *C. R. de l'Académie des Sciences*, vol. 327, n°4, 1998, p. 231-236.
- [17-I] **M. Regourd, H. Hornain**. Application de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*, n° 693, 1975, p.73-87.
- [18-I] **H.F.W. Taylor**. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol 69, n°6, 1986, p. 464-467.

- [19-I] **A. Nonat**. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, 1521-1528.
- [20-I] **R. James Kirkpatrick and Xian Dong Cong**. An introduction to ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of cements and concretes. In P. Colombet and A.-R. Grimmer, editors, *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*, pages 55–75. Gordon and Breach Science Publishers, 1995.
- [21-I] **A. R. Brough, I.G. Richardson, G.W. Groves, and C. M. Dobson**. ^{29}Si enrichment and selective enrichment for study of the hydration of model cements and blended cement. In P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, and P. Sozzani, editors, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials*, pages 269–275. Springer, 1998.
- [22-I] **I. Klur**. Etude par R.M.N. de la Structure des Silicates de Calcium Hydratés, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1996.
- [23-I] **D. L. Kantro, S. Brunauer, C. H. Weise**. Development of surface in the hydration of calcium silicates. *Advanced in Chemistry Series*, 1961, p. 199-219.
- [24-I] **H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J.-C. Petit**. Zeta-Potentiel Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations0 *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, n°1, 2001, p. 58-65.
- [25-I] **R.J.-M. Pellenq, M. Crespín, N. Lequeux, C. Menager, L. Costalin, A. Delleville, H. Van Damme**. A (NTV) Monte-Carlo Study of the stability of charged interfaces application to cement and clay minerals. *Second Rilem Workshop on Hydration and Setting Why does Cement?* Rilem Edition, 1997.
- [26-I] **B. Jönsson, H. Wennerström, A. Nonat, B. Cabanne**. Onset of cohesion in cement paste. *Langmuir*, vol. 20, 2004, p. 6702-6708.
- [27-I] **T.C. Powers, T.L. Bownyard**, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *ACI Journal, Proc.*, vol 43, part 1 to 9, 1946-47-48.
- [28-I] **V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, J.J. Beaudoin**, *Concrete Science. Treatise on current research*. Heyden and son, 1981.
- [29-I] **H. M. Jennings**. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste.
- [30-I] **M. Daimon, S.A. Abo-El-Enien, G. Hosaka, S. Goto, and R. Kondo**. Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(3-4):110–114, 1977.
- [31-I] **R.F. Feldman, P.J. Serada**, Un modèle pour pâte de ciment Portland hydraté d'après les modifications de l'épaisseur de la couche adsorbée et les propriétés mécaniques. *Matériaux et constructions*, 6 :509-520, 1968.
- [32-I] **O.M. Jensen, P.M. Hansen**, Water-entrained Cement-based Materials, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n°4, 2000, p. 647-654.
- [33-I] **D.P Bentz, E.J. Garboczi**, Percolation of phases in three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, vol. 21, n°9, 1991, p. 325-344.
- [34-I] **K.S. Scrivener**, EPFL model, Private communication, 2005.
- [35-I] **J.F. Daïan, J.-P. Laurent**, Structure poreuse et transport d'humidité dans les roches, *Cours européen sciences et matériaux du Patrimoine culturel, Ravello/Rome*, Editions Lefebvre, 1993.

- [36-I] Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte-rendu des Journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons, Toulouse, 1997.
- [37-I] **R. Maggion, D. Tinet, P. Levitz, H. Van Damme, A.M. Faugere**, Microtextural evolution of CSH partes during hydration, proceeding of the International RILEM workshop, Dijon, France, 1991.
- [38-I] **E.E. Underwood**, Quantitative stereology, eading (MA), Addison-Mesley publishing company, 1968.
- [39-I] **K.L. Scrivener, A. Bentur, P.L. Pratt**, Quantitative characterisation of the transition zone in high-strength concrete. *Advances in Cement Research*, 23, 1993, p. 230-237.
- [40-I] **V. Tariel**, Image analysis of cement paste: relation to diffusion transport, thèse de doctorat, Ecole polytechnique, 2009.
- [41-I] **Choi, C., Balcom, B., Beyeas, D., Bremner, T.W., Grattan-Bellew, P.E., Armstrong, R.L.**, Spatially Resolved Pore-size Distribution of Drying Concrete with Magnetic Resonance Imaging, *Journal of applied physics*, 88, 6, 2000.
- [42-I] **Maggion, R.**, Etude de l'Evolution Microtexturale de Pâtes de Silicate Tricalcique Hydraté, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- [43-I] **J.-P. Korb, A. Delville, S. Xu, G. Demeulenaere, P. Costa, and J. Jonas**. Relative role of surface interactions and topological effects in nuclear magnetic resonance of confined liquids. *Journal of Chemical Physics*, 101(8):7074–7081, 1994.
- [44-I] **J.-Y. Jehng**. Microstructure of Wet Cement Paste: A Nuclear Magnetic Resonance Study. Thèse de doctorat, Northwestern University, 1995.
- [45-I] **W. P. Halperin, J.-Y. Jehng, and Y.-Q. Song**. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distribution in a hydrating cement paste. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2):169–173, 1994.
- [46-I] **J. C. MacTavish, L. Miljkovic, H. Peemoeller, J. M. Corbett, Jin Jian, D. D. Lasic, R. Blinc, G. Lahajnar, F. Milia, and M. M. Pintar**. Nuclear magnetic resonance study of hydration of synthetic white cement: continuous quantitative monitoring of water and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ during hydration. *Advances in Cement Research*, 8(32):155–161, 1996.
- [47-I] **J.-P. Korb, D. Petit, S. Philippot, H. Zanni, V. Maret, and M. Cheyrezy**. Nuclear relaxation of water confined in reactive powder concrete. In P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, and P. Sozzani, editors, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement based materials*, Springer, Berlin, 1998, pages 333–343.
- [48-I] **S. Godefroy, J.-P. Korb, M. Fleury, and R. G. Bryant**. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Physical Review E*, 64, 2001.
- [49-I] **F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, and E. Bermejo**. Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion. *Physical Review Letters*, 2002.
- [50-I] **H. Giesche**, Mercury porosimétry : a general practical overview, *particle and Particle systems Characterization*, 23, 9-19.

