

La simulation atomistique de polymères amorphes

Application à la conception d'une membrane pour piles à combustible

François Godey, Alexandre Fleury et Armand Soldera

Résumé

Une des forces de la simulation est de pouvoir mieux comprendre ce qui se passe à des échelles non accessibles à l'expérience. Cette meilleure compréhension doit permettre *in fine* de concevoir de nouvelles molécules afin d'obtenir des matériaux plus performants. Pour ce faire, des outils appropriés existent, mais encore faut-il connaître leurs domaines d'utilisation. Cet article se veut donc un bref survol des techniques de simulation atomistique appliquées aux polymères. Deux exemples de son apport sont présentés : le premier a trait à son utilisation comme outil pour des études fondamentales dans le cas du traitement du phénomène fort complexe qu'est la transition vitreuse ; le second révèle son grand potentiel à être en avant de l'expérimental en proposant une nouvelle membrane pour piles à combustible.

Mots-clés

Polymères, dynamique moléculaire, champ de forces, transition vitreuse, membrane.

Abstract

Atomic simulation applied to polymers

One of the strengths of simulation is its ability to reveal what is occurring at scales that are not accessible to experience. This better understanding should ultimately lead to the design of new molecules, and thus to get more efficient materials. In order to achieve this, appropriate tools should be used, but their scope of application must be definitively established. This article is thus a brief overview of atomistic simulation techniques applied to polymers. Two examples of its contribution are presented. The first example is its use as a tool for fundamental treatment of the very complex phenomenon of glass transition. The second example reveals its great potential to be ahead of the experiment proposing new membrane fuel cells.

Keywords

Polymers, molecular dynamics, force field, glass transition, membrane.

La puissance des ordinateurs et la performance des algorithmes de calcul permettent de nos jours de considérer la simulation moléculaire comme un joueur à part entière au sein d'un laboratoire. En ce sens, elle n'est plus l'apanage de physiciens théoriciens qui l'utilisaient principalement pour tester les théories. La comparaison avec les données expérimentales permettait d'ailleurs de tester les modèles [1]. Comme le dirait Berendsen, la simulation est devenue une troisième voie pour faire de la science [2]. Nous pouvons d'ailleurs parler d'un réel *triumvirat* : expérience-simulation-théorie (figure 1).

Dans cet article, il sera très peu fait mention des techniques à la base des simulations. Nous reportons le lecteur intéressé à l'excellent numéro spécial de *L'Actualité Chimique* publié en mars 2014 auquel nous ferons souvent référence dans ce texte [3]. Nous nous attarderons plus particulièrement sur la simulation de polymères amorphes, et cela nous permettra d'aborder l'épineux problème de la transition vitreuse (voir encadré 1).

Problématique

Grâce à la connaissance de la variation de l'énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison du squelette, Flory a pu rendre compte de la statistique associée à une

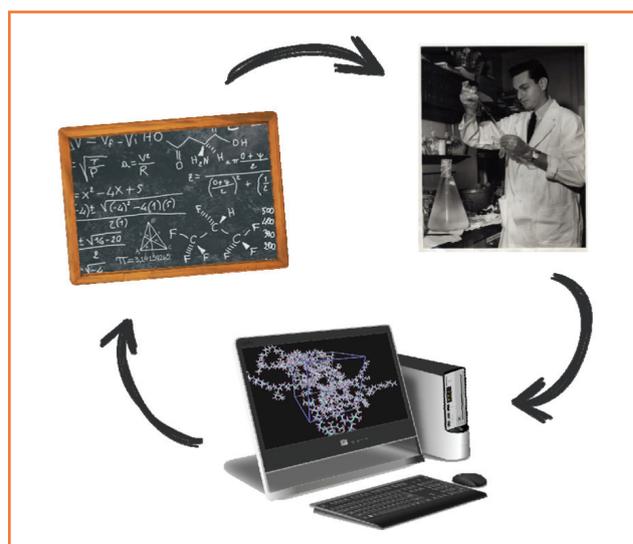


Figure 1 - *Triumvirat scientifique.*

macromolécule au sein de la phase amorphe [4-5]. Pour ce faire, il a fait quelques hypothèses. Il n'a considéré que les états rotamère, états qui correspondent aux conformations d'énergie potentielle de torsion minimale. Dans le cas du

Encadré 1

La température de transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse est une propriété des polymères amorphes qui suscite toujours beaucoup d'intérêt tant d'un point de vue industriel que fondamental. Elle sépare en effet deux domaines d'applications très différentes. Au-dessous de cette température, le polymère se trouve dans une phase vitreuse, métastable. Son module de Young y est important. Au-dessous de la T_g , le matériau est élastique. Ce qui est étonnant et captivant est le fait que dans les deux cas, le matériau est amorphe ; sa viscosité η est pourtant bien différente. Cette température dépend de nombreux facteurs tels que la cinétique de refroidissement, la masse moléculaire du polymère, la tacticité de la chaîne. Parmi les théories tentant de décrire ce phénomène, la théorie du volume libre permet de savoir *a priori* si le polymère présente une valeur de T_g élevée ou pas. Ainsi le polyéthylène, dont la structure de la chaîne laisse présager une grande mobilité, présente une T_g très basse de l'ordre de -110 °C, et le polybenzimidazole avec une structure rigide possède une T_g très élevée, de l'ordre de 425 °C.

