



**HAL**  
open science

## Modélisation multi-échelles de matériaux liquides

Alain Dequidt

► **To cite this version:**

Alain Dequidt. Modélisation multi-échelles de matériaux liquides. Chimie-Physique [physics.chem-ph].  
École Doctorale des Sciences Fondamentales de l'Université Clermont Auvergne, 2019. tel-02392894

**HAL Id: tel-02392894**

**<https://hal.science/tel-02392894>**

Submitted on 4 Dec 2019

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

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



ÉCOLE DOCTORALE  
DES SCIENCES FONDAMENTALES  
Université Clermont Auvergne

# Modélisation multi-échelles de matériaux liquides

Alain DEQUIDT

Manuscrit en vue d'obtenir  
l'Habilitation à Diriger les Recherches

Soutenue le 6 novembre 2019 devant le jury composé de

Jörg BASCHNAGEL	Professeur	U. Strasbourg	Rapporteur
J-François GÉRARD	Professeur	INSA Lyon	
Laurence NOIREZ	DR CNRS	U. Paris Saclay	
Patrice MALFREYT	Professeur	U. Clermont Auvergne	
Benjamin ROTENBERG	DR CNRS	U. Pierre & Marie Curie	Rapporteur
Bernard ROUSSEAU	DR CNRS	U. Paris Sud	Rapporteur







# Table des matières

<b>1</b>	<b>Curriculum Vitæ</b>	<b>1</b>
1.1	Scolarité . . . . .	1
1.2	Enseignement . . . . .	1
1.3	Recherche . . . . .	2
1.4	Encadrement . . . . .	3
1.5	Vulgarisation . . . . .	4
1.6	Organisation d'événements . . . . .	4
1.7	Responsabilités . . . . .	4
1.8	Activité de Rapporteur . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Liste de publications</b>	<b>7</b>
2.1	Publications . . . . .	7
2.2	Communications orales . . . . .	9
2.3	Présentations par affiche . . . . .	11
2.4	Séminaires . . . . .	12
2.5	Logiciels . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Activités de recherche</b>	<b>13</b>
3.1	Introduction . . . . .	13
3.2	Transition vitreuse . . . . .	14
3.2.1	Contexte . . . . .	14
3.2.2	Hétérogénéités dynamiques . . . . .	16
3.2.3	Modèle continu . . . . .	18
3.2.4	Modèle particulière . . . . .	21
3.2.5	Films minces . . . . .	23
3.3	Cristaux liquides – Effet Lehmann . . . . .	26
3.3.1	Contexte . . . . .	26
3.3.2	Théorie de Leslie . . . . .	28
3.3.3	Nématiques déformés . . . . .	31
3.3.4	Gradient transverse . . . . .	33
3.3.5	Effet Marangoni . . . . .	34
3.3.6	Synthèse . . . . .	37
3.4	Liquides ioniques . . . . .	38
3.4.1	Contexte . . . . .	38
3.4.2	Outils numériques . . . . .	38
3.4.3	Modèles gros grains de liquides ioniques . . . . .	40
3.4.4	Structure aux interfaces . . . . .	42
3.4.5	Les liquides ioniques comme mélanges d'ions . . . . .	45
3.5	Modèles gros grains . . . . .	46

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.5.1	Contexte . . . . .	46
3.5.2	Principe de la méthode . . . . .	47
3.5.3	Application au pentane . . . . .	50
3.5.4	Application aux polymères . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Projet</b>	<b>58</b>
4.1	Contexte . . . . .	58
4.1.1	Assemblages moléculaires et structuration aux interfaces . . . . .	58
4.1.2	Modélisation multi-échelle . . . . .	59
4.1.3	SimatLab . . . . .	59
4.2	Orientation générale . . . . .	61
4.3	Propriétés mécaniques des polymères réticulés . . . . .	61
4.4	Potentiels anisotropes . . . . .	62
4.5	Liquides associatifs . . . . .	64
4.6	Participation à des projets soumis . . . . .	65
	<b>Bibliographie</b>	<b>66</b>

# Chapitre 1

## Curriculum Vitæ

**Maître de conférences** à l'université Clermont Auvergne,  
Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (chimie physique).

Né le 25-01-1982, marié, 3 enfants.

alain.dequidt@uca.fr      04.73.40.71.94

Université Clermont Auvergne, ICCF, bât. Chimie 7

24 avenue Blaise Pascal, 63171 Aubiere Cedex

### 1.1 Scolarité

2005-2008	<b>Doctorat</b> de physique	Laboratoire de Physique de l' <b>ÉNS Lyon</b>	Mention très honorable
2004-2005	Master « Physique des Liquides et Matière Molle »	Université Paris VI	<b>1<sup>er</sup></b> , mention TB
2004	<b>Agrégation</b> de Sciences Physiques, option physique	École Normale Sup' Lyon	Classement national : 11 <sup>e</sup>
2001-2003	Licence, Maîtrise de Sciences physique	École Normale Sup' Lyon	<b>Normalien</b> , mention B, TB
1999-2001	Classes préparatoire PCSI, PC*	Lycée Claude Fauriel, St-Étienne	
1999	Baccalauréat Scientifique option TI	Lycée Étienne Mimard, St-Étienne	Mention TB

### 1.2 Enseignement

Depuis 2011, à l'Université Blaise Pascal puis Université Clermont Auvergne, j'ai enseigné pour le département (devenu UFR) de chimie, les 5 premières années 64 h par an, puis depuis 2016 un service complet de maître de conférences, supérieur à 192 h par an. Les matières que j'ai enseignées sont essentiellement la **thermodynamique**, la **chimie générale** et l'**algorithmique**. Plus spécifiquement, j'ai enseigné (en italique pour l'année 2018 – 2019) :

- *Modèles thermodynamiques pour la simulation des procédés, niveau 3<sup>e</sup> année d'école d'ingénieur (Sigma Clermont, génie chimique)*

- Agrégation interne de physique-chimie, cours, TP : thermodynamique, solutions aqueuses, cinétique, électrochimie
- Modélisation moléculaire, niveau master 2 Physico-Chimie de l'Environnement
- *Mathématiques et statistiques, cours, TD, niveau licence pro Chimie analytique et environnement.*
- *Physico-chimie, cours, niveau licence pro Chimie analytique et environnement.*
- Bases de chimie, cours, TD, niveau licence 1 et licence pro Chimie analytique et environnement.
- *Thermodynamique chimique, cours, TD, TP, niveau licence 1-2-3*
- *Introduction à la programmation et algorithmique, TD, TP, niveau licence 2*
- *Physico-chimie des polymères, TD, niveau licence 2*
- *Milieus et Interfaces, cours, TD, TP, niveau licence 2*
- *Solutions aqueuses, cours, TD, niveau licence 1*
- Méthodologie du travail universitaire et O2I (outils informatiques), TP, niveau licence 1

Durant ma thèse, j'ai également enseigné à la préparation à l'agrégation externe de physique/chimie à l'ÉNS Lyon, 64 h par an en tant que moniteur normalien (travaux pratiques, épreuves types).

### 1.3 Recherche

Depuis ma thèse en physique expérimentale sur l'étude de l'effet Lehmann (couplage thermomécanique) dans les cristaux liquides, mes activités de recherche ont été essentiellement en théorie et simulations numériques. Le fil conducteur de mes travaux est l'étude des propriétés dynamiques de systèmes physico-chimiques complexes, souvent hétérogènes (interfaces liquide-solide ou avec une structuration ou une dynamique spatialement hétérogène), à dynamique lente. Mes systèmes de prédilection sont les polymères, les liquides ioniques et les cristaux liquides. Les techniques utilisées en simulation sont principalement la simulation de dynamique moléculaire ou la dynamique de particules dissipatives, avec une approche multi-échelles. Les outils de simulation que j'utilise sont développés selon les besoins, soit de façon indépendante, soit comme modules de logiciels standard de simulation moléculaire (LAMMPS).

Les faits marquants de mon parcours de chercheur sont listés ci-dessous

- Depuis 2017 : Membre de **SimatLab**, nouveau laboratoire commun Michelin – Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
- Depuis 2016 : Participation au projet SMICE (Simulation Matériaux Industrie Calcul Exaflop)
- 2014 – 2017 : **Projet Nouveau Chercheur** de la région Auvergne, Étude des phénomènes de transport et propriétés dynamiques dans les liquides ioniques (financement 87.5 k€).
- 2013 : **bourse Européenne** COST EXIL sur le développement de modèles gros grains polarisables de liquides ioniques. Séjour de **1 mois au Department of Computational Biological Chemistry, université de Vienne, Autriche**
- 2011 – 2016 : Titulaire d'une **chaire CNRS-Université** Blaise Pascal
- depuis 2011 : **Maître de conférences** à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne.

Mes activités de recherche antérieures à 2011 sont résumées ci-dessous :

2008 – 2011	<b>Post-doctorat</b> : Modélisation de la plasticité dans les caoutchoucs renforcés, Transition vitreuse au voisinage d'une interface avec Didier Long	Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés, St-Fons (UMR CNRS-Solvay, ex Rhodia)
2005 – 2008	<b>Thèse</b> : effet Lehmann dans les cristaux liquides avec Patrick Oswald	Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure de Lyon
2005, 5 mois	<b>Stage</b> : Zigzag de disinclinaisons $\chi$ dans les cristaux liquides avec Patrick Oswald	Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure de Lyon
2003, 3 mois	<b>Stage</b> : Matériaux magnétiques photocommutables avec Isabelle Maurin	GEMaC, Versailles (ex Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles)
2002, 2 mois	<b>Stage</b> : Optimisation du LASER blanc avec Stéphane Mottin et Stéphane Ramstein	Laboratoire Hubert Curien, St-Étienne (ex laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation)

## 1.4 Encadrement

### Thèse :

- G. Munoz, depuis octobre 2018, modélisation et simulation du comportement mécanique de polymères réticulés : hétérogénéité de la contrainte, effet de la présence de mécanophores (co-encadrant à 50 % : Nicolas Martzel)

### Post-doctorant :

- J. G. Solano Canchaya (du Pérou), 2014 – 2016, développement d'une nouvelle méthode d'optimisation de modèles gros grains à partir de trajectoires de référence de plus haute résolution (2 publications)

### Master 2 :

- R. Ramirez (d'Italie), 2014, 3 mois (bourse Européenne COST EXIL), simulations d'interfaces liquide-vapeur de liquides ioniques chiraux
- X. Yao, 2012, 5 mois, simulation d'un fibrille de cellulose dans des liquides ioniques (co-encadrant à 50 % : Agilio Padua)

### Licence 3 : Projets tutorés par trinômes (suivis hebdomadaires pendant 2 semestres, puis stages de 10 jours) :

- 2015 – 2016, effet de la polarisabilité des modèles sur les propriétés simulées en dynamique moléculaire
- 2013 – 2014, coefficients de diffusion de molécules dans l'eau (co-encadrant à 50 % : Sabine Sarraute)
- 2012 – 2013, simulation de spectres de diffraction de liquides ioniques

## 1.5 Vulgarisation

Je participe régulièrement à la **fête de la science** (1/2 journée par an) en présentant à des classes de collège-lycée la notion de transition vitreuse ou la dynamique moléculaire.

De 2015 à 2018 j'ai animé un soir toutes les 1 à 2 semaines en période scolaire un **club de physique** (junior association) en encadrant des expériences amusantes de physique pour un groupe de 2 ou 3 élèves de collège/lycée.

En 2013, j'ai accueilli en stage de découverte d'une semaine un élève de 3<sup>e</sup>.

## 1.6 Organisation d'événements

En 2018, j'ai participé à l'**organisation du workshop** « DPM18, Damage in Polymeric Materials » qui s'est tenu du 3 au 5 septembre 2018 sur le campus des Cézeaux à Clermont-Ferrand. Le workshop, organisé en 4 sections, a réuni plus de 50 scientifiques. <https://dpm18.sciencesconf.org/>

## 1.7 Responsabilités

De 2012 à 2018, je me suis occupé de l'organisation des **séminaires d'équipe**. Ces séminaires d'une demi-heure (une dizaine par an) étaient donnés soit par un visiteur, soit par un membre de l'équipe.

Depuis 2017, je suis coresponsable de l'organisation des conférences du **cycle de conférences de chimie** de l'ICCF. Ces conférences d'une heure sont au nombre d'une quinzaine par an et les conférenciers sont extérieurs au laboratoire, parfois internationaux (Europe). Ces conférences sont cofinancées par l'ICCF, Michelin, l'école Sigma Clermont, avec le soutien d'autres sponsors. Nous avons également mis en place un module de l'école doctorale pour attirer un nombre plus important et plus régulier de doctorants dans l'audience.

Depuis 2018 et la mise en place de Parcours Sup', je suis **référent pour l'aide à la réussite** en licence 1 pour un groupe de 50 étudiants. Ce travail consiste à renseigner les étudiants, identifier leurs difficultés et les aider individuellement à les surmonter. À ce titre, je participe en 2019 au forum InfoSup sur l'orientation des lycéens/étudiants.

Depuis fin 2018 également, j'ai la responsabilité de l'organisation de l'**enseignement de chimie au semestre 2** (licence 1, tous parcours). Cet enseignement de 48 ou 72 h (cours, TD, TP, suivant les filières) concerne plus de 1000 étudiants en sciences et plus de 30 enseignants.

## 1.8 Activité de Rapporteur

J'ai été rapporteur de 10 articles pour les journaux scientifiques suivants : ACS Appl. Mater. Interfaces, Chem. Phys. Lett., J. Chem. Phys. (×3), J. Phys. Chem. (×2), ACS Omega, Phys. Chem. Liq., Polymers.

J'ai également été le rapporteur de deux ANR Jeune Chercheur (2018 et 2019).

J'ai participé aux jury de cinq thèses :

- Luca Conca, « *Propriétés mécaniques des polymères vitreux : théorie et simulations* » (2016).
- Ashkan Shahsavari Bedoustani *Dynamique des polymères à grande densité d'interactions fortes* » (2017, rapporteur).
- Guilhem Poy, « *Sur la pertinence du modèle thermomécanique dans la rotation Lehmann des gouttes cholestériques et nématiques* » (2017).

- João França, « *Solid-liquid interaction in ionanofluids. Experiments and molecular simulation.* » (2017).
- Kévin Kempfer, « *Simulation multi-échelle de l'interaction polymère-charge* » (2019).

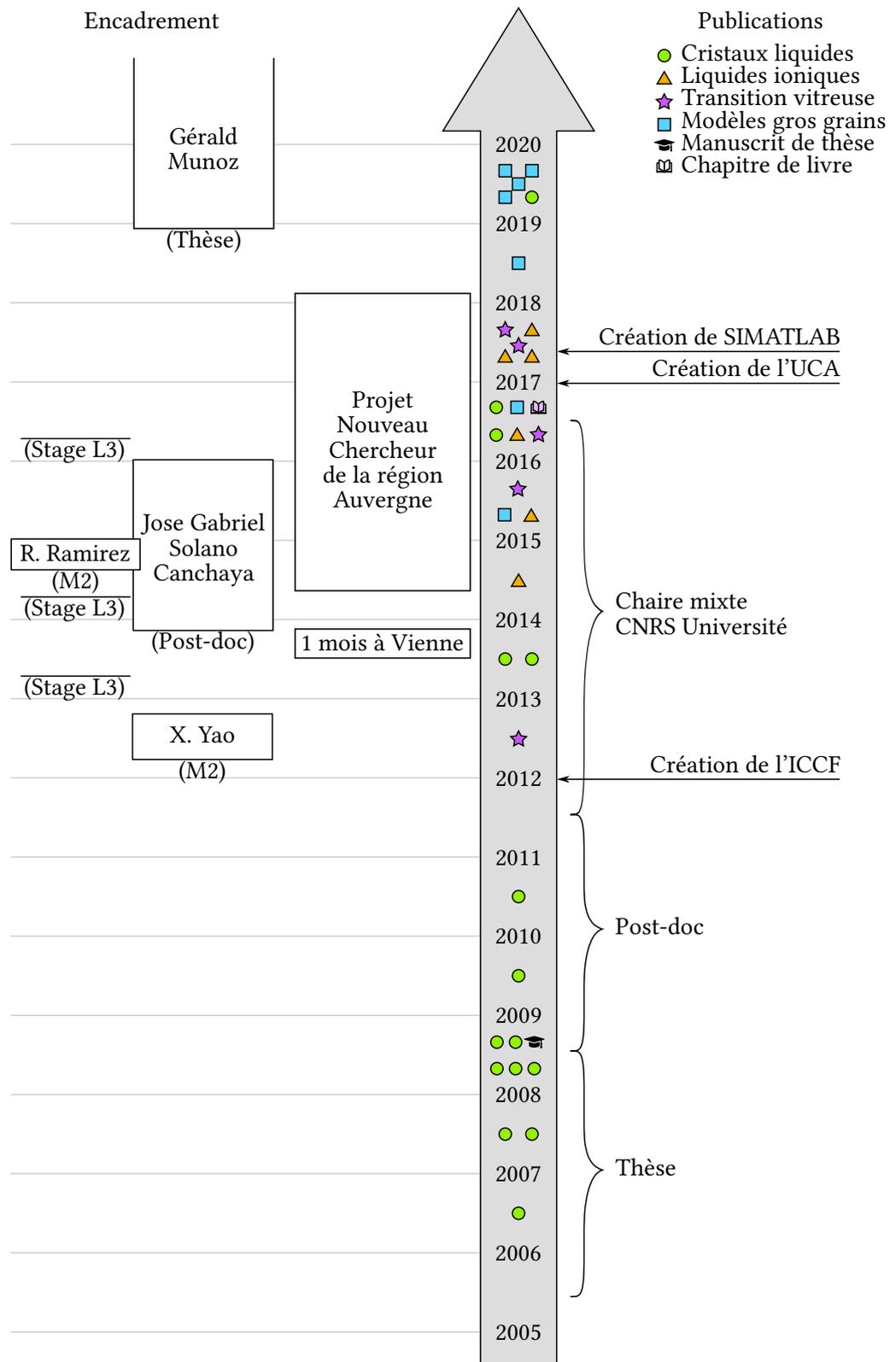


FIGURE 1.1 – Résumé de mon parcours depuis la thèse. Les publications ont été classées en quatre catégories, comme discuté dans le chapitre 3.

## Chapitre 2

# Liste de publications

### 2.1 Publications

- [1] K. KEMPFER, J. DEVÉMY, A. DEQUIDT, M. COUTY et P. MALFREYT, « Atomistic Descriptions of the cis-1,4-Polybutadiene/Silica Interfaces », *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 969-981 (2019).
- [2] K. KEMPFER, J. DEVÉMY, A. DEQUIDT, M. COUTY et P. MALFREYT, « Development of coarse-grained models for polymers by trajectory matching », *ACS Omega* **4**, 5955-5967 (2019).
- [3] K. KEMPFER, J. DEVÉMY, A. DEQUIDT, M. COUTY et P. MALFREYT, « Realistic coarse-grain model of cis-1,4-polybutadiene : from chemistry to rheology », *Macromolecules* **52**, 2736-2747 (2019).
- [4] P. OSWALD, J. IGNÉS-MULLOL et A. DEQUIDT, « Lehmann rotation of cholesteric droplets driven by marangoni convection », *Soft Matter* **15**, 2591-2604 (2019).
- [5] J. G. SOLANO CANCHAYA, A. DEQUIDT, S. GARRUCHET, B. LATOUR, N. MARTZEL, J. DEVÉMY, F. GOUJON, R. BLAAK, B. SCHNELL, É. MUNCH, N. SEEBOTH et P. MALFREYT, « Development of a coarse-grain model for the description of the metal oxide-polymer interface from a bottom-up approach », *J. Chem. Phys.* **151**, 064703 (2019).
- [6] F. GOUJON, A. DEQUIDT, A. GHOUFI et P. MALFREYT, « How does the surface tension depend on the surface area with coarse-grained models? », *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 2644-2651 (2018).
- [7] L. CONCA, A. DEQUIDT, P. SOTTA et D. R. LONG, « Acceleration and Homogenization of the Dynamics during Plastic Deformation », *Macromolecules* **50**, 9456-9472 (2017).
- [8] V. LESCH, D. DIDDENS, C. E. S. BERNARDES, B. GOLUB, A. DEQUIDT, V. ZEINDLHOFER, M. SEGA et C. SCHRÖDER, « ForConX : a forcefield conversion tool based on XML », *J. Comput. Chem.* **38**, 629-638 (2017).
- [9] R. J. MASUREL, P. GELINEAU, S. CANTOURNET, A. DEQUIDT, D. R. LONG, F. LEQUEUX et H. MONTES, « Role of dynamical heterogeneities on the mechanical response of confined polymer », *Phys. Rev. Lett.* **118**, 047801 (2017).
- [10] I. OTERO, L. F. LEPRE, A. DEQUIDT, P. HUSSON et M. F. COSTA GOMES, « How does the addition of a third ion affect the molecular interactions and the thermodynamic properties of acetate-based ionic liquids? », *J. Phys. Chem. B* **121**, 9725-9736 (2017).

- [11] P. B. SÁNCHEZ, M. TRAIKIA, A. DEQUIDT, A. A. H. PÁDUA et J. GARCÍA, « Molecular understanding of pyridinium ionic liquids as absorbents with water as refrigerant for use in heat pumps », *AIChE* **63**, 3523-3531 (2017).
- [12] A. DEQUIDT, L. CONCA, J.-Y. DELANNOY, P. SOTTA, F. LEQUEUX et D. R. LONG, « Heterogeneous dynamics and polymer plasticity », *Macromolecules* **49**, 9148-9162 (2016).
- [13] A. DEQUIDT, J. DEVÉMY et A. A. H. PÁDUA, « Thermalized Drude oscillators with the LAMMPS molecular dynamics simulator », *J. Chem. Inf. Model.* **56**, 260-268 (2016).
- [14] A. DEQUIDT, D. R. LONG, S. MERABIA et P. SOTTA, « Mechanical properties of polymers and nanocomposites close to the glass transition », in *Polymer glasses* (CRC Press, Boca Raton, 2016), p. 301-354.
- [15] A. DEQUIDT, G. POY et P. OSWALD, « Generalized drift velocity of a cholesteric texture in a temperature gradient », *Soft Matter* **12**, 7529-7538 (2016).
- [16] P. OSWALD, G. POY et A. DEQUIDT, « Lehmann rotation of twisted bipolar cholesteric droplets : role of Leslie, Akopyan and Zel'dovich thermomechanical coupling terms of nematodynamics », *Liquid Crystals* **44**, 969-988 (2016).
- [17] J. G. SOLANO CANCHAYA, A. DEQUIDT, F. GOUJON et P. MALFREYT, « Development of DPD coarse-grained models : from bulk to interfacial properties », *J. Chem. Phys.* **145**, 054107 (2016).
- [18] A. DEQUIDT, J. DEVÉMY et P. MALFREYT, « Confined KCl solution between two mica surfaces : equilibrium and frictional properties », *J. Phys. Chem. C* **119**, 22080-22085 (2015).
- [19] A. DEQUIDT et J. G. SOLANO CANCHAYA, « Bayesian parametrization of coarse-grain dissipative dynamics models », *J. Chem. Phys.* **143**, 084122 (2015).
- [20] R. J. MASUREL, S. CANTOURNET, A. DEQUIDT, D. R. LONG, H. MONTES et F. LEQUEUX, « Role of dynamical heterogeneities on the viscoelastic spectrum of polymers : A stochastic continuum mechanics model », *Macromolecules* **48**, 6690-6702 (2015).
- [21] S. VELIOGLU, X. YAO, J. DEVÉMY, M. G. AHUNBAY, S. B. TANTEKIN-ERSOLMAZ, A. DEQUIDT, M. F. COSTA GOMES et A. A. H. PÁDUA, « Solvation of a cellulose microfibril in imidazolium acetate ionic liquids : Effect of a cosolvent », *J. Phys. Chem. B* **118**, 14860-14869 (2014).
- [22] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Yield torque sliding anchoring in nematic liquid crystals », *Europhys. Lett.* **103**, 26002 (2013).
- [23] P. OSWALD, J. MILETTE, S. RELAIX, L. REVEN, A. DEQUIDT et L. LEJCEK, « Alloy hardening of a smectic A liquid crystal doped with gold nanoparticles », *Europhys. Lett.* **103**, 46004 (2013).
- [24] A. DEQUIDT, D. R. LONG, P. SOTTA et O. SANSÉAU, « Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation : Theory and simulations », *Eur. Phys. J. E* **35**, 61 (2012).
- [25] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Reply to the Comment by H. Pleiner and H. R. Brand », *Europhys. Lett.* **89**, 26004 (2010).
- [26] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Lehmann effect in chiral liquid crystals and Langmuir monolayers : an experimental survey », *Liq. Cryst.* **36**, 1071-1084 (2009).
- [27] A. DEQUIDT, « Effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques », thèse de doct. (Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2008).

- [28] A. DEQUIDT, A. ŻYWOCIŃSKI et P. OSWALD, « Lehmann effect in a compensated cholesteric liquid crystal : Experimental evidence with fixed and gliding boundary conditions », *Eur. Phys. J. E* **25**, 277-289 (2008).
- [29] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Direct measurement of the thermomechanical Lehmann coefficient in a compensated cholesteric liquid crystal », *Europhys. Lett.* **83**, 16005 (2008).
- [30] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Measurement of the continuous Lehmann rotation of cholesteric droplets subjected to a temperature gradient », *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217802 (2008).
- [31] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Thermomechanically driven spirals in a cholesteric liquid crystal », *Phys. Rev. E* **77**, 051706 (2008).
- [32] P. OSWALD, A. DEQUIDT et A. ŻYWOCIŃSKI, « Sliding planar anchoring and viscous surface torque in a cholesteric liquid crystal », *Phys. Rev. E* **77**, 051706 (2008).
- [33] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Does the electric Lehmann effect exist in cholesteric liquid crystals ? », *Eur. Phys. J. E* **24**, 157-166 (2007).
- [34] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Lehmann effect in compensated cholesteric liquid crystals », *Europhys. Lett.* **80**, 26001 (2007).
- [35] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Zigzag instability of a chi disclination line in a cholesteric liquid crystal », *Eur. Phys. J. E* **19**, 489-500 (2006).

## 2.2 Communications orales

- [1] K. KEMPFER, « Multiscale modelling of the polymer-silica interaction », Communication orale, Damage in polymeric materials : from the molecular to the macroscopic scale, DPM18, Clermont-Ferrand, France, 2018.
- [2] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, M. COUTY et P. MALFREYT, « Interaction between polymers and a surface : a multiscale modelling strategy », Communication orale, SCF Congress, Montpellier, France, 2018.
- [3] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, M. COUTY et P. MALFREYT, « Optimisation bayésienne de modèles gros grains polymère-silice », Communication orale, Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Toulouse, France, 2018.
- [4] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, J. DEVÉMY, M. COUTY et P. MALFREYT, « Description multi-échelle réaliste de l'interaction polymère-silice par simulation numérique », Communication orale, Atelier du GdR MODMAT, Toulouse, France, 2018.
- [5] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, J. DEVÉMY, F. GOUJON, M. COUTY et P. MALFREYT, « Multiscale modelling of the polymer-silica interaction », Communication orale, EuCheMS Chemistry Congress : Molecular Frontiers & global challenges, Liverpool, Royaume Uni, 2018.
- [6] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, P. MALFREYT et M. COUTY, « Développement de potentiels gros grains par une méthode bayésienne », Communication orale, Journée scientifique du projet SMICE, Aulnay-sous-bois, France, 2018.
- [7] K. KEMPFER, G. MAUREL, A. DEQUIDT, P. MALFREYT et M. COUTY, « Description multi-échelles des nanocomposites silice/polymère », Communication orale, Journée scientifique du projet SMICE, Aulnay-sous-bois, France, 2018.

- [8] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, J. DEVÉMY, F. GOUJON, M. COUTY et P. MALFREYT, « Towards the development of realistic coarse-grained models for the description of the polymer-silica interaction », Communication orale, Journées “Théorie, Modélisation et Simulation”, Paris, France, 2017.
- [9] R. J. MASUREL, P. GELINEAU, S. CANTOURNET, H. MONTES, D. R. LONG, A. DEQUIDT et F. LEQUEUX, « Dynamical heterogeneities, shear banding and internal stress in polymer melts », Communication orale, APS March meeting, la Nouvelle-Orléans, Louisiane, 2017.
- [10] S. SARRAUTE, M. F. COSTA GOMES, J. DEVÉMY et A. DEQUIDT, « Neutrons spectra : comparison between experiment and molecular dynamic simulation », Communication orale, Journées de la Diffusion Neutronique, Carry-le-Rouet, France, 2017.
- [11] A. A. H. PÁDUA, J. FRANÇA, P. B. SÁNCHEZ, C. A. NIETO DE CASTRO et J. GARCÍA, « Predicting the transport properties in dense ionic fluids from molecular simulation : challenges in methods and interaction models », Communication orale, International Association for Transport Properties, Londres, Royaume Uni, 2016.
- [12] L. CONCA, A. DEQUIDT, D. R. LONG, F. LEQUEUX, P. SOTTA et J.-Y. DELANNOY, « Mechanical response and yield behavior of glassy polymers », Communication orale, Annual European Rheology Conference, Nantes, France, 2015.
- [13] L. CONCA, A. DEQUIDT, D. R. LONG, F. LEQUEUX, P. SOTTA et J.-Y. DELANNOY, « Yield and plastic behavior of glassy polymers », Communication orale, APS March meeting, San Antonio, Texas, 2015.
- [14] A. DEQUIDT et C. SCHRÖDER, « Polarizable coarse-grain model of an ionic liquid », Communication orale, COST EXIL Workshop, Prague, République Tchèque, 2015.
- [15] R. J. MASUREL, S. CANTOURNET, A. DEQUIDT, D. R. LONG, H. MONTES et F. LEQUEUX, « Polymer rheology in the glass transition zone by the finite element method », Communication orale, DYFP, Kerkrade, Pays-bas, 2015.
- [16] A. DEQUIDT et C. SCHRÖDER, « Polarizable coarse-grain model of an ionic liquid », Communication orale, CECAM workshop : Multiscale modelling of ionic liquids : from quantum methods to coarse-grained models, Lausanne, Suisse, 2014.
- [17] A. DEQUIDT, S. VELIOGLU, X. YAO, J. DEVÉMY, M. G. AHUNBAY, S. B. TANTEKIN-ERSOLMAZ, M. F. COSTA GOMES et A. A. H. PÁDUA, « Effet d’un cosolvant sur la dissolution d’un microfibrille de cellulose dans un liquide ionique imidazolium-acétate : simulations », Communication orale, Journées scientifiques du GDR LIPS, Nantes, France, 2014.
- [18] A. DEQUIDT, « Transport properties and heterogeneous dynamics close to interfaces », Communication orale, CFCAM discussion meeting : Modelling ionic liquids at electrochemical interfaces, Paris, France, 2013.
- [19] A. DEQUIDT, P. SOTTA, D. R. LONG et O. SANSÉAU, « Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation : theory and simulations », Communication orale, École de Physique : Macromolécules in constrained environments, Les Houches, France, 2013.
- [20] X. YAO, A. DEQUIDT, M. F. COSTA GOMES, A. A. H. PÁDUA et J.-M. ANDANSON, « Simulation moléculaire de la cellulose en solution dans des liquides ioniques », Communication orale, Journées scientifiques du GDR LIPS, Lyon, France, 2013.

- [21] A. DEQUIDT, D. R. LONG, P. SOTTA et O. SANSÉAU, « Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation : theory and simulations », Communication orale, Broadband Dielectric Spectroscopy, Leipzig, Allemagne, 2012.