- [51-I] **J. Cowie, F.P. Glasser**, The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide, *Advances in Cement Research*, 4(15), 1991, p. 119-134.
- [52-I] **M. Thiery**, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, *Etudes et Recherches des LPC*, OA 52, 2006.
- [53-I] **A.M. Dunster**, An investigation of the carbonatation of cement paste using trimethylsililation, *Advances in Cement Research*, 2(7), 1989, p. 99-106.
- [54-I] **Y. Houst**, Carbonatation du béton et corrosion des armatures. *Chantiers*, vol. 15, n°6, 1984, p. 569-574.
- [55-I] **M. Thiery, G. Villain, G. Platret**, Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete, *Advances in cement and concrete*, 2003, p. 481-490.
- [56-I] **R. François, A. Dubosc, M. P. Yssorche**, Incidence sur le dimensionnement des ouvrages en béton armé des nouvelles avancées en matière de durabilité, *Annales du bâtiment et des travaux publics*, 1998, p. 5-12.
- [57-I] **La durabilité des bétons**, Chap. 9, ATILH 2008.
- [58-I] **K.K. Sagoe-Crentsil, F.P. Glasser**, Analysis of the steel : Concrete of Interface. *Corrosion of Reinforcement in Concrete*. C.L. Page, KWJ Treadway, P.B. Bamforth eds. Elsevier Science Publisher Ltd, 1990, p.74-86.
- [59-I] **C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro**, Chloride threshold value to depassive reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar, *Cement Concrete Research*, 30, 4, 2000, p.1047-1055.
- [60-I] **C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, C. Andrade**, Dependence of chloride threshold with electrical potential of reinforcement, *Proc. of the 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling Chloride Ingress onto Concrete*, 2000, p. 415-428.
- [61-I] **D. A. Haussman**, Steel Corrosion in concrete: how does it occur? *Materiel Protection*, vol. 4, 11, 1967, p. 19-23.
- [62-I] **J. Kissel, A. Pourbaix**, Les effets combines de l'alcalinité et de la teneur en chlorures des bétons sur la corrosion de l'acier, *CEBELCOR*, 1996.
- [63-I] **V.S. Ramachandran**, *Concrete admixtures handbook*, Properties, Science, and technology. Noyes Publications, p. 1154, 1995.
- [64-I] **R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans, D.H. Everett**, Surface tension and absorption Longman Ed., London, p. 243-255., 1966.
- [65-I] **P. Kubelka**, *Zeitung für Elektrochemie*, vol. 38, p. 611-614, 1932.
- [66-I] **R. Gagné, A. Popic, M. Pigeon**, Effects of water absorption on performance of concretes subjected to accelerated freezing-andthawing tests. *ACI Materials Journal*, vol. 100 (4), p. 286-293.
- [67-I] **V. Baroghel-Bouny**, La durabilité des BHP, Synthèse des travaux du projet national BHP 2000 sur les bétons à hautes performances, Presses des Ponts et Chaussées, p. 298, 2005.

Chapitre II

- [1-II] **W. P. Halperin, J.-Y. Jehng, and Y.-Q. Song.** Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distribution in a hydrating cement paste. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2):169–173, 1994.
- [2-II] **R. Kimmich, S. Stapf, P. Callaghan, A. Coy,** Microstructure of porous media probed by NMR techniques in sub-micrometer length scales. *Magnetic Resonance Imaging*, 12(2): 339-343, 1994.
- [3-II] **P.Heitjans, K. Karger,** Diffusion in condensed matter: methods, materials, models. Springer, 2nd edition 2005, ISBN-10: 3540200436 ISBN-13: 978-3540200437.
- [4-II] **P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani,** Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials, Springer 1998, ISBN 3-540-63134-8.
- [5-II] **P. Colombet, A.-R. Grimmer,** Applications of NMR Spectroscopy to Cement Science, Gordon and Breach, 1994, ISBN-10: 2881249655.
- [6-II] **F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, and E. Bermejo.** Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion. *Physical Review Letters*, 2002.
- [7-II] **L. Venkataramanan; Y.Q. Song; M.D. Hurlimann,** Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions, *Transaction on Signal Processing* 50(5) 1017-1026, 2002.
- [8-II] **Y.Q. Song; L. Venkataramanan; M.D. Hurlimann, M. Flaum, P. Frulla, C. Straley,** T_1 - T_2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion, *JMR* 154 (2) 261-268,2002.
- [9-II] **P.J. McDonald, J-P. Korb, J. Mitchell, L. Monteilhet,** Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation, *PhysRevE*.72.011409, 2005.
- [10-II] **M. Van Landeghem, B. Bresson, B. Blümich, J-B. d’Espinose de Lacaillerie,** Micrometer scale resolution of materials by stray-field Magnetic Resonance Imaging, *JMR* 211(1) 60-66, 2011.
- [11-II] **A. Abragam,** Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, 1983, ISBN-10: 019852014X, ISBN-13: 978-0198520146.
- [12-II] **C.-P. Slichter,** Principles of Magnetic Resonance, Springer,1996 ISBN-10: 3540501576, ISBN-13: 978-3540501572.
- [13-II] **M. Goldman,** Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids, Clarendon Press, 1991, ISBN-10: 0198556527, ISBN-13: 978-0198556527.
- [14-II] **M. H. Levitt,** Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, Wiley; 2nd edition 2008, ISBN-10: 0470511176, ISBN-13: 978-0470511176.
- [15-II] **R.K. Harris,** Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman, 1986, ISBN-10: 0582446538, ISBN-13: 978-0582446533.
- [16-II] **R. Kimmich,** NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry, Springer, 2001, ISBN-10: 3540618228, ISBN-13: 978-3540618225.
- [17-II] **E. Fukushima, S. B. W. Roeder,** Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach, Addison-Wesley Press, 1993, ISBN-10: 0201627264, ISBN-13: 978-0201627268.
- [18-II] **C-N. Chen, D.I. Hoult,** Biomedical Magnetic Resonance Technology, Taylor & Francis (Medical Science), 1989, ISBN-10: 0852741189, ISBN-13: 978-0852741184.
- [19-II] **R. Kimmich,** Field Cycling NMR Relaxometry, *Bull. Mag. Reson.* : 1, 195, (1980).
- [20-II] **F. Noack,** NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications, *Progress in NMR Spectroscopy*: **18**, 171-276, (1986).
- [21-II] **R. Kimmich, E. Anoardo,** Field-cycling NMR relaxometry, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 44, (2004) 257-320.
- [22-II] **F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard,** *Phys. Rev.* 69, 127–127 (1946).

- [23-II] **P. Callaghan**, Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Oxford University Press, 1994, ISBN-10: 0198539975, ISBN-13: 978-0198539971.
- [24-II] **W. S. Price**, Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I Basic theory, Concepts in Magnetic Resonance, 9(4), 299-336, 1997.
- [25-II] **W. S. Price**, Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II Experimental aspects, Concepts in Magnetic Resonance, 10(4), 197-237, 1998.
- [26-II] **W. S. Price**, NMR studies of translational motion, Cambridge University Press, 2009, ISBN-10: 0521806968, ISBN-13: 978-0521806961.
- [27-II] **D. S. Grebenkov**, NMR survey of reflected Brownian motion, Review of Modern Physics, 79(3), 1077-1137, 2007.
- [28-II] **P. Mansfield P. G. Morris**, NMR Imaging in Biomedicine, Academic Press Inc, 1982, ISBN-10: 0120255626, ISBN-13: 978-0120255627.
- [29-II] **Z-P. Liang, P. C. Lauterbur**, Principles of Magnetic Resonance Imaging: A Signal Processing Perspective, John Wiley & Sons Inc, 1999, ISBN-10: 0780347234, ISBN-13: 978-0780347236.
- [30-II] **B. Blumich**, NMR Imaging of Materials, Oxford University Press, 2003, ISBN-10: 0198526768, ISBN-13: 978-0198526766.
- [31-II] **R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun**, Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Clarendon Press, 1990, ISBN-10: 0198556470, ISBN-13: 978-0198556473.
- [32-II] **M. Munowitz, A. Pines**, Principles and Applications of Multiquantum NMR, Wiley, 1987, vol. 66, pp. 1-152.
- [33-II] **M. Munowitz**, Coherence and NMR, John Wiley & Sons Inc, 1988, ISBN-10: 0471615234, ISBN-13: 978-0471615231.
- [34-II] **J. Jeener**, Unpublished lecture at the AMPERE International Summer School II, Basko polje, Yugoslavia.
- [35-II] **U. Haeberlen**, High Resolution Nmr in Solids, Selective Averaging, Advances in Magnetic Resonance Series, Supplement 1, Academic Press, 1976, ISBN-10: 0120255618, ISBN-13: 978-0120255610.
- [36-II] **M. Mehring**, Principles of High Resolution NMR in Solids, Springer-Verlag, 2 Rev Enl edition, 1983, ISBN-10: 0387118527, ISBN-13: 978-0387118529.
- [37-II] **D. Wolf**, Spin-Temperature and Nuclear-Spin Relaxation in Matter. Oxford University Press, 1979, ISBN-10: 0198512953, ISBN-13: 978-0198512950.
- [38-II] **M. J. Duer**, Solid State NMR spectroscopy principles and applications, Wiley-Blackwell, 2002, ISBN-10: 0632053518, ISBN-13: 978-0632053513.
- [39-II] **G. Engelhardt, D. Michel**, High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley and Sons, 1987, ISBN: 0471915971.
- [40-II] **K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess**, Multidimensional Solid-State NMR and Polymers, Academic Press Inc, 1994, ISBN-10: 0126266301, ISBN-13: 978-0126266306.
- [41-II] **K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith**, Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, Pergamon, 2002, ISBN-10: 0080437877, ISBN-13: 978-0080437873.
- [42-II] **D. Canet, J-C. Boubel, E. Canet Soulas**, La RMN Concepts, méthodes et applications, Dunod; 2^{ème} édition, 2002, ISBN-10: 210005256X, ISBN-13: 978-2100052561.
- [43-II] **N. Bloembergen, E. M. Purcell, R.V. Pound**, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Phys. Rev. 73 (7), 1948.