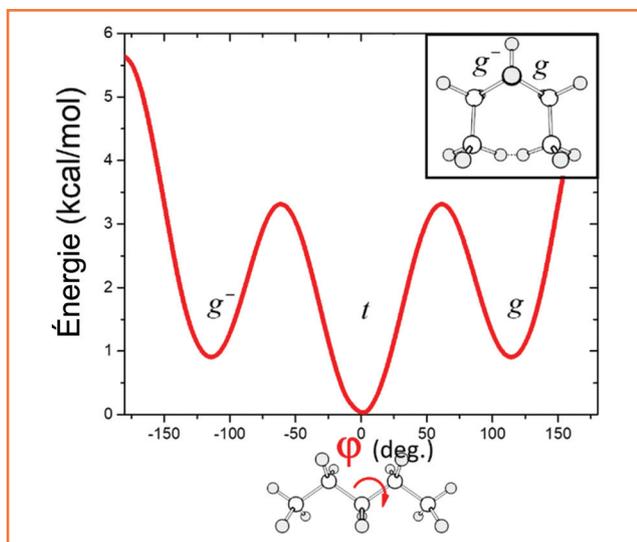


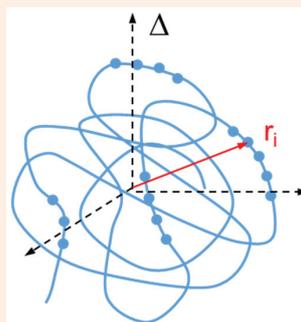
Figure 2 - Énergie potentielle associée à l'angle de torsion d'une liaison au sein de la chaîne carbonée du polyéthylène. Les états rotamère y sont indiqués. En encadré est montrée la molécule de pentane en conformation g^-g .

polyéthylène, on retrouve les états *trans* (t), *gauche-* (g^-) et *gauche* (g) (figure 2). Il a par la suite pris en compte le volume exclu à courte distance, ce qui est dénommé généralement « effet pentane » : deux liaisons successives dans l'état g et g^- présentent de fortes interactions qui sont donc défavorables à une telle suite, diminuant ainsi leur probabilité d'apparition le long de la chaîne carbonée (figure 2).

Cela a donc pour effet d'augmenter le rayon de giration R_g (encadré 2). Pour rendre compte de ce type d'interactions, Flory introduit, dans son modèle RIS (« rotational isomeric states »), les matrices de poids statistiques ; la température y intervient *via* le facteur de Boltzmann. Grâce à des considérations de physique statistique, son modèle décrit très bien la statistique des macromolécules au sein de la phase amorphe. Toutefois, avec une telle méthode, toutes les propriétés d'intérêt des polymères ne peuvent être calculées. Une approche atomistique permettant de visualiser les macromolécules au sein de la phase amorphe est tout à fait pertinente. Il demeure cependant impossible d'avoir un nombre suffisant d'atomes pour représenter la réalité

Encadré 2

Le rayon de giration



Le rayon de giration R_g d'une macromolécule peut être associé à celui d'une sphère de masse identique à celle de la macromolécule, centrée sur le centre de masse de la macromolécule, de telle sorte que le moment d'inertie I_Δ autour d'un axe de rotation Δ passant par le centre de masse serait le même que celui de la distribution réelle des unités monomère constituant cette macromolécule.

$$I_\Delta = \sum_{i=1}^N m_i \cdot r_i^2 = R_g^2 \sum_{i=1}^N m_i, \text{ soit } R_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \cdot r_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2$$

Pour une chaîne à rotation libre, sans interactions (chaîne « idéale » gaussienne, dont chaque segment peut prendre n'importe quelle direction dans l'espace, sans aucune restriction), le rayon de giration est relié au nombre N de segments de longueur l par $R_g^2 = \frac{Nl^2}{6}$.

Le rayon de giration peut être mesuré expérimentalement par des méthodes de diffusion de la lumière, d'où son intérêt pratique (voir par exemple l'article sur la chromatographie d'exclusion stérique multi-détection dans ce même numéro, p. 59).

macroscopique. À titre indicatif, toute la capacité de stockage mondiale est estimée de l'ordre du zettaoctet, soit 10^{21} octets (actuellement, un ordinateur a une capacité de l'ordre de 250 Go, soit $2,5 \times 10^{11}$ octets). La problématique est donc de représenter au mieux le système amorphe avec un nombre limité de ressources computationnelles (même si elles sont toujours en croissance).

Paramètres de la simulation

Champ de forces

Toute simulation se fonde sur un modèle d'étude. La modélisation est d'ailleurs selon le dictionnaire *Le Petit Robert* une « mise en équations d'un phénomène complexe permettant d'en prévoir les équations. Spécialement : établissement d'un modèle mathématique compréhensible par l'ordinateur pour la description et la restitution d'un objet naturel. » La simulation s'appuie donc sur la modélisation la plus appropriée du système étudié. Ainsi, au niveau électronique, l'équation fondamentale est l'équation de Schrödinger [6]. Sa résolution analytique pour l'atome d'hydrogène donne les orbitales atomiques qui se retrouvent à la base de tous les calculs quantiques tels que les méthodes Hartree-Fock ou DFT (« density functional theory ») [7].

Ces méthodes demeurent toutefois inappropriées pour des systèmes contenant un grand nombre d'atomes, comme c'est le cas des polymères. Le temps de calcul augmente ostensiblement, et il faut trouver des moyens de représenter efficacement les systèmes d'étude [8]. Une manière de pallier ce problème est de constater que les mêmes groupements fonctionnels se retrouvent dans de nombreux composés organiques, et leur environnement électronique reste somme

Encadré 3

La configuration

En chimie organique, une configuration est associée à un certain arrangement spatial des atomes au sein d'une molécule. On peut ainsi différencier deux molécules chirales par leur configuration absolue, *R* ou *S* par exemple. Dans le cadre de la simulation, une configuration est définie comme étant un point de l'espace des configurations défini par les 3*N* coordonnées spatiales, avec *N* le nombre d'atomes.

