

**Étude de la transition vitreuse au sein de polymères  
selon une approche atomistique  
en utilisant la dynamique moléculaire**

par

François Godey

Thèse présentée au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de Philosophia doctor (Ph.D.)  
FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Novembre 2019

À Alice,

et mes parents

Annick et Serge Godey,

et mon neveu/filleul

Louis Godey.

« On s'habitue aux endroits et c'est difficile de s'en aller. On s'habitue à certaines façons de penser et c'est difficile d'en changer. »

*Les Raisins de la colère* (1938)

John Steinbeck

Le jury a accepté la thèse de monsieur François Godey dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Armand Soldera

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeur Pedro Alejandro Segura

Président administratif

Département de chimie

Professeur Yue Zhao

Évaluateur interne

Département de chimie

Professeur Saïd Elkoun

Évaluateur interne

Département du génie mécanique

Docteur Ingénieur Benoit Minisini

Évaluateur externe

Materials Design S.A.R.L

## Sommaire

Bien que connu depuis l'Antiquité, le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux, c'est-à-dire la transition vitreuse, est un phénomène qui peut être appréhendé phénoménologiquement mais dont l'origine physique reste méconnue. Lors de l'abaissement de la température, sur une courte plage de température souvent associée à une valeur unique appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$  (*Glass Transition*), les matériaux présentant une phase amorphe tels que les polymères, voient leur viscosité augmenter drastiquement, passant d'environ  $10^2$  poises à  $10^{13}$  poises, valeur caractéristique de la transition vitreuse.

Pour tenter d'expliquer cette augmentation, qui est liée au ralentissement dynamique, de nombreuses théories ont vu le jour au sein de la communauté scientifique. Cependant, à cause notamment de la trop grande disparité des échelles de temps de relaxation mises en jeu, ces théories restent parcellaires. Une théorie expliquant dans son ensemble cette augmentation spectaculaire de la viscosité reste encore à établir. Grâce au développement rapide de l'informatique ces 50 dernières années, de plus en plus de chercheurs l'utilisent comme outil à part entière de recherches. La simulation, dont la dynamique moléculaire (DM) est l'une de ses composantes, offre une véritable expérience virtuelle donnant accès à des échelles de temps et d'espace jusque-là inaccessibles.

L'utilisation de la DM afin de déterminer la  $T_g$  pour tout un panel de polymères, et ainsi montrer la puissance de prédiction de cet outil, bien qu'utile et intéressante, n'est pas l'objet central de cette thèse par articles. Le but premier que nous affichons est d'apporter une vision essentiellement chimique à la transition vitreuse au sein de polymères. Plus particulièrement, nous avons veillé à apporter une signification concrète à la  $T_g$  observée en simulation atomistique. Ceci nous a amenés à poser une image simple, mais néanmoins efficace, de la transition vitreuse.

Avant de développer le contenu de cette thèse, il est intéressant de mentionner ici que les six chapitres la constituant présentent tous la même structure. Cela, afin de lui conférer une certaine harmonie. Cette structure est la suivante : Introduction – Corps du chapitre – Conclusion.

Dans un premier temps, au sein de cette thèse, les trois premiers chapitres apportent une vue d'ensemble à la transition vitreuse et précisent les outils et méthodes utilisées pour l'étudier. Une présentation des principales théories développées pour tenter d'expliquer le phénomène de transition vitreuse a tout d'abord été réalisée. Il en ressort le fait que la coopérativité au sein des chaînes de polymères se présente comme étant l'un des moteurs essentiels à cette transition. Ainsi, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux transitions entre états rotamériques des angles dièdres de la chaîne principale. Pour cela, nous avons réalisé une présentation chronologique de l'ensemble des avancées les plus marquantes faites sur le sujet. Dans cette partie, nous avons notamment mis en évidence la prédominance de l'outil informatique dans les recherches. Également, nous avons montré que les résultats dépendent fortement de la méthode utilisée. C'est pourquoi, après avoir complété le premier chapitre en étudiant les méthodes expérimentales de détermination de la  $T_g$  et les paramètres influençant la valeur de cette dernière, nous nous sommes intéressés à notre outil expérimental, c'est-à-dire la dynamique moléculaire (DM). La DM utilise un ensemble d'équations et de paramètres afin de mimer les interactions entre les particules et de les animer. Ainsi, dans le cadre du second chapitre, nous avons détaillé son principe de fonctionnement. Bien que virtuelle, la DM présente des erreurs et incertitudes que nous avons présentées. Néanmoins, afin de minimiser ces dernières, une méthode de simulation fiable et spécifique à notre sujet d'étude a été mise en place dans le cadre de cette thèse. Le troisième chapitre est ainsi dédié à la présentation de nos simulations de polymères amorphes (polyéthylène (PE) et polystyrène (PS)), en mettant l'accent sur les étapes formant notre méthode et la validation de cette dernière. Ces étapes sont au nombre de 4 : Modélisation des configurations initiales – recuit initial – Compression hydrostatique uniforme – Recuit final.

Dans un second temps, au sein de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux différents résultats et interprétations issus de nos expériences. Cela fait l'objet de 3 chapitres. Chacun d'eux est entièrement dédié à la présentation d'un article. L'ensemble forme un tout répondant à notre problématique. Ainsi, en exploitant des résultats de dilatométrie simulée, nous avons mis en évidence que la plage de température, durant laquelle intervient la transition vitreuse, est beaucoup plus étendue, de 30 à 40 fois, que celle obtenue via des expériences classiques. Le gel progressif des degrés de liberté rend difficile la détermination d'une valeur unique de  $T_g$ . La vitesse extrêmement élevée du refroidissement de la température rend l'exploration de l'espace des configurations difficile. Un parallèle entre notre technique et les caméras à haute vitesse y est fait, et ceci pour la première fois. Au sein du 5<sup>ème</sup> chapitre, nous validons et développons nos interprétations, c'est-à-dire l'élargissement de la plage de transition correspondant à un gel progressif des degrés de liberté, en apportant une vision plus mécanique. Ainsi, nous avons étudié le module d'incompressibilité, de trois façons différentes, confirmant ainsi l'expansion de la plage de transition. De plus, le paramètre de Gruneisen nous a permis de valider le gel progressif de degrés de liberté observé auparavant. Une fois cet élargissement observé et démontré, nous avons orienté nos recherches vers l'étude des transitions entre états rotamériques des dièdres constituant la chaîne principale de nos polymères. Introduite dès le chapitre 4, et complétée dans ce dernier, l'énergie d'activation associée à ces transitions, nous a permis d'apporter cette signification tant souhaitée à la  $T_g$  et ainsi cela nous a permis de poser une image simple et efficace de la transition vitreuse. Pour cela, après avoir établi une relation directe entre  $E_a$  et la  $T_g$ , nous nous sommes plus spécifiquement intéressés à la mobilité des différents segments au sein des polymères choisis, afin d'étudier les mécanismes responsables de l'élargissement de la plage de température.

**Mots clés :** Transition vitreuse, polymères, simulation atomistique, dynamique moléculaire, plage étendue, énergie d'activation.

## Remerciements

C'est un travail de six ans qui s'achève par l'écriture de cette thèse. Six années pendant lesquelles j'ai rencontré, côtoyé, tant de personnes à qui je voudrais dire maintenant mes plus sincères remerciements.

En premier lieu, j'adresse ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Armand Soldera, professeur au sein du département de chimie de l'université de Sherbrooke, mais également vice doyen à la recherche de la faculté de sciences de cette même université, pour m'avoir donné la chance d'intégrer le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM). Outre le fait que je le remercie pour son soutien académique précieux et qu'il m'a beaucoup appris scientifiquement, je tiens à lui faire part de ma profonde gratitude pour sa disponibilité, sa bienveillance et son attention à mon égard. Plus particulièrement je veux le remercier pour le fait que je puisse terminer ma thèse depuis la France afin que j'entame ma carrière d'enseignant. Son investissement dans son laboratoire pour faire profiter au maximum ses étudiants de toutes les facettes d'un travail de recherche, comme se rendre à des séminaires, des congrès offrent une ouverture d'esprit. Le voyage permet la rencontre de nouvelles personnes et offre des sources de remerciements. Remerciement également, pour tous les moments où nous avons échangé sur la sciences, mais de littérature, famille, politique (pas forcément les mêmes idées, mais bon ☺).