Chapitre III

- [1-III] **V. Baroghel-Bouny**, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Thèse LCPC, 1994.
- [2-III] **Abdul Raoof**, Adsorption dans les matériaux poreux, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-vallée, LCPC, 1997.
- [3-III] **F. Rouquérol, G. Chambaud, Roland Lissillour**, Les cours de Paul Arnaud, Chimie Physique, Dunod, 6^{ème} édition, 2006.
- [4-III] **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, INC, 1974-1975.
- [5-III] **F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing**, *Adsorption by powders and porous Solids*, San Diego: Academic Press, p. 192-196, 1999.
- [6-III] **E. Guyon, J-P. Hulin, L. Petit**, Hydrodynamique Physique, EDP Sciences CNRS, 2001, ISBN EDP Sciences 2-86883-502-3.
- [7-III] **L. B. Rockland**, Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5° and 40° C, ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol. 32, (10), 1960.
- [8-III] **RECOMMANDATION INTERNATIONALE**, Humidimètres pour le bois - Méthodes et moyens de vérification: exigences générales, ORGANISATION INTERNATIONALE DE MÉTROLOGIE LÉGALE, OIML R 92, Edition 1989 (F).
- [9-III] **INTERNATIONAL RECOMMENDATION**, The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions, OIML R 121, Edition 1996 (E).
- [10-III] **C. Mattea, R. Kimmich, I. Ardelean, S. Wonorahardjo, G. Farrher**, Molecular exchange dynamics in partially filled microscale and nanoscale pores of silica glasses studied by field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry, J. Chem. Phys., Vol. 121 (21), 2004.
- [11-III] **P. Levitz, J.P. Korb, D. Petit**, Slow dynamics of embedded fluid in mesoscopic confining systems as probed by NMR relaxometry, Eur. Phys. J. E, **12**, p. 29-33, 2003.

Chapitre IV

[1-IV] **P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, J.M. Drake**, Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfert, small angle scattering, and molecular adsorption, *J. Chem. Phys.* 95 (8), 1991.

[2-IV] **H.P. Hood and M.E. Nordberg**, “Treated Borosilicate Glass,” U.S. patent 2,106,744, 1938.

[3-IV] **H.P. Hood and M.E. Nordberg**, “Method of Treating Borosilicate Glasses,” U.S. patent 2,286,275, 1942.

[4-IV] **P. Levitz**, Off lattice reconstruction of porous media: Critical evaluation, Geometrical confinement and molecular transport. **Advances in Colloid and Interface Science.** 76-77, p. 71-106, 1998.

[5-IV] **P. Levitz, J.P. Korb, D. Petit**, Slow dynamics of embedded fluid in mesoscopic confining systems as probed by NMR relaxométrie, *Eur. Phys. J. E*, **12**, p. 29-33, 2003.

[6-IV] **Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.** A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, 1992, **114**, pp 10834-10843.

[7-IV] **C. Tourné-Petel**, thèse de doctorat, Université de Montpellier1.

[8-IV] **E. Bloch, T. Phan, D. Bertin, P. Llewellyn, V. Hornebecq**, Direct synthesis of mesoporous silica presenting large and tunable pores using BAB triblock copolymers: Influence of each copolymer block on the porous structure, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 p. 612–620, 2008).

[9-IV] **K. Nakanishi**, “Pore structure control of silica gels based on phased separation,” *Journal Of Porous Materials*, 4, pp. 67 – 112, 1997.

[10-IV] **M. Berard, V. Rachet, K. Lahlil, T. Gacoin, J.P. Galaup, J.P. Boilot**, Dye doped porous silica as an all solid state device for random lasing, *Conference Proceedings*, 2007.

Chapitre V

[1-V] **F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, and E. Bermejo.** Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion. *Physical Review Letters*, 2002.

[2-V] **A. Plassais, M.P. Pomiès, N. Lequeux, J.-P. Korb, D. Petit, F. Barberon, B. Bresson,** Microstructure evolution of hydrated cement pastes, *Phys. Rev. E* **72**, 041401 (2005).

[3-V] **R. Maggion,** *Etude de l'Evolution Microtexturale de Pâtes de Silicate Tricalcique Hydraté*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.

[4-V] **A.J. Allen, J.J. Thomas and H.M. Jennings.** Nature Materials, **6** (4), 311-316 (2007).

[5-V] **N. Nestle,** Measurement of water diffusion by PFGSE in white cement pastes, *J. Appl. Phys.* **89** (2001).

[6-V] **V. Tariel,** Image analysis of cement paste: relation to diffusion transport, thèse de doctorat, Ecole polytechnique, 2009.

Chapitre VI

[1-VI] **G. Engelhardt, D. Michel**, High resolution solid state **NMR** of **silicates** and zeolites, Wiley & Sons (1989).

[2-VI] **C.-P. Slichter**, Principles of Magnetic Resonance, Springer, 1996 ISBN-10: 3540501576, ISBN-13: 978-3540501572.

[3-VI] **P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet and J. C. Petit**, Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR, *Inorg. Chem.* 37 3726–373 (1998).

[4-VI] **X Skibstead, E Henderson and H.J Jakobsen**, Characterization of calcium aluminate phases in cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, **32** (1993), pp. 1013–1027.

[5-VI] **G. E. Maciel**, Silica Surfaces: Characterization," in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant, R. K. Harris and B. C. Gerstein (eds.), John Wiley & Sons, Ltd., Sussex, England, Vol. 7, pp. 4370-4386 (1996).

[6-VI] **N. Bloembergen, E. M. Purcell, R.V. Pound**, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.* 73 (7), 1948.

[7-VI] **A. Gerschel**, Liaisons intermoléculaires, InterEditions, CNRS Editions, 1995, ISBN 2-7296-0374-3.

[8-VI] **S. Godefroy**, Étude RMN de la dynamique des molécules aux interfaces solide-liquide des matériaux poreux calibrés aux roches pétrolières, Thèse de l'Ecole Polytechnique (2001).