Pour les polymères, une configuration dans le vocabulaire de la simulation se traduit par conformation dans le vocabulaire plus de la chimie. Mais il n'en demeure pas moins qu'il est nécessaire d'apporter beaucoup d'énergie pour passer d'une forme de chaîne à une autre.

toute comparable. La mise en équations *via* des fonctions représentatives des différentes interactions et les paramètres d'ajustement avec des données expérimentales ou provenant de calculs quantiques correspondent au modèle de base de toute simulation : les champs de forces [9]. Ce sont ces champs de forces qui sont utilisés pour le calcul de l'énergie d'un système, ou lors de l'animation des atomes durant une dynamique moléculaire [10]. Cette dernière technique nécessite l'intégration des équations newtoniennes (généralement) du mouvement. Comme ces équations sont intégrées à énergie constante, cela a diverses implications :

- Le pas d'intégration doit permettre efficacement de représenter le système ; la fréquence la plus élevée doit donc être correctement reproduite. L'énergie du système se doit d'être conservée. Dans le cas des composés organiques, pour représenter la fréquence la plus rapide qui se trouve être la liaison C-H, de l'ordre de 10^{14} Hz, le pas d'intégration est de 10^{-15} s, soit 1 fs.

- L'utilisation de thermostat et de barostat permet de générer des trajectoires respectivement à une température et une pression données. Ces trajectoires correspondent à une suite de conformations dans le temps. Elles sont généralement conservées pour être par la suite traitées pour calculer les différentes propriétés. Il est à préciser que le terme configuration est généralement employé en simulation (voir encadré 3) [11]. Au demeurant, pour qu'il n'y ait pas sujet à confusion, nous adopterons le vocable conformation tout au long du texte pour faire référence à un état d'une chaîne.

Le modèle RIS de Flory permet d'avoir une statistique associée à une chaîne de polymère. Il semblait donc tout approprié pour générer de manière atomistique une chaîne de polymère. Cependant, il a pu être montré qu'il ne permettait pas d'obtenir des conformations adéquates [12]. Nous sommes en fait confrontés à au moins trois problèmes en utilisant directement ce modèle pour générer une macromolécule selon une approche purement atomistique :

- 1) Le volume exclu à longue portée n'est pas pris en compte dans le modèle. Le volume exclu correspond au volume inaccessible au restant de la macromolécule ou aux autres molécules. Dans ce cas, cela indique que la chaîne de macromolécule peut revenir sur elle-même et se traverser. L'effet pentane prend quant à lui en considération le volume exclu à courte portée.

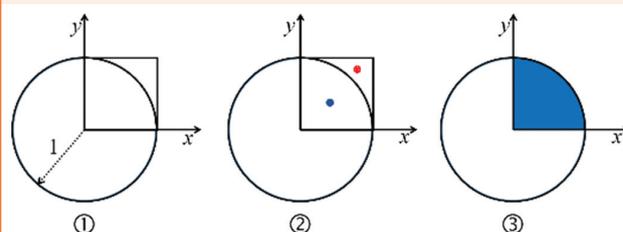
- 2) La macromolécule se trouve dans la phase amorphe entourée d'autres macromolécules.

- 3) Il est difficile d'avoir une statistique représentative : une macromolécule ne peut représenter à elle seule une pelote « statistique » ! À titre illustratif, la conformation de la chaîne toute étendue est une des conformations de cette pelote ;

Encadré 4

La méthode Monte-Carlo

La méthode Monte-Carlo se base sur un processus aléatoire pour obtenir une valeur. Le calcul de π par cette méthode est une très belle illustration de son très grand potentiel, et est de plus rapidement programmable dans Excel (voir exemple à la fin de cet encadré). Considérons un cercle de rayon 1, tel que le montre la figure ① ci-dessous. Sa surface vaut donc π . Intéressons-nous à présent au quart de ce cercle dont la surface est de ce fait $s = \pi/4$. Cette aire est insérée dans un carré de côté 1, et donc de surface 1. Si nous pouvions tirer au hasard dans ce carré, nous obtiendrions une valeur de 1 si nous touchons le cercle (point bleu dans la figure ②), et 0 (point rouge dans la figure ②) si nous le ratons. Une valeur approximative de π équivaldrait alors à 4 fois la somme de toutes les fois que nous avons atteint notre cible, divisée par le nombre total de tirs. Plus nous effectuons des tirs, plus la surface du quart de cercle sera colorée en bleu (figure ③).



Dans Excel, voici les lignes de commande pour mille coups. Plus le nombre de coups augmente, meilleure sera la précision de la valeur de π .

	A	B	C	D	E
1	x	y	condition	Nombre de coups	π (Monte-Carlo)
2	=ALEA()	=ALEA()	=SI(A2^2+B2^2<1;1;0)	1000	=SOMME(C:C)*4/D2
1001	=ALEA()	=ALEA()	=SI(A1001^2+B1001^2<1;1;0)		

elle est cependant statistiquement hautement improbable. Prenons à titre illustratif le cas du PE, avec $1,6 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit 10 000 atomes de carbone. Si la chaîne est totalement étirée, la longueur totale est de 1 260 nm avec un diamètre de 0,3 nm. À des fins de comparaison, nous pourrions grossir cette chaîne un million de fois, ce qui donnerait un fil de 1,26 m de long et dont le diamètre ne serait que de 0,3 mm. Pour connaître la probabilité de voir apparaître la chaîne étirée, considérons que les trois positions possibles, g^- , t et g pour chaque liaison, présentent la même énergie (comme dans le cas de l'éthane). Pour un dimère, soit le pentane car il comprend deux liaisons tournantes, il y aurait $3^2 = 9$ possibilités, et donc 1/9 d'avoir la chaîne étirée. Si la chaîne possède 10 000 liaisons, soit un PE de l'ordre de 14 000 g/mol, alors il y a 3^{10000} , soit 10^{4771} , conformations possibles. La probabilité d'avoir une conformation totalement étirée est alors de $1/10^{4771}$! Le nombre d'atomes dans l'Univers est estimé à 10^{80} .