## 2.3 Présentations par affiche

- [1] R. BLAAK, K. KEMPFER, J. G. SOLANO CANCHAYA, H. NAGARAJ, G. MUNOZ, G. CLAVIER, J. DEVÉMY, F. GOUJON, A. DEQUIDT, B. LATOUR, S. GARRUCHET, N. MARTZEL, M. COUTY, É. MUNCH, N. SEEBOTH et P. MALFREY, « Development of coarse-grained models for polymer materials », Présentation par affiche, International Soft Matter Conference, Édimbourg, Royaume Uni, 2019.
- [2] G. CLAVIER, A. DEQUIDT, B. LATOUR, É. MUNCH, N. SEEBOTH et P. MALFREY, « Toward a multi-scale approach in modelling macromolecular properties », Présentation par affiche, Computational Molecular Science, Warwick, Royaume Uni, 2019.
- [3] G. MUNOZ, A. DEQUIDT, N. MARTZEL, R. BLAAK, É. MUNCH, N. SEEBOTH et P. MALFREY, « Modelling of elastomer networks under high deformation », Présentation par affiche, CCP5 Summer school, Durham, Royaume Uni, 2019.
- [4] A. DEQUIDT, J. G. SOLANO CANCHAYA, F. GOUJON et P. MALFREY, « Bayesian optimization of coarse-grain molecular models by statistical trajectory matching », Présentation par affiche, Liquid Matter Conference, Ljubljana, Slovénie, 2017.
- [5] K. KEMPFER, A. DEQUIDT, J. DEVÉMY, F. GOUJON, M. COUTY et P. MALFREY, « Towards the development of realistic coarse-grained models for the description of the polymer-silica interaction », Présentation par affiche, European Polymer Federation Congress, Lyon, France, 2017.
- [6] A. DEQUIDT, G. POY et P. OSWALD, « Generalized drift velocity of a cholesteric texture in a temperature gradient », Présentation par affiche, STATPHYS 26, Lyon, France, 2016.
- [7] A. DEQUIDT, J. G. SOLANO CANCHAYA, F. GOUJON et P. MALFREY, « Bayesian optimization of coarse-grained models for molecular simulations », Présentation par affiche, STATPHYS 26, Lyon, France, 2016.
- [8] A. DEQUIDT, J. G. SOLANO CANCHAYA, F. GOUJON et P. MALFREY, « Bayesian optimization of coarse-grained models for molecular simulations », Présentation par affiche, 3rd international Workshop « Multiscale Dynamics of Polymeric Materials », Paris, France, 2016.
- [9] L. CONCA, A. DEQUIDT, J.-Y. DELANNOY, P. SOTTA, F. LEQUEUX et D. R. LONG, « Non-affine reorganizations in glassy polymers under applied strain in the plastic regime », Présentation par affiche, APS March Meeting, San Antonio, Texas, 2015.
- [10] L. CONCA, A. DEQUIDT, P. SOTTA, J.-Y. DELANNOY, F. LEQUEUX et D. R. LONG, « Non affine reorganizations in glassy polymers under applied strain : from the onset of plasticity to shear-banding », Présentation par affiche, DYFP, Kerkrade, Pays-bas, 2015.
- [11] L. CONCA, A. DEQUIDT, P. SOTTA, F. LEQUEUX, J.-Y. DELANNOY et D. R. LONG, « Heterogeneous dynamics and polymer plasticity », Présentation par affiche, Workshop on Dynamics in Viscous Liquids, Montpellier, France, 2015.

- [12] A. DEQUIDT, L. CONCA, P. SOTTA, J.-Y. DELANNOY, F. LEQUEUX et D. R. LONG, « Numerical simulations of the heterogeneous dynamics and polymer plasticity close to the glass transition », Présentation par affiche, DYFP, Kerkrade, Pays-bas, 2015.
- [13] A. DEQUIDT, D. R. LONG et P. SOTTA, « Impact of polymer-substrate interactions on the mechanical behavior of the polymer : modelisation & numerical simulations », Présentation par affiche, Softcomp workshop : Reinforcement & Nanocomposites, Montpellier, France, 2011.
- [14] A. DEQUIDT, D. R. LONG et P. SOTTA, « Multiscale modeling in nanostructured elastomers », Présentation par affiche, CECAM workshop : Complex Dynamics of Fluids in Disordered & Crowded Environments, Lyon, France, 2010.
- [15] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Lehmann effect in cholesteric liquid crystals », Présentation par affiche, Séminaire transalpin : Symmetry and symmetry breaking in physics, Lyon, France, 2008.
- [16] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Effet Lehmann dans les cholestériques », Présentation par affiche, Colloque Francophone des Cristaux Liquides, Bordeaux, France, 2007.
- [17] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Zigzag d'une disinclinaison chi dans un cholestérique », Présentation par affiche, Journées de la Matière Condensée, Toulouse, France, 2006.

## 2.4 Séminaires

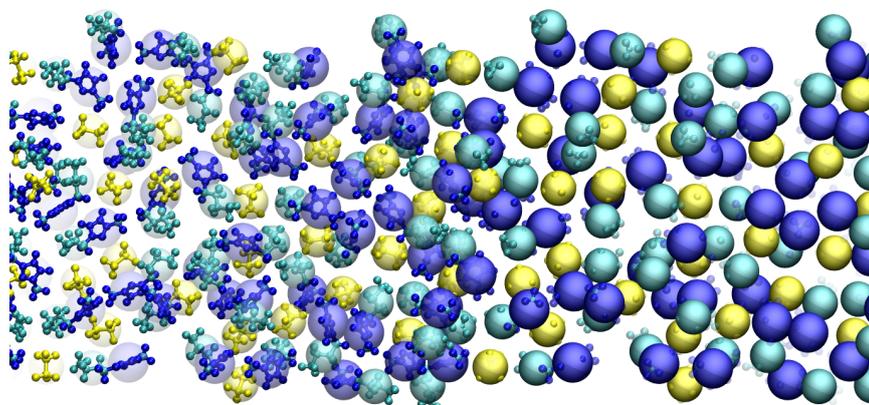
- [1] A. DEQUIDT, K. KEMPFER, J. G. SOLANO CANCHAYA, M. COUTY, P. MALFREYT, J. DEVÉMY, N. MARTZEL et G. MUNOZ, « Comment représenter au mieux les molécules par des gros grains ? », Séminaire, Journée scientifique de l'ICCF, Clermont-Ferrand, France, 2019.
- [2] K. KEMPFER, J. DEVÉMY, A. DEQUIDT, F. GOUJON, M. COUTY et P. MALFREYT, « Simulation moléculaire réaliste de l'interaction polymère-silice », Séminaire, Journée scientifique de l'ICCF, Clermont-Ferrand, France, 2018.

## 2.5 Logiciels

- [1] *Module LAMMPS USER-DRUDE* : particules de Drude thermalisées pour modéliser la polarisabilité avec le logiciel de simulation moléculaire LAMMPS, incorporé à la version officielle de LAMMPS  
<https://github.com/lammps/lammps/tree/master/src/USER-DRUDE>
- [2] *ForConX* : logiciel de conversion entre différents formats de simulation moléculaire  
<https://gitlab.com/christan.schroeder/ForConX>
- [3] *B-MaSTerS* : (Bayesian Matching of Stochastic Trajectories) déposé à l'APP sous le numéro IDN.FR.001.510013.000.S.P.2017.000.31235

## Chapitre 3

# Activités de recherche



### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, je présente un bilan de mes activités de recherche. J'ai choisi de regrouper ces activités en quatre thèmes. Sans chercher à être exhaustif, je mettrai en évidence les activités que je considère comme les plus significatives et qui illustrent la diversité de mes activités de recherche, sans nécessairement suivre un ordre chronologique.

Tout d'abord, je présenterai mes travaux sur la transition vitreuse, que j'ai commencés en post-doctorat et poursuivis encore quelques années après ma prise de fonction en tant que maître de conférences. Ces études ont porté sur les propriétés mécaniques d'un polymère près d'une surface. Les nanocomposites à base de polymère en général comportent beaucoup d'interfaces. Un exemple important est le caoutchouc des pneumatiques, renforcé par du noir de carbone ou de la silice. Dans ces systèmes, il est important de comprendre l'impact de la présence d'une interface sur les propriétés mécaniques. La transition vitreuse se manifeste par un ralentissement considérable de la dynamique, où les temps caractéristiques de relaxation atteignent la centaine de secondes. Ces temps sont inaccessibles aux simulations moléculaires classiques et il a fallu développer un modèle à l'échelle mésoscopique, avec notamment un pas d'intégration de l'ordre de la microseconde.

Je présenterai ensuite mes travaux liés aux cristaux liquides. Ma thèse a porté sur l'étude expérimentale de l'effet dit « Lehmann », qui est un couplage thermomécanique entre un gradient de température et la rotation des molécules d'un cristal liquide chiral. Bien que je me sois ensuite orienté vers la théorie et la simulation, les cristaux liquides et l'effet Lehmann en particulier me passionnent toujours et j'ai continué à les étudier d'un point de vue théorique, en collaboration avec mon ancien directeur de thèse Patrick Oswald à l'ÉNS Lyon. Patrick est un excellent expérimentateur dans son domaine et notre collaboration

permet d’associer efficacement expérience et modélisation. Ma recherche sur les cristaux liquides est ainsi principalement concentrée sur les effets thermomécaniques à l’origine de leur rotation dans un gradient de température. L’effet Lehmann est en effet causé, selon les conditions de l’expérience, par différents mécanismes que j’ai contribué à identifier et à quantifier.

Je présenterai ensuite mes travaux liés aux liquides ioniques. Depuis mon arrivée à Clermont-Ferrand, j’ai été actif dans 2 thématiques de l’équipe : les thématiques « Liquides Ioniques » (LI) et « Architecture Moléculaire aux Interfaces » (AMI). Mon activité dans l’équipe LI a été centrée sur la solvatation (cellulose, solution saline), la structure (surface du liquide) et la simulation des propriétés dynamiques (auto-diffusion des ions, friction, modèles polarisables).

Enfin la dernière partie sera consacrée à l’optimisation de modèles gros grains par une stratégie multi-échelles « bottom-up ». Les systèmes que j’étudie, polymères, cristaux liquides, liquides ioniques, ont en commun d’avoir une dynamique relativement lente avec des temps caractéristiques longs, peu ou pas accessibles à la simulation de la dynamique moléculaire classique. De plus, ce sont souvent des systèmes hétérogènes (interfaces, ségrégation) ou organisés à grande échelle, ce qui nécessite des grandes boîtes de simulation et des temps de calcul d’autant plus longs. Une solution serait de simuler ces systèmes avec des modèles gros grains, dans lesquels on renonce aux détails les plus fins. Les degrés de liberté conservés et la modélisation de leur dynamique doivent être choisis de façon à obtenir la meilleure fidélité possible au modèle haute résolution, avec des temps de simulation les plus courts possibles. Il existe différentes méthodes de paramétrisation « bottom-up » des modèles gros grains avec leurs avantages et leurs inconvénients. J’en ai développé une nouvelle, fondée sur la probabilité pour un modèle gros grains stochastique de reproduire des trajectoires modèles issues de simulations de haute résolution. Cette méthode permet notamment de paramétrer à la fois les paramètres conservatifs et dissipatifs du modèle gros grains.

## 3.2 Transition vitreuse

### 3.2.1 Contexte

J’ai travaillé sur des modèles de transition vitreuse depuis mon post-doctorat au Laboratoire des Polymères et Matériaux Avancés (LPMA, UMR CNRS-Rhodia, Lyon), dans un contexte semi-industriel, et jusqu’à quelques années après ma prise de fonctions comme maître de conférences. Ce travail a été réalisé essentiellement en collaboration avec Didier Long (LPMA) et François Lequeux (Laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI).

La transition vitreuse correspond à un ralentissement dramatique de la mobilité des molécules ou des monomères. En diminuant la température de quelques K au voisinage de la température de transition vitreuse  $T_g$ , la viscosité augmente de plusieurs ordres de grandeur et les temps de relaxation mécaniques dépassent rapidement les temps expérimentalement accessibles, si bien que le matériau qui subit cette transition se comporte mécaniquement comme un solide, tout en conservant la structure d’un liquide. L’augmentation de la viscosité peut être décrite expérimentalement par la loi WLF (Williams-Landel-Ferry),

$$\log \frac{\tau_\alpha}{100 \text{ s}} = \frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (3.1)$$

$T_g$  est définie arbitrairement comme la température à laquelle le temps de relaxation dominant atteint  $10^2$  s. Dans le cas d’un caoutchouc, le module élastique de cisaillement  $G'$

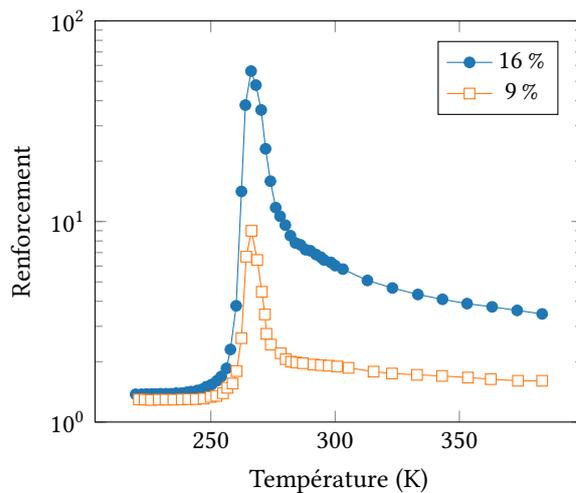


FIGURE 3.1 – Renforcement expérimental en fonction de la température d’un élastomère de polyéthylacrylate par des particules de silice en fraction volumique 16 % et 9 %. La courbe étant non monotone, le module de cisaillement ne peut pas être une simple moyenne volumique des modules des constituants purs.

Il passe d’environ 1 MPa au plateau caoutchoutique à plusieurs GPa au plateau vitreux. Il est évident que ce changement de propriétés mécaniques impacte les propriétés d’usage.

Dans les pneumatiques, le renforcement du caoutchouc par des nanoparticules de noir de carbone ou de silice permet d’augmenter le module  $G'$  et de diminuer la dissipation et l’usure du matériau. Le renforcement est défini comme le rapport  $\frac{G'_{\text{polymère chargé}}}{G'_{\text{polymère pur}}}$  des modules avec et sans nanoparticules. Il a été observé expérimentalement que le renforcement évolue avec la température de manière non monotone au voisinage de la  $T_g$  du polymère, voir figure 3.1. Ce comportement implique que le module  $G'$  n’est pas une simple moyenne entre le module du polymère pur (qui varie de façon monotone) et celui de la charge renforçante (qui est constant). Il apparaît donc que les propriétés mécaniques du polymère sont modifiées par la présence des nanoparticules. Tout se passe comme si la  $T_g$  du polymère était augmentée au voisinage des nanoparticules.

Par ailleurs, de nombreuses expériences ont montré que la  $T_g$  mesurée dans des films minces de polymère variait avec l’épaisseur du film [1, 2]. En fonction de la nature du substrat et du polymère, lorsque le film s’amincit,  $T_g$  peut augmenter, diminuer ou être constant aux incertitudes expérimentales près. Il semble donc que la nature des interactions polymère-substrat soit déterminante dans la variation de  $T_g$  au voisinage des nanoparticules.

En pratique, la nature de la nanoparticule a en effet un impact important sur les propriétés du pneumatique, puisque l’introduction de silice est à l’origine des pneus « verts » de Michelin qui ont permis de baisser la résistance au roulement, et par conséquent de la consommation de carburant (de près de 5 %). Or, les interactions caoutchouc-nanoparticules sont modulables par le greffage sur les nanoparticules d’agents de couplage, qui pontent chimiquement le polymère et la nanoparticule, ou d’agents de recouvrement, qui ne sont pas liés chimiquement aux chaînes de polymère. Il est donc intéressant de comprendre plus en détail pourquoi, comment et jusqu’où la transition vitreuse est modifiée au voisinage des interfaces, en fonction de la nature des interactions polymère-substrat.

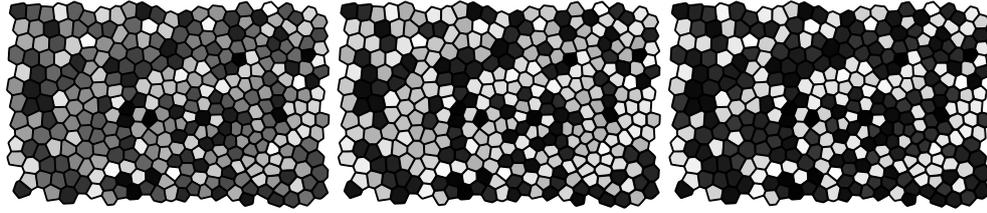


FIGURE 3.2 – À gauche, représentation des hétérogénéités dynamiques par une échelle de gris : les hétérogénéités les plus sombres sont les plus lentes. Au centre, un filtre a été appliqué qui éclaircit les régions de temps plus rapides qu’un certain seuil et assombrit les régions de temps plus lentes. Les clusters lents ne percolent pas et le système se comporte comme une suspension liquide à l’échelle de temps seuil. À droite, le seuil a été diminué. Davantage d’hétérogénéités ont un comportement solide à cette échelle de temps plus courte. Elles sont en nombre suffisant pour percoler et le système se comporte mécaniquement comme un solide avec des inclusions liquides.

### 3.2.2 Hétérogénéités dynamiques

Il existe de nombreux modèles de la transition vitreuse, dont le plus reconnu est la théorie du couplage de modes (MCT). La MCT est fondée sur la dynamique des corrélations des fluctuations de densité. Un des grands succès de cette théorie est qu’elle est capable d’expliquer la forme fonctionnelle des relaxations et l’équivalence temps-température observée expérimentalement. En revanche, elle n’est quantitative que plusieurs dizaines de K au-dessus de  $T_g$ . Elle prédit notamment une transition vitreuse (perte d’ergodicité) à une température supérieure à  $T_g$ , où le système expérimental est encore à un état liquide (visqueux).

Mes travaux se sont concentrés sur un autre modèle aussi basé sur les fluctuations de densité, proposé par Didier Long[3-7] et désigné comme PFVD pour « Percolation of Free Volume Distribution », bien que cette dénomination ne me satisfasse pas complètement<sup>1</sup>. Je vais commencer par présenter ce modèle.

Tout d’abord, des expériences de résonance magnétique nucléaire (NMR)[8], de redistribution de fluorescence après photoblanchiment (FRAP), de « trous brûlés spectraux » (Dielectric Hole Burning),... ont montré que la dynamique est hétérogène au voisinage de la transition vitreuse. Cela signifie que dans un échantillon coexistent à très petite échelle des régions de mobilité très différente. Entre celles-ci les temps de relaxations varient typiquement de 4 ordres de grandeurs à  $T_g + 20$  K. Ce fait expérimental est au cœur du modèle PFVD.

Les zones dont le temps de relaxation est supérieur au temps de l’expérience (100 s) se comportent comme un solide, tandis que les zones dont le temps de relaxation est inférieur au temps de l’expérience se comportent comme un fluide. Dans une expérience de rhéologie, le système se comportera comme un verre (solide avec quelques inclusions liquides) dès lors que les zones lentes percoleront et comme un liquide (fluide avec quelques particules solides dispersées) tant qu’elles ne percolent pas. Le temps de relaxation dominant  $\tau_\alpha$  dans le cadre de ce modèle est donc le temps correspondant aux hétérogénéités les plus lentes en nombre suffisant pour percoler, soit les 10-15 % les plus lentes pour la percolation sur un réseau 3D non structuré (voir figure 3.2).  $T_g$  est interprétée ici comme la température à laquelle  $\tau_\alpha$  atteint 100 s. Au contraire, dans une expérience de diffusion de petites molécules sondes, la diffusion sera relativement rapide tant que les zones rapides percolent. Donc le

1. La transition vitreuse est vue dans ce modèle comme la percolation de régions qui sont lentes par *manque* de volume libre localement sous l’effet des fluctuations de densité à l’équilibre, ce que le terme Free Volume Distribution ne laisse pas entendre.

temps caractéristique pour la diffusion  $\tau_D$  correspond plutôt au temps de relaxation des hétérogénéités rapides en nombre suffisant pour percoler. Le modèle permet donc d'expliquer la violation[9] de la loi de Stokes-Einstein expérimentalement observée au voisinage de  $T_g$ . L'expérience montre en effet que le rapport  $\frac{\eta D}{k_B T}$  augmente fortement au voisinage de  $T_g$ , où  $\eta$  est la viscosité du matériau et  $D$  le coefficient de diffusion de la sonde.

Bien sûr, la distinction entre régions solides et fluides n'est pas aussi tranchée en réalité, donc la percolation est lissée et la transition vitreuse réelle est progressive. Cette vision de la transition vitreuse en termes de percolation reste donc qualitative. D'où l'intérêt des modèles plus quantitatifs introduits dans les sections suivantes. En attendant, entrons un peu plus en détail dans le modèle en essayant d'interpréter l'origine de l'hétérogénéité dynamique.

La théorie du volume libre relie les temps de relaxation et la densité et permet de justifier la loi WLF[10]. L'idée est que le déplacement d'une molécule (ou un monomère) nécessite un volume comparable à sa taille, ce qui impose que  $n = \frac{v_m}{v_f}$  molécules voisines se tassent, où  $v_m$  est le volume d'une molécule et  $v_f = v - v_m$  le volume libre moyen par molécule. Cette perte de volume libre des molécules voisines est associée à une barrière entropique de l'ordre de  $k_B \frac{v_m}{v_f}$ . On en déduit le temps caractéristique de mobilité des molécules, exprimé d'après l'équation d'Eyring comme  $\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{a v_m}{v_f}$  où  $\tau_0$  est un temps caractéristique microscopique de l'ordre de  $10^{-12}$  s et  $a$  est un nombre de l'ordre de 1. Si l'on linéarise  $v$  en fonction de la température, on retrouve bien la forme fonctionnelle de la loi WLF. En revanche, les valeurs numériques ne coïncident pas avec l'expérience et le volume libre apparent est 5 à 10 fois plus faible que celui calculé.

Dans le cadre du modèle PFVD, la théorie du volume libre est utilisée non pas avec la densité moyenne, mais avec la densité locale, qui fluctue à petite échelle. En effet à l'équilibre thermodynamique, que l'on atteint à  $T_g$  après des temps supérieurs à 100 s, sur une échelle spatiale  $\xi$ , la densité est distribuée suivant une loi normale  $\rho \sim \mathcal{N}(\rho_{\text{eq}}(T), \delta\rho)$ , avec  $\frac{\delta\rho}{\rho_{\text{eq}}(T)} = \sqrt{\frac{k_B T}{K \xi^3}}$  où  $K$  est le module de compression (bulk modulus), de l'ordre de quelques GPa. Si l'on prend  $\xi \sim 1$  nm, on trouve à température ambiante des fluctuations de densité de l'ordre de 3%. Or l'écart relatif  $\frac{v_f}{v_m} \approx \frac{\rho_0 - \rho_{\text{eq}}}{\rho_0}$  est à  $T_g$  de l'ordre de 15% et l'écart relatif apparent est encore plus faible. Les fluctuations de densité ont donc un impact tout à fait significatif sur le temps de relaxation local, qui peut expliquer l'hétérogénéité dynamique expérimentale.

Voyons à présent à quelle échelle spatiale  $\xi$  l'hétérogénéité de la dynamique est la plus significative. Les fluctuations de densité sont dynamiques : dans une région donnée, la densité fluctue dans le temps. Or le temps de relaxation  $\tau(\rho)$  calculé par la théorie du volume libre n'est pertinent que si la densité locale  $\rho$  reste approximativement constante pendant une durée au moins égale à  $\tau$ . C'est-à-dire que si la durée de vie de la fluctuation de densité est  $\tau_{\text{life}} < \tau$ , le temps de relaxation effectif de cette région ne sera pas  $\tau$  mais  $\tau_{\text{life}}$ . La durée de vie de la fluctuation peut être estimée en considérant que c'est par diffusion de matière que la densité relaxe. À l'échelle  $\xi$ , la durée de vie de la fluctuation de densité est donc  $\tau_{\text{life}} = \frac{\xi^2}{D}$ , temps de diffusion sur une longueur  $\xi$ , avec un coefficient de diffusion des molécules  $D \approx \frac{a^2}{\tau_D}$ ,  $a$  étant la taille d'une molécule et  $\tau_D$  le temps caractéristique de la diffusion. On obtient donc  $\tau_{\text{life}} = \frac{\xi^2}{a^2} \tau_D = N^{2/3} \tau_D$  où  $N$  est le nombre de molécules dans une région de taille  $\xi^3 = N a^3$ .

On voit donc que lorsque  $\xi$  est trop grand, les fluctuations de densité sont faibles et la dynamique n'est pas très hétérogène. À l'inverse, lorsque  $\xi$  est trop petit, les fluctuations de

densité sont importantes mais elles relaxent vite. Il existe une taille caractéristique intermédiaire telle que  $\tau_{\text{life}} = \tau_{\alpha}$ . C'est à cette échelle spatiale que les temps de relaxation effectifs les plus lents existent. Le calcul montre que cette taille caractéristique diminue avec la température et est de l'ordre de 3-4 nm à  $T_g$ , en accord avec l'expérience[8], ce qui correspond à quelques centaines de molécules ou de monomères.

### 3.2.3 Modèle continu

J'ai présenté dans la section précédente l'hétérogénéité de la dynamique comme un aspect essentiel de la transition vitreuse et donné une interprétation de la transition vitreuse comme la percolation de zones lentes, dont le temps de relaxation est supérieur à 100 s. Dans cette section, je présente deux versions d'un modèle continu permettant d'étudier plus quantitativement le comportement mécanique d'un système « bulk » dynamiquement hétérogène. Ces modèles permettent de préciser le rôle de la percolation.

Les deux modèles, l'un de type champ moyen et l'autre de type éléments finis, supposent que le système peut être décomposé en régions de taille typique  $\xi$  identifiées aux hétérogénéités dynamiques. Chaque région  $j$  possède un temps caractéristique  $\tau_j$  fixe dans le temps, tiré suivant une loi log-normale.

$$p(\tau_j) \propto \frac{1}{\tau_j} \exp - \frac{\log^2 \frac{\tau_j}{\tau_m}}{2 \Delta^2} \quad (3.2)$$

où  $\tau_m$  est le temps caractéristique de la distribution et  $\Delta$  sa largeur. La justification d'une telle loi est l'équation d'Eyring  $\tau = \tau_0 \exp - \frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}$  avec une barrière d'énergie libre  $\Delta G^\ddagger$  distribuée selon une loi normale. Chaque région est aussi supposée se comporter comme un matériau homogène viscoélastique incompressible<sup>2</sup> décrit par le modèle de Maxwell en parallèle avec un élément élastique. Le module complexe de cisaillement de chaque élément à fréquence  $\omega$  est donc donné par

$$G_j^* = G_r + \frac{i \omega \tau_j}{1 + i \omega \tau_j} G_g \quad (3.3)$$

où  $G_r$  et  $G_g$  sont respectivement les modules caoutchoutique et vitreux, supposés uniformes dans toutes les régions et tels que  $G_g \gg G_r$ .

Le modèle de champ moyen est un modèle élégant auto-cohérent[11, 12]. L'idée est d'imaginer que chaque hétérogénéité est une inclusion sphérique noyée dans une matrice homogène de module complexe  $G_m^*$ . On peut alors calculer analytiquement comment chaque inclusion contribue à modifier le module total du système. Et finalement, on écrit que le module de la matrice coïncide en fait avec le module total du système. Le résultat est une équation que l'on peut résoudre numériquement à chaque fréquence  $\omega$  :

$$\sum_j \phi_j \frac{G_j^* - G_m^*}{2 G_j^* + d G_m^*} = 0 \quad (3.4)$$

où  $\phi_j$  est la fraction volumique de l'inclusion  $j$ .  $d$  est un coefficient dépendant en toute rigueur de la compressibilité mais qui tend vers la dimension de l'espace (2 ou 3 dans les simulations)

2. J'ai aussi développé le modèle champ moyen pour le cas compressible, mais la comparaison avec la simulation n'a pas été faite.

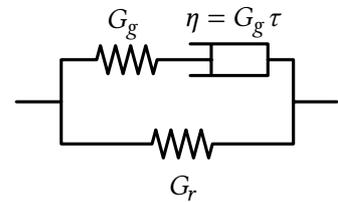


FIGURE 3.3 – Modèle viscoélastique d'une hétérogénéité.

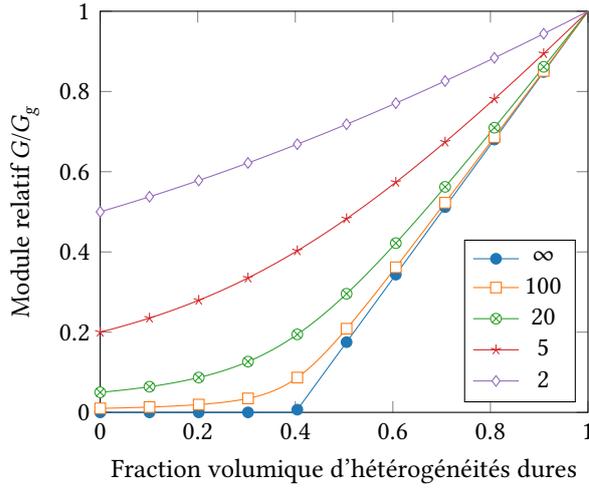


FIGURE 3.4 – Module calculé par le modèle champ moyen quand seulement 2 types d'hétérogénéités existent, les unes dures avec un module  $G_g$ , et les autres molles avec un module  $G_r < G_g$ , en fonction de la fraction volumique d'hétérogénéités dures. Les différentes courbes correspondent à différents contrastes  $\frac{G_g}{G_r}$ . Plus  $G_r$  se rapproche de  $G_g$ , plus la transition correspondant à la percolation est lisse. Expérimentalement,  $\frac{G_g}{G_r}$  est distribué sur environ trois décades.

dans la limite incompressible. Pour un milieu infini, l'équation devient

$$\int_0^{\infty} p(\tau) \frac{G^*(\omega\tau) - G_m^*(\omega)}{2G^*(\omega\tau) + dG_m^*(\omega)} d\tau = 0 \quad (3.5)$$

On peut, pour illustrer, considérer un milieu caricatural illustrant bien la percolation : imaginons que seuls deux types d'hétérogénéités existent. Les hétérogénéités lentes de fraction volumique  $\phi_s$  se comportant comme un solide élastique de module  $G_g$  et les hétérogénéités rapides de fraction volumique  $1 - \phi_s$ , de module 0. Alors le modèle champ moyen donne  $G_m^* = 0$  tant que  $\phi_s < \frac{2}{d+2}$  puis une variation linéaire de  $G_m^* = 0$  à  $G_m^* = G_g$  pour  $\frac{2}{d+2} < \phi_s < 1$ . Autrement dit, le modèle de champ moyen montre une transition de percolation avec un seuil (un peu élevé) de 0.4 en 3D. Dans un milieu moins caricatural, la transition est plus lisse, mais l'interprétation physique est essentiellement la même. Voir figure 3.4.