[9-VI] **H. C. Torrey**, Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion, *Phys Rev* 92 (4), 1953, 962-969.

[10-VI] **Y. Ayant, E. Beloriski, J. Alizon et J. Gallice**, Calcul des densités spectrales résultant d'un mouvement aléatoire de translation en relaxation par interaction dipolaire magnétique dans les liquides, *Le Journal de Physique* (36), 1975, 991-1004.

[11-VI] **R. K. Iler**, The Chemistry of silica, John Wiley & Sons, 1979, ISBN 0-471-02404 X.

Chapitre VII

- [1-VII] **J. Frank**, Electron tomography, 2nd edn. Springer. ed. 2005.
- [2-VII] **P. Callaghan**. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Oxford University Press, 1994, ISBN-10: 0198539975, ISBN-13: 978-0198539971.
- [3-VII] **W. S. Price**. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I Basic theory, Concepts in Magnetic Resonance, vol. 9 (4), p. 299-336, 1997.
- [4-VII] **D. S. Grebenkov**, NMR survey of reflected Brownian motion, Rev. Mod. Phys. vol. 79, p. 1077-1137, 2007.
- [5-VII] **D. S. Grebenkov**. Pulsed-Gradient Spin-Echo Monitoring of Restricted Diffusion in Multilayered Structures: Challenges and Solutions, AIP Conf. Proc. 1330, 65-68, 2011.
- [6-VII] **E.O. Stejskal, J.E. Tanner**, Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient, J Chem Phys 42 (1), 288, 1965
- [7-VII] **P. Levitz**, Slow dynamics in colloidal glasses and porous media as probed by NMR relaxometry: assessment of solvent Levy statistics in the strong adsorption regime, Magnetic Resonance Imaging, vol. 21, p. 177-184, 2003.
- [8-VII] **P. Levitz, J.P. Korb, D. Petit**, Slow dynamics of embedded fluid in mesoscopic confining systems as probed by NMR relaxométrie, Eur. Phys. J. E, vol. 12, p. 29-33, 2003.
- [9-VII] **L. Pothuaud, P. Porion, E. Lespessailles, C.L. Benhamou and P. Levitz**. A new method for three-dimensional skeleton graph analysis of porous media: application to trabecular bone architecture. **Journal of Microscopy**, 199, 149, 2000.
- [10-VII] **P. Levitz**, Toolbox for 3D imaging and modeling of porous media: Relationship with transport properties. **Cement and Concrete Research**. vol. 37 (3) p. 351-359, 2007.
- [11-VII] **P. Levitz, D. Tchoubar**, Disordered porous solids: From chord distribution to small angle scattering., **Journal de Physique I**, vol.2, 771, 1992.
- [12-VII] **M. Han, S. Youssef, E. Rosenberg, M. Fleury, P. Levitz**, Deviation from Archie's law in partially saturated porous media: Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. **Phys. Rev. E**. 79 031127, 2009
- [13-VII] **V. Tariel**, Image analysis of cement paste: relation to diffusion transport, thèse de doctorat, Ecole polytechnique, France, 2009.
- [14-VII] **P. Levitz**, Off lattice reconstruction of porous media: Critical evaluation, Geometrical confinement and molecular transport. **Advances in Colloid and Interface Science**. 76-77, p. 71-106, 1998.

Annexe: Chapitre IV

- [1] **S. Brunauer, L.S. Dewing, W.E. Dewing, E.J. Teller**, On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1940.
- [2] **K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska**, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC, Pure and Applied Chemistry, vol. 57, p. 603-619, 1985.
- [3] **S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller**, Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., vol. 62, p. 1723-1732, 1938.
- [4] **E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Hallenda**, The determination of pore volume and area distribution in porous substances I. Computations from nitrogen adsorption, Journal of American Chemical Society, 73, 373-380, 1951.
- [5] **F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing**. Adsorption by powders and porous Solids, San Diego: Academic Press, p. 192-196, 1999.
- [6] **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, INC, 1978-1979.
- [7] **H. Giesche**, Mercury porosimetry: a general (practical) overview, Particle and Particle Systems Characterization, vol. 23, p. 9-19, 2006.

Publications

Impact of Multi-Scale Moisture Transport on Durability of Hardened Cement Pastes

H. Chemmi, D. Petit, P. Levitz, J.-P. Korb, M. Bérard

Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, CNRS, Palaiseau 91128, France.

Corresponding author: Houria Chemmi, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, CNRS, Palaiseau 91128, France, houria.chemmi@polytechnique.edu

(received 14 July 2008, accepted 27 January 2009)

Abstract

We report on proton NMR relaxation of hardened Grey CEM I paste with two controlled degree of relative humidity. The comparison between these two aged materials evidences that the moisture transport only occurs on the meso and capillary scales. The proton population distribution *vs* T_1 follows power laws with a negative exponent in the nanopore-mesopore pore scale, and a positive exponent in the mesopore-capillary pore scale. This opposite exponent sign shows that the spatial hierarchical proton distribution behaves like a surface and volume distribution on short and large scales, respectively.

Keywords

Durability, Cement, Moisture transport, Confinement, Longitudinal nuclear relaxation,

1. Introduction

Improving sustainability and performance of cements is a key point to limit CO₂ emission. Long term durability is closely related to unsaturated moisture transport on different length scales of these materials. In our study, hardened cement pastes exhibit threefold hierarchy: intra-CSH (hydraulic binder) nanopore, mesopore structure at a scale ranging from 3 nm to 20 nm and capillary (macro) pore network above 100 nm. The moisture transport at different water filling controlled by temperature and relative humidity ratio is followed by a proton NMR multi-scale approach using PFG diffusometry, field cycling relaxometry and spectroscopy correlated with T_1 , T_2 and $T_{1\rho}$ measurements. In parallel, a similar study is conducted in three types of reference pore network, having nano, meso and macro pore networks MCM41, Vycor, and Controlled Pore Glass CPG, respectively. Here, we report, a proton NMR relaxation study of a hardened Grey CEM I paste (Portland cement) with different controlled relative humidities. This study leads to two main results. First, the comparison between these different aged situations evidences that the moisture transport only occurs at the meso and capillary scales. Second, in the nanopore-mesopore range, the proton population distribution *vs* T_1 follows a power law with a negative exponent. On the contrary,

in the mesopore-capillary pore scale, the proton population distribution follows another power law with a positive exponent. This drastic change in these exponents shows that the spatial proton distribution behaves like a surface hierarchical distribution at short scale and a volume hierarchical distribution at large scale.

2. Materials and experiments

A cement paste is prepared at 20°C by mixing anhydrous grey CEM I powder and distilled water with water-to-cement mass ratio $w/c = 0.5$. After 24 h, the material is kept in saturated lime water solution. Then, longitudinal relaxation NMR experiments by inversion recovery are performed at 360 MHz proton Larmor frequency on this material in three different conditions. Evolutions of longitudinal proton magnetizations are analysed by a “curve-peeling” method as illustrated on Fig.1. At first, (condition 1) the material is used after a 5 days setting delay, then (condition 2) this material is dried during 3 days under vacuum in a drying oven after an aging period of 2 months at 25°C and R.H. = 50 %, and finally, (condition 3) the same material is hydrated again during one month at 25°C and R.H. = 90 % using a saturated water solution by BaCl_2 salt.