Au commencement de ces remerciements, j'ai parlé de rencontres, comment ne pas évoquer celle qui coïncide avec le début de ma thèse et qui en est indissociable. Une semaine après avoir commencé mes recherches, j'ai rencontré Alice. Depuis, elle m'accompagne à chaque étape de ma vie et m'a soutenu tout au long de ce travail. C'est pour son accompagnement au quotidien et ses sacrifices passés et présents, que je souhaite lui dire ici un grand MERCI et comme quoi je lui suis infiniment reconnaissant.

Bien que je les cite seulement maintenant, il serait inconcevable ne pas remercier les personnes qui m'ont soutenu depuis mes premiers pas, m'accompagnant à chaque étape de ma vie. Je remercie mes parents, Annick et Serge Godey pour leur disponibilité, leur



soutient, leur sens aigu du travail bien fait, mais également, pour le fait de m'avoir laissé une totale liberté, tout en me conseillant dans mes choix, et cela au prix d'efforts importants. Également, je souhaite dire mes plus sincères remerciements à mon frère Pierre Godey pour son soutien, ses encouragements et le fait qu'il a, et constitue encore, un modèle éclairant certains de mes choix.

Je souhaite également remercier mes Grand parents et mon cousin Cédric pour leur soutien et le contact continu avec la France.

Tous mes sincères remerciements à l'ensemble des étudiants du lpcm que j'ai pu rencontrer et auprès de qui j'ai beaucoup appris (et avec qui je me suis beaucoup diverti), François Porzio, Guillaume DeGrandprès, Nasim Anoushed, Clément Wespiser, Alexandre Fleury, Etienne Cuierrier, Etienne Levert, Marie, Azar Shamloo, Vincent St-Onge et Samuel Palato. Je remercie également Amélie, Stéphane, Noureddine, Laura, Isabelle, Je suis désolé si j'ai omis (et j'en ai omis) une personne. Je tiens ici à remercier tout particulièrement François, Guillaume, Nasim, qui chacun à leur façon ont apporté une couleur particulière à cette thèse.

Mes remerciements vont également à Mohamed Ouassini Bensaïd pour son aide et pour l'ensemble nos échanges qui m'apportent beaucoup et contribuent à ma réflexion sur mon travail.

Je remercie les membres de mon comité, Pedro Alejandro Segura, Yue Zhao et Armand Soldera pour leurs temps et leurs remarques pertinentes.

Un grand merci à Jérôme Claverie pour sa disponibilité, ses remarques et tout simplement pour m'avoir offert la chance d'accomplir cette thèse.

Remerciements à l'ensemble du personnel du département de chimie. Les professeurs et plus particulièrement Patrick Ayotte, Serge Lacelle et Gessie Brisard. Merci à Philip Richter pour son soutien informatique, à Régina et René pour leurs accompagnements lors de mes démos, à Solange Thériault pour son accueil tout en

sourire, à Jean Sébastien pour tous ces restaurants découverts. Je tiens également à remercier Jean-Marc Chapuzet, qui fut mon premier interlocuteur quand je suis arrivé à l'université de Sherbrooke, pour sa disponibilité et pour l'ensemble des réponses à mes différentes interrogations.

Je tiens à remercier HuiZhong Lu, analyste en calcul scientifique de Calcul Québec pour son aide. Son efficacité à toute épreuve pour débloquer mes soucis informatiques a été des plus précieuses. Remerciement pour le personnel de la bibliothèque de l'Université de Sherbrooke qui fait un superbe travail.

Cette thèse clôturant mes études scolaires, je profite de cet espace qui m'est donné pour remercier l'ensemble de mes professeurs, qui tout au long de ma scolarité mon fait aimer l'école, et maintenant l'enseignement.

Enfin, je souhaite remercier les organismes qui ont rendu ces travaux possibles. Les ressources informatiques ont été mises à disposition par Calcul Québec et Calcul Canada. Ce travail a été financièrement soutenu par l'Université de Sherbrooke, le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) et le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG).

## Liste des abréviations

AMBER : « Assisted Model Building with Energy Refinement »

AG : Adam-Gibbs

B : Bulk Modulus (Coefficient d'incompressibilité)

$B_{\text{dyn}}$  : Coefficient d'incompressibilité obtenu par les dynamiques moléculaires.

$B_{\text{stat}}$  : Coefficient d'incompressibilité obtenu par les compressions isostatiques uniformes.

$B_{\text{SSD}}$  : Coefficient d'incompressibilité obtenu par déformations statiques de la structure.

C : Carbone

CFF93 : « Consistent Force Field »,

CHARME : « Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics »

CRR : Région d'arrangements coopératifs

COMPASS : « Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies »

DM : Dynamique moléculaire

DSC : Differential Scanning Calorimetry

$E_a$  : Énergie d'activation

$E_a^{at}$  : Énergie d'activation découlant de la prise en compte de toutes les transitions le long de la chaîne principale du polymère

$E_a^{ct}$  : Énergie d'activation découlant de la prise en compte des transitions coopératives le long de la chaîne principale du polymère

$E_a^{it}$  : Énergie d'activation découlant de la prise en compte des transitions isolées le long de la chaîne principale du polymère

fs : Femtoseconde

$g^+$  ou  $g^-$  : État gauche

LAMMPS : « Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator »

H : Enthalpie

M : Masse molaire moléculaire

$M_n$  : Masse molaire

nm : Nanomètre  
NPT : Nombre de particules, pression et température constante  
ns : Nanoseconde  
NVT : Nombre de particules, volume et température  
OPLS : « Optimized Potentials for Liquid Simulations »  
 $R_G$  : Rayon de giration  
RIS : État isométrique rotationnel  
S : entropie  
SA : Simulation atomistique  
 $S_c$  : entropie configurationnelle  
T : Température  
t : temps  
 $T_1$  ou  $T_g^l$  : Température inférieure de la plage de transition  
 $T_2$  ou  $T_g^u$  : Température supérieure de la plage de transition  
 $T_k$  : Température de Kauzmann  
 $T_g$  : Température de transition vitreuse  
 $T_m$  : Température de fusion  
P : Pression  
PBC : Conditions aux limites périodiques  
PCFF : « Polymer Consistent Force Field »  
PE : Polyéthylène  
 $PE_{100Mono}$  : Une chaîne de polyéthylène de 100 monomères  
 $PE_{250Mono}$  : Une chaîne de polyéthylène de 250 monomères  
PMMA : Polyméthacrylate de méthyle  
PIB : Polyisobutylène  
PS : Polystyrène  
 $PS_{125Mono}$  : Une chaîne de polystyrène de 125 monomères  
ps : picoseconde  
PVA : Alcool polyvinylique

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

V : volume

VFT : Vogel-Fulcher-Tamman

WLF : Williams-Landel-Ferry

# Table des matières

Sommaire.....	v
Remerciements .....	viii
Liste des abréviations .....	xi
Table des matières .....	xiv
Liste des figures.....	xx
Liste des tableaux .....	xxiv
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : La transition vitreuse .....	4
1.1. Introduction .....	4
1.2. Différentes théories concernant la transition vitreuse .....	9
1.2.1. Théories du volume libre.....	9
1.2.2. Point de vue cinétique.....	12
1.2.3. Théorie de Gibbs-DiMarzio.....	13
1.2.4. Théorie de Adam-Gibbs (AG).....	14
1.2.5. Théorie des effets couplés .....	16
1.2.6. Théorie de couplage des modes.....	17
1.3. Coopérativité intramoléculaire .....	19
1.3.1. Années 60 – 70 : mise en place de modèles théoriques et premiers calculs d'énergie 20	
1.3.2. Années 80 : Coopérativité et énergie d'activation.....	24
1.3.3. Années 90 : .....	26
1.3.4. Des années 2000 à nos jours : .....	28
1.4. Paramètres influençant la valeur de la température de transition vitreuse .....	29