Un des moyens de répondre au premier problème a été résolu par Theodorou et Suter, en modifiant la probabilité de génération de chaîne du modèle RIS, en prenant en considération les interactions générées par l'ajout d'un monomère, *via* le champ de forces [13]. La conformation du monomère ajouté à la chaîne en progression se fait selon une méthode Monte-Carlo (voir encadré 4). La statistique d'avancement suit la loi de Boltzmann en considérant l'énergie des états rotamères (t , g , g^-) et les interactions avec la chaîne existante, voire l'ajout d'autres monomères [11]. Cette génération de chaîne se fait au sein d'une cellule cubique (indice de l'isotropie du milieu) possédant des conditions périodiques aux limites.

Concrètement, ces conditions signifient qu'un atome sortant par une face, entre automatiquement par la face opposée. La finalité d'une telle cellule est donc qu'elle représente le milieu amorphe sans pour autant augmenter le nombre d'atomes dans le système, et donc le temps de calculs et les effets de surface. Une telle cellule répond de ce fait au problème 2. Le volume de la cellule correspond au volume molaire du composé. Il faut alors bien faire attention à ce que la propriété mesurée n'ait pas une longueur caractéristique qui soit supérieure à la moitié de l'arrête de la maille, sinon ce serait comme simuler un cristal. Le problème 3 est plus délicat à résoudre et nécessite plus de développement.

Représentation de la réalité

La génération de chaîne au sein de la cellule de simulation donne un système qui devrait tendre à représenter le milieu amorphe, mais il reste encore quelques étapes avant d'obtenir des conformations appropriées pour effectuer des calculs. Le système n'est pas en effet relaxé ; il reste des tensions inhérentes à la génération de chaîne. Il existe alors plusieurs méthodes pour obtenir des macromolécules plus relaxées. Nous décrivons ici une procédure qui a déjà fait ses preuves et qui est développée au sein du laboratoire LPCM (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire) [13] :

1. **Génération des conformations.** Une centaine de cellules sont générées afin d'avoir une représentation adéquate de la statistique du système. Le calcul du rayon de gyration, R_g , est alors effectué pour chacune d'entre elles (voir encadré 2). Le nombre de conformations en fonction de R_g donne une courbe comparable à une courbe de type Maxwell-Boltzmann, plutôt qu'une gaussienne : la forme tend vers un nombre plus important de conformations avec un R_g plus grand. Il est à noter que la méthode de type Monte-Carlo ne requiert pas énormément de temps de calcul. De toutes ces conformations, dix possibilités présentant un R_g proche de la valeur la plus probable (sommet de la courbe) sont sélectionnées ; par la suite un critère énergétique est également appliqué.

2. **Processus de chauffe-refroidissement.** Les dix configurations choisies subissent une montée rapide en température jusque 800 K ; une température si élevée ne brise pas les liaisons car l'énergie potentielle qui exprime le lien entre deux atomes est harmonique, c'est-à-dire qu'il est représenté par un simple ressort. Elles sont par la suite refroidies jusqu'à atteindre 200 K. Comme nous allons le voir, il aurait été possible de déterminer la température de transition vitreuse, T_g , lors de ce refroidissement. Toutefois, les valeurs obtenues à ce niveau ne sont pas reproductibles [14]. En fait, le système ne se trouve pas dans les conditions qui permettent de le considérer comme représentatif de la phase amorphe.

3. **Compression isostatique uniforme.** Il faut se poser la question sur la représentation la plus réaliste du système d'étude : le polymère au sein d'une cellule cubique pour simuler la phase amorphe. Deux propriétés caractérisent un tel système : isotropie et équilibre thermodynamique. La figure 3 montre deux cellules obtenues après que les étapes 1 et 2 aient été réalisées. Ces deux conformations montrent qualitativement qu'elles ne sont pas représentatives d'une occupation isotrope des chaînes. Pour obtenir une telle occupation, il faudrait accroître ostensiblement le nombre d'atomes, soit la longueur des macromolécules, et le nombre de chaînes, ce qui augmente ostensiblement le temps de calcul (facteur \hat{o} combien limitant lors des

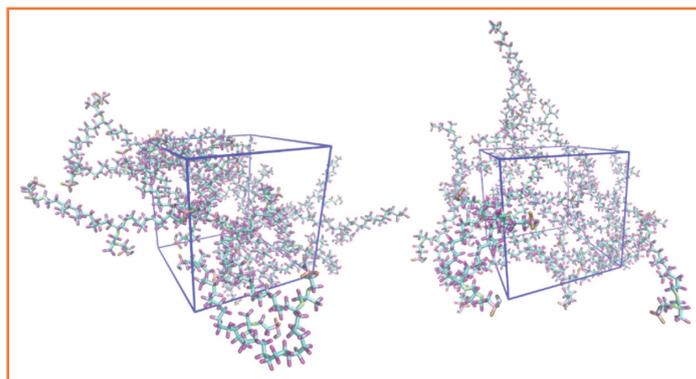


Figure 3 - Deux systèmes de simulation représentant la phase amorphe de polymère obtenus après l'étape 2.