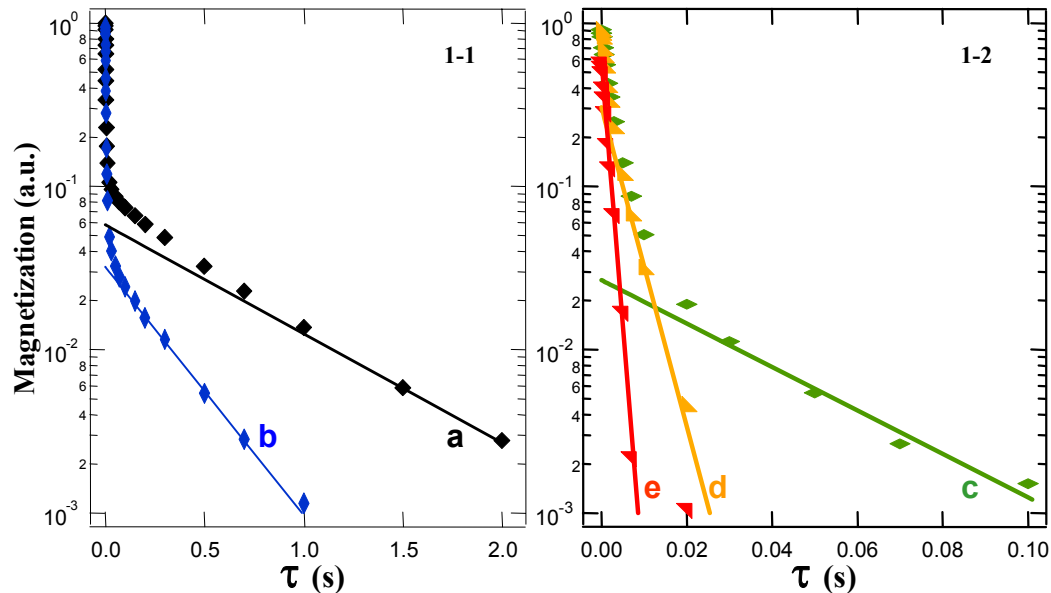


Fig. 1: Different steps of the “curve-peeling” method are used to extract successively five exponential components from the magnetization raw data (curve 1-1-a) of a grey CEM I paste hydrated 5 days with $w/c = 0.5$ at 20°C and shown on semi logarithmic plots. At the first step, a single exponential is subtracted to the raw data 1-1-a. The result leads to curve 1-1-b. The same method is iteratively applied up to the fifth step (Fig. 1-2). The continuous lines show the best fits of the 5 exponential components leading to sets of 5 weight factors A_i and 5 relaxation times T_{1i} .

3. Results and discussion

From a logarithmic plot of the weighting factors A_i set vs the longitudinal relaxation times T_{1i} set, we follow the evolution of the T_1 dependence of proton population distribution (^1H -P.D.) for the grey CEM I paste in the three conditions 1, 2, 3 described above and shown on Figs. 2-1, 2-2 and 2-3, respectively. On Fig 2-2 the vertical dashed line gives the longest T_1 for pure liquid water and then the $T_1 \sim 20$ s only can be explained by vapour phase of water or some solid phases like portlandite. In this cement paste the nuclear relaxation process is mainly controlled by paramagnetic ferric ions [1] and well understood in this porous media using a biphasic fast-exchange model [2] leading to a proportionality relation between T_1 and the volume to surface ratio of pores V/S which defines an average NMR pore radius

$\langle R \rangle_{\text{NMR}} \propto T_1$ [1, 3]. Thus ^1H -P.D. can be seen as a surface or volume distribution of the pore size vs $\langle R \rangle_{\text{NMR}}$. ^1H -P.D. leads to structural information of this porous material as underlined by ellipses on Fig 2. The main results shown on Fig. 2 are the evolution of ^1H -pore distribution (P.D) under the three conditions defined above. There is practically no modification at the nanopore scale of ^1H -P.D. showing that nanopores do not participate to moisture transport. Mesopores can be filled (Fig. 2-1 & 2-3) or emptied (Fig. 2-2) on the contrary of the macropores showing the participation of these two scales to moisture transport.

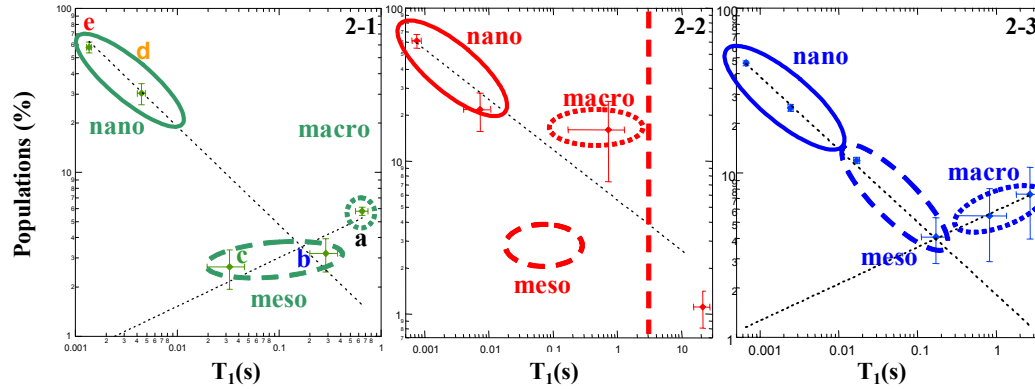


Fig. 2: Logarithmic plots of the proton population distribution through the weight factors A_i versus the relaxation times T_{1i} as illustrated by the point set $\{a, b, c, d, e\}$ on Fig. 2-1 and coming from the mono exponential components drawn on Fig. 1. Fig. 2 reports successively proton distributions of a 5 days setting grey CEM I (Fig. 2-1), then of the same material dried 2 months later (Fig. 2-2), and finally of the same dried material hydrated at R.H. = 90 % during one month (Fig. 2-3). The dotted lines underline the power law behavior of the proton distributions.

On Fig. 2, the dotted lines show the power law behavior of ^1H -P.D. which is a consequence of the well known hierarchical distribution of the pore size in this material. The exponent sign of these power laws are negative in the nano to meso scale (region 1) and positive in the meso to macro scale (region 2). We can understand this change in the exponent sign by a surface proton distribution $S(R) = \langle R \rangle^{2-D_f}$ in region 1 and a volume proton distribution $V(R) = \langle R \rangle^{3-D_f}$ in region 2 with the fractal dimension D_f between 2 and 3 [3].

3. Conclusions

The main results of this study are twofold. First, the moisture transport in grey CEM I occurs in the range of meso and capillary scales. Second, the spatial ^1H distribution follows a surface (volume) distribution on short (large) scales.

References

- [1] F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin and E. Bermejo, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 116103.
- [2] K.R. Brownstein and C. E. Tarr, Phys. Rev. A **19** (1979) 2446.
- [3] A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, J.-P. Korb, D. Petit, F. Barberon and B. Bresson, Phys. Rev. E. **72** (2005) 041401.



Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

NMR control of aging and durability of hardened cement pastes

Houria Chemmi*, Dominique Petit, Pierre Levitz, Jean-Pierre Korb

Physique de la matière condensée, école polytechnique (CNRS), 91128 Palaiseau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2009

Accepted after revision 7 September 2009

Available online 4 December 2009

Keywords:

Durability

Cement

Moisture transport

Confinement

Nuclear relaxation

Mots clés :

Durabilité

Ciment

Transport hydrique

Confinement

Relaxation nucléaire

ABSTRACT

We report on proton NMR relaxation of hardened and aged grey and white CEM I paste with several controlled degree of relative humidity. A proton NMR relaxation study of these two CEM I cement pastes shows very different pore size hierarchies for these two materials. The good sensitivity of the proposed method for analysing the evolution of the pore size dependencies under drying and wetting history of the material could be very useful for studying the durability of building material under severe conditions of use.