1.4.1.	Masse moléculaire de l'échantillon .....	30
1.4.2.	Vitesse de refroidissement.....	31
1.5.	Conclusion.....	33
Chapitre 2 : Dynamique moléculaire.....		35
2.1.	Introduction .....	35
2.2.	Principe de fonctionnement.....	37
2.3.	Conditions d'une dynamique moléculaire.....	40
2.3.1.	Ensembles statistiques .....	40
2.3.2.	Conditions périodiques aux limites .....	41
2.3.3.	Barostat et Thermostat.....	42
2.4.	Champ de forces.....	45
2.4.1.	Choix du champ de force.....	46
2.4.2.	Représentation des interactions intramoléculaires.....	47
2.4.2.1.	Terme d'élongation.....	48
2.4.2.2.	Terme de courbure.....	50
2.4.2.3.	Terme de torsion.....	50
2.4.2.4.	Terme hors-du-plan .....	51
2.4.3.	Représentation des interactions intermoléculaires.....	52
2.4.3.1.	Terme électrostatique .....	53
2.4.3.2.	Terme de van der Waals .....	54
2.4.4.	Représentation des termes croisés .....	56
2.5.	Récapitulatif des paramètres utilisés pour la réalisation des dynamiques moléculaires	56
2.6.	Erreurs et incertitudes en simulation .....	57
2.7.	Conclusion.....	58

Chapitre 3 : Simulations de polymères amorphes .....	60
3.1. Introduction .....	60
3.2. Modélisation des configurations initiales .....	61
3.2.1. Modèles étudiés .....	61
3.2.1.1. Polyéthylène .....	62
3.2.1.2. Polystyrène .....	63
3.2.2. Génération de boîtes de simulation .....	63
3.2.3. Sélection de certaines boîtes de simulation .....	66
3.3. Premier recuit .....	67
3.4. Compression hydrostatique uniforme.....	68
3.4.1. Méthode.....	68
3.4.2. Validation du modèle.....	70
3.4.2.1. Via l'étude de la densité simulée .....	70
3.4.2.2. Validation du modèle via l'étude du module d'incompressibilité .....	72
3.5. Second recuit .....	75
3.6. Conclusion.....	77
Chapitre 4: « The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect » (François Godey, Alexandre Fleury, Aziz Ghoufi and Armand Soldera; Journal of Computational Chemistry 2018, 39, 255-261; Soumis et accepté; DOI: 10.1002/jcc.25069) .....	79
4.1. Contributions de l'auteur .....	79
4.2. Introduction .....	80
4.3. « The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect ».....	81
4.3.1. Abstract.....	81
4.3.2. Introduction .....	81



4.3.3.	Method.....	84
4.3.3.1.	Computational Method.....	84
4.3.3.2.	Activation Energy.....	85
4.3.4.	Results and Discussion.....	87
4.3.4.1.	Dilatometric Results.....	87
4.3.4.2.	Thermal expansion Coefficient.....	89
4.3.4.3.	Heat Capacity.....	93
4.3.4.4.	Activation energy.....	95
4.3.5.	Conclusions.....	97
4.3.6.	Acknowledgments.....	97
4.3.7.	References and Notes.....	98
4.4.	Conclusion.....	102
Chapitre 5: « Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties » (F. Godey, M.O. Bensaid, A. Soldera; Polymer 2019, 164, 33-38; Soumis et accepté; DOI: <a href="http://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.001">http://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.001</a> ).....		
5.1.	Contributions de l'auteur.....	105
5.2.	Introduction.....	105
5.3.	« Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties ».....	106
5.3.1.	Abstract.....	106
5.3.2.	Introduction.....	107
5.3.3.	Methodology.....	108
5.3.4.	Results and Discussion.....	111
5.3.5.	Conclusion.....	122
5.3.6.	Achnowledgment.....	124

5.3.7. References .....	124
5.4. Conclusion.....	128
Chapitre 6: « Local dynamics within the glass transition domain » (François Godey, Alexandre Fleury and Armand Soldera; Scientific Reports 2019, 9, 9638, 1-9; Soumis et accepté; DOI: <a href="https://doi.org/10.1038/s41598-019-45933-2">https://doi.org/10.1038/s41598-019-45933-2</a> ).....	130
6.1. Contributions de l'auteur.....	130
6.2. Avant-propos au chapitre 6.....	130
6.3. Introduction .....	132
6.4. « Local dynamics within the glass transition domain ».....	134
6.4.1. Abstract.....	134
6.4.2. Introduction .....	134
6.4.3. Results and Discussion .....	136
6.4.4. Method.....	147
6.4.5. References .....	149
6.4.6. Acknowledgment.....	154
6.5. Conclusion.....	154
Conclusion générale .....	157
Bibliographie .....	161
Annexe 1 : Transition du 1 <sup>er</sup> ordre VS transition du 2 <sup>ème</sup> ordre .....	185
Annexe 2 : Paramètres du champ de forces pour PE et PS .....	186
Annexe 3 : Termes croisés .....	190
Annexe 4: « Unveiling the Impact of Regio-Isomerism Defects in the Glass Transition Temperature of PVDF by the Mean of the Activation Energy ».....	197
A4.1. Introduction .....	197

A4.2.	« Un Unveiling the Impact of Regio-Isomerism Defects in the Glass Transition Temperature of PVDF by the Mean of the Activation Energy ».....	198
A4.2.1.	Abstract.....	198
A4.2.2.	Introduction .....	199
A4.2.3.	Simulation Method .....	202
A4.2.4.	Specific Protocol .....	205
A4.2.5.	Results And Discussion.....	209
A4.2.6.	Conclusion.....	217
A4.2.7.	Acknowledgement.....	217
A4.2.8.	References .....	218
A4.3.	Conclusion.....	221
Annexe 5 :	Compléments à la méthode de détermination de l'énergie d'activation .....	222
A5.1.	Détermination des transitions entre états rotamériques .....	222
A5.2.	Méthode de retraitement des données .....	224
A5.2.1.	Étape 1 :.....	225
A5.2.2.	Étape 2 :.....	225
A5.2.3.	Étape 3 :.....	226
A5.2.4.	Étape 4 :.....	227
A5.2.5.	Étape 5 :.....	228
A5.2.5.	Étape 6 :.....	228
Annexe 6 :	Script 1 - « Détermination des transitions et du nombre de conséquences associées.» .....	230
Annexe 7 :	Script 2 – « Détermination des transitions entre états rotamériques et de l'emplacement des conséquences associées. » .....	236

## Liste des figures

Figure 1 : Illustration schématique du paysage énergétique. L'axe des abscisses représente toutes les coordonnées de réaction. L'axe des ordonnées représente l'énergie potentielle [5, 18]. 5

Figure 2 : Diagramme d'Arrhenius représentant le logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (diagramme inspiré de [6]). Pour des températures inférieures à  $T^*$ , les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  se scindent en deux. 6

Figure 3 : Diagramme représentant la variation du logarithme de la viscosité ou du logarithme du temps de relaxation en fonction de la température normalisée  $T_g/T$ . Mise en évidence des liquides dits « forts » et « fragiles ». (Figure inspirée de [17, 26, 27] ). 7

Figure 4 : A) Système à basse température, les particules entourant la particule d'intérêt, en rouge, forme une cage autour de celle-ci. La partie en noir correspond à la représentation en sphère dure et la partie en grise correspond au volume occupé par les par 10