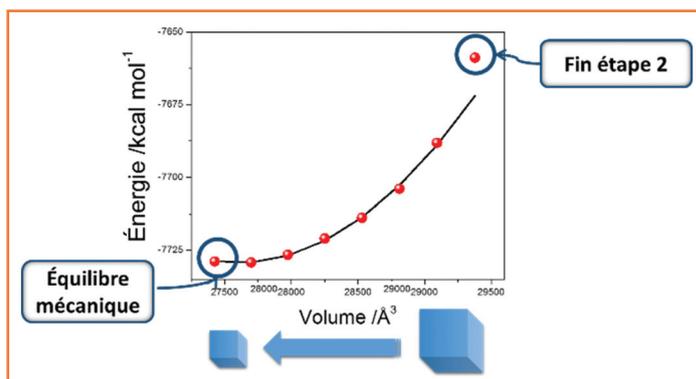


Figure 4 - Atteinte de l'équilibre mécanique.

simulations). Nous proposons une approche différente qui consiste à placer les dix configurations sélectionnées dans un état plus conforme à la réalité [15-16].

4. **Équilibre mécanique.** Un système réel se trouve à l'équilibre thermodynamique. Pour ce faire, il est simultanément à l'équilibre thermique, chimique, radiatif et mécanique. En simulation, l'équilibre thermique peut se réaliser à l'aide d'un thermostat. Les équilibres chimique et radiatif sont implicites. Seul l'équilibre mécanique, qui correspond à un état où il y a équilibre entre les forces internes et externes, ne semble pas atteint. Il peut se voir comme un état où il y a équivalence entre la pression interne et les contraintes imposées par la cellule de simulation. Pour atteindre cet équilibre dans un temps relativement court, nous avons proposé de faire varier les dimensions de la cellule cubique afin d'atteindre une configuration où l'énergie est minimale par rapport au volume de la cellule (figure 4). À ce stade, les propriétés mécaniques, T_g et autres propriétés telles qu'une équation d'état, peuvent être déterminées [15].

À chaque étape de simulation, ou le plus souvent possible, il s'avère essentiel d'avoir une étape de validation. Comme la simulation atomistique est une méthode empirique, il faut s'assurer que le choix du champ de forces qui exprime toutes les interactions existantes entre atomes est approprié et qu'il correspond bien au système d'étude, ou que le système est correctement représenté. Il faut donc se poser la question de savoir si les données qui ont permis de construire le modèle demeurent toujours appropriées.

Validation

L'étape de validation proposée à ce niveau est de savoir si le système est représentatif, du point de vue isotropie

et équilibre mécanique, de la réalité. Pour ce faire, nous allons comparer les matrices de constantes élastiques. Pour un système amorphe, elle doit posséder la forme suivante [17] :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

où λ et μ sont les constantes de Lamé. C'est une matrice qui tient compte de toutes les contraintes-déformations appliquées au sein d'un matériau, et permet de ce fait d'obtenir les propriétés mécaniques : modules de Young, de rigidité, de cisaillement, coefficient de Poisson. Pour des raisons de symétrie, elle se réduit (initialement tenseur de rang 4) à cette matrice 6 x 6. De plus, dans le cas d'un matériau isotrope, seuls deux coefficients, les constantes de Lamé, permettent d'obtenir toutes les propriétés mécaniques statiques. Expérimentalement, c'est bien la forme qui est obtenue. En simulation, elle peut également être déterminée en faisant varier les différents arrêtes d'une cellule cubique [18].

Les matrices calculées avant et après l'équilibre mécanique (figure 4) vont pouvoir être confrontées. Elles ont été obtenues pour une même cellule du PMMA syndiotactique. Afin de comparer plus aisément ces matrices avec la matrice expérimentale (et théorique), les couleurs ont été préservées : pour les termes diagonaux, rouge pour $\lambda + 2\mu$ et magenta pour μ , pour les termes hors diagonaux, bleu pour λ et noir pour 0.

Après l'étape 2, et donc avant l'équilibre mécanique :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} 5.3 & 5.3 & 1.2 & 0.9 & -0.5 & -0.4 \\ 3.0 & 6.8 & 3.6 & 0.3 & -0.2 & -0.9 \\ 3.1 & 7.4 & 3.6 & 0.8 & -1.6 & 0.7 \\ 0.5 & 1.1 & -0.4 & 2.0 & -0.7 & -0.2 \\ 0.5 & 0.9 & -0.7 & 0.2 & 0.7 & 0.6 \\ 0.0 & -2.4 & 0.7 & -0.8 & 0.7 & 1.1 \end{bmatrix}$$

À l'équilibre mécanique :

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} 9.2 & 5.3 & 5.7 & -0.1 & 0.2 & -0.6 \\ 5.3 & 9.7 & 5.0 & -0.2 & 0.1 & 0.0 \\ 5.7 & 5.0 & 9.2 & 0.0 & 0.1 & -0.2 \\ -0.1 & -0.2 & 0.0 & 2.2 & -0.3 & -0.5 \\ 0.2 & 0.1 & 0.1 & -0.3 & 2.3 & 0.1 \\ -0.6 & 0.0 & -0.2 & -0.5 & 0.1 & 2.0 \end{bmatrix}$$

La matrice de constantes élastiques calculée avant l'équilibre mécanique, après l'étape 2 (figure 4) et a fortiori après la génération de chaînes, est loin d'avoir l'allure correspondant à un système amorphe. De plus, les deux matrices montrent des écarts importants. Pour quantifier cette différence, le tableau 1 présente des valeurs moyennes et leur écart-type.