Le modèle de type éléments finis a été simulé par Robin Masurel, en thèse à l'ESPCI. Il s'agit de simulations principalement en 2D (aussi en 3D) avec conditions aux limites périodiques. Chaque région est un cube de taille égale comportant plusieurs « éléments » (points du maillage d'éléments finis). L'échantillon simulé, initialement relaxé, est déformé instantanément par un échelon de cisaillement  $\delta\epsilon = 1\%$ . Cette valeur permet de rester dans un régime de petite déformation. La contrainte  $\sigma$  est alors calculée en fonction du temps, avec un pas de temps variable afin d'explorer toute l'étendue des échelles de temps pertinentes. Pour un échelon de cisaillement, le module de cisaillement  $G(t)$  est simplement relié à la relaxation de la contrainte par  $\sigma(t) = \delta\epsilon G(t)$ . Par transformée de Fourier (ou décomposition spectrale), on en déduit le module complexe

$$G^*(\omega) = i\omega \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.6)$$

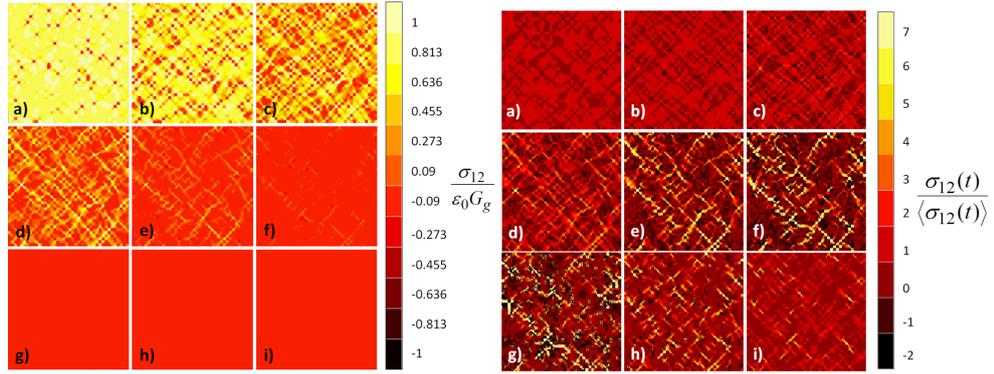


FIGURE 3.5 – Cartes des contraintes dans un échantillon 2D simulé par éléments finis. Les images correspondent à un temps écoulé de plus en plus grand après une déformation initiale en cisaillement  $\varepsilon_0 = 1\%$ . À gauche : contrainte relative à la contrainte initiale, à droite, contrainte relative à la moyenne instantanée mettant en évidence les grands écarts de contrainte dans l'échantillon. Des chemins de contrainte à  $45^\circ$  apparaissent aux temps intermédiaires.  $G_r = 10^{-3}G_g$ ,  $\Delta = 2$ ,  $t = (3 \times 10^{-4}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10, 40, 4 \times 10^2, 10^4, 10^6) \times \tau_m$ .

Les simulations ont été faites en variant l'hétérogénéité du système via la largeur de distribution des temps  $\Delta$  et le contraste de modules  $\frac{G_g}{G_r}$ . La comparaison avec le modèle champ moyen montre un très bon accord, avec toutefois un écart qui augmente avec  $\Delta$  et  $\frac{G_g}{G_r}$ . Le modèle éléments finis s'avère être systématiquement plus rigide que le modèle champ moyen. L'examen des cartes de contrainte révèle l'existence de « chemins de contrainte », c'est-à-dire de corrélations spatiales dont le modèle champ moyen ne peut pas rendre compte.

Les simulations permettent de décomposer schématiquement la relaxation en quatre stades successifs (voir figures 3.5) :

1. Les hétérogénéités les plus rapides relaxent de manière isolée et le système se comporte comme un solide avec quelques inclusions molles. Ces inclusions sont faciles à déformer, mais elles sont peu déformées en réalité, car la matrice qui les entoure reste rigide. Elles sont bien décrites par le modèle d'Eshelby[13]. (a)
2. Un nombre de plus en plus grand d'hétérogénéités rapides a relaxé et l'essentiel de la contrainte est portée par les hétérogénéités lentes « vitreuses » qui percolent, formant un réseau à  $\pm 45^\circ$ . Ces directions correspondent aux directions propres du tenseur de déformation. Le réseau vitreux devient de plus en plus ténu au fur et à mesure que les hétérogénéités lentes relaxent. Les régions relaxées sont plus déformées que le réseau vitreux. (b-e)
3. Après la dépercolation du réseau vitreux, un transfert de déformation est observé des hétérogénéités rapides vers les lentes, surtout dans les échantillons très hétérogènes. Plus précisément, il subsiste des fragments du réseau vitreux, des blocs d'hétérogénéités lentes, entourés de régions caoutchoutiques. Ces fragments peuvent tourner en bloc (c'est ainsi que leur déformation augmente) dans une matrice caoutchoutique qui reprend une déformation plus uniforme. (f-h)
4. Finalement il ne reste que quelques hétérogénéités lentes isolées et le système se comporte comme un caoutchouc avec quelques inclusions solides. Ces inclusions sont à nouveau bien décrites par le modèle d'Eshelby. (i)

Il est possible de définir un temps de relaxation effectif  $\tau_j^{\text{eff}}$  pour chaque hétérogénéité d'après la courbe de sa contrainte en fonction du temps. Essentiellement, chaque courbe

part de  $\sigma_0 = \delta\epsilon G_g$  et finit à  $\sigma_\infty = \delta\epsilon G_r$ . On peut donc définir le temps de passage<sup>3</sup> à un seuil donné, par exemple  $\frac{1}{10}\sigma_0$ , c'est-à-dire le temps que la région prend pour diminuer sa contrainte de 90 %. Pour les hétérogénéités rapides, on constate que  $\tau_j^{\text{eff}} \sim \tau_j$ . En revanche, pour les hétérogénéités lentes,  $\tau_j^{\text{eff}} \sim \tau_m$ , le temps caractéristique de la distribution. Cela s'interprète par l'étape 3 de la relaxation : une fois que le réseau d'hétérogénéités lentes dépercole, il relaxe rapidement sa contrainte en tournant en bloc, plus rapidement que par sa relaxation intrinsèque. La conséquence est que les expériences qui mesurent l'hétérogénéité de la dynamique par  $\tau^{\text{eff}}$  pourraient sous-estimer les temps longs dans la distribution des temps de relaxation intrinsèques.

### 3.2.4 Modèle particulaire

Dans cette section j'introduis un modèle que j'ai développé pendant mon post-doctorat pour simuler le comportement mécanique d'un polymère « bulk ». Il s'agit d'un modèle dans lequel les hétérogénéités dynamiques sont décrites par des particules effectives et leurs interactions. Par rapport aux modèles de la section précédente, ce modèle-ci suppose une relaxation par événements aléatoires, plus proche du comportement suggéré par les simulations de type dynamique moléculaire[14]. De plus, ce modèle décrit également comment le temps de relaxation local évolue dans le temps (vieillessement) et sous l'effet de la contrainte locale (rajeunissement).

Les hétérogénéités sont décrites comme des « billes » de taille uniforme  $\xi$ . La position des billes évolue dans le temps sous l'action de forces de paires :

- L'interaction de volume exclu est modélisée par un potentiel répulsif en  $\frac{1}{r^{12}}$  tronqué et régularisé à  $r = \xi$ . Cette interaction permet de maintenir une densité relativement uniforme dans l'échantillon, mais ne garantit pas l'incompressibilité sous traction par exemple.
- L'élasticité caoutchoutique est modélisée par des ressorts assez mous, non directionnels, qui connectent les billes de façon permanente avec une connectivité moyenne de 12 voisins par bille et un minimum de 6. Pour deux billes connectées distantes de  $r$ , l'énergie d'interaction est  $E = \frac{1}{2} k_r (r - l_0)^2$  avec  $l_0 \sim \xi$  et  $k_0 \sim G_r \xi$ .
- L'élasticité vitreuse est modélisée par des ressorts directionnels beaucoup plus rigides qui connectent les billes voisines en deçà d'une distance  $\sim 1.2 \xi$ , ce qui donne environ 4.5 voisins par bille. Ces ressorts sont susceptibles de disparaître ou d'apparaître en fonction du déplacement des billes. Ils peuvent aussi subir des ruptures aléatoires. L'énergie d'interaction de deux billes connectées est  $E = \frac{1}{2} k_g (\vec{r} - \vec{r}_0)^2$  où  $k_g \sim G_g \xi$ ,  $\vec{r}$  est le vecteur entre les centres des billes et  $\vec{r}_0$  est la position d'équilibre du ressort, qui coïncide avec  $\vec{r}$  à l'instant où le ressort a été créé.

Le système est périodique dans le plan est limité par deux plans dans la direction verticale  $z$ . L'épaisseur est suffisamment grande pour que l'échantillon puisse être considéré comme infini. Le cas confiné sera discuté dans la section suivante.

Le code de simulation que j'ai écrit procède de la façon suivante après équilibration. À chaque pas de simulation  $\delta t$ ,

1. Le système est éventuellement déformé de façon affine.
2. Les ressorts vitreux sont créés, détruits ou vieillis.

3. À cause des corrélations spatiales, les courbes peuvent comporter plusieurs paliers, voire être non monotones. Dans ce cas, on prend le premier passage au seuil.

A. DEQUIDT et al.  
Eur. Phys. J. E, 2012,  
A. DEQUIDT et al.  
Macromolecules, 2016,  
L. CONCA et al.  
Macromolecules, 2017

3. La position des billes est relaxée pendant 10 sous-divisions du pas de temps avec une dynamique suramortie  $\delta\vec{r} = \zeta \vec{f} \frac{1}{10} \delta t$ , où  $\zeta$  est un coefficient de friction choisi aussi petit que la stabilité numérique le permet. Ainsi, à la fin de chaque pas de temps le système est quasiment à son minimum d'énergie.

Pour modéliser le vieillissement et le fait qu'une région qui vient juste de subir une rupture est « mobile » et est donc susceptible de rompre à nouveau, j'ai élaboré un mécanisme de vieillissement. Il est nécessaire de bien distinguer les différents temps dans le raisonnement :

- le temps physique  $t$ , qui s'écoule inexorablement.
- l'âge du ressort  $j$ ,  $a_j$ , qui mesure le temps écoulé depuis la création de ce ressort.
- le temps de relaxation instantané d'un ressort,  $\tau_j$ , tel que la probabilité de rompre pendant  $\delta t$  soit  $\delta P_j = \frac{\delta t}{\tau_j}$ .
- le temps de rupture ou temps restant à vivre d'un ressort  $\tau_j^{\text{rup}}$ . C'est son temps de relaxation réel (la durée entre maintenant et l'instant futur où le ressort va effectivement rompre). Il est inconnu tant que la rupture n'a pas eu lieu.

Le modèle de vieillissement se fonde sur deux principes : d'abord, la distribution des temps de vie effectifs à l'équilibre  $P_{\text{eq}}(\tau_j^{\text{rup}})$  est connue, par exemple log-normale comme dans la section précédente ou basée sur la théorie du volume libre. Ensuite, le temps de relaxation instantané de chaque ressort est une fonction de son âge. On peut alors montrer qu'à l'équilibre,  $P_{\text{eq}}(\tau_j^{\text{rup}}) = P_{\text{eq}}(a_j)$ . Cela permet d'équilibrer instantanément l'âge des ressorts en les tirant aléatoirement suivant la distribution d'équilibre des temps de rupture. De plus, en considérant que, sans déplacement, chaque ressort qui rompt est instantanément recréé avec un âge nul, l'équation donnant l'évolution de la distribution des âges est

$$\partial_t P(a, t) = \underbrace{-\partial_a P(a, t)}_{\text{vieillissement}} - \underbrace{\frac{1}{\tau(a)} P(a, t)}_{\text{ruptures}} + \delta(a) \underbrace{\int_0^\infty \frac{1}{\tau(a')} P(a', t) da'}_{\text{créations}} \quad (3.7)$$

Pour que  $P_{\text{eq}}(a)$  soit une solution stationnaire de cette équation, il faut nécessairement que  $\frac{1}{\tau(a)} = -\partial_a \ln P_{\text{eq}}(a)$ .<sup>4</sup> Dans le cas d'une distribution  $P_{\text{eq}}$  étalée sur plusieurs décades, on obtient que  $\tau \lesssim a$ , en accord avec la loi expérimentale de vieillissement de Struik[15]. Voir figure 3.6.

Ce modèle de vieillissement permet de calculer la probabilité pour un ressort de rompre pendant un pas de temps  $\delta t$  : celle-ci est calculée comme  $\delta P_j = 1 - \frac{P_{\text{eq}}(a_j + \delta t)}{P_{\text{eq}}(a_j)}$ . Deux effets supplémentaires ont été introduits qui tendent à accélérer la rupture.

Le premier, appelé effet plastique, est le rajeunissement sous contrainte. L'expérience montre que, sous déformation à un taux  $\dot{\epsilon}$ , un verre s'écoule à une contrainte bien inférieure à  $G_g \tau_\alpha \dot{\epsilon}$ , où  $\tau_\alpha$  est le temps de relaxation du matériau. Le matériau réel n'est donc pas simplement viscoélastique, mais a un comportement non linéaire. Le modèle prend en compte cet effet en considérant que l'énergie locale de déformation élastique est disponible pour franchir la barrière d'activation d'un mouvement de réorganisation. Cela se traduit dans l'équation l'Eyring par un facteur  $\exp -\frac{\sigma^2 \xi^3}{2 G_g k_B T} \sim \exp -\frac{k_g (\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{2 k_B T}$ . On trouve ainsi que la contrainte à la rupture augmente à peu près logarithmiquement avec le taux de déformation  $\dot{\epsilon}$ , en accord avec l'expérience.

4. On remarque que cela implique que  $P_{\text{eq}}$  soit une fonction strictement décroissante car  $\tau$  doit être positif. Cette contrainte n'étant pas vérifiée systématiquement aux petits âges, il faut les traiter séparément.

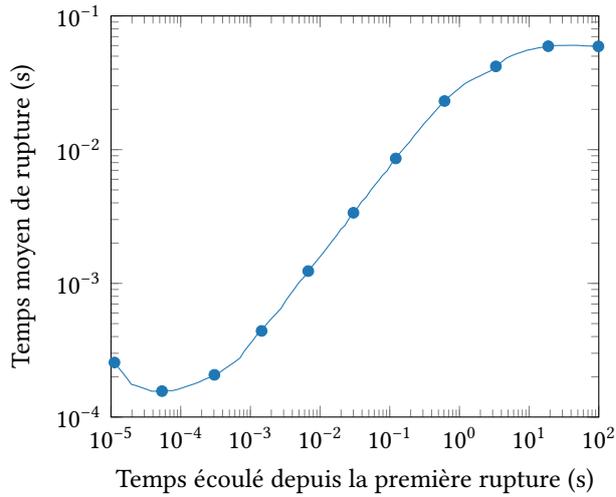


FIGURE 3.6 – Vieillessement du polystyrène à 375 K simulé par le mécanisme du texte (équation (3.7)) : temps de relaxation d’un ressort en fonction du temps de vieillissement après une première rupture, ou de façon équivalente après une trempe thermique, car à haute température les ruptures sont très fréquentes. Le temps de relaxation suit une loi de puissance avec un exposant 0.6, à comparer avec la loi expérimentale de vieillissement de Struik d’exposant légèrement inférieur à 1.

Le deuxième effet est lié au mécanisme de relaxation par diffusion discuté dans la section 3.2.2. La durée de vie de la fluctuation de densité dépend de la vitesse à laquelle les molécules (monomères) diffusent dans le voisinage de l’hétérogénéité. Si la distribution des temps est rajeunie par l’effet plastique, la diffusion devient rapide dans l’échantillon et la durée de vie des hétérogénéités décroît. Le modèle considère que le temps de relaxation doit être majoré par  $N^{2/3}\tau_D$  où  $\tau_D$  est estimé comme le quantile à 30 % de la distribution de temps de relaxation  $\tau^5$ . Ce deuxième effet a pour conséquence que sous déformation, c’est toute la distribution qui est rajeunie, pas seulement les hétérogénéités soumises aux contraintes les plus fortes. Cela permet ainsi d’expliquer les expériences d’Ediger[16] qui montrent que dans un polymère vitreux sous déformation, la distribution de temps de relaxation rajeunit sans s’élargir, mais plutôt en s’amincissant.

Des simulations de cisaillement à vitesse constante ont été réalisées. La distribution des temps a été choisie en accord avec le modèle PFVD et la loi WLF du polystyrène, pour chaque température autour de la  $T_g$ . Les courbes contrainte-déformation ont été tracées. Elles ont la forme observée expérimentalement, avec une augmentation raide suivie d’un plateau. Comme dans les expériences, l’équivalence temps-température a été constatée dans ces simulations. Plus précisément, dans ces simulations, une baisse de 3-4 K est équivalente à une augmentation de la fréquence d’un facteur 10. Voir figure 3.7.

### 3.2.5 Films minces

Dans cette section, on s’intéresse au cas du polymère confiné entre deux solides. Expérimentalement, dans les polymères renforcés, le décalage de  $T_g$  est estimé par RMN. Les expériences montrent que  $\frac{\Delta T_g}{T_g} \approx +\frac{\ell}{z}$  où  $z$  est la distance à l’interface, excluant une épaisseur de polymère d’environ 2 nm figée à l’interface, qui ne relaxe jamais.  $\ell$  est une longueur

5. On a vu que  $\tau \approx a$ , donc ce choix revient à peu près à choisir le quantile dans la distribution d’âge.

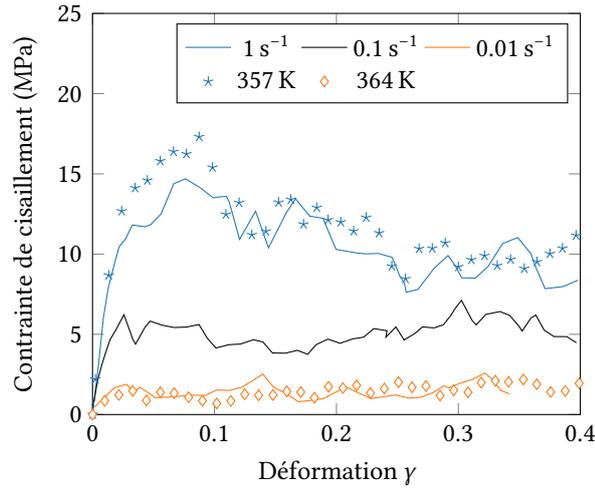


FIGURE 3.7 – Courbes contrainte-déformation pour le polystyrène simulées avec le modèle particulaire, pour différentes températures et vitesses de cisaillement. Les courbes en trait continu sont à 360 K et les courbes en symboles sont à  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Le modèle permet de reproduire une équivalence temps-température.

de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$  qui varie en fonction de la nature du couple polymère-substrat et du greffage éventuel. Le but de cette section est d'étudier dans quelle mesure le modèle PFVD peut expliquer la modification de  $T_g$  au voisinage d'une interface.

Qualitativement, si le polymère a une interaction forte avec le substrat solide celui-ci se comporte comme une énorme hétérogénéité solide. À  $T > T_g^{\text{bulk}}$ , les hétérogénéités ne percolent pas dans le « bulk », mais forment des « clusters » entourés d'hétérogénéités fluides. En revanche sous confinement, ces clusters peuvent être assez gros pour connecter entre elles les deux surfaces solides. Le polymère confiné se comporte donc comme un solide alors que  $T > T_g^{\text{bulk}}$  (augmentation de  $T_g$ ). À l'inverse, si le polymère a une interaction faible avec le substrat solide, le transfert de contrainte de l'un à l'autre n'est pas efficace. Pour que le polymère confiné se comporte comme un solide, il faut que ses hétérogénéités lentes forment des clusters suffisamment grands pour avoir de multiples connexions avec les surfaces solides. Cela implique quasiment de percoler dans le plan du film (et non pas à travers). Le seuil de percolation en 2D étant plus élevé qu'en 3D, cela signifie qu'il faudra une plus grande proportion d'hétérogénéités lentes et donc une température  $T < T_g^{\text{bulk}}$  (diminution de  $T_g$ ).

Pour étudier plus quantitativement cet effet, des simulations ont été faites sur la base des modèles des sections précédentes.

Le modèle éléments finis 3D a été utilisé en faisant varier l'épaisseur  $h$  de  $1 \times \xi$  à  $8 \times \xi$ . Les conditions aux limites dans le plan sont toujours périodiques, mais les conditions en  $z = 0$  et  $z = h$  correspondent à un déplacement imposé. Les paramètres du modèle  $G_g$ ,  $G_r$ ,  $\tau_m$  et  $\Delta$  ont été ajustés pour reproduire dans le bulk 3D la courbe expérimentale du module complexe  $G^*$  en fonction de la fréquence  $\omega$  pour le polyéthylacrylate. La courbe pour le bulk montre un bon accord avec l'expérience avec toutefois une déviation notable pour la partie imaginaire  $G''$  à haute fréquence. Voir figure 3.8.

Le résultat de ces simulations avec un maillage cubique d'hétérogénéités est qu'en effet, la courbe de  $G^*$  en fonction de  $\omega$  est globalement décalée, élargie vers les fréquences lentes quand le film est plus mince <sup>6</sup>. Pour une épaisseur  $h = 4 \times \xi$ , la courbe de  $G^*(\omega)$  rejoint

6. La simulation d'un film suspendu déformé en tension montre au contraire un décalage du module d'Young

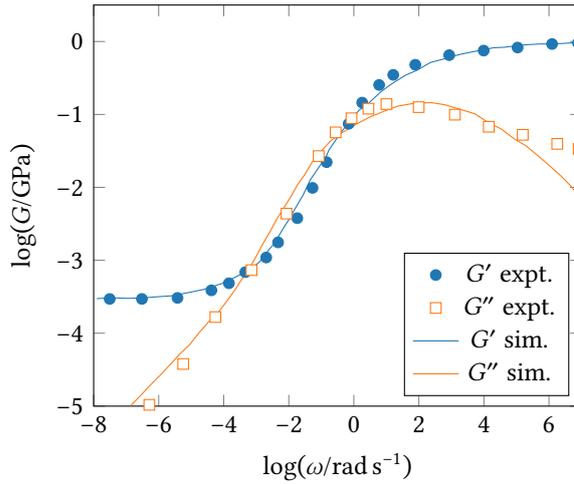


FIGURE 3.8 – Comparaison des parties réelles ( $G'$ ) et imaginaires ( $G''$ ) du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence entre la simulation par éléments finis 3D et l'expérience (polyéthylacrylate à 253 K).

quasiment celle du système bulk et à  $h = 8 \times \xi$ , la distinction n'est plus possible. Voir figure 3.9. Le décalage de  $T_g$  correspondant peut être estimé par la loi WLF d'après le décalage en fréquence pour une valeur fixée de  $G'$ . Ce décalage augmente linéairement avec la largeur de distribution de temps  $\Delta$ . Quel que soit le seuil  $G'$  choisi, la variation de  $T_g$  obtenue est en  $\frac{1}{h}$ . Pour  $G' = \frac{1}{10} G_g$ , on trouve  $\ell \approx 0.8 \text{ \AA}$ . Le modèle PFVD explique donc jusqu'à 80 % des décalages de  $T_g$  dans les films minces. Notons que dans les systèmes expérimentaux, la densité de réticulation est peut-être différente au voisinage des nanoparticules, ce qui peut aussi avoir un impact sur  $T_g$ .

Le modèle particulaire a également été utilisé pour simuler le comportement mécanique des films minces. L'interaction polymère substrat comporte une partie volume exclu similaire à l'interaction bille-bille, représentée par un potentiel en  $\frac{1}{z^{12}}$ , tronqué et régularisé en  $z = \xi$ . Ici,  $z$  est la distance de la bille à la surface. Cette seule interaction ne permet pas de transmettre des contraintes transverses. Pour y remédier, les billes en interaction avec la surface, à  $z < \xi$  sont considérées dans deux états possibles, adsorbé ou libre. Une bille dans l'état adsorbé se déplace solidairement avec le solide tandis qu'une bille dans l'état libre n'est sensible qu'au potentiel de volume exclu. Les billes transitent aléatoirement d'un état à l'autre avec un taux de transition fixé. Le rapport des taux de transitions vérifie la condition d'équilibre (« detailed balance ») et est déterminé par l'énergie d'adsorption. L'énergie d'adsorption d'une hétérogénéité correspond à l'adsorption de  $N^{2/3}$  molécules (monomères), c'est-à-dire les molécules directement en contact avec le solide. Le même mécanisme de plasticité a été utilisé que pour la rupture des ressorts vitreux : la probabilité de désorption sous contrainte a été augmentée d'un facteur  $\exp \frac{f^2}{2k_g k_B T}$  où  $f$  est la force exercée par la bille sur le solide.

Les simulations ont été faites en faisant varier l'épaisseur du film  $h$  de  $3 \times \xi$  à  $12 \times \xi$  et l'énergie d'adsorption  $E_a$  de  $0.3$  à  $0.8 k_B T$  par molécule. Les courbes contrainte-déformation sont ajustées par une loi linéaire dans le régime  $\epsilon < 1\%$ , pour un taux de déformation  $\dot{\epsilon}$  fixé à  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . La pente de cette droite,  $G$  est tracée en fonction de la température. La transition vitreuse se manifeste par l'évolution de  $G$  depuis  $G_g$  à basse température vers  $G_r$  à haute

complexe vers les fréquences rapides et un rétrécissement de la largeur de transition.

A. DEQUIDT et al.  
Eur. Phys. J. E, 2012

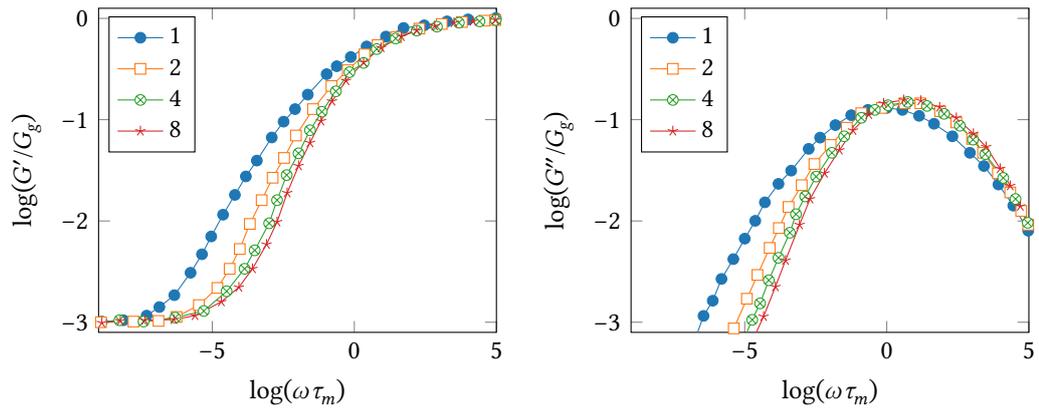


FIGURE 3.9 – Effet de l'épaisseur de confinement sur le module de cisaillement simulé par éléments finis en 3D. Les différentes courbes correspondent à des épaisseurs de 1 à  $8\xi$  où  $\xi$  est la taille des hétérogénéités dynamiques. Plus l'épaisseur est fine, plus le comportement mécanique est décalé aux basses fréquences, donc plus le polymère apparaît solide à une fréquence donnée. Cela correspond à une augmentation de la température de transition vitreuse.  $\frac{G_g}{G_r} = 10^3$ ,  $\Delta = 2.1$ .

température (figure 3.10). On constate ici aussi un décalage et surtout un élargissement de la transition vitreuse vers les hautes températures dans les films minces, d'autant plus important que  $h$  est petite et que  $E_a$  est grande. Les décalages de  $T_g$  obtenus sont jusqu'à 20 K à une distance de 9 nm, ce qui est compatible avec l'expérience.

Un résultat notable est que la réponse mécanique du film mince est sujette à des grandes fluctuations. Même à température significativement plus haute que  $T_g$  un cluster d'hétérogénéités lentes peut connecter entre elles les deux surfaces solides. Cela se produit rarement, mais étant donné le fort contraste entre  $G_r$  et  $G_g$ , l'impact sur le module moyen est tout de même significatif.

La conclusion globale de ces simulations sur films minces est que le modèle PFVD permet d'expliquer pour une bonne partie les décalages de  $T_g$  observés expérimentalement. L'élargissement de la transition vers les fréquences rapides ou les températures hautes est visible avec les deux modèles. Les simulations mettent ainsi en évidence que les temps longs de la distribution de temps contribuent de manière particulièrement importante dans les expériences de mécanique dû au fort contraste de module, ce qui n'est pas forcément vrai pour d'autres techniques de mesure comme la spectroscopie diélectrique par exemple.

### 3.3 Cristaux liquides – Effet Lehmann

#### 3.3.1 Contexte

L'effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques est le sujet de ma thèse. Pendant cette thèse j'ai étudié expérimentalement cet effet, puis régulièrement j'ai continué à y consacrer une partie de mon activité de recherche, mais d'un point de vue théorique, en collaboration avec Patrick Oswald (Laboratoire de Physique de l'ÉNS Lyon), mon ancien directeur de thèse.

Dans cette section, je vais résumer brièvement l'arrière-plan historique sur l'effet Lehmann et les questions en suspens.

Depuis sa découverte vers 1900, l'effet Lehmann est longtemps resté une curiosité, mais

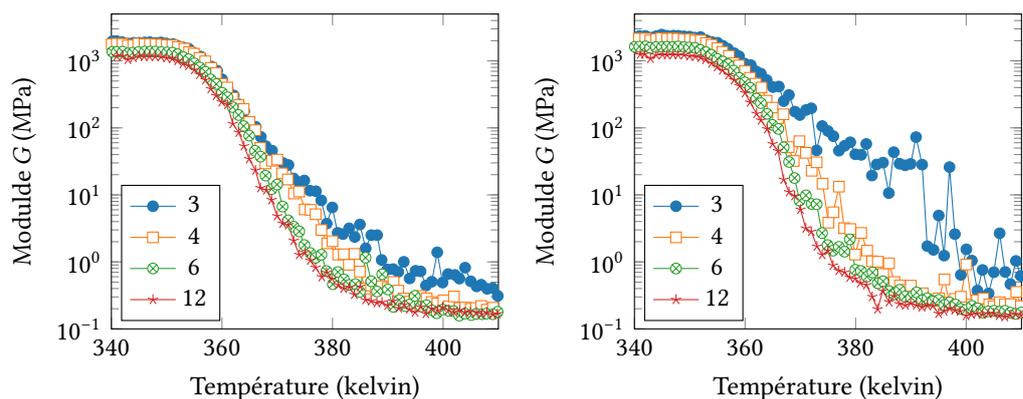


FIGURE 3.10 – Module de cisaillement du polystyrène simulé avec le modèle particulaire sous confinement. À gauche, l’ancrage des monomères à la surface est relativement faible ( $0.3 k_B T$  par monomère). À droite, l’ancrage des monomères est fort ( $0.5 k_B T$  par monomère). On note principalement un étalement de la transition vitreuse vers les hautes températures, avec des simulations de plus en plus bruitées à mesure que l’épaisseur diminue. L’épaisseur dans la légende est en unité de  $\xi$ , la taille des hétérogénéités dynamiques.

depuis une dizaine d’années, avec l’essor des liquides actifs (« active matter ») et des moteurs moléculaires, le sujet bénéficie d’un regain d’intérêt.

Otto Lehmann est un des pionniers des cristaux liquides, qui sont des phases liquides anisotropes. Grâce à un microscope en lumière polarisée et à platine chauffante, il a conduit toute une série d’études sur les propriétés physiques des cristaux liquides. En 1900, il publie un long compte rendu dans lequel il mentionne, entre autres, que les gouttes de cristal liquide se torsadent dans un sens ou dans l’autre suivant la nature chimique des impuretés (en fait, des molécules chirales) qu’on y dissout. De plus, ces gouttes de cristal liquide, lorsqu’elles sont chauffées par le bas, entrent en rotation permanente sans qu’un écoulement soit perceptible (c’est seulement les molécules qui tournent, sans écoulement). La rotation peut être accompagnée d’une réorientation ou d’un changement de texture. Cette rotation sous l’action d’un flux de chaleur est aujourd’hui désignée par l’effet Lehmann.

En 1968, la théorie des cristaux liquides commence à se développer et Leslie propose un modèle phénoménologique d’hydrodynamique des cristaux liquides (la nématodynamique), basé sur les lois de conservation et la symétrie de la phase. Entre autres, il introduit un coefficient de couplage pseudoscalaire  $\nu$  entre un gradient de température et un couple sur le directeur, c’est-à-dire l’orientation moyenne des molécules. Ce pseudoscalaire n’est non nul que dans une phase chirale et est tenu pour la cause de l’effet Lehmann.

Dans les années 80, une controverse est née entre expérimentateurs et théoriciens sur la possibilité d’existence d’un coefficient  $\nu \neq 0$  dans un cholestérique compensé, c’est-à-dire un cristal liquide contenant des molécules chirales mais dont la texture (les variations spatiales du directeur) ne se torsade pas spontanément. Ma thèse a permis de trancher et de conclure qu’en effet,  $\nu \neq 0$  dans un cholestérique compensé. Donc la présence de molécules chirales rend la phase chirale, même si la torsion spontanée est nulle.