Figure 5 : Représentation schématique du volume total en fonction de la température. Les coefficients de dilatation du liquide surfondu et du verre, respectivement  $\alpha_l$  et  $\alpha_G$  y sont également représentés.  $V_0$  correspond au volume occupé à 0K. 11

Figure 6 : Représentation schématique de propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie et entropie) en fonction de la température. Sur cette figure, les températures de Kauzmann, transition vitreuse et de fusion, réciproquement notée  $T_k$ ,  $T_g$  et  $T_f$ , sont représentées. 13

Figure 7 : Variation de la fonction de corrélation en fonction du logarithme du temps.  $T_C$  est la température, dite critique, correspondant à la température de transition idéale à laquelle le système devient non ergodique et le temps de relaxation diverge [6]. 18

Figure 8 : Schéma représentant le mouvement de vilebrequin de Schatzki (appelé aussi mouvement à 5 liaisons), schéma inspiré de la représentation faite par E. Helfand [73]. En gris foncé est représenté les deux dièdres subissant une transition entre états rotamériques. Ici, le premier dièdre (à droite) passe de l'état trans à l'état gauche +, et

vice versa pour le second dièdre (à gauche). Également, nous remarquons bien que la tête et la queue de la chaîne sont inchangées. 21

Figure 9 : Schéma représentant le mouvement de vilebrequin de Boyer (appelé aussi mouvement à 3 liaisons ou « kink migration »), schéma inspiré de la représentation faite par E. Helfand [73]. En gris foncé est représenté les deux dièdres subissant une transition entre états rotamériques. Ici, le premier dièdre (le plus à droite) passe de l'état trans à l'état gauche +, et vice versa pour le second dièdre. 21

Figure 10 : a) Schéma représentant le mouvement de « production de paires gauches ». b) Schéma représentant le mouvement de type « migrations gauches ». Dans les deux cas nous remarquons que la queue de la chaîne (partie gauche de la chaîne) est translatée. Ces deux schémas sont inspirés de la représentation faite par E. Helfand [73]. 22

Figure 11 : Schéma représentant le mouvement de type III, correspondant à la rotation autour d'une simple liaison. Ici, le schéma met en évidence le passage d'un état trans vers un état gauche +. Ce schéma inspiré de la représentation faite par E. Helfand [73]. 23

Figure 12 : Schéma représentant une transition entre états rotamériques en position  $n = 0$ , donnant lieu à deux autres transitions (conséquences), concernant respectivement le deuxième et quatrième dièdre. Ces deux « conséquences » se font dans le sens opposé à la première. 25

Figure 13 : Graphique représentant la variation de la  $T_g(K)$ , du polychlorure de vinyle, en fonction de la masse molaire moyenne en nombre  $Mn$  [130]. 31

Figure 14 : Illustration de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la valeur de la  $T_g$ . La température de transition vitreuse est obtenue au niveau du changement de pente. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la valeur de la  $T_g$  diminue,  $T_{g1} > T_{g2} > T_{g3}$ . 32

Figure 15 : Schéma bilan du premier chapitre présentant la transition vitreuse et les différentes théories élaborées afin d'expliquer le ralentissement du temps de relaxation à l'approche de la transition vitreuse. 33

Figure 16 : Schéma donnant une vision d'ensemble concernant le principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire. 39

- Figure 17 : Représentation schématique des conditions périodiques aux limites (PBC). Sur ce schéma est représenté 9 boîtes de simulation (carrés noirs). Chacune de ces boîtes contient 4 particules (cercles). En rouge est indiquée la particule d'intérêt. Quand cette particule sort d'un côté, elle rentre de manière instantanée par le côté opposé. 41
- Figure 18 : Représentation schématique des quatre composantes de l'interaction intramoléculaire. 48
- Figure 19 : Graphique représentant l'énergie potentielle d'élongation, donnée suivant trois fonctions différentes, en fonction du déplacement relatif. Le potentiel quadratique, quartique et de Morse sont respectivement représentés en rouge, bleu et vert. 49
- Figure 20 : Énergie potentielle associée à l'angle de torsion d'une liaison au sein de la chaîne carbonée du polyéthylène. Les états rotamère  $\gamma$  sont indiqués. Afin de mieux visualiser les torsions, dans l'encadré est montrée la molécule de pentane en conformation  $g-g$ . 51
- Figure 21 : Représentation visuelle du terme d'énergie potentielle dit hors-du-plan. I, J, K et L représentent quatre atomes, non forcément consécutivement liés, avec I l'atome central. Les atomes I, J et K sont liés à l'atome I et ils forment un plan. 52
- Figure 22 : Graphique donnant l'énergie potentielle en fonction de la distance entre deux atomes. I et J représentent deux atomes. 55
- Figure 23 : Schéma résumant le principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire utilisée lors de cette étude. 59
- Figure 24 : Les figures A, B et C représentent respectivement une molécule d'éthylène, le monomère (unité de répétition) utilisé pour créer la chaîne de polyéthylène et une chaîne de polyéthylène constituée de 100 monomères. Les atomes gris foncé représentent des atomes de carbone alors que les blancs représentent des atomes d'hydrogène. 62
- Figure 25 : Les figures A, B et C représentent respectivement une molécule styrène, le monomère (unité de répétition) utilisé pour créer la chaîne de polystyrène et une chaîne de polystyrène constituée de 125 monomères. Les atomes gris foncé représentent des atomes de carbone alors que les blancs représentent des atomes d'hydrogène. 63

Figure 26 : Une configuration d'une chaîne de $PS_{12Mono}$ générée avec la méthode décrite ci-dessus.	65
Figure 27 : Représentation schématique des deux compressions hydrostatiques uniformes réalisées. La configuration précédente celle de plus basse énergie est utilisée comme point de départ pour la réalisation de la deuxième CHU.	69
Figure 28 : Énergie potentielle totale, $E_{pot}$ , en fonction du volume de la boîte de simulation pour 1 configuration particulière du $PE_{250Mono}$ .	72
Figure 29 : Schéma résumant la méthode de simulation de l'état amorphe que nous avons utilisé.	77
Figure 30 : Représentation schématique du chapitre 4.	104
Figure 32: Image récapitulative de l'annexe 3	221

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau reprenant l'ensemble des valeurs de densité déterminée par simulation, expérimentalement et par la méthode QSPR.	70
Tableau 2 : Tableau reprenant l'ensemble des valeurs du module d'incompressibilité déterminée par simulation et issu de la littérature.	74
Tableau 3 : Paramètres utilisés pour le potentiel d'élongation.	186
Tableau 4 : Paramètres utilisés pour le potentiel de courbure.	187
Tableau 5 : Paramètres utilisés pour le potentiel de torsion.	188
Tableau 6 : Paramètres utilisés pour le potentiel électrostatique.	189
Tableau 7 : Paramètres utilisés pour le potentiel de Van der Waals.	189
Tableau 8 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « liaison-liaison ».	191
Tableau 9 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « liaison-angle ».	191
Tableau 10 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « angle-angle ».	192
Tableau 11 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « fin de liaison-torsion ».	193
Tableau 12 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « milieu liaison-torsion ».	194
Tableau 13 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « angle-angle ».	195
Tableau 14 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « angle-angle-torsion ».	196
Tableau 15 : % de différence entre le nombre de transitions déterminées par le script et celui recalculé.	227



## Introduction générale

Après avoir mastiqué un chewing gum, lorsqu'il sèche, ce dernier passe d'un état caoutchoutique à un état solide. Il est ainsi aisé de concevoir que lors d'un changement d'état, les matériaux voient leurs propriétés, notamment mécaniques, se modifier drastiquement. La transition vitreuse, c'est-à-dire le passage de l'état caoutchoutique à un état solide vitreux est un phénomène dont les applications industrielles sont variées, allant de la fabrication du verre à celle du chewing gum, en passant par celle des pneumatiques.