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Nous présentons la relaxation RMN du proton dans des pâtes de ciments de type CEM I gris et blanc durcies et vieilles sous différents taux d'humidité. L'étude de la relaxation RMN du proton de ces deux pâtes de ciments CEM I montre que ces deux matériaux présentent une hiérarchie très différente de la taille des pores. La bonne sensibilité de la méthode proposée pour analyser l'évolution de la dépendance de la distribution de taille de pore en fonction du séchage ou de l'humidification du matériau peut être très utile pour suivre la durabilité des matériaux de constructions sous des conditions d'utilisation extrêmes.

© 2009 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

How the texture of white and grey cement-based materials behaves over long times and how to follow the aging of these building materials? Answering these questions is particularly important for improving the sustainability and mechanical performance of these building materials and for limiting the necessary CO₂ emission required for their production. Moreover, a real and noninvasive multiscale experimental approach must be used to answer these questions. For instance, long-term durability is closely related to unsaturated moisture transport on different length scales of these materials. Among the different techniques, nuclear magnetic relaxation is probably one of the most appropriate experimental

approaches to study continuously the evolution of the microstructure of these highly disordered materials.

Several attempts have already addressed the question, but only in the early aged of the materials [1]. In this case there is always enough liquid species in the intricate porosity of the material to achieve a good NMR signal. However, to follow the characteristic features of aging of the material over a long period of time, a sufficiently sensitive NMR technique should be used.

It is well known that hardened cement pastes exhibit a threefold hierarchy pore structure: intra-CSH (hydraulic binder) microscale (below 2 nm), mesopore structure at a scale ranging from 2 to 50 nm and capillary (macro) pore network above 50 nm [2]. To study this material, we are currently studying the moisture transport at different water filling, controlled by temperature and relative humidity ratio, by using a proton NMR multiscale approach including PFG diffusometry, field cycling relaxometry and spectroscopy correlated with T_1 , T_2 and $T_{1\rho}$ measurements. Here, we report two particular studies.

* Corresponding author.

E-mail address: houria.chemmi@polytechnique.edu (H. Chemmi).

First, we present a proton NMR relaxation study of hardened grey and white CEM I Portland cement pastes that shows different pore size hierarchies for these two materials. Second, we focus on the grey cement to show the effects of different degrees of humidity on the transport of moisture during the aging.

2. Materials and experiments

Cement pastes are prepared at 20 °C by mixing anhydrous grey or white CEM I powder and distilled water with a water-to-cement mass ratio $w/c = 0.5$. After 24 h, the material is kept in a saturated limewater solution

to prevent the autodesiccation of the pores. Then, longitudinal relaxation NMR experiments by inversion recovery are performed at a proton Larmor frequency of 360 MHz on these materials in different conditions. Evolutions of longitudinal proton magnetizations are analysed by a “curve-peeling” method as illustrated on Fig. 1. First, one extracts an exponential at long times on the raw data (curve a on Fig. 1.1). Then, we iteratively continue this extraction of exponentials at long times after subtraction of the previous exponential until we reach a mono-exponential behavior (curves b, c, d, e on Figs. 1.1 and 1.2). Finally, we verify the accuracy of the curve peeling procedure by reintroducing all the exponential

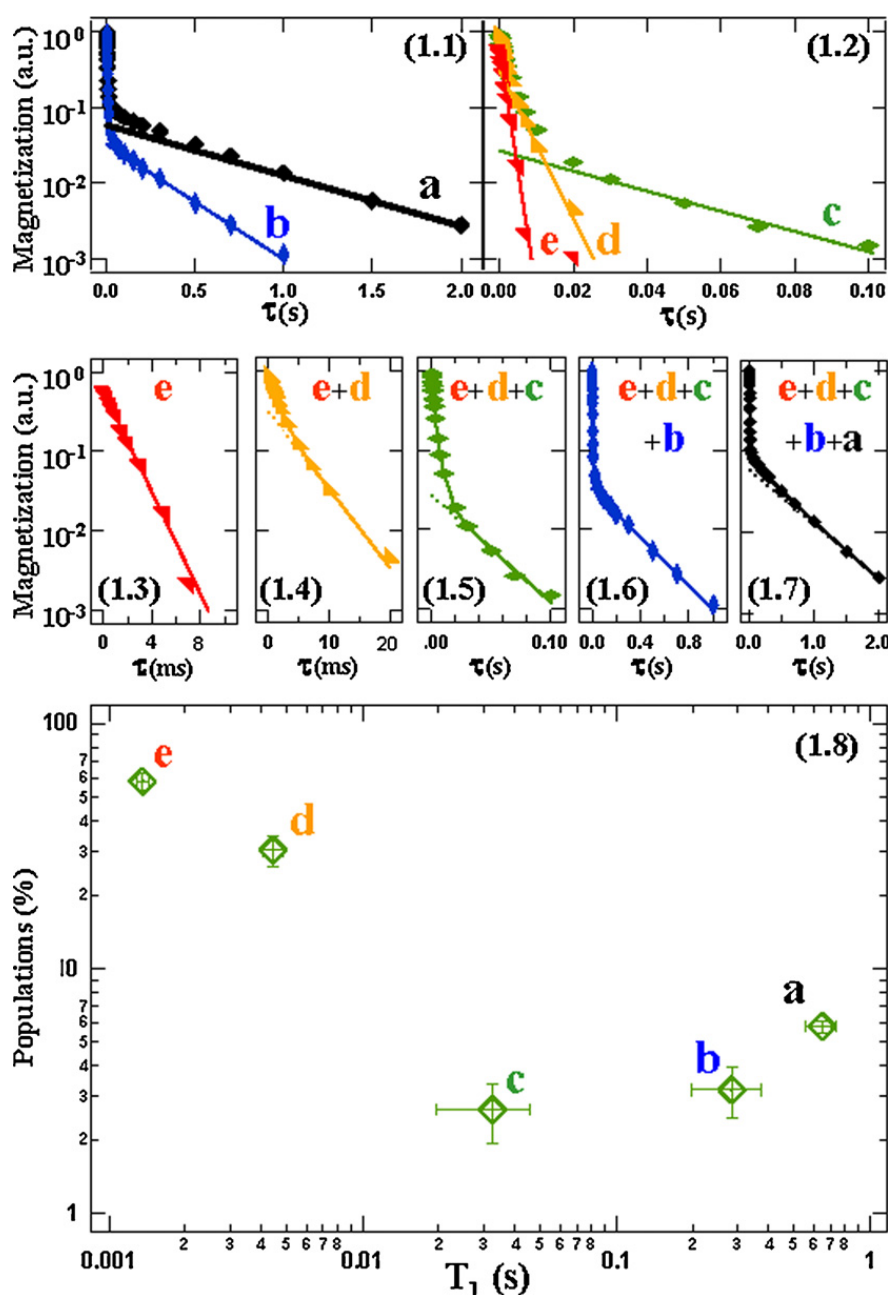


Fig. 1. Different steps of the “curve-peeling” method are used to extract successively five exponential components from the magnetization raw data (curves 1.1 and 1.2) and shown on semi-logarithmic plots. Then the exponential components are summed step by step (curves 1.3 to 1.7). Logarithmic plots of the five extracted weight factors A_i vs. the five relaxation times T_{1i} shown on curve 1.8 exemplify a proton population distribution (^1H -P.D.) of a grey CEM I paste hydrated 5 days with $w/c = 0.5$ at 20 °C.

components to compare with the raw data of longitudinal magnetization decay (Figs. 1.3 to 1.7). This “curve-peeling” analysis leads to a proton population distribution (^1H -P.D.) expressed through the weighting factors A_i vs. the longitudinal relaxation times T_{1i} (Fig. 1.8).