Pendant ma thèse aussi, la rotation de gouttes dans un gradient de température a été observée pour la première fois depuis Lehmann. Il s’agissait alors de gouttes en suspension dans le liquide isotrope à la température de transition cholestérique–isotrope. Cependant, la rotation observée, bien que lente, était un ordre de grandeur plus rapide que la valeur de  $\nu$  ne le suggérait. Il doit donc exister un autre mécanisme qui entraîne la rotation de la texture des gouttes.

Le grand chantier qui reste est donc de comprendre l'origine de l'effet Lehmann. Dans les sections suivantes, je montrerai que, suivant les cas, différents mécanismes peuvent dominer.

### 3.3.2 Théorie de Leslie

Dans cette section, je présente brièvement les équations de base de la nématodynamique et le rôle du coefficient  $\nu$  de Leslie. Ce coefficient a aussi été appelé coefficient Lehmann car, jusqu'à récemment, il était la seule explication de l'effet Lehmann. Cette section est également l'occasion d'introduire les notations concernant les cristaux liquides.

Dans toute la suite, je ne considérerai que des cristaux liquides nématiques, éventuellement chiraux (appelés alors cholestériques). Dans un tel cristal liquide, il n'y a aucun ordre positionnel à longue portée, mais les molécules sont localement orientées en moyenne le long d'une direction commune appelée directeur et notée par le vecteur unitaire  $\hat{n}$ . Ce directeur tend à être uniforme (nématiques) ou uniformément torsadé (cholestériques) avec un pas de l'ordre du micron (très variable).

Les déformations du directeur par rapport à cet état ont un coût en énergie libre que l'on modélise classiquement par une densité volumique d'énergie libre de la forme

$$f = f_0 + \underbrace{\frac{1}{2} K_1 (\vec{\nabla} \hat{n})^2}_{\text{éventail}} + \underbrace{\frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n} + q_0)^2}_{\text{torsion}} + \underbrace{\frac{1}{2} K_3 (\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n})^2}_{\text{flexion}} \quad (3.8)$$

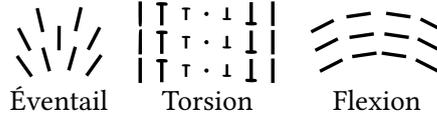


FIGURE 3.11 – Modes de déformation du directeur.

Dans cette équation,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont les constantes élastiques et  $q_0$  est la torsion spontanée, nulle dans un nématique. Ces constantes, propres au matériau, de même que  $f_0$ , dépendent de la température. Un terme supplémentaire  $-\frac{1}{2} K_4 \vec{\nabla} \cdot (\hat{n} \nabla \cdot \hat{n} + \hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n})$  peut exister, mais il se ramène à un terme de surface non pertinent si l'ancrage du directeur est fort à la surface de l'échantillon (directeur imposé aux interfaces). De cette énergie libre dérive une force sur le directeur, le champ moléculaire  $\vec{h} = -\frac{\delta F}{\delta \hat{n}}$  et une contrainte élastique  $\sigma_{ij}^{\text{el}} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{\nabla}_i \hat{n}} \cdot \vec{\nabla}_i \hat{n}$ , avec  $F = \int f d^3r$ .

En présence d'un gradient de température ou d'une rotation du directeur, le système est hors d'équilibre. Pour simplifier, je supposerai pour l'instant qu'il n'y a pas d'écoulement. Le comportement du cristal liquide hors d'équilibre est décrit par des relations linéaires entre les forces et les flux thermodynamiques. Un des choix possibles est de choisir comme forces le vecteur rotation du directeur  $\vec{\omega} = \hat{n} \times \partial_t \hat{n}$  et le gradient de température  $\vec{\nabla} T$ , avec comme flux respectifs le couple visqueux sur le directeur  $\vec{\Gamma}^v$  et le flux de chaleur  $\vec{j}_Q$ . Dans ce cas, les équations du couplage thermomécanique sont[17]

$$\vec{\Gamma}^v = \gamma_1 \vec{\omega} + \nu \vec{\nabla}_\perp T \quad (3.9)$$

$$\vec{j}_Q = -\kappa_\parallel \vec{\nabla}_\parallel T - \kappa_\perp \vec{\nabla}_\perp T + \nu T \vec{\omega} \quad (3.10)$$

avec  $\vec{\nabla}_\parallel T = (\vec{\nabla} T \cdot \hat{n}) \hat{n}$  et  $\vec{\nabla}_\perp T = \vec{\nabla} T - \vec{\nabla}_\parallel T$ . Les coefficients phénoménologiques  $\gamma_1$ ,  $\nu$ ,  $\kappa_\parallel$  et  $\kappa_\perp$  sont respectivement la viscosité rotationnelle, le coefficient Leslie et les conductivités thermiques

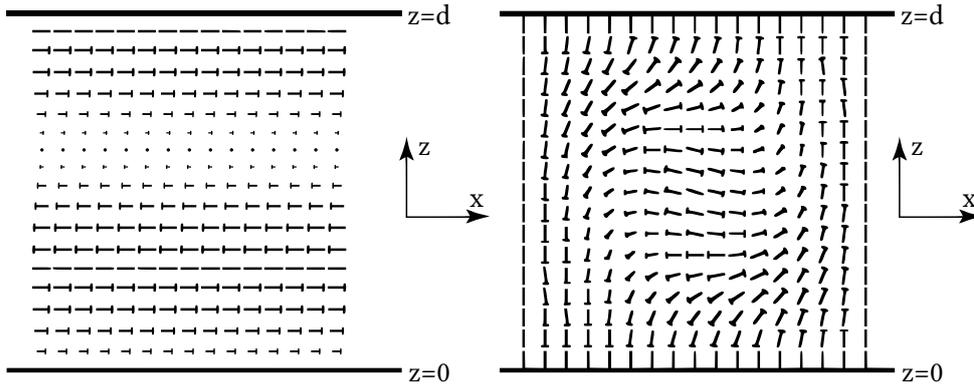


FIGURE 3.12 – Exemples de textures du champ de directeur d’un cholestérique confiné entre deux plaques de verre. Les clous représentent l’orientation du directeur. Leur pointe est dirigée vers le lecteur. L’épaisseur typique entre les plaques de verre est de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . À gauche, structure TIC en forme d’hélice. C’est la structure prise spontanément par le cholestérique non confiné. À droite, doigt cholestérique de type CF1. L’axe du doigt est perpendiculaire à la feuille. Le cas échéant, le gradient de température est dirigé suivant  $z$ .

parallèlement et perpendiculairement au directeur. Le fait que la création d’entropie doive être positive impose que  $\gamma_1 > 0$ ,  $\kappa_{\parallel} > 0$  et  $\kappa_{\perp} > 0$ , mais n’impose rien sur  $\nu$  qui ne participe pas à la création d’entropie (terme réactif).

La conservation du moment cinétique se traduit par une équation d’équilibre des couples :  $\vec{\Gamma}^v = \hat{n} \times \vec{h}$ . L’équation d’évolution du directeur est donc  $\hat{n} \times \dot{\vec{h}} = \gamma_1 \vec{\omega} + \nu \vec{\nabla}_{\perp} T$  que l’on peut écrire aussi

$$\gamma_1 \partial_t \hat{n} = \vec{h}_{\perp} + \nu \hat{n} \times \vec{\nabla} T \quad (3.11)$$

Dans la géométrie la plus simple (TIC pour « Translationally Invariant Configuration »), l’échantillon de cristal liquide est confiné entre deux plaques de verres traitées pour obtenir un ancrage planaire glissant<sup>7</sup>. Le directeur peut donc prendre sa texture naturelle. Voir figure 3.12. En notant  $0 < z < h$  la coordonnée verticale perpendiculaire aux plaques,  $\hat{n} = \{\cos(q_0 z + \phi), \sin(q_0 z + \phi), 0\}$ , où  $\phi$  est un angle arbitraire. Soumis à un gradient de température suivant  $z$ , la texture va se mettre en rotation à vitesse  $\Omega = \dot{\phi} = -\frac{\nu \partial_z T}{\gamma_1}$ . Il est facile de vérifier que cette rotation sans déformation est bien solution de l’équation des couples.

Ce cas simple illustre bien comment le coefficient Leslie  $\nu$  peut mettre une texture en rotation<sup>8</sup>. Il faut souligner aussi que parmi tous les autres mécanismes dont je discuterai ensuite, le couplage phénoménologique de Leslie est le seul actif dans cette géométrie.

Le même calcul peut être fait de façon approchée dans des géométries plus complexes, ce que j’ai fait pendant ma thèse. Les doigts cholestériques sont des structures très allongées qui peuvent se former dans les échantillons cholestériques confinés entre deux plaques de verres quand celles-ci sont traitées pour un ancrage homéotrope (ie. perpendiculaire) du directeur. Des doigts isolés se forment quand  $h \sim \frac{2\pi}{|q_0|}$ ; partout autour, le directeur reste aligné suivant  $\hat{z}$ . Voir figure 3.12. Dans un gradient de température suivant  $\hat{z}$ , le coefficient  $\nu$  conduit à une dérive constante du doigt perpendiculairement à son axe une vitesse  $V \approx$

7. La rotation du directeur dans le plan de l’interface est libre.

8. En pratique, l’expérience est plus délicate qu’il n’y paraît car  $\nu$  est petit, l’ancrage sur les parois n’est pas parfaitement glissant, les plaques ne sont pas rigoureusement parallèles, il faut pouvoir détecter l’angle  $\phi$ ...

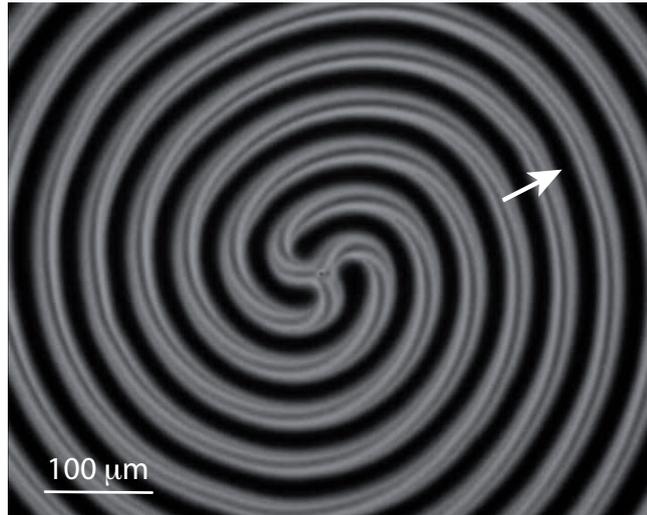


FIGURE 3.13 – Trois doigts cholestériques de type CF1 reliés entre eux, observés au microscope optique entre polariseurs croisés. Sous l’effet du gradient de température dirigé vers le lecteur, les doigts dérivent et s’enroulent en une spirale qui tourne indéfiniment.

$0.14 \frac{v\partial_z T h}{\gamma_1}$ <sup>9</sup>. En pratique, à cause des poussières présentes dans l’échantillon ou des effets de bord aux bouts des doigts, ceux-ci s’enroulent en spirale sous l’action du gradient de température et la dérive d’un doigt se manifeste par la rotation de la spirale. Voir figure 3.13

De même, pour une goutte sphérique, le calcul donne une rotation de la texture de la goutte à vitesse  $\Omega \propto \frac{v\partial_z T}{\gamma_1}$ , avec un coefficient de proportionnalité dépendant de la texture de la goutte, très variable. Toutefois, plusieurs indices prouvent que l’effet Lehmann n’est pas uniquement dû au couplage thermomécanique de Leslie : dans les gouttes les plus simples, à la surface desquelles l’ancrage est faible, le directeur prend sa texture spontanée en torsade et la vitesse de rotation peut être calculée exactement. Non seulement l’ordre de grandeur obtenu est trop petit, mais le sens de rotation n’est pas non plus toujours correctement prédit. Par ailleurs, la vitesse et le sens de rotation sont bien corrélés avec la torsion spontanée  $q_0$  alors que  $v$  ne l’est pas<sup>10</sup>.

P. OSWALD et al.  
Liquid Crystals, 2016

Dans des gouttes de nématiques avec un ancrage planaire fort, et lorsque la constante élastique  $K_1$  est grande par rapport à  $K_2$  et  $K_3$ , une brisure de symétrie apparaît et le directeur se torsade spontanément soit dans un sens soit dans l’autre avec une torsion  $q$  inversement proportionnelle au rayon de la goutte (figure 3.14). Or dans ces gouttes torsadées qui ne contiennent pas de molécules chirales et pour lesquelles  $v = 0$ , l’effet Lehmann a été observé[18]. Le sens de rotation de ces gouttes s’inverse quand la torsion s’inverse et la relation  $\omega \propto q\partial_z T$  a été vérifiée. Il doit donc exister un autre mécanisme responsable de la rotation, plus efficace que le coefficient  $v$  de Leslie, basé sur la torsion de la phase et non sur la présence de molécules chirales.

<sup>9</sup>. Le coefficient numérique n’est qu’une estimation. Il varie en toute rigueur avec la texture du doigt et donc avec les constantes élastiques.

<sup>10</sup>.  $q_0$  et  $v$  sont tous les deux des pseudoscalaires proportionnels à la concentration d’impuretés chirales, mais leurs coefficients de proportionnalité (Helical Twist Power et Leslie Rotatory Power) varient différemment avec la température, donc il n’existe pas de relation directe entre  $q_0$  et  $v$ .

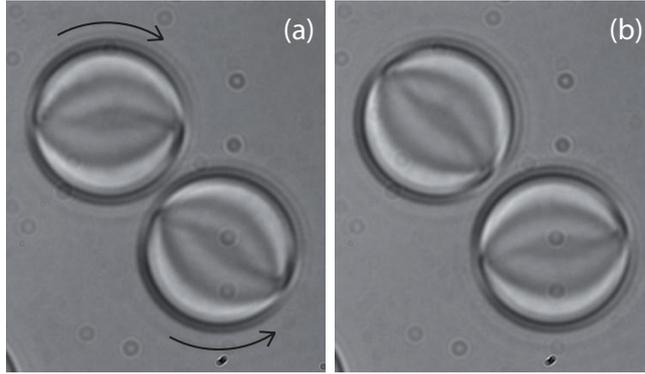


FIGURE 3.14 – Gouttes nématiques dont la structure est spontanément torsadée en hélice à cause du confinement et des rapports des constantes élastiques  $K_i$ . Par symétrie, la moitié des gouttes a une torsion à gauche, l'autre une torsion à droite. Observées au microscope optique, la forme grisée allongée en “S” au centre des gouttes indique le signe de la torsion. Ces gouttes tournent dans un gradient de température, dans un sens qui correspond à leur torsion.

### 3.3.3 Nématiques déformés

Dans cette section, je décris les couplages thermomécaniques analogues au coefficient de Leslie qui peuvent exister dans les cristaux liquides nématiques (ou cholestériques) déformés. Les premières expériences mettant en évidence ces effets sont dues à Akopyan et al. qui ont observé un écoulement constant lorsqu'un nématique déformé par des conditions d'ancrage spécifiques était soumis à un gradient de température[19, 20].

La théorie de Leslie repose sur la linéarité de la relation entre les forces et les flux thermodynamiques, en tenant compte de la symétrie uniaxe de la phase. Mais, dans le cas général, le directeur n'est pas uniforme, donc les coefficients de proportionnalité entre les forces et les flux sont des tenseurs qui peuvent dépendre non seulement de  $\hat{n}$ , mais aussi de ses dérivées  $\vec{\nabla}\hat{n}$ ,  $\vec{\nabla}\vec{\nabla}\hat{n}$ ... Akopyan et Zel'dovich, de même que Pleiner et Brand ont proposé une généralisation tenant compte des variations spatiales de  $\hat{n}$  à l'ordre 1. Leurs formulations sont équivalentes et peuvent être exprimées sous une forme plus parlante en mettant en évidence les déformations usuelles en éventail, torsion et flexion.

Lorsque, pour une raison ou une autre, les constantes élastiques varient dans l'espace, le calcul du champ moléculaire  $\vec{h}$  montre qu'il contient les termes suivants :

$$\begin{aligned} \vec{h}_{\vec{\nabla}K} = & (\vec{\nabla} \cdot \hat{n}) \vec{\nabla}K_1 + (\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n}) (\hat{n} \times \vec{\nabla}K_2) + \hat{n} \times \vec{\nabla}(K_2 q_0) \\ & - (\hat{n} \cdot \vec{\nabla}K_3)(\hat{n} \times \vec{\nabla} \hat{n}) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}K_4 \otimes \hat{n} - (\vec{\nabla}K_4 \cdot \hat{n}) \mathbb{I}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Les termes de couplage thermomécaniques les plus généraux au premier ordre en déformation du directeur peuvent être exprimés de façon complètement analogue comme

$$\begin{aligned} \vec{h}_{\vec{\nabla}T} = & \xi_1 (\vec{\nabla} \cdot \hat{n}) \vec{\nabla}T + \xi_2 (\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n}) (\hat{n} \times \vec{\nabla}T) + \nu \hat{n} \times \vec{\nabla}T \\ & - \xi_3 (\hat{n} \cdot \vec{\nabla}T)(\hat{n} \times \vec{\nabla} \hat{n}) - \xi_4 \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}T \otimes \hat{n} - (\vec{\nabla}T \cdot \hat{n}) \mathbb{I}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

où on retrouve le coefficient pseudoscalaire de Leslie  $\nu$  et quatre vrais scalaires  $\xi_1$  à  $\xi_4$  qui, contrairement à  $\nu$ , sont donc non nuls y compris dans un nématique. L'équation des couples s'exprime alors comme  $\gamma_1 \vec{\omega} = \hat{n} \times (\vec{h}_0 + \vec{h}_{\vec{\nabla}K} + \vec{h}_{\vec{\nabla}T})$ . Malgré cette analogie formelle,  $\vec{h}_{\vec{\nabla}K}$  et  $\vec{h}_{\vec{\nabla}T}$  ont des conséquences bien différentes. En effet, comme  $\vec{h}_{\vec{\nabla}K}$  dérive de l'énergie libre  $F$ ,

A. DEQUIDT et al.  
Soft Matter, 2016

nous verrons que, contrairement à  $\vec{h}_{\vec{\nabla}T}$  il ne peut pas produire de rotation, ni de translation dans le cas des doigts.

Pour simplifier les calculs, une simplification courante est de considérer l'élasticité isotrope : tous les  $K_i$  sont égaux à un même  $K$ . Dans ce cas, la densité volumique d'énergie libre se simplifie en  $f = \frac{1}{2} K \vec{\nabla}\hat{n} : \vec{\nabla}\hat{n} + K q_0 \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n} + \text{cte}$ , d'où l'on calcule  $\vec{h}_0 = K \Delta\hat{n} - 2 K q_0 \vec{\nabla} \times \hat{n}$  et  $\vec{h}_{\vec{\nabla}K} = (\vec{\nabla}\hat{n}) \cdot \vec{\nabla}K + \hat{n} \times \vec{\nabla}(K q_0)$ . Si on fait l'approximation analogue, que tous les coefficients  $\xi_i$  sont égaux à un même  $\xi$ , on obtient

$$\vec{h}_{\vec{\nabla}T} = \xi (\vec{\nabla}\hat{n}) \cdot \vec{\nabla}T + v \hat{n} \times \vec{\nabla}T \quad (3.14)$$

Comme le but de ce mémoire est de présenter mes activités de recherche sans chercher à être exhaustif, j'éluderai les détails trop techniques et je continuerai dans le cadre de ces simplifications, bien qu'elles ne soient pas toujours justifiées. De plus, en toute rigueur, l'énergie libre a une contribution surfacique liée à l'ancrage du directeur et dont il faudrait tenir compte. Pour simplifier mon discours, j'omettrai aussi cette contribution, bien qu'elle soit significative. Si le lecteur est intéressé par ces détails, il les trouvera dans [21].

Dans la suite de cette section, je montre comment calculer la vitesse de rotation ou de translation des textures sous l'effet d'un gradient thermique. En l'absence de gradient de température, le directeur prend une texture  $\hat{n}_0$  qui minimise l'énergie libre  $F$ . Or, dans les cas qui nous intéressent ici, la solution est dégénérée, comme l'illustre l'exemple de la géométrie TIC traité ci-dessus (3.3.2) où le paramètre  $\phi$  est arbitraire. Il existe ainsi une transformation continue  $\mathcal{T}_s$  (rotation pour le TIC ou les gouttes, translation pour les doigts), paramétrée par un paramètre  $s$ , telle que  $\mathcal{T}_s \hat{n}_0$  soit aussi solution pour tout  $s$ .

L'imposition d'un gradient thermique a pour conséquence une dérive du paramètre  $s$  à vitesse constante  $V_s$  en régime stationnaire sans que (au premier ordre) la texture ne se déforme, c'est-à-dire  $\hat{n} = \mathcal{T}_{s_0 + V_s t} \hat{n}_0$ . L'évolution de  $\hat{n}$  est telle que  $\partial_t \hat{n} = D_s \hat{n} V_s$  avec  $D_s \hat{n} = \lim_{\delta s \rightarrow 0} \frac{\mathcal{T}_{\delta s} \hat{n} - \hat{n}}{\delta s}$ .

En régime stationnaire,  $F$  n'évolue pas dans le temps et l'on peut écrire

$$d_t F = \int \frac{\delta F}{\delta \hat{n}} \cdot \partial_t \hat{n} d^3 r = - \int \vec{h} \cdot \partial_t \hat{n} d^3 r = 0 \quad (3.15)$$

En utilisant l'équation des couples, on peut remplacer  $\vec{h} = \vec{h}_0 + \vec{h}_{\vec{\nabla}K}$  par  $\gamma_1 \partial_t \hat{n} - \vec{h}_{\vec{\nabla}T}$ . On voit ici le rôle différent joué par  $h_{\vec{\nabla}K}$  et  $h_{\vec{\nabla}T}$  car seul ce dernier reste dans l'équation. Après simplification, on trouve  $\int \gamma_1 (\partial_t \hat{n})^2 d^3 r = \int \vec{h}_{\vec{\nabla}T} \cdot \partial_t \hat{n} d^3 r$ . En remplaçant  $\partial_t \hat{n}$  par  $D_s \hat{n} V_s$ , il vient

$$V_s = \frac{\int \vec{h}_{\vec{\nabla}T} \cdot D_s \hat{n} d^3 r}{\int \gamma_1 (D_s \hat{n})^2 d^3 r} \quad (3.16)$$

D'après l'expression simplifiée de  $\vec{h}_{\vec{\nabla}T}$  et en supposant que le gradient de température soit suivant  $\hat{z}$  et que les constantes  $\gamma_1$ ,  $\xi$  et  $v$  soient uniformes, on aboutit finalement à

$$V_s = \frac{\partial_z T}{\gamma_1} \frac{1}{I_\gamma} (v I_\nu + \xi I_\xi) \quad (3.17)$$

où  $I_\nu = \frac{1}{\gamma} \int (\hat{n} \times \hat{z}) \cdot D_s \hat{n} d^3 r$ ,  $I_\xi = \frac{1}{\gamma} \int (D_s \hat{n}) \cdot (\vec{\nabla}\hat{n}) \cdot \hat{z} d^3 r$  et  $I_\gamma = \frac{1}{\gamma} \int (D_s \hat{n})^2 d^3 r$  sont des intégrales sur la texture, indépendantes du temps et qui peuvent être calculées avec la texture d'équilibre  $\hat{n}_0$  en première approximation, avec une forme analytique dans les cas les plus simples. L'équation (3.17) montre que, comme le coefficient Leslie  $v$ , les autres coefficients  $\xi$  peuvent entraîner la dérive d'un doigt ou la rotation d'une goutte.

L'existence des  $\xi_i$  et leur pertinence dans les effets thermomécaniques a pu être vérifiée expérimentalement, en combinant des mesures dans des variantes de la configuration TIC. Il s'avère cependant que  $\xi q$  est du même ordre de grandeur que  $\nu$ . Par conséquent ces termes ne sont pas mieux que  $\nu$  capables d'expliquer l'ordre de grandeur des vitesses de rotation des gouttes dans l'expérience de Lehmann.

### 3.3.4 Gradient transverse

On a vu dans la section précédente que les coefficients thermomécaniques se sont pas suffisants pour expliquer la rotation des gouttes. En fait, ils ne sont pas non plus suffisants pour expliquer toutes les expériences de dérive des doigts.

Pour former des doigts cholestériques, le cristal liquide doit avoir un pas relativement grand et donc une torsion spontanée assez faible. Une des solutions est de réaliser un cholestérique presque compensé<sup>11</sup>, contenant une grande concentration de molécules chirales. Dans ce cas, le coefficient Leslie  $\nu$  peut être relativement grand et la dérive des doigts selon le mécanisme précédent est observable. L'autre solution est de réaliser un mélange peu concentré en molécules chirales. Comme  $q_0$  est proportionnel à la concentration  $c$  de molécules chirales, la torsion spontanée sera faible. Mais dans ce cas,  $\nu$  aussi sera faible car  $\nu$  aussi est proportionnel à  $c$ . En pratique,  $\nu$  est trop faible dans ce cas et la dérive des doigts n'est pas observable à moins d'être à basse température, au voisinage de la transition avec la phase smectique (un autre état cristal liquide). Ce fait expérimental n'est pas compatible avec les calculs précédents, car la viscosité rotationnelle  $\gamma_1$  diverge lorsque l'on approche de la phase smectique, alors que  $\nu$  n'augmente pas particulièrement. Donc la vitesse de dérive, proportionnelle à  $\frac{\nu}{\gamma_1}$  devrait plutôt s'annuler à l'approche de la phase smectique.

Dans cette section, je généralise le calcul précédent pour montrer que la variation des constantes élastiques avec la température peut aussi entraîner une dérive de la texture en translation ou en rotation, mais pas via  $\vec{h}_{\vec{\nabla}K}$ .

Dans la section précédente, j'ai écrit que  $d_t F = \int \frac{\delta F}{\delta \hat{n}} \cdot \partial_t \hat{n} d^3 r$ . Or en toute rigueur,  $F$  dépend également de la température  $T$ , car  $f_0$  et les  $K_i$  sont des fonctions de  $T$ . En tenant compte de cette dépendance,

$$d_t F = \int \left( \frac{\delta F}{\delta \hat{n}} \cdot \partial_t \hat{n} + \frac{\delta F}{\delta T} \partial_t T \right) d^3 r \quad (3.18)$$

Jusqu'ici, nous avons toujours supposé que le gradient de température était suivant  $\hat{z}$  et constant dans le temps. Mais dans le cas des doigts ou de la majorité des gouttes,  $T$  n'est pas exactement suivant  $\hat{z}$ . En effet, à cause de l'anisotropie de conductivité thermique  $\kappa_{\parallel} \neq \kappa_{\perp}$  le champ de température est en général modifié par la texture<sup>12</sup>. Si la texture change au cours du temps,  $T$  aussi doit changer et  $\partial_t T$  n'est pas nul.

Le même calcul que dans la section précédente donne une contribution supplémentaire à la vitesse de dérive

$$V_s = \frac{1}{\gamma_1 I_y} \int \partial_T f D_s T d^3 r \quad (3.19)$$

Pour que cette vitesse soit non nulle, il faut que

1.  $D_s T \neq 0$ , c'est-à-dire que le gradient de température ait une composante perpendiculaire au doigt ou orthoradiale dans le cas des gouttes.

11. Je rappelle qu'un cholestérique compensé contient des molécules chirales mais sa torsion spontanée est nulle.

12. Sauf pour les TIC.

2.  $f$  ne soit pas uniforme. En particulier, la composante  $f_0$  donne évidemment une vitesse de dérive nulle car  $\int \partial_T f_0 D_s T d^3 r = \int D_s f_0 d^3 r = \partial_s \int f_0 d^3 r = 0$

On peut se représenter ce mécanisme de la façon suivante : puisque les constantes élastiques dépendent de  $T$ , l'énergie libre du doigt dépend de  $T$ . Dans un gradient horizontal de température, la texture préfère se déplacer du côté où son énergie est la plus basse. Or le gradient de température horizontal est créé par la texture. Donc, en se déplaçant, la texture entraîne avec elle le champ de température, ce qui pousse à nouveau la texture dans la même direction, comme un surfeur sur une vague qu'il créerait lui-même.

Voyons maintenant l'ordre de grandeur de cette vitesse de dérive. Comme la rotation des gouttes est lente et la diffusion thermique rapide à l'échelle du  $\mu\text{m}$ , il est raisonnable de supposer que le champ de température réagit instantanément aux variations de texture. En régime stationnaire, il n'y a pas de variation de densité volume d'énergie, donc  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q = 0$ , c'est-à-dire (en négligeant  $v$ ),

$$\vec{\nabla} \cdot (\kappa_{\parallel} \vec{\nabla}_{\parallel} T + \kappa_{\perp} \vec{\nabla}_{\perp} T) = 0 \quad (3.20)$$

En posant  $T = T_0 + \delta T$ , avec  $T_0$  le champ de température correspondant au gradient uniforme et  $\delta T$  la perturbation de ce champ due à l'anisotropie de conductivité thermique, on obtient au premier ordre

$$\Delta \delta T + \kappa_a \partial_z T_0 \vec{\nabla} \cdot (n_z \hat{n}) = 0 \quad (3.21)$$

avec  $\kappa_a = \frac{\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}}{\kappa_{\perp}}$  l'anisotropie relative de conductivité thermique. C'est bien en effet cette anisotropie qui peut causer l'apparition de gradients horizontaux de température dans des textures de type doigt ou goutte.

En ordre de grandeur, dans le cas des doigts, on a  $D_s T \sim \nabla \delta T \sim \kappa_a \partial_z T_0$ . Par ailleurs,  $\partial_T f \sim \partial_T K q^2$  avec  $q$  la torsion, proche de  $q_0$  dans un doigt. En combinant les deux, on obtient  $\partial_T f D_s T \sim \partial_T K \kappa_a \partial_z T_0 q^2$ . La vitesse de dérive sera donc bien proportionnelle  $\partial_z T_0$ . Par comparaison, le terme de Leslie correspondant donne  $v(\hat{n} \times \vec{\nabla} T_0) \cdot D_s \hat{n} \sim v \partial_z T_0 q$ . En ordre de grandeur la variation des constantes élastiques avec la température correspond donc à un coefficient de Leslie de l'ordre de  $\partial_T K \kappa_a q$ . En changeant la chiralité de l'impureté, on change le signe de  $q$  et le sens de la dérive comme il se doit<sup>13</sup>.

Près de la transition smectique, les constantes élastiques  $K_2$  et  $K_3$  divergent tout comme  $\gamma_1$  (mais avec des exposants critiques différents) et leurs dérivées avec la température divergent donc d'autant plus. Le mécanisme discuté dans cette section devrait donc être plus efficace à basse température. Cela pourrait expliquer pourquoi la dérive des doigts devient observable dans ce cas. Loin de la transition smectique, les constantes élastiques varient nettement moins avec la température, donc ce mécanisme est bien moins efficace. Dans le cas des gouttes de cholestérique dans le liquide isotrope (donc à haute température), les constantes élastiques ne varient pas énormément, mais il est possible que les gradients orthoradiaux de température aient un effet sur la cristallisation ou la fusion de la goutte à l'interface.