Pour un matériau présentant une phase amorphe, bien que le savoir pratique soit important, le phénomène de transition vitreuse, reste encore méconnu aujourd'hui. Il est l'un des enjeux scientifiques majeurs à résoudre [1]. Ce changement d'état est discontinu, et intervient sur un intervalle de 3 à 5 K [2, 3]. Pour plus de commodité, ce type de transition de phase est généralement caractérisée par une valeur unique de la température appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ .

Phénoménologiquement la transition vitreuse est bien comprise. La diminution de la température, ou l'augmentation de la pression, entraîne une augmentation de la viscosité jusqu'à atteindre la valeur de  $10^{13}$  poises, ce qui lui est caractéristique [4]. Cette augmentation de la viscosité est liée au ralentissement du mouvement des molécules ayant pour conséquence une augmentation du temps de relaxation qui est le reflet de la rigidité des constituants du système étudié. Ce dernier devient comparable à la durée d'utilisation d'un outil de caractérisation classique.

Cependant, bien que comprise phénoménologiquement, l'origine physique de la transition vitreuse ne l'est que partiellement [5, 6, 7]. Depuis les années 50, au sein de la communauté scientifique plusieurs théories ont vu le jour pour tenter d'expliquer ce phénomène, notamment cette augmentation brutale de la viscosité en diminuant la température [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Due à la grande hétérogénéité des temps mis en jeu, aucune d'entre elles n'a réussi à expliquer globalement son origine physique. Également, une description précise en terme moléculaire, des polymères formant des verres, n'est pas encore disponible dans la littérature [15].

Néanmoins, afin de combler ces lacunes dans la connaissance scientifique globale concernant la transition vitreuse, de plus en plus de chercheurs se penchent de nos jours vers l'outil numérique [16]. Grâce à la puissance des ordinateurs et à la performance des algorithmes de calcul, la simulation moléculaire et plus particulièrement atomistique devient un outil à part entière de recherches au sein d'un laboratoire. Elle permet d'accéder à des échelles de temps et d'espace inaccessibles jusqu'alors.

Dans le cadre de cette thèse, grâce à la simulation atomistique, nous avons ainsi cherché à apporter une vision chimique au phénomène de la transition vitreuse au sein de polymères. Plus particulièrement, nous avons apporté une signification concrète à la  $T_g$ , tout en développant une réflexion sur les valeurs multiples, associées à cette température, que l'on retrouve au sein de la littérature scientifique.

Afin de présenter l'ensemble de nos résultats, et au vu de la forme de cette thèse, c'est-à-dire par articles, nous avons décidé d'articuler cet écrit de la façon suivante : les trois premiers chapitres permettront d'apporter une vision globale au sujet, tout en détaillant les méthodes et techniques de recherche employées. Par la suite, les chapitres suivants seront consacrés aux résultats, cela en présentant un article par chapitre (les références et l'ensemble des contributions à ces articles sont présentés dans l'avant-propos de cette thèse).

Ainsi, dans le chapitre 1, afin de d'apporter une vision globale à notre sujet d'étude, nous présentons les principales théories concernant la transition vitreuse. La notion de coopérativité sera particulièrement mise de l'avant. Cette première partie sera complétée par l'étude de la détermination expérimentale de la  $T_g$ , mais également en évoquant les principaux facteurs influençant cette dernière.

Dans le chapitre 2, nous nous intéressons à la simulation atomistique notamment à la dynamique moléculaire. Pour cela, nous allons présenter son principe général de fonctionnement et nous détaillerons la modélisation des interactions entre les atomes.

Comme tout outil de recherche, la dynamique moléculaire possède ses limites, limites que nous présenterons en dernière partie de ce deuxième chapitre.

Comme nous avons pu l'évoquer précédemment, dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons à l'étude de la transition vitreuse au sein de polymères amorphes. La modélisation de ce type de polymères est délicate et demande une méthode particulière. C'est pourquoi le chapitre 3 sera dédié à la simulation de polymères amorphes. Après avoir présenté la modélisation de l'état initial des systèmes d'études, soient le polyéthylène et le polystyrène, nous détaillerons la méthode utilisée pour les simuler.

Au sein du chapitre 4, nous présentons l'article intitulé « The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect. » Dans cet article, nous étudierons les résultats de nos simulations atomistiques de  $T_g$ . Pour cela, nous avons étudié le volume spécifique, le coefficient d'expansion thermique et la capacité calorifique à volume constant du PE et du PS, en fonction de la température. De ces recherches, nous avons pu réaliser un parallèle avec la caméra ultra-rapide. Les résultats présentés dans celui-ci seront complétés lors du chapitre suivant.

En effet, dans le chapitre 5, nous confirmons et complétons les résultats exposés lors du chapitre précédent, en apportant une vision plus mécanique, étude du module d'incompressibilité et du paramètre de Gruneisen, à la transition vitreuse. Pour cela, l'article: « Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties » est inséré.

Au sein du chapitre 6, nous présentons notre dernier article intitulé : « Local dynamics within the glass transition domain. » Dans celui-ci, nous détaillons une étude approfondie de l'énergie d'activation associée aux transitions entre états rotamériques. Nous ferons ainsi le lien entre énergie d'activation et  $T_g$ . Cette étude permettra d'apporter une vue chimique à la transition vitreuse.

Finalement, nous présenterons une conclusion générale à cette thèse.

# Chapitre 1 : La transition vitreuse

## 1.1. Introduction

Lors du refroidissement d'un liquide, celui-ci devient généralement cristallin à une température correspondante à la température de fusion, notée  $T_m$ . Le changement de phase est une transition thermodynamique de premier ordre (cf annexe 1). Cependant, il arrive qu'un matériau ne présente pas de phase cristalline ou le refroidissement s'effectue de manière trop rapide lors d'une trempe [5, 6]. Dans ce deuxième cas, le liquide initial devient ce que l'on appelle un liquide surfondu. En continuant d'abaisser la température, le système va passer de cet état de liquide surfondu à un état solide dit vitreux. Ce changement d'état est la transition vitreuse. Il est caractérisé par la température de transition vitreuse, habituellement dénotée par  $T_g$ .

Expérimentalement, la température de transition vitreuse peut être déterminée selon plusieurs méthodes et donne lieu à des valeurs de  $T_g$  différentes pour un même polymère, (voir paragraphes 1.2.2 et 1.5).

Les méthodes les plus utilisées dans la littérature sont : les techniques de dilatométrie [17], la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [18], la résonance magnétique nucléaire (RMN) [19], la dispersion diélectrique [20] ou mécanique [21]. Également, nous pouvons retrouver des méthodes spectroscopiques tel que la diffusion de neutrons [22], de la lumière [23] ou encore des rayons X inélastique [24].

La diminution de la température, ou l'augmentation de la pression, entraîne un ralentissement du mouvement des molécules et ainsi une augmentation du temps de relaxation ( $\tau$ ) qui est le reflet de la mobilité des constituants du système étudié. Ainsi, lors de la réalisation d'une trempe, proche de la  $T_g$ , le système (liquide surfondu) voit son temps de relaxation atteindre des valeurs mesurables. Le système n'a pas le temps

d'atteindre sa configuration la plus stable, de plus basse énergie, correspondant à la phase cristalline. Il reste piégé dans un état métastable correspondant à l'état vitreux (Figure 1) [5, 25, 26].