3. Results and discussion

3.1. Comparison of data obtained from grey and white cement pastes

We present on Fig. 2 logarithmic plots of ^1H -P.D. vs. the relaxation times T_{2i} , $T_{1\rho i}$ and T_{1i} (2.a., 2.b., 2.c., respectively) obtained for 50 days-aged grey (2._.1) and 75 days-aged white (2._.2) CEM I pastes. In these cement pastes, the nuclear relaxation process is mainly controlled by paramagnetic ferric ions [3] and well understood using a biphasic fast exchange model [4] leading to a proportionality relation between T_λ with $\lambda \in \{1, 2, 1\rho\}$ and the volume to surface ratio of pores V/S which defines an average NMR pore radius $\langle R \rangle_{\text{NMR}} \propto T_\lambda$. Halperin et al. have demonstrated the validity of the biphasic fast exchange model for cement pastes, showing the linear relation between the relaxation times and the volume-to-surface ratio of the pores or average pore size [5]. These results confirm the discrete distributions of pore sizes previously found for similar materials but at the early-aged period [1]. Here, the originality results in the possibility to obtain such structural information well after the complete hydration of the materials. These data have been obtained by pulse sequence operating at different frequencies showing unambiguously the following features:

- one observes power laws with different exponents for the ^1H -P.D. obtained from the T_{2i} data (Fig. 2.a._) for both materials but in different time scales. For the grey cement, the exponent of -0.6 is similar to the ones previously found from the T_{1i} in C_3S paste [6]. For the white cement, one notes a net enhancement of the exponent with a value of -1 . Such a difference reveals a more hierarchical drying process in white than in grey cement. Often, a power law for a pore size distribution indicates a scale invariance of the data or equivalently a hierarchy of pore sizes. These differences of exponents and time scales indicate clearly distinct drying behavior at large scales for the grey and white cement;
- the ^1H -P.D. found from T_{1i} data (Fig. 2.c._) confirms the different behaviours obtained for both materials. The very long $T_1 = 10$ s is characteristic of portlandite crystals and should not be considered as giving any pore size information. However, the macroscopic and microscopic scales do not follow the same distribution laws for the two materials evidencing again distinct drying behaviour at large scales for the grey and white cement;
- $T_{1\rho i}$ is limited due the higher power involved in the measurement which limits the dynamics needed to follow a large hierarchical behaviour.

3.2. Effect of aging of grey CEM I cement paste

We present on Fig. 3 the proton T_{1i} distribution for grey CEM I cement in different conditions of drying and aging. In condition 1 (Fig. 3.1), the material is used after a 5 days setting delay. In condition 2 (Fig. 3.2), the material is dried during 3 days under vacuum in a oven after an aging period

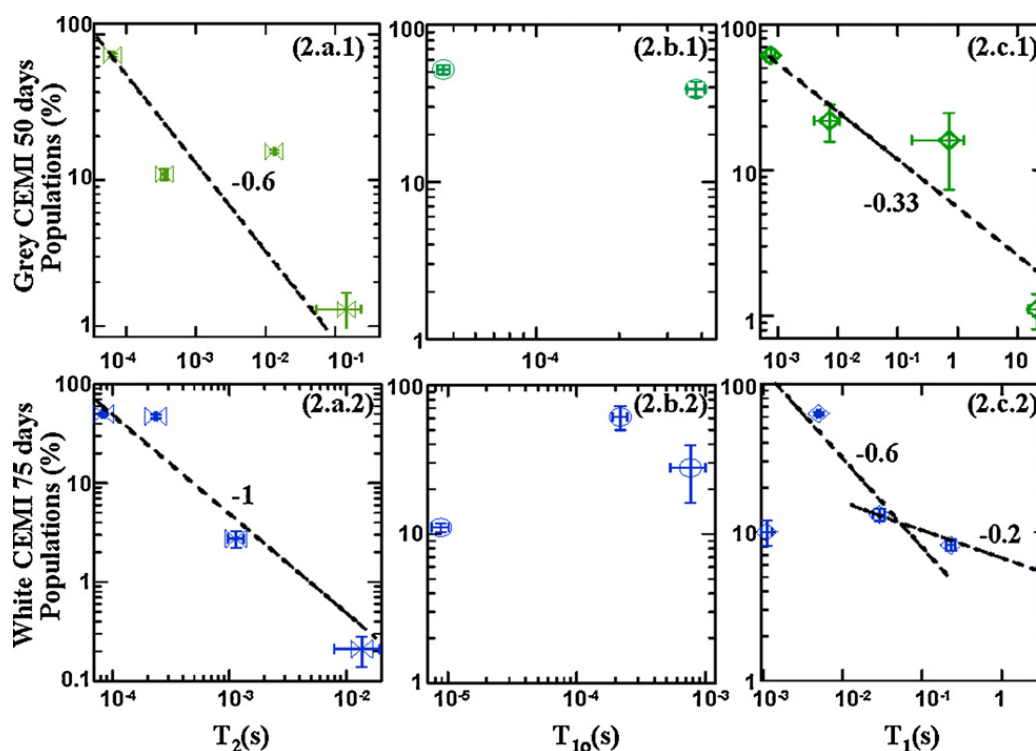


Fig. 2. Fig. 2 reports logarithmic plots of ^1H -P.D. vs. the relaxation times T_{2i} , $T_{1\rho i}$ and T_{1i} (2.a., 2.b., 2.c., respectively) obtained for 50 days-aged grey (2._.1) and 75 days-aged white (2._.2) CEM I pastes.

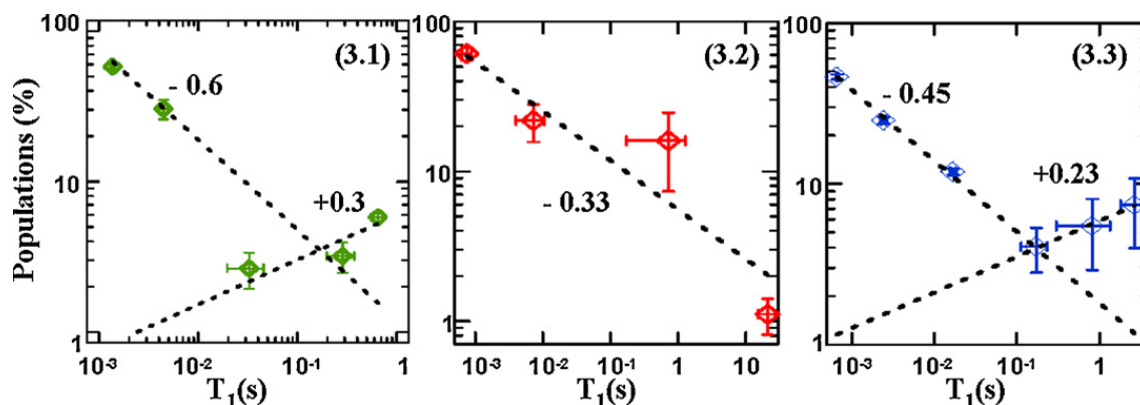


Fig. 3. Fig. 3 reports successively ^1H -P.D. vs. T_1 of a 5 days setting grey CEM I (Fig. 3.1), then of the same material dried 2 months later (Fig. 3.2), and finally of the same dried material hydrated at R.H. = 90% during one month (Fig. 3.3). The dotted lines underline the power law behavior of the proton distributions.