### 3.3.5 Effet Marangoni

Jusqu'ici, j'ai négligé les écoulements dans le cristal liquide. Cette approximation est appuyée par des observations expérimentales :

1. aucun transport de poussière microscopique n'est observé,

13. On peut le montrer plus rigoureusement.

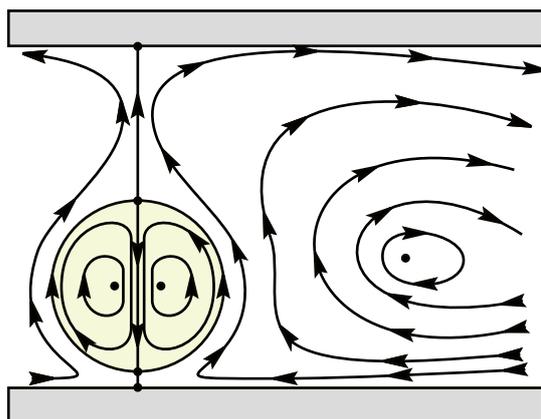


FIGURE 3.15 – Lignes de courant dans l'écoulement Marangoni. Le gradient de température est dirigé de haut en bas. Comme la tension interfaciale diminue avec la température, la tension interfaciale est plus faible en bas de la goutte qu'en haut, ce qui cause l'écoulement. La goutte est entraînée du côté des températures chaudes et sa migration est bloquée par la lame de verre.

2. les gouttes aussi proches soient elles les unes des autres tournent de façon indépendante,
3. des expériences de fluorescence ont montré qu'une zone photoblanchie sur la surface d'une goutte en rotation n'est ni advectée ni déformée mais s'étale seulement par diffusion<sup>14</sup>[24].

Ces observations ont été faites sur des gouttes de cholestérique dans le liquide isotrope, à la température de transition cholestérique–isotrope.

Il est aussi possible de disperser des gouttes de cholestérique dans une autre phase isotrope dans laquelle le cristal liquide est insoluble comme de l'eau ou du glycérol. Cela a l'avantage de pouvoir observer les gouttes sur une grande gamme de température. Malheureusement, l'effet Lehmann n'est observé ni dans l'eau ni dans le glycérol. Toutefois, dans le cas de gouttes cholestériques dispersées dans du PolyFox™ PF-656 (PF), dans lequel le cristal liquide est partiellement soluble, une rotation rapide a été observée[25]. Lorsque ces échantillons sont soumis à un gradient de température, un écoulement permanent se produit autour et l'intérieur des gouttes. Il a été mis en évidence notamment par l'ajout de particules colloïdales. Cet écoulement n'est pas orthoradial, donc pas dans la direction de la rotation, mais bien radial : les particules colloïdales se dirigent vers le centre de la goutte puis s'en éloignent suivant des trajectoires fermées. Voir figure 3.15. L'écoulement existe d'ailleurs que la goutte soit nématique ou cholestérique, mais n'a pas pu être observé avec du glycérol. On peut donc penser que cet écoulement est à l'origine de la rotation Lehmann.

Il est bien connu qu'un gradient de température peut entraîner la migration de gouttes. Deux mécanismes peuvent y contribuer[26]. Le premier est la thermophorèse : la goutte est entraînée là où son énergie libre est la plus basse<sup>15</sup>. Ce mécanisme existe aussi dans le cas de particules solides. Le second mécanisme, qui n'existe pas pour une particule solide, est la thermocapillarité : la différence de température entraîne un gradient de tension de surface, qui entraîne un écoulement Marangoni, qui entraîne le déplacement de la goutte. Dans le cas de gouttes dans un gradient vertical, la migration est empêchée par la présence des plaques de verre, mais l'écoulement Marangoni est bien possible et a toutes les caractéristiques de

14. Ces expériences sont controversées[22, 23].

15. Il faut tenir compte aussi de l'énergie libre du solvant.

l'écoulement observé dans le PF.

La tension de surface  $\gamma$  des gouttes de cristal liquide a été mesurée en fonction de la température. Dans le glycérol,  $\gamma$  est indépendant de la température aux incertitudes expérimentales près, tandis que dans le PF,  $\gamma$  perd de l'ordre de  $0.1 \text{ mN m}^{-1}$  par K. Cela corrobore le fait que l'écoulement observé est dû à un effet Marangoni. Il n'existe pas de forme analytique de l'écoulement Marangoni dans une goutte proche d'une surface solide, mais en ordre de grandeur dans la suite, j'utiliserai l'expression valable lorsque la goutte, sphérique, est loin de toute surface solide, en supposant également que le cristal liquide se comporte comme un liquide isotrope, sans que l'écoulement ni le gradient de température ne soient perturbés par la texture. Dans ce cadre, l'écoulement à l'intérieur de la goutte s'exprime en coordonnées cylindriques comme

P. OSWALD et al.  
Soft Matter, 2019

$$\begin{aligned} v_r &= -\beta r z \\ v_\theta &= 0 \\ v_z &= \beta(z^2 + 2r^2 - R^2) \end{aligned} \quad (3.22)$$

où  $R$  est le rayon de la goutte et

$$\beta = \frac{3 \partial_z T \partial_T \gamma}{(2 \eta_{\text{PF}} + 3 \eta) R} \frac{\kappa}{2 \kappa_{\text{PF}} + \kappa} \quad (3.23)$$

$\eta$  et  $\eta_{\text{PF}}$  sont la viscosité du cristal liquide et du PF et  $\kappa$  et  $\kappa_{\text{PF}}$  sont leurs conductivités thermiques.

Voyons maintenant comment un tel écoulement peut entraîner la rotation de la texture. Quand on compte les gradients de vitesse comme forces thermodynamiques, la force sur le directeur contient un terme de la forme

$$\vec{h}_{\text{hydro}} = -\gamma_2 A \cdot \hat{n} - \gamma_1 (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \hat{n} + \gamma_1 \Omega \times \hat{n} \quad (3.24)$$

avec  $\gamma_2$  la seconde viscosité rotationnelle,  $A$  la partie symétrique du tenseur des gradients de vitesse et  $\vec{\Omega} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \vec{v}$ .

Le même raisonnement que dans la section 3.3.3, en écrivant qu'en régime stationnaire  $d_t F = 0$  aboutit ici à une vitesse de dérive

$$V_s = \frac{1}{\gamma_1 I_\gamma} \int (-\gamma_2 A \cdot \hat{n} - \gamma_1 (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \hat{n} + \gamma_1 \Omega \times \hat{n}) \cdot D_s \hat{n} d^3 r \quad (3.25)$$

Dans le cas de la rotation d'une goutte, en coordonnées cylindriques,  $D_s \equiv -\partial_\theta$ . En utilisant que  $v_\theta = 0$  et que  $A$  est symétrique, on peut montrer par intégration par parties que le terme en  $\gamma_2$  est nul. L'expression précédente se simplifie donc en

$$V_s = \frac{1}{I_\gamma} \int ((\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \hat{n} - \Omega \times \hat{n}) \cdot \partial_\theta \hat{n} d^3 r \quad (3.26)$$

Il est remarquable que la viscosité  $\gamma_1$  n'apparaît plus dans l'expression.

Pour aller plus loin, il faut connaître comment le directeur  $\hat{n}$  varie dans la goutte. Au microscope, les gouttes dans le PF ont des aspects variés (voir par exemple figure 3.16), que l'on peut classer en quatre catégories et leur texture exacte ne peut qu'être spéculée<sup>16</sup>.

16. Valider une texture par son aspect optique nécessite de résoudre les équations de propagation de la lumière en milieu anisotrope et inhomogène, ce qui est très compliqué dans le cas général[27].

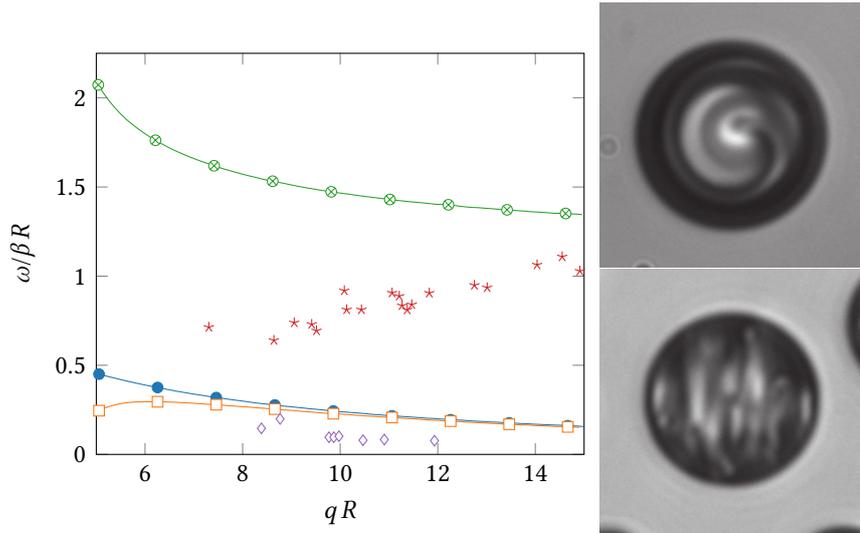


FIGURE 3.16 – Vitesse de rotation calculée avec le modèle d'hélice non déformée d'axe horizontal (—●—), homéotrope d'axe horizontal (—□—), homéotrope d'axe vertical (—○—), comparée aux mesures expérimentales dans les gouttes spiralées (\*) et dans les gouttes à bandes (◇). Ces gouttes sont visibles sur les photos à droite (spiralée en haut, à bandes en bas).

En supposant que l'ancrage est faible et que le directeur prend une texture en hélice conforme à sa torsion spontanée  $q_0$ , le calcul exact donne une vitesse de rotation

$$\omega \approx \frac{q_0 R \sin^2 \alpha}{2 + \left(\frac{2}{5} (q_0 R)^2 - 1\right) \sin^2 \alpha} \frac{\partial_z T \partial_T \gamma}{2 \eta_{PF} + 3 \eta} \quad (3.27)$$

où  $\alpha$  est l'angle entre l'axe de l'hélice et la verticale et, pour simplifier,  $\kappa_{PF} = \kappa$ . Comme on s'y attend, la vitesse de rotation est proportionnelle au gradient de température et impaire en  $q_0$ . Notons que pour cette texture, il n'y a pas de rotation quand l'axe de l'hélice est vertical. Cela peut paraître contre-intuitif, mais il faut savoir que l'analogie mécanique avec un écoulement à travers une turbine est fautive. Il a été montré depuis longtemps qu'un écoulement dit de perméation suivant l'axe de l'hélice n'entraîne pas sa rotation[28].

En réalité, l'ancrage semble plutôt homéotrope (perpendiculaire) et fort. On peut alors imaginer un modèle de goutte qui soit un mélange d'une texture radiale avec une pondération tendant vers 100 % à la surface et d'une texture en hélice uniforme, prépondérante dès qu'on s'éloigne de la surface. Le calcul avec un tel modèle est possible seulement numériquement. Le résultat est que la vitesse de rotation est cette fois plus grande quand l'axe de l'hélice est vertical. Voir figure 3.16. C'est donc que la couche déformée près de la surface joue un rôle déterminant.

Avec ce modèle simplifié de texture, la dépendance de la vitesse de rotation avec le rayon des gouttes n'est pas en accord avec l'expérience. En revanche l'ordre de grandeur est tout à fait suffisant pour expliquer les vitesses observées et la comparaison des modèles en ancrage fort et faible montre que la texture a un gros impact, conformément à l'expérience.

### 3.3.6 Synthèse

Les effets thermomécaniques liés à la chiralité dans les cristaux liquides ont longtemps été assimilés à l'effet Lehmann. Les études précédentes montrent qu'il existe en réalité différents mécanismes, potentiellement simultanés qui sont à l'œuvre en fonction des condi-

tions expérimentales. Je suis fier d’avoir contribué à les élucider. En guise de conclusion, le tableau suivant fait le bilan des différents mécanismes connus à ce jour.

Géométrie	Conditions	Mécanisme
TIC (rotation)	Ancrage planaire	Coefficients $\nu$ de Leslie et $\xi_i$
	Ancrage homéotrope	Coefficient $\nu$ de Leslie
	Ancrage mixte	Coefficients $\nu$ de Leslie et $\xi_i$
Doigts (translation)	Cholestérique compensé	Coefficients $\nu$ de Leslie et $\xi_i$
	Cholestérique dliué basse $T$	Variation des $K_i$ avec $T$ ?
Gouttes (rotation)	Nématique torsadé	?
	Transition cholestérique–isotrope	Fusion–recristallisation ?
	En suspension dans un solvant	Effet Marangoni

TABLE 3.1 – Effets thermomécaniques dominants dans les expériences apparentées à l’effet Lehmann

## 3.4 Liquides ioniques

### 3.4.1 Contexte

Dans cette section, je présente les travaux que j’ai réalisés à l’ICCF dans le cadre de l’ex-thématique Liquides Ioniques. Il s’agit d’un ensemble d’études et de développement de code assez variés.

Les liquides ioniques sont des sels fondus à basse température. C’est-à-dire que ce sont des systèmes composés uniquement d’ions, en général un cation + un anion, globalement neutres, dont la température de fusion est inférieure à 100 °C, voire inférieure à l’ambiante, grâce à leur structure asymétrique et/ou à la délocalisation de leurs charges. Il existe des milliards de combinaisons anion–cation avérées ou potentielles formant des liquides ioniques. Ceux-ci peuvent être utilisés par exemple comme solvants non volatils ou comme électrolytes.

Pour choisir ou inventer le meilleur liquide ionique pour une application dans l’immense variété possible, il est utile de pouvoir simuler leurs propriétés. En particulier, la structure locale (solvation) et les coefficients de diffusion ou la viscosité sont des propriétés importantes pour les applications comme solvant ou comme électrolyte. Les simulations de liquides ioniques que j’ai faites pour calculer ces propriétés ont été du type dynamique moléculaire (MD), voire gros grains dissipatifs (DPD) en utilisant le logiciel LAMMPS et le champ de force CL&P (Canongia Lopes & Padua, développé dans l’équipe), basé sur OPLS-AA[29] ou un champ de force gros grains développé exprès (voir la section sur les modèles gros grains).

### 3.4.2 Outils numériques

Si j’ai choisi d’utiliser le logiciel LAMMPS pour faire ces simulations, c’est parce qu’il est flexible, modulaire et performant (rapide) et qu’il est relativement simple de le modifier pour répondre à des besoins spécifiques ou tester de nouveaux modèles.

Dans la communauté des liquides ioniques, chacun utilise un logiciel de simulation différent (CHARMM, AMBER, GROMACS, DLPOLY...) et les options par défaut de ces logiciels sont souvent différentes, ce dont leurs utilisateurs n’ont pas toujours conscience. De

ce fait, il est très fréquent que les simulations faites par un groupe ne soient pas faciles à reproduire par un autre groupe qui utilise un logiciel différent. Pour remédier à ce problème, j'ai participé à écrire un code appelé ForConX[30] (FORce field CONversion on the basis of an XML document) qui a pour objet de convertir les fichiers d'entrée entre différents logiciels. Ce code a résulté d'une collaboration internationale coordonnée par Christian Schröder de l'université de Vienne, où j'avais eu l'occasion de me rendre un mois en 2013, financé par l'action Européenne COST EXIL (EXchange on Ionic Liquids). ForConX est un code écrit en python, qui utilise un format intermédiaire commun basé sur le format XML contenant toutes les informations du champ de force et éventuellement les positions initiales des atomes. Il faut ensuite un convertisseur depuis et vers les fichiers d'entrée des logiciels ciblés.

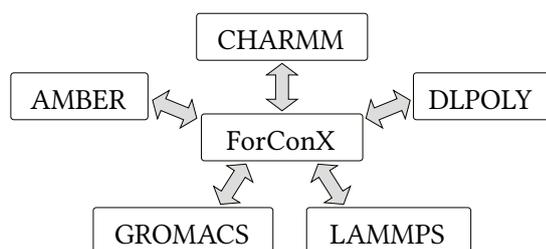


FIGURE 3.17 – Fonctionnement de ForConX.

tion de l'interface LAMMPS de ForConX est donc de permettre différents choix de formats LAMMPS d'entrée. Un autre axe d'amélioration est de généraliser l'interface LAMMPS aux champs de force polarisables.

En effet, puisque la particularité des liquides ioniques est qu'ils sont constitués d'ions, les interactions électrostatiques doivent y être prépondérantes. Ces interactions sont en général représentées par un potentiel Coulombien entre des charges partielles fixes localisées aux centres des atomes. Pour plus de réalisme, il est souhaitable et possible de prendre en compte la polarisabilité des ions[31, 32]. La polarisabilité a notamment pour effet d'accélérer la dynamique<sup>17</sup> : les coefficients d'auto-diffusion dans les simulations polarisables de liquides ioniques sont bien meilleurs que dans les simulations non polarisables, dans lesquelles les ions diffusent typiquement un ordre de grandeur trop lentement. Cependant, les champs de force traditionnels du type CL&P ont été développés sans tenir compte de la polarisabilité et l'ajouter après coup peut détériorer l'accord avec l'expérience sur des propriétés aussi basiques que la masse volumique. Il y a là un manque : soit il faudrait une méthode systématique pour corriger les paramètres des champs de force traditionnels (typiquement, les paramètres Lennard-Jones[33]), soit il faudrait développer entièrement un nouveau champ de force en tenant compte de la polarisabilité depuis le début, ce qui constitue un chantier énorme.

Il existe plusieurs modèles pour simuler des molécules ou des ions polarisables. Une possibilité est de placer sur chaque atome un dipôle (voire un multipôle), soit ponctuel, soit explicite c'est-à-dire avec une particule dite de Drude. Ces particules de Drude représentent le cortège électronique des atomes. Elles portent une charge constante et « gravitent » au voisinage des noyaux auxquelles elles sont reliées par une force harmonique (ou éventuellement un ressort non-linéaire). L'ensemble noyau + particule de Drude a une charge totale correspondant à la charge partielle de l'atome. Avec Agilio Padua et Julien Devémy, col-

Pour ma part, je me suis occupé de l'interface avec le logiciel LAMMPS. La conversion XML → LAMMPS est relativement directe. En revanche, dû à la grande flexibilité de LAMMPS, il existe plusieurs façons d'écrire les fichiers d'entrée pour effectuer la même simulation, ce qui rend difficile la conversion LAMMPS → XML. ForConX est donc actuellement limité à un seul format LAMMPS d'entrée, celui qu'il est capable de produire lui-même. Un axe d'amélioration

V. LESCH et al.  
J. Comput. Chem., 2017

17. Cela peut sembler étrange, car les ions polarisables interagissent plus fortement entre eux, mais le gain en « flexibilité » fait plus que compenser cette attraction accrue.

lègues de l'ICCF, nous avons codé le module USER-DRUDE[34] pour LAMMPS qui permet de simuler avec LAMMPS des modèles polarisables utilisant des particules de Drude.

Dans notre implémentation, les particules de Drude sont thermalisées à basse température<sup>18</sup>, ce qui permet de résoudre approximativement les équations de champ autocohérent<sup>19</sup>. Les modèles polarisables où chaque atome porte un dipôle ne sont pas toujours stables. La particule de Drude risque d'être happée par le noyau d'un autre atome, ce qui déstabilise complètement le système. Pour empêcher que cela se produise, il est possible d'augmenter (en valeur absolue) la charge  $\delta q$  de la particule de Drude. Ainsi, pour la même valeur du dipôle, le déplacement de la particule est plus petit et la particule de Drude reste plus proche de son noyau. Il faut bien sûr alors adapter la raideur  $k$  du ressort entre la particule de Drude et son noyau de sorte que la polarisabilité  $\alpha \propto \frac{\delta q^2}{k}$  reste constante. Malheureusement, on ne peut pas augmenter indéfiniment  $k$  car la fréquence de vibration de la particule de Drude autour de son noyau doit rester basse. Pour améliorer la stabilité des dipôles, nous avons donc également implémenté des interactions de Thole[38, 39]. Dans ce cas, les charges ponctuelles sont remplacées par des distributions de charges qui peuvent s'interpénétrer, ce qui atténue les interactions de Coulomb à courte portée.

Au lieu de placer des dipôles sur les atomes, une autre possibilité pour modéliser la polarisabilité est de garder des charges ponctuelles mais variables dans le temps[40, 41]. La version officielle de LAMMPS permet déjà de simuler un tel modèle (charges fluctuantes). Toutefois il n'est pas possible de contrôler le transfert de charge d'un ion à l'autre, ce qui est une limitation sévère. Une alternative qui me paraît très intéressante est le modèle dit de « split charges » où un transfert de charge est autorisé seulement le long d'une liaison entre deux atomes de la même molécule. On pourrait concevoir un modèle de type charges fluctuantes où les charges se déplacent plus ou moins facilement le long des liaisons. Pour plus d'efficacité, ces déplacements de charge pourraient être thermalisés à basse température en leur attribuant une légère inertie.

Je pense que les deux modèles de polarisabilité, dipôles ou charges fluctuantes, pourraient être complémentaires[42], le premier représentant plutôt la polarisation des électrons de cœur, le second représentant plutôt les déplacements d'électrons de valence notamment le long des liaisons conjuguées. Bien sûr, il reste toujours le problème de paramétrer le modèle...

### 3.4.3 Modèles gros grains de liquides ioniques

À cause des fortes interactions entre les ions dans un liquide ionique, ceux-ci sont généralement visqueux. Pour estimer leur viscosité par simulation moléculaire, il faut typiquement des simulations de l'ordre de la centaine de ns. De plus, certains ions possèdent une partie chargée et une partie apolaire, qui tendent à se structurer en nanodomains disjoints. Une simulation représentative doit contenir un nombre conséquent de ces nanodomains, donc on ne peut pas se contenter d'une petite boîte de simulation. Les simulations de liquides ioniques destinées à calculer leur propriétés dynamiques sont donc coûteuses en temps de calcul<sup>20</sup>, d'où l'intérêt de concevoir des modèles simplifiés à gros grains.

18. En réalité, c'est seulement le dipôle, le déplacement *relatif* de la particule autour de son noyau qui est thermalisé, ce qui implique des changements de coordonnées assez complexes.

19. En toute rigueur, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, à chaque instant les dipôles devraient minimiser l'énergie électrostatique totale. Pour trouver la valeur des dipôles qui minimisent l'énergie, il faudrait résoudre à chaque instant un grand nombre d'équations couplées. La thermalisation des dipôles à basse température permet de minimiser approximativement l'énergie en un temps raisonnable[35-37].

20. Surtout si le modèle est polarisable.

Le but de mon séjour d'un mois à l'université de Vienne en 2013 était ainsi de concevoir un modèle gros grain polarisable sur la base du modèle de Marroncelli et al.[43, 44]. Christian Schröder et al. avaient déjà proposé une contribution de groupes pour la polarisabilité, en constatant que pour un grand nombre de liquides ioniques l'indice de réfraction peut être calculé avec une assez bonne précision en attribuant à chaque élément chimique une polarisabilité déterminée[45]. Le modèle de Marroncelli représente l'anion  $\text{PF}_6^-$  (hexafluorophosphate) par un seul grain et le cation  $\text{BMIm}^+$  (1-butyl-3-méthylimidazolium) par une molécule rigide composée de trois grains. La dynamique est déterministe et les interactions intermoléculaires sont de type Lennard-Jones + Coulomb. Le modèle initial utilise des charges réduites censées modéliser de façon effective la polarisabilité et l'idée était d'utiliser plutôt les charges réelles et la polarisabilité explicite par particules de Drude avec le logiciel CHARMM.

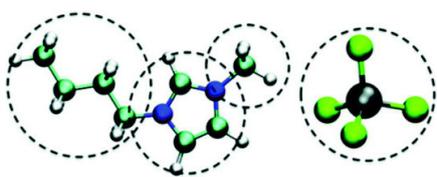


FIGURE 3.18 – Définition des grains dans le modèle de Marroncelli.

développer un modèle gros grains non polarisable, où la polarisabilité serait incluse de manière effective. En effet, je considère la polarisabilité comme un raffinement. Or la philosophie des modèles gros grains est de conserver uniquement les degrés de libertés les plus essentiels.

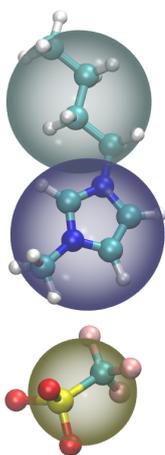


FIGURE 3.19 – Définition des grains dans le modèle optimisé par la méthode STM.

Contre toute attente, le modèle gros grains polarisable s'est avéré plusieurs ordres de grandeurs plus lent que le modèle non polarisable. Une partie du ralentissement s'explique par l'augmentation de densité et la diminution du volume libre. Pour conserver la bonne densité et la bonne dynamique, il eût fallu ajuster les paramètres Lennard-Jones des gros grains, ce qui a été fait depuis par un autre groupe[46] sur le même système. En ce qui me concerne, j'ai considéré qu'il serait plus judicieux de

C'est pourquoi j'ai utilisé la méthode de Statistical Trajectory Matching (STM) (cf. section 3.5) pour paramétrer un modèle gros grains de liquides ioniques. Concrètement, j'ai d'abord simulé par dynamique moléculaire avec LAMMPS à l'échelle atomistique un liquide ionique  $[\text{BMIm}][\text{OTF}]$  composé de  $\text{BMIm}^+$  et  $\text{OTF}^-$  (trifluorométhylsulfonate) en utilisant le champ de force CL&P polarisable. Puis j'ai nivelé la trajectoire en représentant l'anion par un seul grain et le cation par deux grains (voir figure 3.19). À partir de cette trajectoire nivelée, j'ai optimisé un modèle gros grains DPD où l'interaction liée du cation est représentée par une liaison harmonique et les interactions non liées entre les trois types de grains sont des forces tabulées jusqu'à 20 Å. L'accord entre le modèle gros grains et le modèle de référence (atomistique nivelé) est remarquable au niveau de la structure (fonctions de distribution radiales) et de la densité. Voir figure 3.20. En revanche, le coefficient de diffusion est cette fois-ci trop grand dans le modèle gros grains par rapport au modèle

de référence. Deux remarques :

- Il est toujours possible d'ajuster a posteriori le coefficient DPD de friction à la hausse. Le coefficient de diffusion est à peu près inversement proportionnel à ce coefficient de friction[47], alors que les propriétés d'équilibre (structure, densité) n'en dépendent

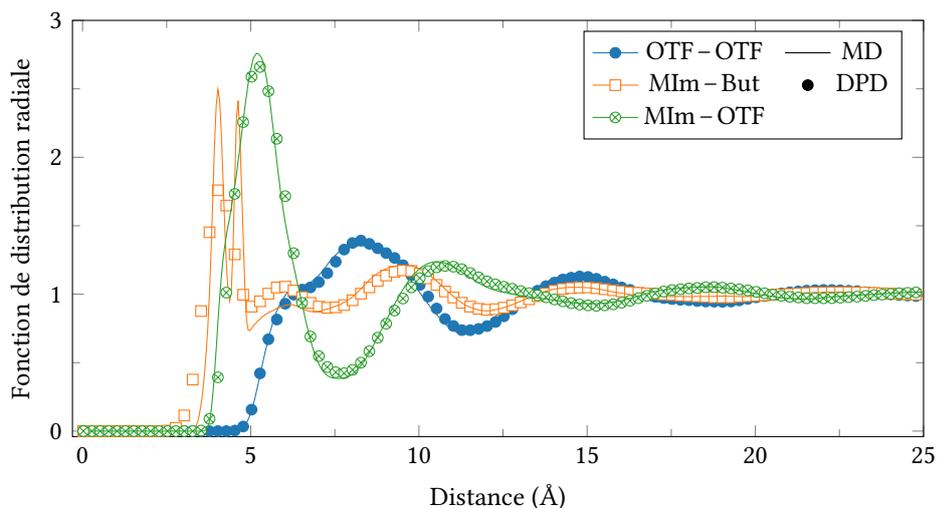


FIGURE 3.20 – Comparaison de quelques fonctions de distribution radiales des grains entre le modèle atomistique et le modèle gros grains STM. Le double pic de la fonction MIm – But correspond aux grains d’une même molécule. À l’échelle atomistique, deux conformations distinctes sont visibles. À l’échelle gros grains, ces détails sont perdus. À part cela, l’accord est excellent, et ce bien que le modèle n’ait que des interactions à courte portée.

quasiment pas. On pourrait ainsi avoir le bon coefficient de diffusion (au moins pour un des ions) sans détériorer la structure et la densité. Une autre idée, plus satisfaisante si elle fonctionne, serait d’autoriser des coefficients de friction différents entre les différents couples de types de grains<sup>21</sup>.

- Bien que les ions aient des interactions électrostatiques à longue portée, le modèle gros grains en fait abstraction. Et pourtant, la structure locale est excellente. Les interactions électrostatiques à longue portée ne semblent donc pas être un élément essentiel d’un modèle gros grains des liquides ioniques<sup>22</sup>. Pire, en ajoutant au modèle gros grains une interaction Coulombienne à longue portée, le modèle DPD optimisé par la méthode STM donne des résultats totalement irréalistes, où les cations et les anions se séparent de phase ! Une hypothèse est que le centre de charge ne coïncide pas avec le centre de masse des grains. Pour utiliser malgré tout des interactions à longue portée on pourrait tenter de laisser libre la valeur des charges sur les grains<sup>23</sup>.

### 3.4.4 Structure aux interfaces

Dans cette section, je présente brièvement trois exemples d’études utilisant simulations atomistiques de liquides ioniques près d’une interface, dont certaines ont été faites par des étudiants que j’ai encadrés.

Le premier exemple concerne la dissolution de cellulose dans les liquides ioniques. La cellulose est un polysaccharide naturel utilisé comme matière première mais dont le traitement industriel exige des conditions de hautes températures et de pH extrêmes, donc dangereuses et polluantes. Or il se trouve que certains liquides ioniques sont capables de dissoudre la cellulose dans des conditions bien plus douces. Pour comprendre comment les liquides

21. Ce sont des paramètres non linéaires typiquement longs à optimiser.

22. L’interaction semble suffisamment « écrantée » bien que la longueur de Debye soit grande dans les liquides 100 % ioniques[48, 49].

23. Ce sont aussi des paramètres non linéaires.

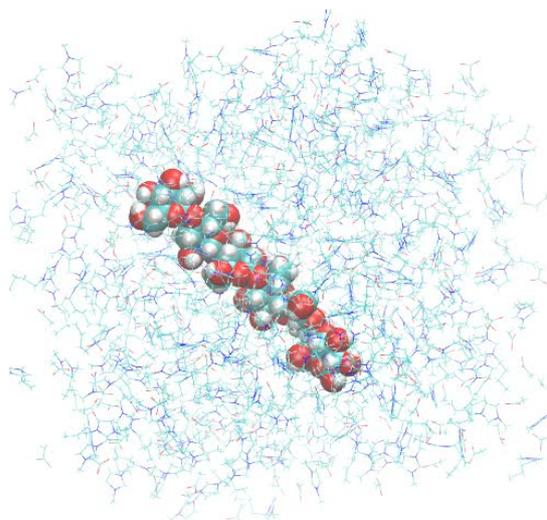


FIGURE 3.21 – La chaîne de cellohexaose dans le liquide ionique sans DMSO, en conformation étirée.

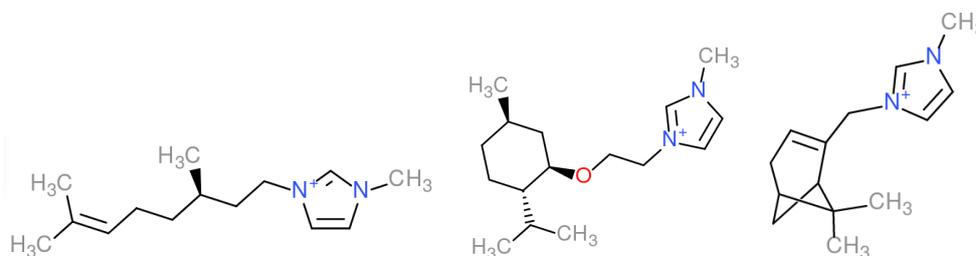


FIGURE 3.22 – Exemples de cations chiraux simulés pour étudier la structuration à l'interface liquide ionique–vide.

ioniques dissolvent la cellulose, nous avons réalisé des simulations numériques d'un cristal de cellulose dans l'acétate de butylméthylimidazolium [OAc][BMIm], avec ou sans DMSO (diméthylsulfoxyde) utilisé comme cosolvant. En effet, expérimentalement, l'addition d'un cosolvant neutre comme le DMSO peut favoriser la dissolution. Ce travail a été réalisé principalement par Sadiye Velioglu (post-doctorante en 2014). L'analyse de la solvation a montré que les groupements OH à la surface de la cellulose forment des liaisons H à la fois avec les anions (en tant que donneurs) et avec les cations (en tant qu'accepteurs). En présence de DMSO, l'interaction principale est toujours entre la cellulose et les ions, bien que le DMSO puisse aussi accepter des liaisons H. Cela a été confirmé par l'analyse des conformations d'une chaîne courte de cellulose isolée (cellohexaose, figure 3.21) dans le liquide ionique avec ou sans DMSO. L'analyse sur la chaîne isolée a été faite par Xun Yao, étudiante Chinoise en Master 2 que j'ai co-encadrée en 2013 avec Agilio Padua. La conclusion est que le liquide ionique est un meilleur solvant de la cellulose que le DMSO. Par contre, le mélange est nettement moins visqueux que le liquide ionique « pur »<sup>24</sup>. La diminution de viscosité a donc pour effet d'accélérer la dissolution en facilitant le déplacement des molécules.