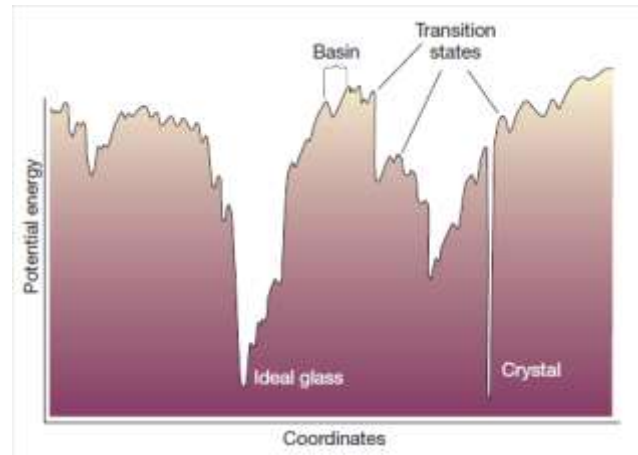


Figure 1 : Illustration schématique du paysage énergétique. L'axe des abscisses représente toutes les coordonnées de réaction. L'axe des ordonnées représente l'énergie potentielle [5, 26].

Dans le cadre de l'étude de polymères amorphes, les différents temps de relaxation que l'on peut retrouver sont associés à des relaxations spécifiques. Via des méthodes de spectroscopie, dans la littérature, nous pouvons retrouver quatre grands types de relaxations intervenants sur certaines plages de températures [6, 27, 7]:

- Les relaxations  $\delta$  et  $\gamma$  : Ces deux types de relaxations s'effectuent sur des temps courts et sont présent même à des températures inférieures à la  $T_g$ . Elles sont associées aux mouvements de vibration et de libration des chaines latérales.
- La relaxation  $\beta$  : (également appelée relaxation de Johari-Goldstein [28, 29]) Ce type de relaxation s'effectue sur des temps relativement courts et n'est pas de nature coopérative, même si ce point est encore sujet à discussion au sein de la

communauté scientifique [30]. Elle joue un rôle important dans bons nombres de propriétés des polymères amorphes.

- Relaxation  $\alpha$  : Cette relaxation est souvent décrite comme étant la relaxation principale et est souvent citée comme étant la relaxation caractéristique de l'état amorphe. Elle est directement en relation avec la transition vitreuse. Ses mécanismes correspondent aux mouvements de la chaîne principale. Comme nous pourrons le constater tout au long de ce mémoire, elle est liée à des mouvements fortement corrélés, plus particulièrement aux changements conformationnels de manière coopérative [31].

Dans l'état surfondu, à hautes températures, les relaxations  $\beta$  et  $\alpha$  ne forment qu'un seul type de relaxation, comme cela a été prouvé par différents auteurs [32, 33, 34]. La nature de cette relaxation n'est pas encore très bien définie. Elles se scindent en deux au niveau d'une température particulière que certains chercheurs associent à la température critique, notée  $T^*$ , apparaissant dans le modèle théorique de couplage de mode, voir paragraphe 1.6. Une représentation de la dépendance de ces relaxations en fonction de la température est donnée en Figure 2.

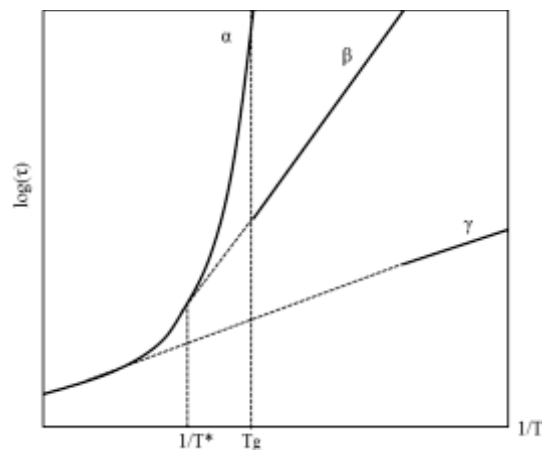


Figure 2 : Diagramme d'Arrhenius représentant le logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (diagramme inspiré de [6]). Pour des températures inférieures à  $T^*$ , les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  se scindent en deux.

Dans le cadre notamment de polymères, il nous est également possible d'étudier la mobilité, comme celle des chaînes de polymère, via l'étude de sa viscosité ( $\eta$ ) définie en Poise. Au niveau de la  $T_g$ , la viscosité augmente très rapidement d'environ 11 ordres de grandeurs, passant globalement de  $10^2$  à  $10^{13}$  Poise. Selon la dépendance de la viscosité, ou du temps de relaxation, vis-à-vis de la température, Angell classe les différents liquides pouvant donner des verres (un verre est décrit comme un solide, mais peut « couler » [31]) selon deux grandes catégories. Les liquides pouvant former des verres dits « forts » ou « fragiles », voir Figure 3 [25, 35, 36] :

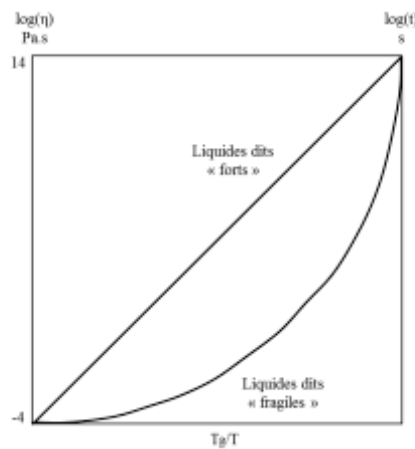


Figure 3 : Diagramme représentant la variation du logarithme de la viscosité ou du logarithme du temps de relaxation en fonction de la température normalisée  $T_g/T$ . Mise en évidence des liquides dits « forts » et « fragiles ». (Figure inspirée de [25, 35, 36] ).

Les liquides dits « forts », comme ceux de silice, ont un comportement Arrhénien de la viscosité en fonction de la température (Équation 1.1) :

$$\eta(T) = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad [1.1]$$

Avec  $A$ ,  $k_b$ ,  $T$  et  $E_a$  correspondant respectivement à une constante indépendante de la température, la constante de Boltzmann, la température en kelvin et l'énergie d'activation.

Pour les verres dits « fragiles », comme l'o-terphenyl, la dépendance de la viscosité, ou du temps de relaxation, par rapport à la température est plus complexe [25]. Proche de la  $T_g$ , le comportement est non-Arrhénien (visible sur la Figure 2 via la relaxation  $\alpha$ , et sur la Figure 3). Pour ces verres, le comportement de la viscosité, ou du temps de relaxation, est décrit par les relations empiriques, mathématiquement équivalentes, de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (équation 1.2) ou Williams-Landel-Ferry (WLF) (équation 1.3) dans le cadre plus spécifique de l'étude des polymères [37]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad [1.2]$$

$$\log\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right) = -\frac{c_1^g(T-T_g)}{c_2^g+T-T_g} \quad [1.3]$$

Avec  $B$ ,  $\eta_0$ ,  $T_0$ , et les données  $C_1^g$  et  $C_2^g$  correspondant respectivement à une énergie d'activation effective, à la viscosité à une température infinie, la température dit de Vogel et à des paramètres universels. La température de Vogel correspond à la température à laquelle le temps de relaxation diverge.

Pour les liquides dits « fragiles », la nature non-Arrhénienne du comportement de la viscosité, ou du temps de relaxation, reste seulement partiellement comprise par les scientifiques [5, 6, 27, 38, 39]. D'une façon plus générale la transition vitreuse reste l'un des enjeux majeurs à résoudre [1]. Dans la communauté scientifique, il n'y a pas de consensus concernant l'origine de la transition vitreuse, de ce fait il existe plusieurs théories pour rendre compte de ce phénomène.

Dans ce premier chapitre, nous étudierons les principales théories concernant la transition vitreuse. Une fois cette étude réalisée, nous mettrons l'accent sur la notion de coopérativité, notion qui nous le verrons est majeure dans la compréhension de la transition vitreuse. Par la suite, nous allons donner quelques éclaircissements concernant la détermination expérimentale de la  $T_g$ . Nous finirons ce chapitre en évoquant les principaux facteurs qui influencent la valeur de cette température de transition afin d'avoir une vision complète de cette transition.