Les moyennes dérivant de la matrice calculée pour la configuration obtenue après l'étape 2 révèlent des écarts importants. De plus, les moyennes $\langle \lambda + 2\mu \rangle$ et $\langle \lambda \rangle + 2\langle \mu \rangle$ donnent des valeurs bien différentes. À l'équilibre mécanique, ces deux moyennes sont comparables.

Tableau 1 - Comparaison des facteurs de Lamé et de $\lambda + 2\mu$, pour les deux matrices. L'utilisation de $\langle \rangle$ indique que c'est une moyenne et les couleurs correspondent aux valeurs des différentes matrices.

Paramètres	AVANT équilibre mécanique	APRÈS équilibre mécanique
$\langle \lambda \rangle$	3,9 ± 2,1	5,3 ± 0,3
$\langle \mu \rangle$	1,3 ± 0,7	2,2 ± 0,2
$\langle \lambda + 2\mu \rangle$	5,2 ± 1,6	9,4 ± 0,3
$\langle \lambda \rangle + 2\langle \mu \rangle$	6,5 ± 3,5	9,7 ± 0,6

La correspondance n'est pas parfaite, mais en prenant dix configurations, les calculs des propriétés mécaniques d'un modèle d'un système amorphe sont envisageables [14]. La prochaine partie est consacrée au calcul de la température de transition vitreuse, T_g , qui est la propriété de référence tant pour les applications industrielles que pour les simulations effectuées au sein du LPCM.

La température de transition vitreuse

Calcul de la T_g

Bien que connue depuis l'époque pharaonique, la transition vitreuse demeure l'un des dix problèmes de la physique de la matière solide non encore résolus, selon le prix Nobel de physique Paul Anderson [19]. La principale difficulté à son étude vient du fait que c'est une transition qui s'étale tant dans le temps, allant de quelques nanosecondes à des années (phénomène de vieillissement), que sur la longueur. La simulation atomistique ne semble donc pas appropriée pour la représenter car les espaces temporel et spatial demeurent limités. Toutefois, la dilatométrie, qui consiste à reporter l'évolution du volume molaire (ou volume spécifique, volume de la cellule) d'un matériau en fonction de la température, révèle un changement de pente, tel que le montre la figure 5. Celui-ci provient de la différence des coefficients d'expansion thermique des deux phases ; la valeur de T_g correspond alors à l'intersection des deux droites joignant les points des deux phases (figure 5). La température et la pression sont contrôlées par respectivement un thermostat et un barostat.

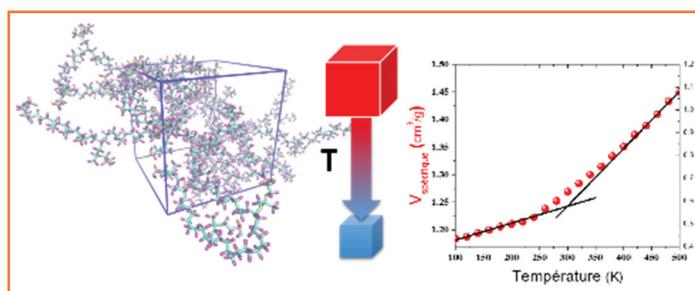


Figure 5 - Dilatométrie simulée.

Cette rupture de pente observée en simulation atomistique génère de nombreuses questions, la plus importante étant sans nul doute : est-ce que la transition vitreuse simulée en atomistique correspond à la transition vitreuse observée expérimentalement ? Pour tenter d'apporter des éléments de réponse à cette épineuse question, nous allons effectuer une démarche de validation évoquant plusieurs étapes. Pour chacune d'elle, une comparaison avec l'expérience est faite.

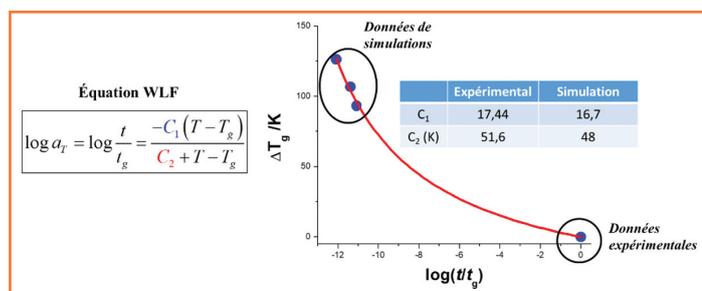


Figure 6 - Ajustement des valeurs de T_g simulées et expérimentales pour une série de polymères vinyliques par l'équation WLF.

- **Comparaison des valeurs de T_g expérimentales et de simulation.** Les valeurs obtenues selon notre procédure, et avec une vitesse de refroidissement de 20 K/ns, sont plus élevées que les données expérimentales. Une telle observation est en accord avec les travaux pionniers de Kovacs [20] : la vitesse de refroidissement en simulation est de l'ordre de 10^{11} fois plus rapide que les refroidissements classiques. Toutefois, peut-on corréliser ces données avec les valeurs expérimentales via l'équation Williams-Landel-Ferry (WLF) qui est une traduction du principe de superposition temps-température ? Cela a été fait au sein du laboratoire pour plusieurs polymères vinyliques, et l'ajustement est montré dans la figure 6 [21]. On constate que les paramètres d'ajustement, C_1 et C_2 , obtenus par simulation sont comparables aux valeurs expérimentales. Nous pourrions donc dire qu'à ce stade, cette corrélation entre les données simulées et expérimentales laisse supposer que la T_g simulée peut être corrélée à la T_g expérimentale.