Le deuxième exemple concerne les interfaces liquide ionique–vide, où le cation du liquide ionique est un imidazolium portant diverses chaînes chirales greffées d'origine naturelle. Cf. figure 3.22. La problématique de ce travail était de déterminer la structure à la surface de ces liquides, et en particulier de voir si, dans un mélange racémique, les énanti-

S. VELIOGLU et al.  
J. Phys. Chem. B, 2014

24. Je mets des guillemets car, même pur, le liquide ionique est un mélange à 50 % d'un cation et d'un anion.

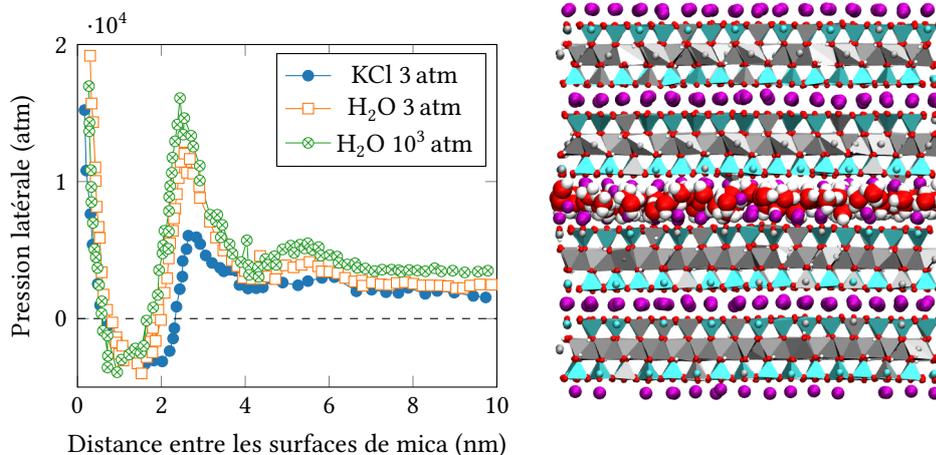


FIGURE 3.23 – À gauche, évolution de la pression latérale en fonction de l'épaisseur. L'épaisseur d'équilibre correspond à une pression latérale de 1 atm (pointillés). Parmi les deux épaisseurs d'équilibre, une seule est stable (celle vers 2 nm) car si  $p > 1$  atm l'eau est expulsée et l'épaisseur diminue. On remarque que pour avoir une épaisseur d'équilibre plus grande, il est plus efficace d'ajouter des ions que de changer la pression normale. À droite, image du système à l'épaisseur d'équilibre stable pour l'eau pure sous une pression normale de 3 atm.

mères de même chiralité se regroupent préférentiellement entre eux. Ces simulations ont été réalisées à l'échelle atomistique sur LAMMPS par Ramiro Ramirez, étudiant Italien de l'université de Pise (équivalent Master 2) que j'ai encadré pendant 3 mois en 2014 grâce à une bourse du COST EXIL. Globalement, le résultat est que les molécules sont très orientées à la surface, avec les chaînes greffées apolaires tournées vers l'extérieur du liquide. La tension de surface calculée diminue avec la longueur de la chaîne greffée, ce qui corrobore le fait que les chaînes greffées préfèrent être à la surface que dans le liquide. Il n'a pas été remarqué de différence significative entre les systèmes racémiques et énantiopurs, hormis que la rugosité de l'interface est légèrement plus forte dans les racémiques. En particulier, bien que l'interface soit très structurée avec des molécules fortement orientées, aucun regroupement des énantiomères de même chiralité n'a été observé dans les racémiques.

Le dernier exemple concerne l'effet d'un sel sur la lubrification du contact entre deux surfaces de mica par une couche d'eau. Expérimentalement, l'addition de sel permet à la couche d'eau confinée de supporter des pressions plus élevées. L'originalité de cette étude est la méthode utilisée pour contrôler la quantité d'eau (de solution aqueuse) confinée. La boîte de simulation, périodique en 3D et de dimensions latérales environ 40 Å, comporte un volume de solution aqueuse de KCl confiné entre deux surface de mica (muscovite-2M<sub>1</sub>). Le système est simulé dans l'ensemble  $npT$ . Partant d'une épaisseur d'eau de 64 Å et correspondant à 3000 molécules d'eau et 200 paires d'ions K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, toutes les 50 ps, une paire d'ions et 15 molécules d'eau sont choisies aléatoirement et supprimées<sup>25</sup>. Petit à petit, l'épaisseur d'eau diminue donc jusqu'à s'annuler quand il ne reste plus d'eau. Tout au long de la simulation, la pression tangentielle moyenne exercée sur les molécules d'eau est calculée. Cette pression comporte des oscillations quand il ne reste que quelques couches de molécules d'eau. Cf. figure 3.23. Expérimentalement, l'eau confinée est en équilibre avec un réservoir

25. Ainsi la solution reste neutre et sa concentration ne varie pas.

à pression atmosphérique dans lequel le système est plongé. L'épaisseur d'équilibre est telle que la pression tangentielle soit égale à la pression du réservoir (équilibre mécanique du fluide confiné).

La simulation montre que l'effet du sel est d'augmenter l'épaisseur d'équilibre. L'analyse de la structure indique que des ions  $K^+$  se placent au contact de la surface<sup>26</sup>. Ces ions et les contre-ions  $Cl^-$  sont solvatés par des molécules d'eau fortement liées. Sous cisaillement à vitesse constante, la contrainte de cisaillement  $\sigma_{xz}$  est très sensible à la vitesse de glissement mais peu sensible à la pression normale, ce qui est très différent d'une friction solide. Si on définit malgré tout un coefficient de friction solide comme  $\mu = \left. \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial \sigma_{zz}} \right|_{\dot{\gamma}}$ , celui-ci est relativement bas (de l'ordre de 0.01) et n'est pas modifié par la présence de sel. Ces simulations confirment donc que l'intérêt d'ajouter du sel à l'eau est de maintenir un écart plus important entre les surfaces pour éviter qu'elles n'entrent en contact.

### 3.4.5 Les liquides ioniques comme mélanges d'ions

Pour conclure cette section sur les liquides ioniques, il me tient à cœur de mentionner quelques travaux qui ont forgé ma vision des liquides ioniques. J'ai mis plus haut entre guillemets l'expression liquide ionique « pur », parce que je considère qu'un liquide ionique est constitué d'au moins deux espèces, un cation et un anion, et que par conséquent l'appellation « pure » est impropre. Certes, il est impossible d'isoler expérimentalement chacune de ces deux espèces à cause de l'électroneutralité, mais les ions dans le liquide ionique sont bien deux espèces distinctes et chacun peut être remplacé indépendamment par un autre ion du même signe. Je conçois donc plutôt les liquides ioniques comme un mélange contraint par l'électroneutralité<sup>[50, 51]</sup>.

Dans une collaboration avec Solvay (avec aussi Agilio Padua et Margarida Costa Gomes), nous avons été amenés à étudier des propriétés dynamiques de mélanges de liquide ioniques. Supposons qu'on mélange en quantités égales un liquide ionique  $[C_1][A_1]$  et un liquide ionique  $[C_2][A_2]$ . On peut obtenir exactement le même système en mélangeant en quantités égales  $[A_1][C_2]$  et  $[A_2][C_1]$ . Si on veut alors définir des grandeurs thermodynamiques de mélange, on est obligé de préciser *quels* sont les systèmes que l'on considère comme « purs »<sup>27</sup>.

De plus, certaines propriétés des liquides ioniques peuvent se décomposer en une somme d'une contribution de l'anion plus une contribution du cation, ce qui rend aussi pertinente la conception du liquide ionique comme un mélange. Par exemple lorsqu'on mélange un liquide ionique  $[C][A_1]$  avec un liquide ionique  $[C][A_2]$  en proportions variables, le volume molaire<sup>28</sup> est généralement en très bonne approximation la moyenne des volumes molaires des purs pondérée par leur fraction molaire et la différence de volume molaire des purs correspond à la différence de volume molaire entre  $A_1$  et  $A_2$ . En revanche on ne peut pas définir *dans l'absolu* le volume molaire du cation et de l'anion<sup>29</sup>.

Pour calculer l'entropie de mélange de deux liquides ioniques, on peut utiliser un modèle sur réseau et calculer l'entropie configurationnelle<sup>30</sup>. L'entropie de mélange est égale à

26. Le cristal de mica a une structure lamellaire dont certains plans contiennent uniquement des ions  $K^+$ . Le clivage du cristal se produit à un tel plan et chaque surface emporte avec elle la moitié des ions  $K^+$ . Sur chaque surface, il reste donc une moitié de sites pouvant être occupés par un cation.

27. Quelle différence y a-t-il entre le mélange  $[A_1+A_2][C_1+C_2]$  et un liquide ionique pur ? La différence est que le premier système comporte 4 espèces chargées et le second 2 espèces chargées. Je considère qu'un système comportant 2 espèces mérite déjà d'être appelé un mélange !

28. Par mol de liquide ionique « pur ».

29. On peut déterminer expérimentalement seulement leur somme.

30. Il faut tenir compte de fortes corrélations dans l'occupation des sites. Comme le suggère le modèle gros

la différence entre l'entropie configurationnelle du mélange, et celle des purs. Or habituellement l'entropie configurationnelle des purs est nulle car chaque site est occupé par la seule espèce présente. Ce n'est pas le cas pour les liquides ioniques « purs », car les occupations de chaque site du réseau peuvent être l'un ou l'autre des ions<sup>31</sup>.

Cette distinction mélange – pur est peut-être purement théorique ou sémantique, mais elle m'a amené à appliquer aux liquides ioniques (même purs) des modèles destinés aux mélanges, je veux parler des équations de diffusion de Maxwell-Stefan. Si on veut comprendre l'auto-diffusion des ions dans les liquides ioniques purs, je suis persuadé qu'il est nécessaire de prendre en compte les interactions effectives, les frictions entre les différents ions, de même que dans un mélange moléculaire concentré<sup>32</sup> il est nécessaire de prendre en compte les frictions entre molécules, ou, ce qui revient au même, leurs coefficients de diffusion mutuelle.

Dans le cadre du modèle de Maxwell-Stefan de la diffusion, la force de friction exercée par le système sur un ion  $i$  de l'espèce chimique A est, dans le régime de diffusion,

$$\vec{F}_i(t) = \sum_{\text{espèces B}} c_B \zeta_{AB} (\langle \vec{v}_B \rangle(t) - \vec{v}_i(t)) \quad (3.28)$$

où  $c_B$  est la concentration volumique des ions B et  $\langle \vec{v}_B \rangle(t)$  est la vitesse instantanée moyenne des ions de l'espèce B au temps  $t$  par rapport au liquide au repos. Les  $\zeta_{AB}$  sont des coefficients de friction qui peuvent être déterminés d'après les coefficients de diffusion et les corrélations des déplacements dans les trajectoires simulées. Ils représentent physiquement l'entraînement des ions A par les ions B et réciproquement, car  $\zeta_{AB} = \zeta_{BA}$ . Les changements de structure qui accompagnent le mélange de deux liquides ioniques ont pu être corrélés avec les variations des coefficients de friction. Dans un mélange [BMIm][OAc] – [P<sub>4444</sub>][OAc] (P<sub>4444</sub><sup>+</sup> est le tetrabutylphosphonium), les ions acétates tendent à se séparer des ions P<sub>4444</sub><sup>+</sup> et à être davantage présents autour des BMIm<sup>+</sup> (par rapport à la situation dans les « purs »). Au niveau de la dynamique, cela se traduit par une friction croisée qui diminue entre OAc<sup>-</sup> et P<sub>4444</sub><sup>+</sup> et qui augmente entre OAc<sup>-</sup> et BMIm<sup>+</sup> (par rapport aux « purs »).

## 3.5 Modèles gros grains

### 3.5.1 Contexte

Dans cette section, je présente le développement d'une méthode de paramétrisation de modèles gros grains dissipatifs. L'intérêt des modèles gros grains est qu'ils sont plus efficaces numériquement que les modèles atomistiques, pour deux raisons. D'abord, le nombre de degrés de liberté est moindre, donc il y a moins de calculs à faire<sup>33</sup>. Ensuite, les objets sont plus lourds et sont soumis à des forces plus « douces ». Ils évoluent donc plus lentement et on peut utiliser un incrément de temps  $\Delta t$  plus long dans les simulations.

La contrepartie de ce gain de temps est une perte de détails. Si un (gros) grain représente plusieurs atomes, on perd l'information de la position exacte de chaque atome. Les degrés de liberté conservés à l'échelle gros grains doivent être choisis de manière à ne pas

grain précédent, on pourrait toutefois faire l'approximation que les interactions à courte portée, donc entre plus proches voisins, sont suffisantes.

31. Les corrélations ne sont pas toujours suffisamment fortes pour que les occupations soient alternées, surtout si la topologie du réseau impose de la frustration, c'est-à-dire si les voisins d'une même molécule sont parfois aussi voisins entre eux.

32. La loi de Fick est pertinente seulement pour les mélanges dilués.

33. Par contre, le rayon des interactions est plus grand, donc il n'y a pas forcément moins de paires en interaction.

compromettre la représentativité du système et dépendent des propriétés que l'on souhaite simuler.

Souvent, on dispose à l'échelle atomistique de modèles relativement réalistes, fiables et transférables<sup>34</sup>, développés ab initio et ajustés sur des grandeurs macroscopiques. À l'échelle gros grains, les modèles sont beaucoup moins réalistes et répandus, donc il y a un besoin d'en développer. Il existe plusieurs méthodes[52-55] pour les paramétrer, mais cela reste un défi que d'obtenir un bon modèle gros grains.

Depuis que je suis à l'ICCF, j'ai développé une méthode de paramétrisation bottom-up basée sur l'analyse de trajectoires modèles, que je désignerai par Statistical Trajectory Matching (STM)[47, 56, 57]. Cette méthode avait déjà été envisagée par Español et Zuñiga[58] d'un point de vue théorique. Je l'ai implémentée de façon pratique et étendue, avec l'aide de José Gabriel Solano Canchaya, post-doctorant Péruvien que j'ai encadré, financé par un COP et par un projet Nouveau Chercheur que j'ai obtenu avec la région Auvergne en 2014.

Comparée à d'autres, la méthode STM

- ne vise pas à reproduire une observable particulière mais toutes (la trajectoire).
- permet d'optimiser à la fois les interactions conservatives et non conservatives (dissipatives et aléatoires),
- s'applique sans modification aux systèmes hétérogènes comportant par exemple des interfaces,
- tient compte des variations de volume et permet de reproduire la densité,
- permet de combiner des trajectoires, correspondant à différentes conditions thermodynamiques (température, pression), voire faiblement hors d'équilibre<sup>35</sup>.
- est analytique sous certaines conditions, ce qui la rend relativement rapide.

Cette méthode a été appliquée d'abord à un système simple (pentane liquide), puis plus récemment à des polymères, dans la thèse de Kévin Kempfer soutenue en 2019.

Depuis sa création en 2017, je suis membre de *SimatLab*, nouveau laboratoire commun entre l'ICCF (équipe TIM) et Michelin<sup>36</sup>. L'objectif de ce laboratoire est d'établir une approche multi-échelle pour interpréter les propriétés des matériaux polymères à partir de leur structure et de leur comportement à l'échelle atomique, et ainsi d'accompagner et d'accélérer la co-conception des matériaux de demain. Pour atteindre cet objectif, de nouveaux logiciels et de nouvelles méthodes sont développés. La méthode STM contribue à cet objectif et joue un rôle central dans plusieurs actions de recherche de Simatlab.

### 3.5.2 Principe de la méthode

La méthode STM permet de trouver les paramètres les plus vraisemblables<sup>37</sup> d'un modèle gros grains, basé sur la probabilité que les grains suivent exactement la même trajectoire lorsqu'ils sont simulés par ce modèle gros grains que dans une trajectoire de référence.

Pour construire un modèle gros grains (CG) bottom-up, autrement dit à partir de modèles à plus haute résolution (HD), il faut d'abord définir les grains, c'est-à-dire les degrés de liberté que l'on conserve. Typiquement, un grain correspond au centre de masse d'un ensemble d'atomes bien défini (molécule ou partie de molécule). Ce qui est choisi comme grain dépend des objectifs du modèle CG et de la physique ou de la chimie qu'on juge pertinente. Par exemple, si l'on pense que certaines propriétés d'un liquide ionique sont liées à la coexistence de parties chargées et apolaires dans un ion, il faut que l'ion soit modélisé

34. C'est en tout cas l'hypothèse que l'on fera.

35. La température doit quand même être fixée

36. Tutelles : Université Clermont Auvergne, Sigma Clermont, CNRS, Michelin

37. En ce sens, c'est une méthode Bayésienne.

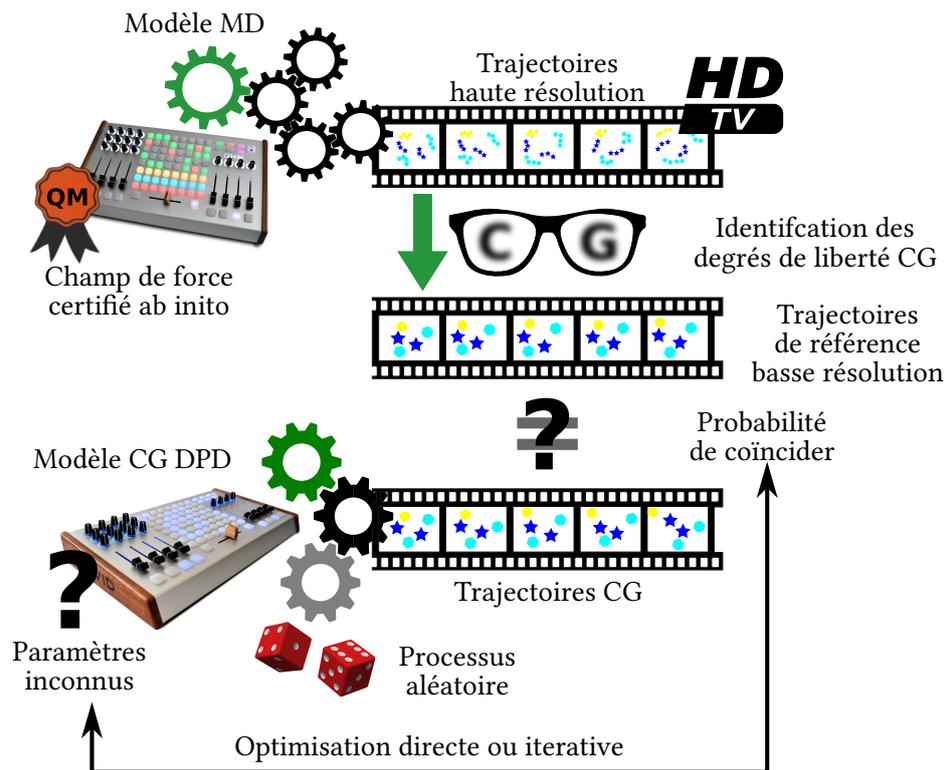


FIGURE 3.24 – On dispose de deux machines à produire des trajectoires d’un même système. La première (MD) est fiable mais lente. Elle produit des trajectoires de haute résolution (HD). La seconde (DPD) est rapide, mais à paramétrer. Elle produit des trajectoires de basse résolution (CG). L’idée est d’enseigner à la seconde un comportement réaliste en lui montrant comme exemples les trajectoires HD vues avec les lunettes CG. C’est une version de « machine learning ».

par au moins deux grains de types différents et non par un seul grain. Le choix des grains est une question intéressante, mais la méthode STM suppose que ce choix est déjà fait.

Une fois que le choix des grains est fait, que peut-on espérer de mieux de la part du modèle CG? Dans l'idéal, le modèle CG permettrait d'obtenir les mêmes résultats que le modèle HD mais dans un temps plus court. Or on sait que le modèle CG a éliminé un certain nombre de degrés de liberté, donc on doit au minimum renoncer à connaître ces degrés de liberté<sup>38</sup>. Donc le meilleur modèle CG possible permettrait d'obtenir une correspondance exacte avec le modèle HD sur les observables qui ne dépendent que des degrés de liberté conservés. Puisque ces observables sont calculées à partir des trajectoires simulées, il faut que les *trajectoires* des grains soient les mêmes. Donc le modèle CG idéal produirait la même trajectoire des grains que le modèle HD. Je noterai dans la suite CGHD la référence haute définition nivelée. Ainsi, dans l'idéal,  $\mathcal{T}_{CG} = \mathcal{T}_{CGHD}$  où  $\mathcal{T}$  désigne la trajectoire.

En général, dans la trajectoire HD, l'évolution des degrés de liberté conservés est couplée à celle des degrés de liberté éliminés, donc le modèle CG *ne peut pas* produire exactement la même trajectoire. Pour tenir compte de cette contribution inconnue dans le modèle CG, les modèles de type DPD (Dissipative Particle Dynamics) introduisent une force aléatoire, et son corollaire, une force dissipative. Cette contribution aléatoire permet que la trajectoire  $\mathcal{T}_{CG}$  ait une certaine probabilité de coïncider avec la trajectoire  $\mathcal{T}_{CGHD}$ . L'idée de la méthode STM est de calculer cette probabilité et de chercher le modèle CG pour lequel cette probabilité est la plus grande.

Dans la suite, je supposerai que le modèle CG recherché est de type DPD avec les lois d'évolution suivantes, en notation matricielle :

$$V(t + \Delta t) = V(t) + M^{-1} (F^C(t) + F^D(t) + F^R(t)) \Delta t, \quad (3.29)$$

$$R(t + \Delta t) = R(t) + V(t + \Delta t) \Delta t \quad (3.30)$$

$R$ ,  $V$ ,  $F^C$ ,  $F^D$  et  $F^R$  sont des vecteurs de taille  $3N$  représentant respectivement la position, la vitesse, la force conservative, la force dissipative et la force aléatoire sur les  $N$  grains.  $M$  est la matrice diagonale des masses, supposée connue. La force dissipative est supposée linéaire en vitesse,

$$F^D(t) = -\Gamma(t) V(t) \quad (3.31)$$

où  $\Gamma$  est une matrice de friction symétrique positive<sup>39</sup>. La force aléatoire est supposée suivre une loi normale non corrélée dans le temps (typiquement, une somme d'interactions de paires elles-mêmes normales) caractérisée par

$$\langle F^R(t) \rangle = 0, \quad \langle F^R(t) F^{RT}(t') \rangle = 2\Gamma(t) k_B T \frac{\delta_{t,t'}}{\Delta t} \quad (3.32)$$

en vertu du théorème de fluctuation-dissipation. La notation  $T$  indique la transposée. La force conservative  $F^C$ , de même que la matrice de friction  $\Gamma$ , dépend des positions  $R(t)$  d'une façon spécifiée par le modèle CG choisi.

Pour que  $\mathcal{T}_{CG}$  coïncide avec  $\mathcal{T}_{CGHD}$ , il faut qu'à chaque instant les forces CG totales sur chaque grain  $F = F^C + F^D + F^R$  aient des valeurs bien précises que l'on peut calculer à partir des positions successives des grains dans  $\mathcal{T}_{CGHD}$  en inversant les relations (3.30) et (3.29). La probabilité  $P(\mathcal{T}_{CG} = \mathcal{T}_{CGHD})$  est ainsi proportionnelle à la probabilité que  $F(t)$  prenne

38. On peut toujours essayer de reconstruire les degrés de liberté manquants par « backmapping », mais on n'a pas une solution unique. Un des critères pour choisir la définition des grains peut être que le backmapping doivent être le plus juste possible.

39. Si la quantité de mouvement est conservée,  $\Gamma$  est singulière, ce qui rend le problème un peu plus compliqué et dont je ferai abstraction par la suite pour plus de simplicité.

précisément les bonnes valeurs  $F_{\text{CGHD}}(t)$  à chaque instant<sup>40</sup>. Comme les forces aléatoires sont décorréelées dans le temps, on peut écrire que la probabilité de générer la trajectoire de référence est

$$P(\mathcal{T}_{\text{CG}} = \mathcal{T}_{\text{CGHD}}) \propto \prod_t P(F(t) = F_{\text{CGHD}}(t)) \quad (3.33)$$

avec  $F(t) \sim \mathcal{N}\left(F^C(t) + F^D(t), 2\Gamma(t)k_B T \frac{1}{\Delta t}\right)$ .

Il est en fait plus pratique d'utiliser  $L = -\ln P$ , la meilleure probabilité correspondant alors au modèle pour lequel  $L$  est minimum. Ainsi, optimiser le modèle CG revient à minimiser

$$L = \sum_t \frac{1}{2} \ln \det \Gamma + \frac{\Delta t}{4k_B T} (F_{\text{CGHD}} - F^C + \Gamma V)^T \Gamma^{-1} (F_{\text{CGHD}} - F^C + \Gamma V) + \text{constante} \quad (3.34)$$

où les dépendances de  $\Gamma$ ,  $F_{\text{CGHD}}$ ,  $F^C$  et  $V$  avec le temps sont implicites.

En général, on cherche le modèle optimal parmi une classe de modèles CG qui diffèrent par un choix de paramètres. Par exemple, on décide d'avoir une liaison harmonique entre deux grains et on cherche la raideur et la longueur au repos de la liaison. En notant  $X$  les paramètres du modèle CG à optimiser, on peut exprimer  $L$  comme une fonction de  $X$  et minimiser  $L$  par rapport à  $X$ . L'optimum est analytique dans le cas où la force conservative peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions de base dont on cherche les coefficients de pondération et dans le cas où la matrice de friction ne dépend que d'un facteur d'échelle (coefficient multiplicatif). En pratique, il s'agit de réaliser une pseudo-simulation et d'accumuler des produits de matrice. Les expressions complètes des solutions analytiques peuvent être trouvées dans [47]. Si les paramètres interviennent de manière non-linéaire, comme des rayons d'interaction, des charges électriques, des coefficients de friction multiples, etc., il faut les optimiser de manière itérative, c'est-à-dire calculer la probabilité de la trajectoire CGHD pour chaque nouvelle valeur des paramètres, ce qui bien sûr prend plus de temps. Le fait qu'une force tabulée, linéaire par morceau, puisse s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions de base permet d'utiliser la solution analytique pour des forces conservatives arbitraires.

### 3.5.3 Application au pentane

Le premier système sur lequel la méthode a été testée est le pentane liquide. Ce travail a été réalisé avec Jose Gabriel Solano Canchaya. Chaque molécule de pentane est représentée par un gros grain. Il y a donc un seul type de grain et une seule interaction conservative à optimiser. La trajectoire de référence HD a été simulée dans l'ensemble  $NpT$  à 300 K et 1 atm, sur un système comportant 700 molécules, avec un incrément de temps  $\delta t = 2$  fs. Les positions des centres de masse ont été enregistrées tous les  $\Delta t = 50$  fs pendant 1 ns, soit 20 000 configurations.

La force conservative du modèle CG est une force tabulée, interpolée linéairement par pas de 1 Å jusqu'à 20 Å. La force dissipative est de la forme

A. DEQUIDT et

J. G. SOLANO CANCHAYA

J. Chem. Phys., 2015

$$\vec{f}_{i \rightarrow j}^D = -\gamma \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)^2 (\vec{v}_j - \vec{v}_i)^T \hat{u}_{ij} \hat{u}_{ij} \quad (3.35)$$

avec  $\vec{r}_j - \vec{r}_i = r_{ij} \hat{u}_{ij}$  et  $r_c = 20$  Å. Le paramètre  $\gamma$  et les valeurs tabulées de la force conservative ont été optimisés par la méthode STM.

40. Ces forces sont des forces apparentes, moyennées pendant  $\Delta t$  et non les forces instantanées calculées à chaque instant de la simulation HD.

Il s'avère que le modèle CG optimisé, utilisé pour produire une trajectoire CG, ne donne pas la bonne densité. Cela peut s'interpréter de la façon suivante : la fonction de distribution radiale du pentane liquide montre quelques oscillations puis tend vers 1 au-delà d'une certaine distance  $r_{\text{uni}}$ . Supposons que tous les grains au-delà de  $r_{\text{uni}}$  exercent une force supplémentaire égale sur le grain central. Par symétrie la somme des forces sur le grain central ne change pas et sa trajectoire est la même. On voit donc qu'il existe plusieurs jeux de paramètres optimaux pouvant être obtenus par l'analyse de la trajectoire des grains. En revanche, ces jeux de paramètres conduisent à des valeurs différentes de la pression et auront donc un effet différent sur la densité à l'équilibre.

La solution à ce problème a été de considérer le volume (ou la forme) de la boîte de simulation comme un degré de liberté du modèle CG. J'ai choisi d'utiliser dans le modèle CG un barostat de Berendsen, où le volume  $\mathcal{V}$  évolue selon

$$\mathcal{V}(t + \Delta t) = \mathcal{V}(t) + K \Delta t (p(t) - p_0) \quad (3.36)$$

où  $K$  est un paramètre fixé et  $p_0$  est la pression imposée en moyenne.  $p(t)$  est la pression instantanée dans le système CG et est calculée comme une combinaison des forces de paires incluant la contribution aléatoire.

$$p = \frac{Nk_B T}{\mathcal{V}} + \frac{1}{3\mathcal{V}} \sum_{\text{paires } ij} \vec{f}_{i \rightarrow j}^T \vec{r}_{i \rightarrow j} \quad (3.37)$$

Connaissant l'évolution du volume dans la trajectoire CGHD, on peut calculer la pression  $p_{\text{CGHD}}$  nécessaire à chaque instant en inversant (3.36). Le même formalisme que précédemment peut alors être utilisé.  $F^C$  devient un vecteur de  $3N + 1$  lignes dont la dernière valeur est la contribution des forces conservatives à la pression,  $p^C$ . De même,  $\Gamma$  devient une matrice symétrique de taille  $3N + 1$  définie par blocs comme

$$\Gamma(t) = \frac{\Delta t}{2k_B T} \begin{pmatrix} \langle F^R(t) F^{RT}(t) \rangle & \langle F^R(t) p^R(t) \rangle \\ \langle p^R(t) F^{RT}(t) \rangle & \langle p^R(t) p^R(t) \rangle \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

où  $p^R$  est la contribution des forces aléatoires à la pression. En faisant cette modification, le modèle optimisé donne finalement la bonne densité.

Pour valider la méthode, nous l'avons utilisée sur une « fausse » trajectoire de référence, c'est-à-dire une trajectoire non pas nivelée à partir d'une trajectoire HD, mais directement produite par le modèle CG, donc avec des paramètres  $X_{\text{ref}}$  connus. L'optimisation du modèle CG sur cette trajectoire a conduit à  $X_{\text{optimal}} = X_{\text{ref}}$  avec une erreur moyenne inférieure au pourcent. Cela montre que, si le modèle CG est bien conçu, c'est-à-dire s'il suffit de trouver les bons paramètres pour que le modèle soit bon, la méthode STM fournit ces paramètres. Bien sûr, en général, la partie délicate sera de concevoir un bon modèle.