## 1.2. Différentes théories concernant la transition vitreuse

Depuis plusieurs décennies, de nombreux chercheurs ont essayé d'établir des théories tentant d'expliquer le phénomène de transition vitreuse, notamment l'augmentation drastique de la viscosité, donc du temps de relaxation, au niveau de la température de transition vitreuse.

### 1.2.1. Théories du volume libre

L'une des premières théories, établie au milieu des années 50, afin de chercher une explication au phénomène de la transition vitreuse, est la théorie du volume libre de Cohen et Turnbull [8, 9].

Cette théorie repose sur le travail initial d'Eyring dans les années 30-40. Le liquide surfondu est représenté comme un mélange composé de sphères solides et de trous [40, 41]. Les sphères solides représentent les atomes. Dans le cadre de l'étude des polymères, Cohen et Turnbull associent ces sphères à des segments du polymère. L'ensemble des trous forment la grandeur communément appelée volume libre.

A très basse température, les différents segments formant le polymère, se retrouvent piégés dans des cages formées par les autres segments (Figure 4.a). Afin de pouvoir se déplacer sur une distance équivalente à sa taille, les segments ont besoin de suffisamment d'espace, c'est-à-dire ont besoin d'une certaine quantité de volume disponible. A partir d'un certain volume (volume libre critique), obtenu à partir d'une température spécifique, les chaînes ont la possibilité de bouger et cela se fait de manière coopérative. Dans cette théorie, le déplacement d'un segment du polymère se fait de manière coordonnée avec le déplacement d'un trou correspondant à du volume libre, chacun prenant la place de l'autre (Figure 4.b). Plus la température augmente, plus les chaînes peuvent se mouvoir librement.

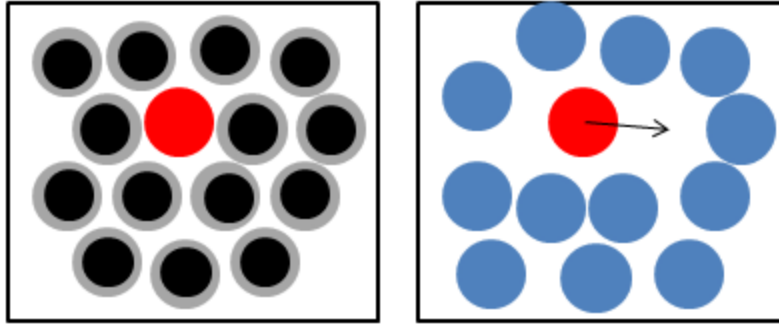


Figure 4 : Gauche : Système à basse température, les particules entourant la particule d'intérêt, en rouge, forme une cage autour de celle-ci. La partie en noir correspond à la représentation en sphère dure et la partie en grise correspond au volume occupé par les particules du à leurs vibrations. Droite : Schéma représentatif de la théorie du volume « trou ».

A partir des travaux de Flory et sa définition du volume libre, plusieurs définitions du volume libre ont émergé suivant les groupes de travail [42, 43, 44, 45]. Selon une vision générale, le volume libre, noté  $V_L$ , peut être défini de la manière suivante, équation 1.4 et 1.5 :

$$[\textit{Volume libre}] = [\textit{Volume total}] - \Sigma[\textit{Volume occupé}] \quad [1.4]$$

$$V_L = V - V_{\textit{occupé}} \quad [1.5]$$

$V$  et  $V_{\textit{occupé}}$  correspondent respectivement au volume total et au volume occupé, c'est-à-dire à la somme des volumes occupés par les atomes. La divergence entre les différents auteurs provient de la définition à donner au volume occupé. Certains auteurs définissent le volume occupé comme étant égale au volume des atomes considéré comme des sphères dures, zone noires sur la figure 4.a [43]. D'autres, et c'est le cas de Flory, considèrent que le volume occupé correspond au volume des sphères dures plus un volume lié aux mouvements de vibrations, zones grises sur la figure 4.a [42]. Ce volume est dépendant de la température.

Dans le cadre de ce mémoire, pour continuer d'expliquer la théorie du volume libre, nous avons décidé de nous baser sur la définition du volume libre qu'en fait Flory. Nous avons fait ce choix parce que c'est cet auteur qui en premier mena à bien l'expression d'une théorie détaillée du volume libre et qu'elle est relativement aisée à se représenter. Il nous est maintenant possible de relier le coefficient de dilatation thermique, noté  $\alpha$ , avec le volume libre par la relation suivante, équation 1.6 :

$$\left(\frac{\partial V_L}{\partial T}\right)_P \approx V(\alpha_l - \alpha_G) \quad [1.6]$$

Dans cette équation,  $\alpha_l$  et  $\alpha_G$  représentent respectivement le coefficient de dilatation thermique du liquide surfondu et du verre. Tant qu'à lui,  $V$  représente le volume total du système. Nous pouvons représenter schématiquement le volume libre grâce à la figure 5. De plus, Simha et Boyer ont déterminé que la différence de coefficient de dilatation thermique est inversement proportionnelle à la  $T_g$  de la manière suivante, équation 1.7 [46]:

$$(\alpha_l - \alpha_G)T_g = \text{Constante} = 0,113 \quad [1.7]$$

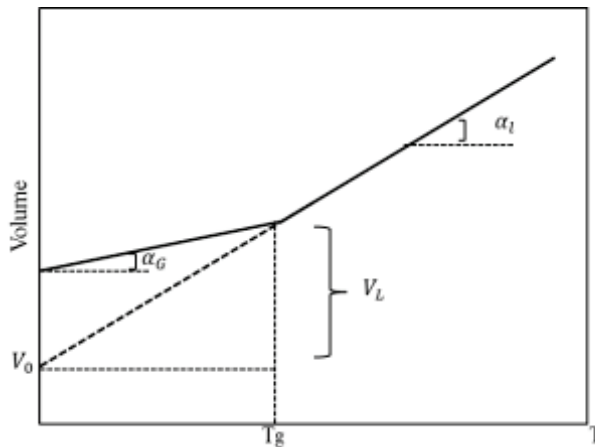


Figure 5 : Représentation schématique du volume total en fonction de la température. Les coefficients de dilatation du liquide surfondu et du verre, respectivement  $\alpha_l$  et  $\alpha_G$  y sont également représentés.  $V_0$  correspond au volume occupé à 0K.

La théorie du volume libre fonctionne très bien pour des températures au-dessus de la  $T_g$ , par contre son utilisation à des températures inférieures mène à certaines incompréhensions.

### 1.2.2. Point de vue cinétique

D'un point de vue phénoménologique, une autre façon d'étudier la transition vitreuse, c'est de considérer la vitrification comme étant un phénomène de nature purement cinétique. La valeur de la  $T_g$  définissant la transition vitreuse dépend de la méthode de mesure employée, donc du temps laissé au système pour relaxer et atteindre un équilibre. Comme nous pourrions le voir plus en détails au paragraphe 1.5.2, la zone de transition varie en fonction de la vitesse de refroidissement [47, 48, 49, 50]. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la valeur de la  $T_g$  diminue [10].

Si nous poussons à l'extrême ce raisonnement en imaginant un refroidissement infiniment lent du système, nous nous retrouverons avec une  $T_g < 0$  K. Son entropie tendrait donc vers une valeur qui serait inférieure à celle du cristal et deviendrait ainsi négative, étant donné que par définition à 0 K l'entropie du cristal est nulle. Le fait d'avoir  $S < 0$  violerait le troisième principe de la thermodynamique, ce qui rend cette hypothèse impossible. Cet état de fait est appelé communément le paradoxe de Kauzmann [51, 52]. A ce paradoxe est associée une température critique, notée  $T_K$ , à laquelle la différence d'entropie entre le liquide surfondu et le cristal est nulle (Figure 6). Certains chercheurs ont postulé le fait que  $T_K$  correspond à  $T_0$  présente dans l'équation de VFT (équation 1.2), cependant cette prise de position reste sujette à débat au sein de la communauté scientifique [53].