- **Que mesure-t-on par simulation atomistique ?** Regardons plus en détail la dilatométrie simulée présentée à la figure 5. Nous constatons que le domaine de la transition vitreuse simulée est important ; nous le délimitons par les températures pour lesquelles les points commencent à être déviés par rapport à une droite. Pour le polyéthylène (PE), ce domaine est de 150 °C, et pour le polystyrène (PS), il est de 160 °C. Le comportement de la capacité calorifique à volume constant ou de l'expansion thermique confirme l'étendue de ce domaine. Expérimentalement, son étendue est de l'ordre de 3 à 5 °C [22]. Il est important de comprendre d'où provient un tel écart pour répondre à la question de ce qui est réellement simulé. Ce phénomène peut être expliqué encore une fois par le fait que la vitesse de refroidissement est tellement plus rapide que ce qu'il est possible d'obtenir par les techniques expérimentales classiques. Il existe des caméras dites ultra-rapides qui permettent d'observer des phénomènes qu'il est impossible à l'œil humain de remarquer. La mise en évidence par Muybridge que lors de l'extension du galop, le cheval a toujours un point de contact avec le sol, est certainement le premier phénomène mis en évidence par une caméra ultra-rapide ; elle a ainsi pu capturer ce qui était invisible à l'œil humain. Ce film avait levé le voile sur la controverse de l'époque qui affirmait que le cheval n'avait aucune patte au sol lors de l'extension. La simulation atomistique est donc une sorte de « slowmo », anglicisme se référant au film observé après utilisation d'une caméra ultra-rapide [23]. Comme on peut se rendre compte dans la figure 7, la décroissance plus lente de la capacité calorifique lors de la transition vitreuse indique un gel progressif des degrés de liberté. Ceci permet donc d'appréhender des comportements non visibles par une autre technique expérimentale, ou de simulation.

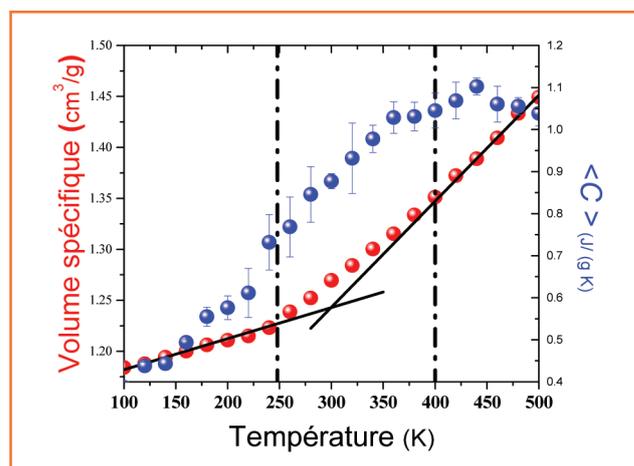


Figure 7 - Dilatométrie simulée et variation de la capacité calorifique pour le polyéthylène.

Application : conception d'une membrane échangeuse de protons pour piles à combustible

Une des forces de la simulation est de pouvoir mieux comprendre ce qui se passe à des échelles non accessibles à l'expérience. Cette meilleure compréhension doit permettre *in fine* de concevoir de nouvelles molécules afin d'obtenir des matériaux plus performants. Nous allons considérer l'exemple de la membrane au sein des piles à combustible.

L'un des principaux freins à l'utilisation des piles à combustible est le prix élevé tant des électrodes à base de platine que de la membrane échangeuse de protons. Le Nafion®, fabriqué par DuPont de Nemours, est actuellement la membrane utilisée dans de telles piles. C'est un polymère fluoré avec une chaîne pendante se terminant par un groupement sulfonique. De nombreuses études sont réalisées pour tenter de remplacer ce polymère, mais aucun n'a encore réussi à le détrôner. Récemment, nous avons comparé l'effet de l'eau sur la T_g du Nafion® [24]. Nous avons pu ainsi mettre en évidence une très bonne corrélation entre les évolutions déterminées par simulation et expérimentales des valeurs de T_g avec la quantité d'eau. Cette adéquation entre les deux comportements a permis de pousser l'étude et de confirmer des calculs quantiques précédemment effectués [25]. Nous avons ainsi pu constater que la distance soufre-soufre restait plus ou moins constante avant la première déprotonation. Nous avons alors proposé un nouveau monomère présenté dans la figure 8 [26]. Malheureusement, ce monomère n'a pas encore pu être synthétisé, mais selon nos calculs, il fournirait une excellente membrane pour les piles à combustible avec $X = O$ ou CH_2 et $Y = CH_2$. Cette molécule devient alors un défi pour un chimiste organicien de synthèse. À vos pailles !

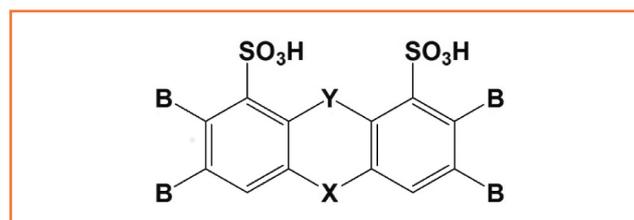


Figure 8 - Monomère conçu par simulation atomistique, pour une membrane échangeuse de protons.

Conclusion

Une fois le système préparé le plus adéquatement possible, ou du moins le plus représentatif de la réalité, tel que cela peut être fait expérimentalement, de nombreuses propriétés peuvent être calculées telles que la tension de surface [27] ou le paramètre de solubilité [28]. Il est impossible d'en faire une liste exhaustive, mais nous sommes encore aux balbutiements de cette technique si prometteuse. Le métier d'expérimentateur numérique existe. Il se doit, au demeurant, d'être un utilisateur averti des méthodes et de connaître les limites associées à chaque technique. Il est une sorte de chaînon manquant entre le théoricien et l'expérimentateur. L'association des trois disciplines a pour finalité de répondre plus efficacement à une problématique donnée.