of 2 months at 25 °C and R.H. = 50%. Finally, in condition 3 (Fig. 3.3), the same material is hydrated again during one month at 25 °C and R.H. = 90% using a saturated water solution by BaCl_2 salt. These data reveal the following points:

- at five days, the observed data follow two power laws with a negative and positive exponents at small and large scales, respectively. This is not a surprising result for a material that does not achieve a complete hydration;
- after 50 days of aging and 3 days drying process, one observes a ^1H -P.D. that follows a unique power law over a large range of relaxation time scale, without counting the longest T_1 of 10 s coming from portlandite crystals. Here the microstructure is not modified by the drying process which impacts mainly on the macrostructure range;
- after 90 days and 30 days of hydration at R.H. = 90%, we restore the distribution corresponding to the macro pore range. The drying processes following these three steps show that only the macro pore populations are involved in the overall drying process. The net change in the sign of the exponent at 5 and 90 days for small and large length scales can be formally understood by either a surface proton distribution $S(R) = \langle R \rangle^{2-D_f}$ in the region of small length scales or a volume proton distribution $V(R) = \langle R \rangle^{3-D_f}$ in large length scales where D_f is a fractal dimension between 2 and 3 [7]. The overall behavior of these distributions thus shows the very good sensitivity of our method of analysing the drying history of the material.

4. Conclusions

The main results of this study are twofold. (i) A proton NMR relaxation study of hardened grey and white CEM I Portland cement pastes shows very different pore size hierarchies for these two materials. (ii) We prove the good sensitivity of our method for analysing the evolution of the pore size dependencies under drying and wetting history of the material. We believe that the proposed method could be very useful for studying the durability of building material under conditions of extreme use.

Acknowledgements

This work has been supported by a grant from a CPR *contrat pour la recherche* between CNRS and Association technique de l'industrie des liants hydrauliques (ATILH).

References

- [1] (a) S. Philippot, J.-P. Korb, D. Petit, H. Zanni, *Magn. Reson. Imaging* 16 (1998) 515 ;
(b) A. Plassais, J.-P. Korb, D. Petit, N. Lequeux, M.-P. Pomies, P. Boch, *Magn. Reson. Imaging* 21 (2003) 369.
- [2] T.C. Powers, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958) 1–6.
- [3] F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, E. Bermejo, *Phys. Rev. Lett* 90 (2003) 116103.
- [4] K.R. Brownstein, C.E. Tarr, *Phys. Rev. A* 19 (1979) 2446.
- [5] (a) W.P. Halperin, J.-Y. Jehng, Y.-Q. Song, *Magn. Reson. Imaging* 12 (1994) 169 ;
(b) J.-Y. Jehng, D.T. Sprague, W.P. Halperin, *Magn. Res. Imaging* 14 (1996) 785.
- [6] A. Plassais, M.-P. Pomies, N. Lequeux, J.-P. Korb, D. Petit, F. Barberon, B. Bresson, *Phys. Rev. E* 72 (2005) 041401.
- [7] C. Porteneuve, J.-P. Korb, D. Petit, H. Zanni, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 97.

Résumé:

L'objectif essentiel de ce travail a été d'étudier les phénomènes physiques associés au transport hydrique dans les matériaux cimentaires ayant achevé leur période de grande réactivité à l'eau. La compréhension des mécanismes de ce transport hydrique est critique pour améliorer la durabilité de ces matériaux de grande diffusion. Nous nous sommes particulièrement intéressés à des pâtes de ciment CEM I gris et blanc vieilles en atmosphère contrôlée sur de longues périodes pouvant aller jusqu'à deux ans. Afin de découpler les phénomènes de transport hydrique dans les pâtes cimentaires et associés aux différentes échelles imbriquées, nous avons également étudié des matériaux poreux calibrés dans des gammes d'échelles isolées des micro-, méso- et macropores. Nous avons utilisé une plateforme RMN multi-échelles présentant à la fois des techniques de spectroscopie, de relaxométrie à haut et bas-champ et de diffusométrie. D'autres techniques de caractérisation comme la conductivité et la tomographie RX ont été également utilisées. Une attention particulière a été portée sur l'intégration du contrôle de l'humidité dans les différentes sondes RMN et sur l'analyse des données expérimentales afin d'extraire des indicateurs pertinents pour l'étude du transport hydrique. Grâce à ces techniques et à des modèles originaux, nous avons montré que non seulement la géométrie intervient sur la connectivité par son aspect topologique mais de plus elle contrôle directement la dynamique et le transport hydrique micro-mésoscopique par le confinement. Nous avons aussi expliqué la difficulté à générer une modification de la distribution hydrique aux échelles des micro- et mésopores dans ces pâtes de ciments. Ceci est d'autant plus pertinent pour la durabilité de ces matériaux que plus de 80% de la porosité d'une pâte de ciment se trouve dans cette gamme de tailles de pores. Nous avons également répondu à la question concernant l'impact de l'état de surface et de la géométrie sur la dynamique hydrique dans la classe micro et mésopores de ces matériaux. Enfin, nous avons montré la facilité à modifier l'état hydrique de la macroporosité accessible par opposition à la difficulté de modifier cet état hydrique aux échelles micro et mésoscopique.

Mots-clés: milieux poreux, ciment, durabilité, transport hydrique, silice poreuse, humidité relative, dynamique de surface, spectroscopie RMN, relaxométrie RMN, diffusométrie RMN.

Abstract:

The main objective of this work was to study the physical processes implied in the moisture transport in hardened cementitious based materials. Understanding such processes is of particular importance for improving the durability of these widely used materials. We focus on white and grey cement pastes CEM I hardened during long periods of time (up to two years) in controlled atmosphere. In order to decouple the physical processes of moisture transport in the intricate multiscales of these cement pastes, we have also considered calibrated porous materials in the range of micro-, meso and macropores. We used a multiscale NMR platform including spectroscopy, high and low field relaxometry and diffusometry. Other complementary techniques like conductivity and X-tomography have been also used. We have insisted on the possibility of controlling *in situ* the degree of humidity inside the different NMR probes and on the analysis of experimental data to extract representative parameters for the moisture transport. With these techniques and some original theoretical models, we have shown that the geometry and transport are highly related to the local connectivity and control directly the moisture transport on the micro-meso scales by the confinement. We succeed to explain why is so difficult to modify the moisture distribution at the micro-meso pore scales of these cement pastes. This is important for the durability of these widely used materials because more than 80% of the porosity stays in these ranges of pore sizes. We have also answered to the question concerning the impact of the surface properties and local geometries on the moisture dynamics in the micro-mesoscales of these materials. Last, we have shown the easy way of inducing modification of hydration state in the open access of the macroporosity, contrary to the large difficulty of inducing the same changes at the micro and mesoscale.

Key words : porous media, cement, sustainability, moisture transport, porous silica, relative humidity, surface dynamics, NMR spectroscopy, NMR relaxometry, NMR diffusometry.