D'après les trajectoires CG générées avec le modèle optimisé, des propriétés spécifiques ont pu être comparées avec la référence CGHD. Au niveau structural, la fonction de distribution radiale a montré un bon accord, ce qui est notable car la méthode STM ne cible pas cette propriété en particulier. Quant à la dynamique, le déplacement quadratique moyen (MSD) a aussi montré un bon accord, voir figures 3.25. Le MSD permet de calculer le coefficient de diffusion qui est inversement proportionnel au paramètre de friction  $\gamma$ . Obtenir un bon accord sur le MSD signifie donc que la méthode STM peut fournir des valeurs pertinentes des paramètres dissipatifs.

Pour aller plus loin, nous avons étudié la transférabilité du modèle CG en température et essayé de simuler des équilibres de phase liquide-vapeur du pentane. Le modèle CG optimisé à 300 K a été utilisé pour produire des trajectoires dans l'ensemble  $N\mathcal{V}T$  à d'autres

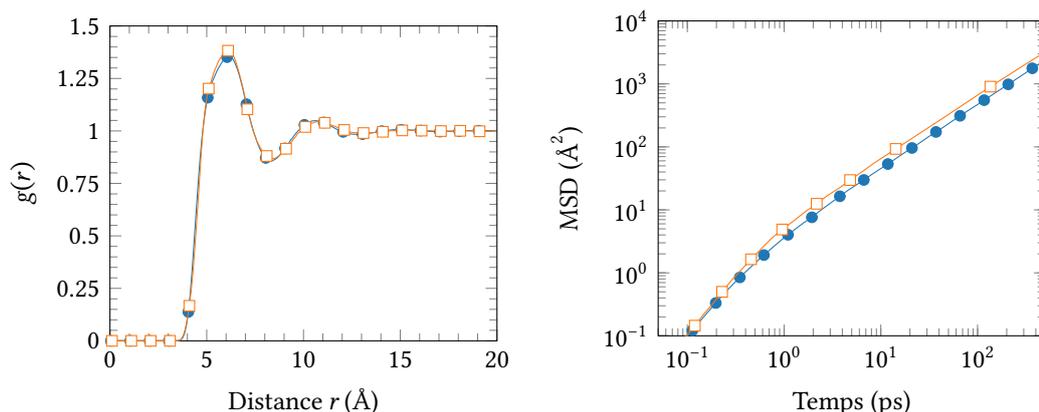


FIGURE 3.25 – Comparaison entre les modèles de pentane HD (—●—) et CG optimisé par la méthode STM (—□—). À gauche, fonctions de distribution radiale. À droite, déplacement quadratique moyen. L'accord est très bon pour les deux propriétés.

températures allant de 250 K à 500 K. Le volume a été choisi pour que le système se sépare entre une phase liquide et une phase vapeur. La densité a été mesurée dans chacune des phases et reportée dans un diagramme température–densité. Pour comparer, le même système a été simulé à l'échelle atomistique. Autour de 300 K, le diagramme de phase CG est fidèle au diagramme de phase HD. En revanche, près du point critique du pentane (autour de 450 K), une déviation importante apparaît et le modèle CG prédit un point critique à une température plus élevée.

Pour tenter d'y remédier, nous avons généralisé la méthode STM à plusieurs trajectoires de références à différentes températures. Le modèle gros grains optimal est alors celui qui a la meilleure probabilité de générer l'ensemble des trajectoires de référence. C'est-à-dire que dans l'équation (3.34), la somme porte sur l'ensemble des configurations de l'ensemble des trajectoires, et la température  $T$  varie avec la trajectoire. Cinq trajectoires de référence de 250 K à 450 K ont été combinées pour produire un modèle CG commun applicable autant que faire se peut à toutes ces températures. Le diagramme de phase construit avec le modèle multi- $T$  donne un accord correct sur toute la gamme de température, même si l'accord est moins bon à basse température. Le modèle CG multi- $T$  permet aussi de reproduire la tension de surface de l'interface liquide–vapeur et sa dépendance avec la température. Enfin, la comparaison des fonctions de distribution radiales CG et CGHD dans le liquide à différentes températures montre que l'accord reste assez bon. Une structuration plus complexe est néanmoins visible à 250 K dans la courbe CGHD, que ne reproduit pas complètement le modèle CG. Voir figures 3.26.

### 3.5.4 Application aux polymères

La méthode STM a également été utilisée pour construire des modèles CG de polymère, en l'occurrence, du *cis*-polybutadiène (cPB). Le cPB est un des polymères composant les pneumatiques et ce travail a été fait notamment avec Kévin Kempfer, doctorant financé par une bourse CIFRE Michelin.

Par rapport au pentane, le cPB est plus complexe, car la chaîne de polymère possède plusieurs grains liés entre eux. Le choix a été fait de modéliser ces liaisons par des liaisons harmoniques<sup>41</sup> et par des potentiels angulaires entre trois grains consécutifs, éga-

41. Des potentiels du type polynôme de degré 4 ont été testés, mais ils n'améliorent pas significativement le

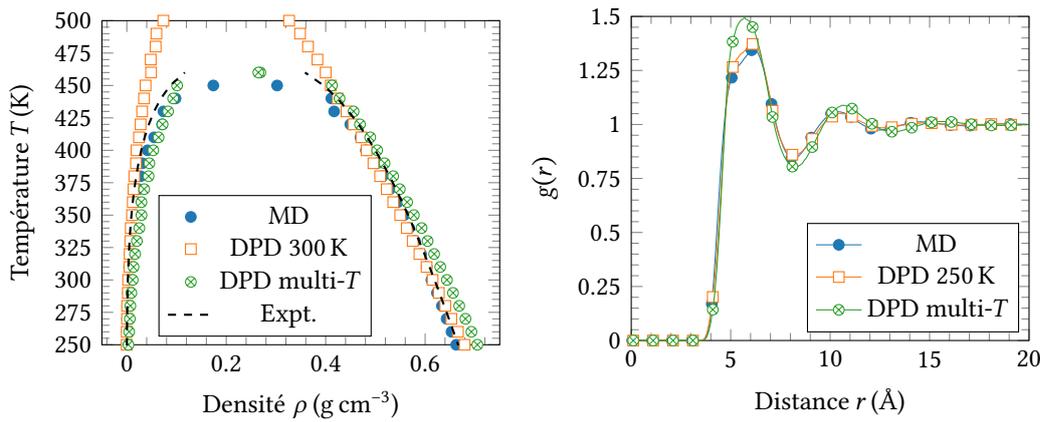


FIGURE 3.26 – Comparaison entre les modèles de pentane HD (MD) et CG optimisé par la méthode STM (DPD). À gauche, diagramme de phase liquide–vapeur. Le modèle DPD développé sur une seule trajectoire à 300 K reproduit mieux la densité aux basses températures, mais fait une grosse erreur sur le point critique. À droite, fonctions de distribution radiales. Le modèle DPD développé sur une seule trajectoire à 250 K reproduit très bien la structure. Le modèle multi- $T$  est légèrement moins précis.

lement harmoniques. L'interaction non conservative s'applique y compris entre les grains connectés par une liaison. L'interaction conservative non liée est du même type que pour le pentane, tabulée, interpolée linéairement jusqu'à 20 Å. Elle ne s'applique pas entre les grains connectés par une liaison, mais s'applique partiellement entre les deuxièmes voisins le long de la chaîne, qui interagissent déjà via le potentiel angulaire. Le coefficient d'atténuation de l'interaction conservative non liée entre ces grains est un des paramètres non linéaire ajustable du modèle.

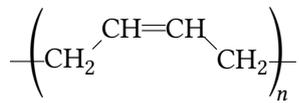


FIGURE 3.27 – Structure chimique du cPB.

Nous avons tout d'abord construit un modèle CG au degré de nivellement  $\lambda = 5$ , c'est-à-dire qu'un grain est le centre de masse de 5 monomères consécutifs, soit 20 atomes de carbone. À ce degré de nivellement, les centres de masse peuvent s'approcher relativement près les uns des autres, bien que cela se produise rarement. La force d'interaction répulsive à courte distance est donc relativement faible. Cependant, dans la

trajectoire de référence il y a quand même très peu de statistique à faible distance, et donc une grande incertitude sur la valeur optimale de la force conservative non liée, qui apparaît bruitée dans cette région<sup>42</sup>. Le problème est que la densité par exemple est très sensible aux petites variations de la force<sup>43</sup>.

Comme l'allure de la force en fonction de la distance est assez lisse à plus grande distance (malgré un peu de bruit statistique), nous avons choisi d'utiliser comme fonctions de base une base de polynômes de faible degré[59]. Malheureusement, comme la statistique augmente beaucoup avec la distance, la partie à longue distance tend à être surajustée (overfit) et des oscillations non physiques apparaissent. Pour y remédier, nous avons décidé d'utiliser une fonction polynomiale par morceaux, avec une continuité imposée aux jonctions entre les domaines. Le choix de deux domaines a été suffisant, l'un représentant l'attraction

modèle.

42. L'optimisation sur des trajectoires complètement décorréelées donne des paramètres optimaux très différents.

43. Des potentiels d'interaction très proches peuvent conduire à des densités très différentes alors que des potentiels très différents conduisent parfois à la même densité.

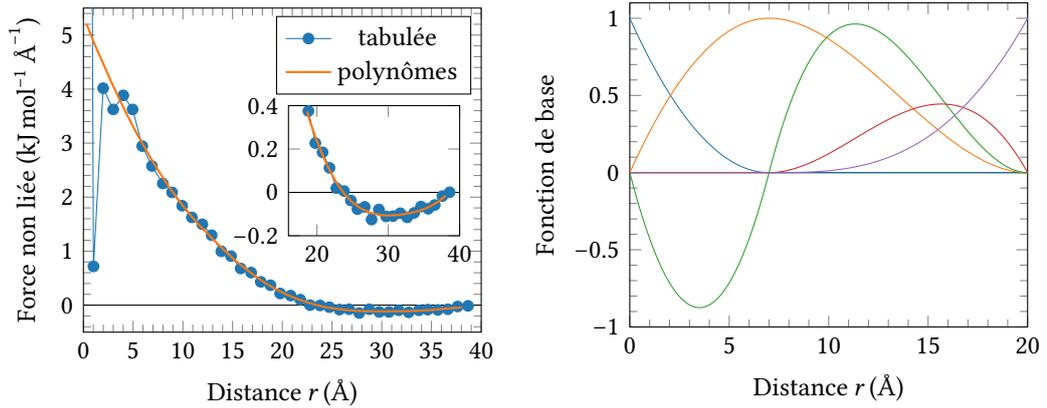


FIGURE 3.28 – À gauche force non liée optimisée pour le cPB sur une trajectoire de 500 configurations à 300 K et 1 atm (90 chaînes de 60 monomères).  $\lambda = 5$ . Le modèle tabulé est bruité, surtout à courte distance par manque de statistique. À droite, exemple de fonctions de base polynomiales par morceaux avec continuité d'ordre 1 au changement de domaine. Cet exemple correspond à un modèle  $\lambda = 1$  (interaction seulement jusqu'à 20 Å). Le changement de domaine est à  $r_m = 7$  Å et les polynômes sont de degrés 2 ( $r < r_m$ ) et 3 ( $r > r_m$ ).

à longue distance et l'autre la répulsion à courte distance. Les fonctions de base sont représentées sur la figure 3.28. La force exprimée sur la base des polynômes est très proche de la force tabulée hormis à faible distance.

Le rayon intermédiaire  $r_m$  entre les domaines à courte et longue distance a été ajusté comme un paramètre non linéaire, de même que le coefficient d'atténuation entre deuxièmes voisins liées. La qualité du modèle CG a été mesurée d'après la valeur de  $L$ , mais aussi en comparant la densité et le rayon bout-à-bout entre les trajectoires CGHD et CG générés par le modèle optimisé. Or aucun jeu de paramètre n'a permis de reproduire à la fois la densité et le rayon bout-à-bout.

Par contre, en diminuant le degré de nivellement progressivement jusqu'à  $\lambda = 1$ , on arrive à reproduire à la fois la densité et le rayon bout-à-bout. Voir figure 3.29. Un tel degré de nivellement reste intéressant car en utilisant un incrément de temps  $\Delta t = 50$  fs au lieu de 2 fs, on gagne un facteur 20 sur le temps de simulation. Concernant les propriétés dynamiques, le MSD est plutôt bon et peut être amélioré de trois façons. Soit on peut modifier artificiellement  $\gamma$  après coup pour obtenir le coefficient de diffusion exact CGHD. Soit on peut optimiser le rayon de l'interaction non conservative comme un paramètre non linéaire<sup>44</sup>. Soit on peut donner aux grains une masse apparente volontairement plus grande que la somme des masses des atomes qui les composent. Cela se justifie car à  $\Delta t = 50$  fs, on n'est plus exactement dans le régime balistique du MSD. Les forces sont des forces apparentes qui ne résultent pas exactement d'un potentiel de force moyenne (PMF) car la finitude de  $\Delta t$  devient perceptible. Modifier la masse veut dire qu'on accepte que le modèle CG s'éloigne des justifications théoriques de ses lois d'évolution. Or l'algorithme de Verlet qui est utilisé pour intégrer les équations de Newton fait que le MSD à  $2 \Delta t$  est précisément

$$\Delta x^2 = \frac{3 k_B T}{m} (2 \Delta t)^2 \quad (3.39)$$

Donc il est possible de modifier  $m$  de sorte que  $(\Delta x^2)_{\text{CGHD}} = \frac{3 k_B T}{m} (2 \Delta t)^2$ . On prend alors

44. Le rayon optimal obtenu est plus court, aux alentours de 10 Å et la valeur de  $\gamma$  correspondant est plus grande.

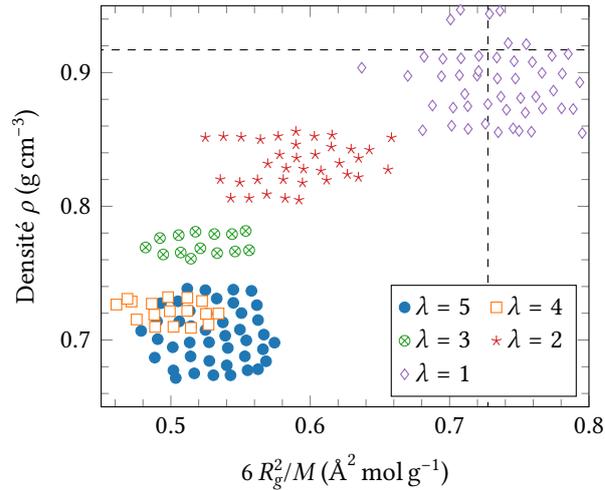


FIGURE 3.29 – Effet du degré de nivellement sur la capacité des modèles de cPB (chaînes de 60 monomères) optimisés par la méthode STM à reproduire la densité et le rayon de giration  $R_g$  de la référence HD (lignes en pointillé). Chaque point correspond à un jeu de paramètres non linéaires. Plus le degré de nivellement est petit, plus le modèle CG est précis.

$m = 82.2 \text{ g mol}^{-1}$  au lieu de  $54.1 \text{ g mol}^{-1}$ . En faisant cela, et en ré-optimisant les paramètres du modèle, on conserve la bonne densité et le bon rayon bout-à-bout, tout en améliorant significativement le MSD non seulement aux temps courts, mais sur toute la courbe. Voir figure 3.30.

Nous avons voulu tester la transférabilité du modèle en température et en pression. Comme pour le pentane, il a été nécessaire d'utiliser plusieurs trajectoires de référence à différentes pressions et température. De plus, il a été nécessaire de supposer une dépendance linéaire la température des paramètres conservatifs, de la forme  $X = a + bT$ . La méthode STM permet d'optimiser à la fois  $a$  et  $b$  de façon consistante. Le modèle multi- $T$ -multi- $p$  permet de reproduire correctement la variation de densité avec la température, jusqu'à la transition vitreuse. La compressibilité du modèle CG est 3 fois trop grande, mais elle reste extrêmement faible, si bien que le coefficient de Poisson est très proche 0.5, ce qui signifie que le système est quasiment incompressible en pratique.

Le modèle gros grains multi- $T$ -multi- $p$  étant plus efficace numériquement, il a été possible de faire des simulations jusqu'à  $10 \mu\text{s}$  de chaînes de longueurs variables, de 60 à 900 monomères. Les corrélations du tenseur de pression à l'équilibre permettent de calculer le module de cisaillement  $G(t)$  (figure 3.31). Nous avons constaté que pour les chaînes les plus longues, le plateau caoutchoutique apparaît clairement, et sa hauteur est compatible avec l'expérience. Le modèle que nous avons développé a donc un comportement rhéologique réaliste<sup>45</sup>.

Pour finir, des interfaces cPB–silice (avec Kévin Kempfer) et cPB–oxyde de cuivre (avec Jose Gabriel Solano Canchaya, en tant que post-doctorant SimatLab) ont aussi été étudiées. Ces solides sont présents dans les pneumatiques, soit comme charge renforçante, soit comme élément structurant. Le solide a été modélisé comme étant soit rigide dans le cas de la silice (avec un  $\gamma_{\text{silice-silice}}$  tendant vers l'infini), soit thermalisé dans le cas de l'oxyde de cuivre. Dans le cas de la silice, un grain représente un atome de silicium + la moitié des 4 atomes d'oxygène voisins. Dans le cas de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ , un grain re-

45. Nous n'avons pas étudié le système sous cisaillement. Il se pourrait que des violations topologiques (croisements de chaîne) se produisent si les chaînes sont soumises à des fortes contraintes.

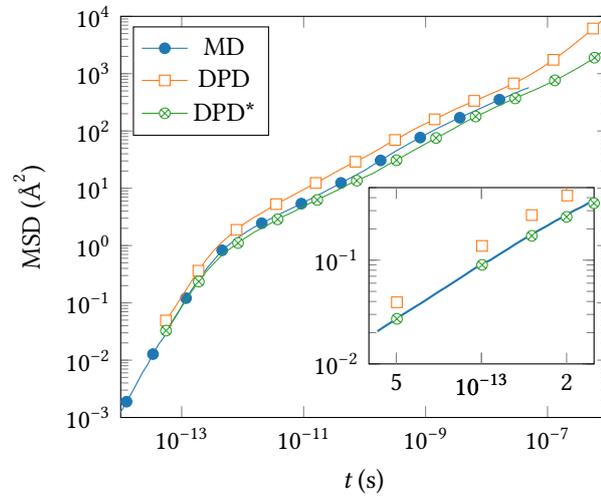


FIGURE 3.30 – Utilisation d’un modèle DPD avec masse effective. La masse des grains du modèle DPD\* est calculée d’après l’équation (3.39), de sorte que le MSD des grains à  $2 \Delta t = 10^{-13}$  s coïncide avec la référence MD. Le MSD calculé avec le modèle DPD\* est meilleur qu’avec le modèle DPD classique.

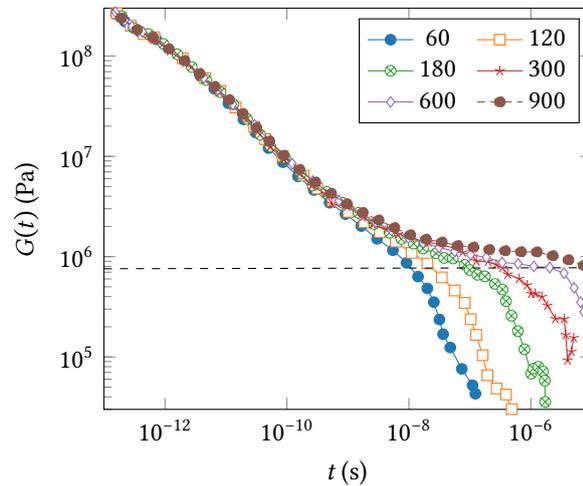


FIGURE 3.31 – Module de cisaillement  $G(t)$  du cPB calculé d’après les fluctuations de pression pour les longueurs de chaîne de 60 à 900 monomères. Les trajectoires sont simulées jusqu’à  $10 \mu\text{s}$ . Modèle DPD à  $\lambda = 1$ . Le trait pointillé indique la valeur expérimentale du plateau caoutchoutique.

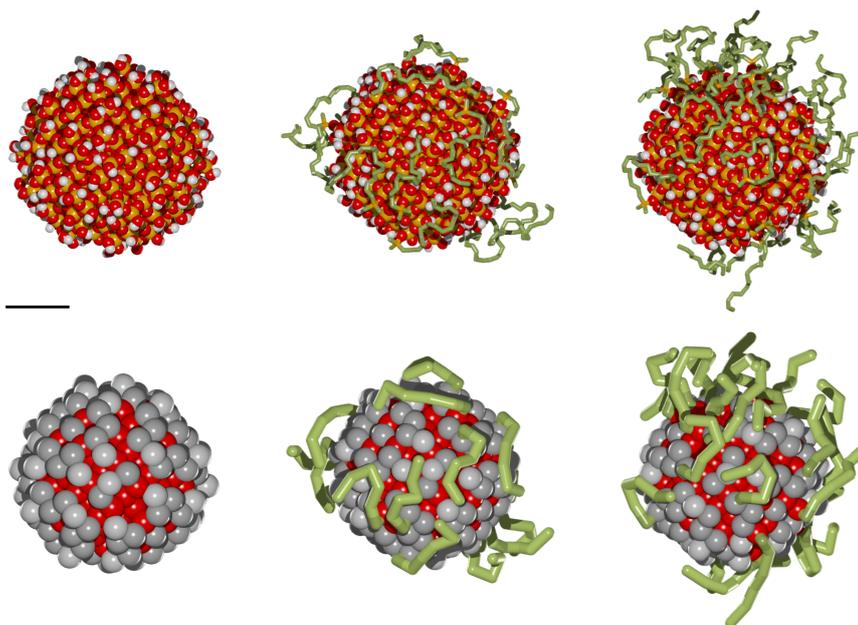


FIGURE 3.32 – Particules de silice HD et CG avec différents taux de greffage de cPB à la surface. La barre noire mesure 1 nm.

présente 4 unités  $\text{Cu}_2\text{O}$ , donc 12 atomes et le modèle de l'oxyde a été optimisé séparément par la méthode STM à partir de trajectoires ne comportant que le solide<sup>46</sup>. Ensuite, pour la silice comme pour l'oxyde de cuivre, le potentiel d'interaction croisée polymère–solide a été optimisé par la méthode STM d'après des trajectoires CGHD comportant une interface. Dans le cas de la silice, un potentiel d'interaction lié polymère–silice a aussi été développé pour modéliser le greffage de chaînes. Dans les deux cas, le coefficient de friction croisé  $\gamma_{\text{polymère-solide}}$  a été optimisé. Les modèles CG développés pour ces deux systèmes reproduisent fidèlement les profils de densité en fonction de la distance à l'interface, y compris pour différentes courbures de l'interface. Dans le cas de la silice le MSD d'un grain de silice a été calculé et l'accord avec le modèle HD est bon, dans l'intervalle de temps commun aux deux simulations.

46. Dans un souci de transférabilité entre plusieurs systèmes chimiques.

# Chapitre 4

## Projet

### 4.1 Contexte

Suite à la modification de son effectif, l'équipe « Thermodynamique et Interactions Moléculaires » (TIM, responsable : P. Malfreyt) va se structurer autour de deux thématiques de recherche : Interfaces Moléculaires et Modélisation multi-échelles (I3M, responsable : F. Goujon) et Fluides pour l'Extraction et la production d'Energie (FE2, responsable : J. Y. Coxam).

I3M	FE2
C. Bonal (MCF)	J. M. Andanson (CR CNRS)
A. Dequidt (MCF)	K. Ballerat-Busserolles (IR CNRS)
J. Devémy (IR CNRS)	Y. Coulier (MCF)
<u>F. Goujon</u> (MCF)	<u>J. Y. Coxam</u> (MCF)
P. Malfreyt (PR)	N. Nénot (Tech UCA)
S. Sarraute (IE UCA)	L. Rodier (MCF)

TABLE 4.1 – Composition de l'équipe TIM (responsable : P. Malfreyt).

La thématique I3M orientera ses activités de recherche autour de deux axes : l'étude d'assemblages moléculaires et de la structuration aux interfaces, et les méthodologies de simulation multi-échelle.

#### 4.1.1 Assemblages moléculaires et structuration aux interfaces

L'adsorption de molécules organiques sur une surface polymère solide est un phénomène encore mal caractérisé dans le cas de principes actifs utilisés en pharmacie. Ces molécules étant souvent peu solubles dans l'eau, une quantité non négligeable de celles-ci est perdue par adsorption sur la surface des matériaux utilisés dans le milieu hospitalier pour les tubes de perfusion (PE, PVC). Des études par simulation moléculaire permettront de rationaliser l'énergétique de l'adsorption en fonction de la nature du principe actif et de la surface, grâce au calcul des grandeurs thermodynamiques d'adsorption. L'influence d'un flux de solvant représentant l'écoulement dans les tubes de perfusion sera également étudiée. Une collaboration avec l'équipe MPS de l'ICCF, qui étudie cette interaction contenu-contenant à l'aide de mesures expérimentales (analyses de surface, coefficient de partage) permettra une interprétation des expériences à un niveau moléculaire. Ce sujet pourrait évoluer vers l'usage de modèles gros grains pour étudier des molécules biologiques de plus grande taille.

Un autre aspect de l'étude de systèmes interfaciaux concerne les interfaces liquide-vapeur et liquide-liquide, avec le calcul de la tension interfaciale. Les interfaces planes ont fait l'objet durant les dernières années d'avancées suffisantes pour considérer le domaine comme abouti, avec des méthodologies rigoureuses et des applications à des systèmes variés. La thématique s'oriente à présent vers l'étude d'interfaces courbes, très présentes dans la matière divisée et les matériaux composites. Dans le cas d'une interface sphérique, le calcul de la tension interfaciale n'est pas encore bien maîtrisé, et demandera des développements théoriques avec des systèmes modèles. Des systèmes réalistes seront étudiés dans le même temps avec des interfaces cylindriques. La thématique prévoit ainsi d'étudier l'influence de la courbure sur la tension interfaciale dans le cas de l'eau, de solutions aqueuses de sels, mais aussi pour des mélanges de liquides non miscibles ou des liquides ioniques. Le calcul de la tension interfaciale dans le cas d'une surface solide sera également étudié pour comprendre la contribution du solide dans la variation de l'angle de contact causée par la structuration au voisinage de la surface.

À une échelle supérieure, la thématique s'intéressera à des interfaces mettant en jeu des cristaux liquides, afin de représenter des films structurés en couche de Langmuir. L'étude par dynamique moléculaire de l'interface entre l'eau et un cristal liquide chiral permettra de caractériser les changements structuraux induits par l'imposition d'un flux de solvant.

#### 4.1.2 Modélisation multi-échelle

L'axe multi-échelle a récemment évolué de par son fort recouvrement avec le laboratoire commun SimatLab, créé à partir des compétences de la thématique dans le domaine de la simulation multi-échelle de matériaux polymères. C'est pour cette raison que quatre membres de la thématique I3M sur six font partie du laboratoire commun.

Cet axe a pour ambition de développer des sujets plus fondamentaux sur le thème de la simulation multi-échelle, tels que le développement de modèles gros grains utilisant la méthode STM. L'étude portera sur l'application de cette méthode à des cristaux liquides, ou encore à des petites molécules interagissant de façon directionnelle et/ou formant des associations temporaires telles que des solvants polaires. L'approche multi-échelle « top-down » incluant dans des potentiels génériques des données structurales à grande échelle sera également utilisée pour caractériser l'agrégation de micelles au voisinage d'une surface et en présence de chaînes polymères, nécessitant une méthodologie appropriée pour le calcul du potentiel chimique local. Enfin, la thématique projette d'étendre la méthode STM afin d'inclure des degrés de liberté différents tels que la description de modes de Rouse afin de décrire la dynamique de polymères à des échelles de temps supérieures.

#### 4.1.3 SimatLab

Le laboratoire commun de recherche, SimatLab, discutera sa reconduction pour 4 années supplémentaires à l'horizon de 2021. SimatLab a été sollicité par de grandes entreprises et PME pour les aider à développer la simulation moléculaire sur leur problématique scientifique. L'ouverture du laboratoire à de nouveaux partenaires sera discutée lors de la reconduction de SimatLab.

SimatLab poursuivra le développement de son expertise scientifique dans l'élaboration de modèles gros grains pour la prédiction de propriétés de polymères aux interfaces avec l'ambition plus marquée d'étudier des systèmes de difficultés croissantes qui permettront aux industriels de mieux s'approprier ces méthodes. Les objectifs concerneront à la fois les aspects méthodologiques et applicatifs.

Du point de vue méthodologique, SimatLab a pour ambition de développer des méthodologies de transfert d'échelles robustes et fiables. Les changements d'échelles s'effectuent à travers des passages d'informations selon une résolution décroissante. Par exemple, l'obtention de champs de forces opérationnels peut nécessiter des transferts de l'échelle quantique à l'échelle moléculaire. Cependant, le transfert de l'échelle moléculaire à l'échelle mésoscopique constituera le cœur d'activité de SimatLab et permettra également d'alimenter les méthodes de résolution inférieures sur réseaux ou de la mécanique des milieux continus. Nous avons l'ambition de développer des modèles gros grains transférables en température, pression, nature chimique des monomères et architectures. Cela nécessitera de tester différentes méthodologies de changements d'échelles, par exemple la méthode STM et la méthode d'inversion de Boltzmann basée sur la structure.

Nous étendrons ces études à l'impact du degré de nivellement sur les propriétés simulées (masse volumique, structure, modules, rhéologiques). Nous essaierons de comprendre comment le changement d'échelles, la taille et la forme des grains doivent être adaptées à la forme des modèles d'interactions que nous incorporons dans le processus d'optimisation (modèle anisotrope, physique des interactions). De ces études, nous devrions être en mesure de conclure sur le choix de la méthode de changement d'échelles en fonction de la propriété à calculer. Nous projetons également de prendre en compte les interactions polaires à l'échelle mésoscopique.

D'un point de vue applicatif, un des enjeux majeurs sera d'approfondir les connexions entre les chercheurs du monde académique et les ingénieurs du monde industriel pour transformer les avancées scientifiques des modèles en outils d'innovation industrielle. Ce travail se fera par la mise en place de modélisations sur des systèmes de complexité croissante et la construction d'une culture commune entre les deux environnements. L'expertise du laboratoire continuera d'être valorisée auprès des partenaires industriels à la fois pour le développement de nouvelles méthodologies, mais également pour le choix des meilleures approches d'analyse en fonction des propriétés recherchées dans les processus de développement industriels. Enfin le dernier enjeu sera pour SimatLab de faire en sorte que les outils développés soient mis à profit dans les démarches de développements industriels en assurant la comptabilité et la portabilité des codes de simulations.

Les besoins de développement resteront de deux natures : la réponse à des questions fondamentales de conservation au juste niveau des paramètres physiques au changement d'échelle et la mise en application des outils développés sur des systèmes modèles. Ces systèmes devront présenter des degrés croissants de complexité afin de pouvoir être confrontés à des mesures expérimentales accessibles. Le premier enjeu va consister à traiter la question des interactions à 3 constituants avant d'envisager une généralisation à un nombre plus grand d'interactions. Ce problème touche à la question des systèmes homogènes Polymère-résine(s)-plastifiant(s) utilisés quotidiennement dans l'industrie et des interfaces charge-polymère-agent de couplage ou de recouvrement ou encore Câble-polymère-oxyde métallique qui sont une des clés des performances du pneumatique. Le second enjeu va consister à généraliser les procédures de nivellement à des systèmes polymères plus complexes et plus proche de la réalité industrielle (copolymères statistiques, copolymères à blocs et architecturés). Enfin, le troisième problème d'importance industrielle va porter sur la capacité à modéliser des interactions polaires dans des matrices polymères soit majoritairement polaires soit majoritairement apolaires avec des liaisons spécifiques localisées (polymères fonctionnels). Sur l'ensemble de ces systèmes, les principaux points d'intérêt pour l'analyse continueront à porter sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et de rupture ; les questions de compatibilité entre polymères et plastifiants et les propriétés de diffusion et d'adhésion aux interfaces.