Références

- [1] Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, **1987**.
- [2] Berendsen H.J.C., *Simulating the physical world: Hierarchical modeling from quantum mechanics to fluid dynamics*, Cambridge University Press, **2007**.
- [3] Modéliser et simuler la chimie : le défi de la chimie théorique, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383.
- [4] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, **1953**.
- [5] Flory P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Hanser Publishers, **1989**.
- [6] Leininger T., Toulouse J., Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 13.
- [7] Adamo C., Rebolini E., Savin A., Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 22.
- [8] Diharce J., Golebiowski J., Antonczak S., Simulations (moléculaires) et vérité, *L'Act. Chim.*, **2017**, 415, p. 19.
- [9] Demachy I., Piquemal J.-P., La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 37.
- [10] Marquardt R., Hémin J., Dehez F., Chipot C., Dynamiques moléculaires quantiques et classiques, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 56.
- [11] Soldera A., Modélisation moléculaire des polymères linéaires, *Techniques de l'Ingénieur*, AF6042, **2006**.
- [12] Theodorou D.N., Suter U.W., Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass, *Macromolecules*, **1985**, 18, p. 1467.
- [13] <http://lpcm.recherche.usherbrooke.ca>
- [14] Metatla N., Soldera A., Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation, *Mol. Simul.*, **2006**, 32, p. 1187.
- [15] Metatla N., Soldera A., Effect of the molar volume on the elastic properties of vinylic polymers: a static molecular modeling approach, *Macromol. Theor. Simul.*, **2011**, 20, p. 266.
- [16] Porzio F., Cuierrier E., Wespiser C., Tesson S., Underhill R.S., Soldera A., Mechanical equilibrium, a prerequisite to unveil auxetic properties in molecular compounds, *Mol. Simul.*, **2017**, 43, p. 169.
- [17] Nye J.F., *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, **1985**.
- [18] Theodorou D.N., Suter U.W., Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses, *Macromolecules*, **1986**, 19, p. 139.
- [19] Weintraub H. et al., Through the glass lightly, *Science*, **1995**, 267, p. 1609.
- [20] Kovacs A.J., Transition vitreuse dans les polymères amorphes : étude phénoménologique, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, **1963**, 3, p. 394.
- [21] Soldera A., Metatla N., Glass transition of polymers: atomistic simulation versus experiments, *Phys. Rev. E*, **2006**, 74, p. 061803.
- [22] Wunderlich B., *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer, **2005**.
- [23] Godey F., Fleury A., Ghoufi A., Soldera A., *J. Comput. Chem.*, **2017**, p. xx.
- [24] Fleury A., Godey F., Laflamme P., Ghoufi A., Soldera A., Is fine-grained simulation able to propose new polyelectrolyte membranes?, *Fuel Cells*, **2016**, 16, p. 675.
- [25] Laflamme P., Beaudoin A., Chapaton T., Spino C., Soldera A., Molecular modeling assisted design of new monomers utilized in fuel cell proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, **2012**, 401-402, p. 56.
- [26] Chapaton T.J., Capehart T.W., Soldera A., Spino C., Zriba R., Capehart G., Organic superacid monomers containing a bis-sulfonic acid group and methods of making and using the same, Patent N° US 8,658,706B2, **2014**.
- [27] Park H., Park C.B., Tzoganakis C., Chen P., in *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings, Vol. 5*, **2007**, p. 3040.
- [28] Wang B., Li D.-X., Liu B.-L., Chen C.-L., A novel method to predict the glass transition of 70% glycerol aqueous solution, *Mol. Simul.*, **2010**, 36, p. 1025.



F. Godey



A. Fleury



A. Soldera

François Godey et **Alexandre Fleury** sont doctorants au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), Université de Sherbrooke*.

Armand Soldera (auteur correspondant) est professeur au Département de chimie de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada)*, directeur du Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF).

* LPCM, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada.
Courriel : Armand.Soldera@USherbrooke.ca

LA CHIMIE DU BLOC-D

De Mark Winter - Traduit par Jacques Covès

Ce livre présente de manière claire et concise quelques concepts de la chimie des éléments du bloc-d (un des aspects les plus originaux de la chimie inorganique). Le contenu peut constituer la base d'un cours universitaire d'introduction à la chimie des métaux de transition.

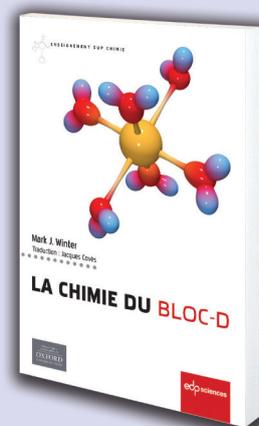
Sa lecture nécessite peu de connaissances antérieures et donne aux étudiants un aperçu conceptuel clair de la grande variété de complexes de métaux du bloc-d. Le texte est agrémenté de nombreux diagrammes, définitions et structures tridimensionnelles, permettant au lecteur de visualiser ces composés inorganiques importants.

« Le contenu peut constituer la base d'un cours universitaire d'introduction... Sa lecture nécessite peu de connaissances antérieures... »

Collection : Enseignement SUP Chimie

Prix : 20 € - 140 pages

ISBN : 978-2-7598-2093-1



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edpsciences