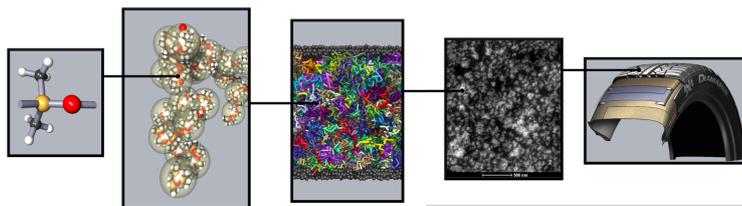


FIGURE 4.1 – Stratégie de modélisation bottom-up.

## 4.2 Orientation générale

De façon générale, mes projets se situent dans la continuité de mes activités présentes, c'est-à-dire sur la modélisation et la simulation numérique de systèmes physico-chimiques à dynamique lente. Mon activité de recherche sera faite dans le cadre de l'équipe TIM, thématique I3M et dans le cadre du laboratoire commun SimatLab.

Ma formation et mes connaissances dans la physique des polymères sont un atout réel puisque le laboratoire développe de plus en plus des études sur les polymères. L'application de la méthode STM et l'élaboration de nouvelles méthodes multi-échelles robustes et utilisables dans l'industrie (notamment chez Michelin) sont une demande forte d'I3M et de SimatLab à laquelle je suis apte à répondre et désireux de m'atteler.

Dans les prochaines années, une grosse partie de mon activité sera donc consacrée à la modélisation multi-échelle bottom-up en se basant la méthode STM que j'ai mise au point. De nombreux axes d'amélioration ou d'exploitation sont possibles et envisagés. Les systèmes supports de ces études resteront essentiellement des liquides ou des états physiques apparentés (fluides complexes, en particulier polymères). Les études qu'il m'intéresse de mener portent plus particulièrement sur la dynamique des systèmes gros grains (comment la rendre plus réaliste sans trop accroître les temps de calcul), sur le choix des degrés de liberté à l'échelle gros grains, sur les interactions à plusieurs grains (« manybody »), etc.

Je prévois par ailleurs de collaborer avec des collègues de la thématique FE2, par exemple en utilisant la simulation moléculaire pour aider à identifier de nouveaux fluides réfrigérants à la fois économiques, efficaces et respectueux des exigences légales et environnementales.

Au niveau enseignement, je soutiens et souhaite jouer un rôle moteur dans la création d'un master « Polymères » à l'Université Clermont Auvergne. L'ICCF dispose d'enseignants-chercheurs dans le domaine de la physico-chimie des polymères, que ce soit dans l'équipe TIM ou dans l'équipe Photochimie. La proximité régionale avec Lyon et son industrie polymère et le fleuron local Michelin dans le domaine des pneumatiques sont aussi des arguments qui légitiment la création de ce master à Clermont-Ferrand.

Dans la suite, je détaille un peu plus certains projets de recherche.

## 4.3 Propriétés mécaniques des polymères réticulés

La thèse de Gérald Munoz (commencée fin 2018) que je co-encadre a pour sujet la simulation sous déformation de polymères réticulés. Ce projet est réalisé dans le cadre du laboratoire SimatLab commun avec Michelin. Les pneumatiques sont essentiellement composés de polymères réticulés renforcés. Or les propriétés mécaniques des polymères réticulés dépendent non seulement de la nature du polymère, mais aussi de la longueur des chaînes, de la densité de nœuds de réticulation et d'enchevêtrements, de la connectivité du réseau, de la présence de chaînes pendantes... L'hétérogénéité du système intrinsèque au procédé de fabrication a pour conséquence une hétérogénéité des sollicitations mécaniques locales :

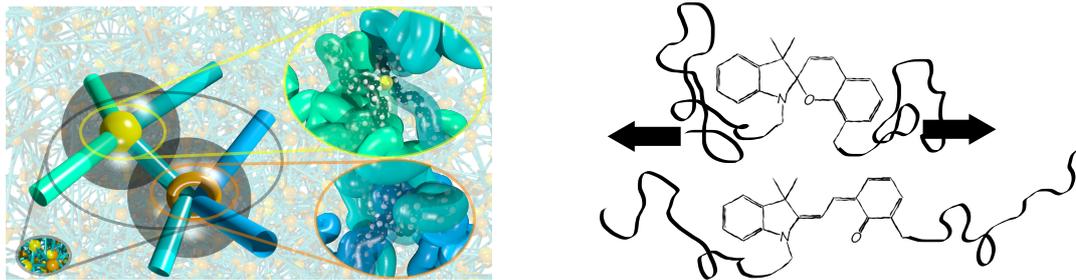


FIGURE 4.2 – À gauche : modélisation à grande échelle d'un réseau de polymère réticulé. À droite : ouverture d'un mécanophore sous l'effet de la contrainte.

sous déformation, certaines chaînes subissent une contrainte plus élevée. Ces chaînes vont rompre en premier lorsque le matériau est très déformé. Le rôle de l'hétérogénéité sur les propriétés mécaniques ultimes (rupture) est mal compris. Le projet consiste donc à étudier 1) comment les différents facteurs impactent l'hétérogénéité de la contrainte et 2) comment l'hétérogénéité de contrainte impacte les propriétés ultimes (déformation et énergie de rupture). Un des leviers envisagés est l'insertion dans les chaînes de polymères de mécanophores, des fonctions chimiques qui peuvent s'allonger sous l'effet de la déformation via l'ouverture d'un cycle due à la rupture réversible ou non d'une liaison chimique. Le polymère réticulé est modélisé à l'échelle du réseau de réticulation (Elastic Network Model ou Explicit Polymer NETWORK[60]). L'effet de la topologie du réseau et des paramètres d'interaction sera étudié. Les paramètres correspondant à des systèmes réels (densité d'enchevêtrements, énergie de rupture d'une liaison chimique, etc.) seront déterminés par des simulations à plus petite échelle, soit par un modèle DPD (gros grains dissipatifs), soit *ab initio*. Une autre approche possible consiste à utiliser une description des chaînes à travers leurs principaux modes de Rouse (coefficients de Fourier). On peut montrer que ces degrés de liberté mésoscopiques minimisent la perte d'information inhérente au changement d'échelle. Korolkovas et al.[61] ont montré que la simulation des polymères par leurs modes de Rouse peut être effectuée efficacement sur des GPU (processeurs de cartes graphiques) qui permettent ainsi de simuler les temps pertinents pour la dynamique de reptation tout en conservant les contraintes topologiques. Les polymères simulés par cette technique sont jusqu'à présent des polymères génériques. Il serait intéressant de paramétrer ces modèles pour qu'ils correspondent à des systèmes spécifiques. Sur le principe, la méthode STM est tout à fait adaptée à cette tâche. Il convient dans un premier temps d'identifier une forme fonctionnelle réaliste pour les interactions intra et intermoléculaires, puis d'optimiser les paramètres du modèle de manière à maximiser la probabilité de reproduire la trajectoire des modes de Rouse obtenue par post-traitement des trajectoires de dynamique moléculaires de référence. La réticulation des chaînes impose aussi des contraintes mathématiques sur les modes de Rouse qu'il faudra prendre en compte.

#### 4.4 Potentiels anisotropes

L'application de la méthode STM aux modèles gros grains classiques de polymères a montré que plus le degré de nivellement (nombre de monomères par grain) est élevé, moins le modèle gros grain est fidèle sur des propriétés comme la densité, le rayon bout-à-bout ou la diffusion. Pourtant, les équations de la DPD sont fondées sur des approximations (interactions de paires, dynamique Markovienne) qui sont censées s'améliorer avec le degré de nivellement.

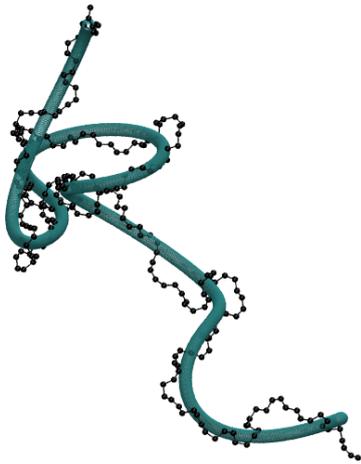


FIGURE 4.3 – Simplification d'une chaîne représentée par quelques modes de Rouse, correspondant à un nivellement  $\lambda = 5$ .

Une des explications possibles est que la forme des grains n'est pas prise en compte à l'échelle mésoscopique. Au premier ordre, la forme des grains peut être caractérisée à chaque instant par un tenseur de giration, qui permet de représenter un grain par un ellipsoïde. Bien sûr, en moyenne la forme du grain est sphérique à cause de ses rotations et déformations. La partie stochastique des interactions entre grains est censée représenter entre autres les déviations par rapport à cette forme moyenne sphérique. Cependant, les temps caractéristiques de rotation et de déformation sont bien supérieurs au pas de temps de la dynamique. Il faudrait donc que la force aléatoire ait une contribution corrélée sur des temps aussi longs, donc non Markovienne. Une option plus simple serait d'inclure l'orientation, voire la forme des grains, comme degrés de liberté supplémentaires. On peut concevoir que la simulation de grains ellipsoïdaux permettrait d'utiliser des potentiels plus durs tout en autorisant les grains à s'approcher relativement près (par les côtés). Les potentiels trop mous sont tenus pour responsables de la trop grande

compressibilité des modèles gros grains. L'utilisation de particules non sphériques pourrait donc améliorer cette propriété<sup>1</sup>. La méthode STM est a priori suffisamment générale pour fonctionner avec des degrés de libertés quelconques (tant que leur dynamique est régie par des équations stochastiques) donc en particulier l'orientation des grains. Toutefois les portions de polymère peuvent être très déformables de sorte que les tenseurs de giration passent parfois par des formes dégénérées (ellipsoïdes de rotation) où l'orientation de l'ellipsoïde n'est pas définie. Cela résulte en des « sauts » d'orientation qui seraient difficiles à modéliser fidèlement. L'idéal serait donc de considérer le tenseur de giration (orientation et forme de l'ellipsoïde) comme degrés de liberté supplémentaires. Le défi consiste donc à modéliser l'évolution du tenseur de giration à l'échelle des gros grains. Une solution pourrait être de modéliser le grain par une densité gaussienne d'atomes régie par une équation fonctionnelle (Dynamic Density Functional Theory[62]). Le développement de modèles gros grains anisotropes peut aussi convenir à la simulation de cristaux liquides. L'organisation à grande échelle et la viscosité importante de ces matériaux nécessitent de les simuler sur des grandes échelles d'espace et de temps. Les modèles gros grains sont donc particulièrement adaptés à ces systèmes. L'anisotropie est fondamentale pour modéliser un cristal liquide puisqu'ils se définissent par une phase liquide avec un ordre orientationnel. Elle peut être le résultat de l'assemblage de grains sphériques (faible nivellement) ou de l'utilisation de grains anisotropes (ellipsoïdaux<sup>2</sup>). Pour modéliser des phases cholestériques (texture spontanément torsadée) ou l'effet Lehmann (étudié pendant ma thèse expérimentale), il serait nécessaire de proposer un potentiel d'interaction chiral entre grains orientés, ce qui n'a jamais été fait jusqu'à présent.

1. L'utilisation de potentiels à  $n$  corps, implémentés comme des interactions de paires dépendant de la densité locale est une autre option intéressante, compatible avec la méthode STM.

2. Dans un cristal liquide, l'axe des molécules est généralement suffisamment bien défini pour que le problème de dégénérescence d'orientation soulevé précédemment ne se manifeste pas.

## 4.5 Liquides associatifs

La méthode STM a été utilisée pour optimiser des modèles gros grains de petites molécules de structures semblables, mais différant par le nombre de fonctions alcool (du 3-méthylpentane au glycérol). Dans tous les cas, chaque molécule est représentée par un grain unique. Les propriétés structurales (fonctions de distribution radiale) sont bien reproduites par les modèles gros grains. En ce qui concerne la diffusion, elle est bien reproduite seulement pour les molécules avec peu de fonctions alcool. Alors que dans les trajectoires de référence simulées en dynamique moléculaire, l'auto-diffusion du glycérol est environ 100 fois plus lente que celle du méthylpentane<sup>3</sup>, dans les simulations gros grains l'auto-diffusion du glycérol est moins de 10 fois plus lente. Il est probable que le caractère associatif des interactions dans les alcools (liaisons hydrogène) soit la cause de ces différences. On pourrait modéliser spécifiquement de telles interactions à l'échelle des gros grains par des liaisons temporaires ou des degrés de liaisons variables, avec une dynamique d'association-dissociation modélisée par des équations dédiées. Un des problèmes à surmonter alors avec la méthode STM est d'identifier dans les trajectoires atomistiques de référence le degré d'association. Le critère utilisé pour définir l'association doit être non seulement mesurable, mais aussi assez peu volatil pour pouvoir être modélisé simplement. Les liquides ioniques sont aussi des liquides où l'association cation-anion est importante. La méthode STM a montré que la structure locale peut être fidèlement représentée à l'échelle gros grains même sans interactions à longue distance. En revanche l'auto-diffusion des ions est trop rapide dans les simulations gros grains. Comprendre les facteurs d'influence sur la dynamique des liquides ioniques intéresse leurs applications en tant que solvant (pour diminuer leur viscosité) ou qu'électrolytes (pour augmenter la mobilité de certains ions). La modélisation de la diffusion en termes de friction intermoléculaire par des théories de type Maxwell-Stefan me paraît une voie sérieuse à explorer<sup>4</sup>[63]. Dans cette optique, disposer des modèles gros grains de liquides ioniques réalistes du point de vue de l'association ionique et de la dynamique serait donc d'une aide précieuse. Dans le cadre d'une collaboration avec C. Schröder de l'université de Vienne, nous avons étudié l'opportunité de concevoir des modèles gros grains polarisables de liquides ioniques. En effet la prise en compte de la polarisabilité permet de mieux rendre compte de la dynamique à l'échelle atomistique. Dans la logique de la méthode STM, il me paraît plus judicieux de développer d'abord des modèles atomistiques réalistes (polarisables), de générer des trajectoires réalistes, puis de paramétrer des modèles gros grains sur ces trajectoires sans polarisabilité explicite à l'échelle gros grains, mais simplement par un potentiel effectif. Il existe différents modèles de polarisabilité qui sont utilisés : les modèles de dipôles (ou multipôles) localisés sur les noyaux atomiques ou les modèles de transferts de charge entre atomes. Chaque modèle a ses points forts et ses points faibles. Ils sont en général utilisés comme des alternatives mutuellement exclusives. Or il serait intéressant de les combiner, car la polarisabilité électronique dans un système réel peut provenir des électrons de cœur (pour lesquels le modèle de dipôles est plus adapté) ou des électrons de valence, notamment en cas de systèmes conjugués (pour lesquels le modèle de transfert de charge est plus adapté). Les deux méthodes sont implémentées dans certains logiciels de simulation. Il est donc tout à fait possible de les combiner. En revanche il n'existe pas actuellement de champ de force polarisable qui combine les deux modèles. Il faut donc d'abord élaborer un protocole permettant de bien choisir les paramètres du champ de force, ce qui représente un gros travail.

3. Expérimentalement, plutôt un facteur 1000.

4. Des expériences de mesure de mobilité sous champ électrique résolue par espèce peuvent être effectuées à l'ICCF pour valider aussi les modèles.

## 4.6 Participation à des projets soumis

Je suis engagé à participer à plusieurs projets soumis à des appels à projets régionaux ou Européens :

- Projet émergence de l'ISite Clermont, CAP 2025. Il s'agit d'une collaboration avec l'équipe Matériaux Pour la Santé de l'ICCF. L'objectif est de simuler les interactions contenu-contenant (fluides médicaux-polymères) par dynamique moléculaire, voire gros grains. Les problématiques sont par exemple la rétention des principes actifs sur les parois des tubes de perfusion.
- Projet Européen Nanotechnologies, Matériaux, Biotechnologies et Procédés intitulé MoST (Molecular Simulation Translator). Ce projet associe des partenaires industriels et académiques de 6 pays avec pour objectif d'automatiser les démarches (workflow) pour répondre aux besoins industriels en simulation et modélisation. Ma participation est au niveau du changement d'échelle entre des modèles atomiques et des modèles gros grains.
- Projet Européen Marie Curie QCLUSTER, qui regroupe des partenaires très divers (académiques, industriels, 7 pays) ayant pour point commun d'étudier des systèmes ultra-mous, de la mécanique quantique aux polymères. Le but est de confronter les approches pour résoudre des problèmes scientifiquement très différents mais techniquement proches.

# Bibliographie

- [1] J. KEDDIE, R. JONES et R. CORY, « Interface and Surface Effects on the Glass-Transition Temperature in Thin Polymer-Films », *Faraday Discuss.* **98**, 219-230 (1994) (cf. p. 15).
- [2] C. J. ELLISON et J. M. TORKELSON, « The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers », *Nat. Mater.* **2**, 695-700 (2003) (cf. p. 15).
- [3] S. MERABIA et D. R. LONG, « Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der Waals liquids : Determination of the characteristic scale », *Eur. Phys. J. E* **9**, 195-206 (2002) (cf. p. 16).
- [4] S. MERABIA, P. SOTTA et D. R. LONG, « Heterogeneous nature of the dynamics and glass transition in thin polymer films », *Eur. Phys. J. E* **15**, 189-210 (2004) (cf. p. 16).
- [5] S. MERABIA et D. R. LONG, « Heterogeneous dynamics, ageing, and rejuvenating in van der Waals liquids », *J. Chem. Phys.* **125**, 234901 (2006) (cf. p. 16).
- [6] S. MERABIA et D. R. LONG, « Heterogeneous dynamics and pressure dependence of the dynamics in van der Waals liquids », *Macromolecules* **41**, 3284-3296 (2008) (cf. p. 16).
- [7] A. DEQUIDT, D. R. LONG, P. SOTTA et O. SANSÉAU, « Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation : Theory and simulations », *Eur. Phys. J. E* **35**, 61 (2012) (cf. p. 16).
- [8] U. TRACHT, M. WILHELM, A. HEUER, H. FENG, K. SCHMIDT-ROHR et H. W. SPIESS, « Length Scale of Dynamic Heterogeneities at the Glass Transition Determined by Multidimensional Nuclear Magnetic Resonance », *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2727-2730 (1998) (cf. p. 16, 18).
- [9] G. L. POLLACK, « Atomic test of the stokes-einstein law : diffusion and solubility of xe », *Phys. Rev. A* **23**, 2660-2663 (1981) (cf. p. 17).
- [10] G. S. GRETT et M. H. COHEN, « Liquids, glasses, and the glass transition : a free-volume approach », *Adv. Chem. Phys.* **48**, 455-525 (1981) (cf. p. 17).
- [11] S. NEMAT-NASSER et M. HORI, *Micromechanics : Overall Properties of Heterogeneous Materials*, 2<sup>e</sup> éd. (North Holland, Amsterdam ; New York, 1998), 810 p. (cf. p. 18).
- [12] R. J. MASUREL, S. CANTOURNET, A. DEQUIDT, D. R. LONG, H. MONTES et F. LEQUEUX, « Role of dynamical heterogeneities on the viscoelastic spectrum of polymers : A stochastic continuum mechanics model », *Macromolecules* **48**, 6690-6702 (2015) (cf. p. 18).
- [13] J. ESHELBY, « The elastic field outside an ellipsoidal inclusion », *Proc. R. Soc. Lond. A* **252**, 561-569 (1959) (cf. p. 20).
- [14] J.-L. BARRAT et A. LEMAITRE, « Heterogeneities in amorphous systems under shear », in *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*, t. 5 (2011), p. 264 (cf. p. 21).

- [15] L. C. E. STRUIK, « Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials », *Polym. Eng. Sci.* **17**, 165-173 (1977) (cf. p. 22).
- [16] B. BENDING, K. CHRISTISON, J. RICCI et M. D. EDIGER, « Measurement of segmental mobility during constant strain rate deformation of a poly(methyl methacrylate) glass », *Macromolecules* **47**, 800-806 (2014) (cf. p. 23).
- [17] G. POY, « Sur la pertinence du modèle thermomécanique dans la rotation Lehmann des gouttes cholestériques et nématiques », thèse de doct. (ENS Lyon, 2017) (cf. p. 28).
- [18] J. IGNÉS-MULLOL, G. POY et P. OSWALD, « Continuous rotation of achiral nematic liquid crystal droplets driven by heat flux », *Phys. Rev. Lett.* **117**, 057801 (2016) (cf. p. 30).
- [19] R. S. AKOPYAN, R. B. ALAVERDIAN, E. A. SANTROSIAN et Y. S. CHILINGARIAN, « Thermomechanical effects in the nematic liquid crystals », *J. Appl. Phys.* **90**, 3371-3376 (2001) (cf. p. 31).
- [20] R. S. HAKOBYAN, B. Y. ZELDOVICH et H. SEFERYAN, « Thermomechanical coupling in a cylindrical hybrid-aligned nematic liquid crystal », *JETP* **99**, 1039-1043 (2004) (cf. p. 31).
- [21] A. DEQUIDT, G. POY et P. OSWALD, « Generalized drift velocity of a cholesteric texture in a temperature gradient », *Soft Matter* **12**, 7529-7538 (2016) (cf. p. 32).
- [22] J. YOSHIOKA, F. ITO, Y. SUZUKI, H. TAKAHASHI, H. TAKIZAWA et Y. TABE, « Director/barycentric rotation in cholesteric droplets under temperature gradient », *Soft Matter* (2014) (cf. p. 35).
- [23] K. NISHIYAMA, S. BONO, Y. MARUYAMA et Y. TABE, « Direct observation of rigid-body rotation of cholesteric droplets subjected to a temperature gradient », *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 063601 (2019) (cf. p. 35).
- [24] G. POY et P. OSWALD, « Do lehmann cholesteric droplets subjected to a temperature gradient rotate as rigid bodies ? », *Soft Matter* **12**, 2604-2611 (2016) (cf. p. 35).
- [25] J. YOSHIOKA et F. ARAOKA, « Topology-dependent self-structure mediation and efficient energy conversion in heat-flux-driven rotors of cholesteric droplets », *Nat. Commun.* **9** (2018) (cf. p. 35).
- [26] R. S. SUBRAMANIAN et R. BALASUBRAMANIAM, *The Motion of Bubbles and Drops In Reduced Gravity* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005), 488 p. (cf. p. 35).
- [27] G. POY et S. ŽUMER, « Ray-based optical visualisation of complex birefringent structures including energy transport », *Soft Matter* **15**, 3659-3670 (2019) (cf. p. 36).
- [28] W. HELFRICH, « Capillary Flow of Cholesteric and Smectic Liquid Crystals », *Phys. Rev. Lett.* **23**, 372-374 (1969) (cf. p. 37).
- [29] J. N. CANONGIA LOPES et A. A. H. PÁDUA, « CL&p : a generic and systematic force field for ionic liquids modeling », *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1-11 (2012) (cf. p. 38).
- [30] V. LESCH, D. DIDDENS, C. E. S. BERNARDES, B. GOLUB, A. DEQUIDT, V. ZEINDLHOFER, M. SEGA et C. SCHRÖDER, « ForConX : a forcefield conversion tool based on XML », *J. Comput. Chem.* **38**, 629-638 (2017) (cf. p. 39).
- [31] O. BORODIN, « Polarizable Force Field Development and Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B* **113**, 11463-11478 (2009) (cf. p. 39).
- [32] D. BEDROV, O. BORODIN, Z. LI et G. D. SMITH, « Influence of polarization on structural, thermodynamic, and dynamic properties of ionic liquids obtained from molecular dynamics simulations », *J. Phys. Chem. B* **114**, 4984-4997 (2010) (cf. p. 39).

- [33] A. A. H. PÁDUA, « Resolving dispersion and induction components for polarisable molecular simulations of ionic liquids », *J. Chem. Phys.* **146**, 204501 (2017) (cf. p. 39).
- [34] A. DEQUIDT, J. DEVÉMY et A. A. H. PÁDUA, « Thermalized Drude oscillators with the LAMMPS molecular dynamics simulator », *J. Chem. Inf. Model.* **56**, 260-268 (2016) (cf. p. 40).
- [35] R. CAR et M. PARRINELLO, « Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory », *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471-2474 (1985) (cf. p. 40).
- [36] G. LAMOUREUX et B. ROUX, « Modeling induced polarization with classical Drude oscillators : Theory and molecular dynamics simulation algorithm », *J. Chem. Phys.* **119**, 3025-3039 (2003) (cf. p. 40).
- [37] W. JIANG, D. J. HARDY, J. C. PHILLIPS, A. D. MACKERELL, K. SCHULTEN et B. ROUX, « High-Performance Scalable Molecular Dynamics Simulations of a Polarizable Force Field Based on Classical Drude Oscillators in NAMD », *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 87-92 (2011) (cf. p. 40).
- [38] B. T. THOLE, « Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction », *Chem. Phys.* **59**, 341-350 (1981) (cf. p. 40).
- [39] S. Y. NOSKOV, G. LAMOUREUX et B. ROUX, « Molecular Dynamics Study of Hydration in Ethanol-Water Mixtures Using a Polarizable Force Field », *J. Phys. Chem. B* **109**, 6705-6713 (2005) (cf. p. 40).
- [40] R. F. NALEWAJSKI, « A study of electronegativity equalization », *J. Phys. Chem.* **89**, 2831-2837 (1985) (cf. p. 40).
- [41] K. S. SMIRNOV et B. v. d. GRAAF, « Consistent implementation of the electronegativity equalization method in molecular mechanics and molecular dynamics », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2469-2474 (1996) (cf. p. 40).
- [42] A. DEQUIDT, « Polarizable Coarse-Grain Model of an Ionic Liquid », Oral communication, Oral communication, CECAM workshop : Multiscale modelling of ionic liquids : from quantum methods to coarse-grained models, Lausanne, Switzerland, 2014 (cf. p. 40).
- [43] M. SALANNE, « Simulations of room temperature ionic liquids : from polarizable to coarse-grained force fields », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14270-14279 (2015) (cf. p. 41).
- [44] D. ROY et M. MARONCELLI, « An Improved Four-Site Ionic Liquid Model », *J. Phys. Chem. B* **114**, 12629-12631 (2010) (cf. p. 41).
- [45] K. BICA, M. DEETLEFS, C. SCHRÖDER et K. R. SEDDON, « Polarisabilities of alkylimidazolium ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2703 (2013) (cf. p. 41).
- [46] J. ZEMAN, F. UHLIG, J. SMIA TEK et C. HOLM, « A coarse-grained polarizable force field for the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *J. Phys. : Condens. Matter* **29**, 504004 (2017) (cf. p. 41).
- [47] A. DEQUIDT et J. G. SOLANO CANCHAYA, « Bayesian parametrization of coarse-grain dissipative dynamics models », *J. Chem. Phys.* **143**, 084122 (2015) (cf. p. 41, 47, 50).
- [48] M. A. GEBBIE, A. M. SMITH, H. A. DOBBS, A. A. LEE, G. G. WARR, X. BANQUY, M. VALTINER, M. W. RUTLAND, J. N. ISRAELACHVILI, S. PERKIN et R. ATKIN, « Long range electrostatic forces in ionic liquids », *Chem. Commun.* **53**, 1214-1224 (2017) (cf. p. 42).

- [49] A. A. LEE, C. S. PEREZ-MARTINEZ, A. M. SMITH et S. PERKIN, « Scaling analysis of the screening length in concentrated electrolytes », *Phys. Rev. Lett.* **119**, 026002 (2017) (cf. p. 42).
- [50] L. P. REBELO, J. N. CANONGIA LOPES, J. M. ESPERANÇA, H. J. GUEDES, J. ŁACHWA, V. NAJDANOVIC-VISAK et Z. P. VISAK, « Accounting for the unique, doubly dual nature of ionic liquids from a molecular thermodynamic and modeling standpoint », *Acc. Chem. Res.* **40**, 1114-1121 (2007) (cf. p. 45).
- [51] A. L. ROCKWOOD, « Meaning and measurability of single-ion activities, the thermodynamic foundations of pH, and the gibbs free energy for the transfer of ions between dissimilar materials », *ChemPhysChem* **16**, 1978-1991 (2015) (cf. p. 45).
- [52] F. MÜLLER-PLATHE, « Coarse-Graining in Polymer Simulation : From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back », *ChemPhysChem* **3**, 754-769 (2002) (cf. p. 47).
- [53] S. IZVEKOV, M. PARRINELLO, C. J. BURNHAM et G. A. VOTH, « Effective force fields for condensed phase systems from ab initio molecular dynamics simulation : a new method for force-matching », *J. Chem. Phys.* **120**, 10896 (2004) (cf. p. 47).
- [54] A. CHAIMOVICH et M. S. SHELL, « Coarse-graining errors and numerical optimization using a relative entropy framework », *J. Chem. Phys.* **134**, 094112 (2011) (cf. p. 47).
- [55] W. G. NOID, « Perspective : coarse-grained models for biomolecular systems », *J. Chem. Phys.* **139**, 090901 (2013) (cf. p. 47).
- [56] J. G. SOLANO CANCHAYA, A. DEQUIDT, F. GOUJON et P. MALFREYT, « Development of DPD coarse-grained models : from bulk to interfacial properties », *J. Chem. Phys.* **145**, 054107 (2016) (cf. p. 47).
- [57] K. KEMPFER, J. DEVÉMY, A. DEQUIDT, M. COUTY et P. MALFREYT, « Development of coarse-grained models for polymers by trajectory matching », *ACS Omega* **4**, 5955-5967 (2019) (cf. p. 47).
- [58] P. ESPAÑOL et I. ZÚÑIGA, « Obtaining fully dynamic coarse-grained models from MD », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10538 (2011) (cf. p. 47).
- [59] I. P. NATANSON, *Constructive function theory I: Uniform approximation*, t. I (Ungar Pub Co, 1964) (cf. p. 53).
- [60] D. E. HANSON et J. L. BARBER, « A new paradigm for the molecular basis of rubber elasticity », *Contemp. Phys.* **56**, 319-337 (2015) (cf. p. 62).
- [61] A. KOROLKOVAS, P. GUTFREUND et J.-L. BARRAT, « Simulation of entangled polymer solutions », *J. Chem. Phys.* **145**, 124113 (2016) (cf. p. 62).
- [62] D. S. DEAN, « Langevin equation for the density of a system of interacting Langevin processes », *J. Phys. A : Math. Gen.* **29**, L613 (1996) (cf. p. 63).
- [63] K. YOO, A. DESHPANDE, S. BANERJEE et P. DUTTA, « Electrochemical model for ionic liquid electrolytes in lithium batteries », *Electrochim. Acta* **176**, 301-310 (2015) (cf. p. 64).



żywociński A.  
**Kempfer K.** Podgoršek A.  
**Solano Canchaya J.G.** Montes H.  
 Gelineau P.  
**Munoz G.** **Poy G.** **Pádua A.A.H.** **Conca L.** Schnell B.  
 Martzel N. Lesch V. Ghoufi A. Diddens D. Lejcek L.  
**Yao X.** **Devémy J.** **Sotta P.** Husson P.  
**Malfreyt P.** Segal M. Traikia M. Schröder C. Latour B.  
 Otero I. Sánchez P.B. Golub B. Traikia M. **Lequeux F.** Bordes E.  
**Oswald P.** **Long D.R.** Merabla S. Garcia J.  
**Costa Gomes M.F.** **Goujon F.** Lepre L.F. Blaak R.  
**Sanséau O.** **Couty M.** **Delannoy J-Y.** Relaix S. Munch É.  
 Sarraute S. **Garruchet S.** **Velioglu S.** **Masurel R.J.**  
 Andanson J-M.

FIGURE 4.4 – Remerciement aux collègues pour leur collaboration fructueuse en recherche : articles, communications orales, posters...