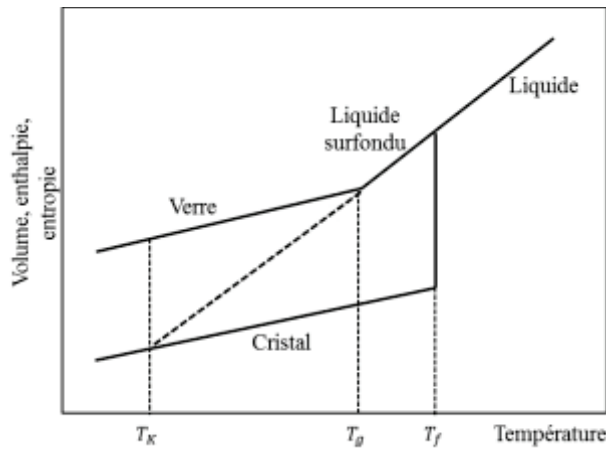


Figure 6 : Représentation schématique de propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie et entropie) en fonction de la température. Sur cette figure, les températures de Kauzmann, transition vitreuse et de fusion, réciproquement notée  $T_k$ ,  $T_g$  et  $T_f$ , sont représentées.

Pour éviter de tomber dans le scénario du paradoxe de Kauzmann, le système doit subir une transition thermodynamique.

### 1.2.3. Théorie de Gibbs-DiMarzio

La transition vitreuse, notamment la description du ralentissement drastique de la mobilité proche de la  $T_g$ , ne peut pas être seulement expliquée du point de vue du volume libre et de l'activation thermique liée à des phénomènes cinétiques.

Fin des années 50, Gibbs et DiMarzio, en cherchant une réponse au paradoxe de Kauzmann, supposent la présence d'une transition thermodynamique de deuxième ordre (cf annexe 1) à une température inférieure à la  $T_g$  [11, 54]. Quand on refroidit le système sur un temps suffisamment long, comme on a pu le voir dans le paragraphe précédent, celui-ci va bénéficier du temps nécessaire pour sonder l'ensemble du paysage énergétique, voir figure 1. Ainsi, quand la température devient suffisamment basse pour bloquer le passage d'un puits de potentiel à un autre, le système va se retrouver piégé

dans l'état vitreux idéal. A la température, notée  $T_2$ , comprise entre  $T_K$  et  $T_g$  classiquement obtenue, le système va subir une transition. Expérimentalement  $T_2$  est définie comme étant approximativement égale à  $T_g - 50K$  [55]. De plus,  $T_2$  peut être vue comme la température de transition vitreuse pour un système ayant subi un refroidissement infiniment long. A cette température l'entropie de configuration, notée  $S_C$ , est supposée nulle (les degrés de liberté liés à la vibration ne sont pas pris en compte). C'est-à-dire que l'on serait dans le cadre d'un verre idéal ou parfait (Figure 1) [56, 57].

#### 1.2.4. Théorie de Adam-Gibbs (AG)

De leur côté dans les années 60, s'appuyant sur les travaux de Gibbs et DiMarzio, Adam et Gibbs (AG) ont développé une nouvelle théorie, basée plus spécifiquement sur le rôle de l'entropie de configuration et s'affranchissant de la notion d'équilibre, pour expliquer le ralentissement drastique de la mobilité des particules, comme des chaînes de polymères, au niveau de la  $T_g$  [12, 58, 59].

Quand la température est abaissée, les particules vont se regrouper en « paquets » formant des régions distinctes présentant les caractéristiques de l'état vitreux (mobilité quasi nulle à l'échelle d'une expérience). Dans le cadre de l'étude de polymères, les particules peuvent être par exemple les monomères. Le mouvement de l'un de ces paquets implique le mouvement de manière coopératif d'un autre paquet voisin. Ces paquets se déplaçant de manière coopérative forment des régions d'arrangements coopératifs, notées CRR. Selon ces auteurs, ce sont ces mouvements coopératifs qui sont à l'origine de la dynamique de relaxation. Certains auteurs ont évalué la taille d'une CRR d'environ 3nm [60, 61, 62, 35]. Au voisinage de la  $T_g$ , l'énergie des CRR pour franchir les barrières d'activation, et ainsi atteindre un nouveau puits d'énergie potentielle, devient trop faible et les mouvements coopératifs se bloquent. Le nombre de minima qui leur est potentiellement accessible devient de plus en plus limité, voir figure 1. Ce blocage entraîne une diminution de l'entropie configurationnelle ( $S_C$ ).

Selon Adam et Gibbs, le temps de relaxation des liquides surfondus, c'est-à-dire des liquides pouvant former des verres, est lié à  $S_C$  qui dépend du nombre de molécules engagées dans un arrangement coopératif, est alors décrit par la relation suivante (équation 1.8) :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C_{AG}}{TS_C}\right) \quad [1.8]$$

Dans laquelle  $\tau_0$  et  $C_{AG}$  sont des constantes indépendantes de  $T$  et  $P$ .  $C_{AG}$  est proportionnelle à l'énergie libre d'activation via la différence de potentiel chimique ( $\Delta\mu$ ) pour des arrangements locaux. C'est-à-dire est proportionnelle à la différence de potentiel chimique entre les régions du système pouvant bouger de manière coordonnée des autres ne le pouvant pas.

Cette théorie est sujette à discussion dans le monde scientifique du fait qu'il est impossible de déterminer l'entropie de configuration. Ils proposent, et cela appuyé sur des travaux d'autres chercheurs, que  $S_C$  soit égale à l'entropie d'excès, notée  $S_e$ , qui se définit comme étant égale à la différence d'entropie entre le liquide et le cristal (équation 1.9) [6, 63, 59]:

$$S_e = \int_0^T (C_{p,liq} - C_{p,cristal}) d\ln(T) \quad [1.9]$$

Avec  $C_{p,liq}$  et  $C_{p,cristal}$  correspondant respectivement aux capacités calorifiques à pression constante du liquide et du cristal. Il est important de manipuler cette égalité entre  $S_C$  et  $S_e$  avec beaucoup de prudence étant donné que  $S_e$  inclut une composante reliée aux degrés de liberté vibrationnels.

La théorie d'Adam-Gibbs a été validée lors de l'étude de polymères confinés [64, 65]. Pour des systèmes plus réalistes, la théorie est mise en défaut dû à l'augmentation du nombre de degrés de liberté entraînant une estimation de  $S_e$  plus hasardeuse.

Néanmoins, cette théorie, malgré ses limites, au voisinage de la  $T_g$ , permet de faire le lien entre l'aspect dynamique, c'est-à-dire le temps de relaxation, et l'aspect

thermodynamique, via l'entropie de configuration, de la transition vitreuse. Fin des années 70, le modèle de Adam-Gibbs a été complété par Cohen et Grest via l'introduction du modèle de percolation. Dans ce modèle, les régions de coopérativité sont divisées en deux types suivants qu'elles soient liquides ou solides [66].

#### 1.2.5. Théorie des effets couplés

Dans la plage de températures correspondant au liquide surfondu,  $T > T_g$ , fin des années 70, N'gai propose un modèle afin d'expliquer la dynamique [13, 67, 68, 69, 70, 71]. Il préfère mettre au point un modèle basé sur des « dynamiques hiérarchiquement contraintes » que sur un modèle de mouvements coopératifs comme nous avons pu le voir précédemment.

Selon la théorie développée par N'gai, la dynamique des liquides surfondus est dominée par deux types de mouvement distincts, dont l'un remplace l'autre au temps critique, noté  $t_c$ .

Le premier type de mouvement s'effectue sur un temps court ( $t < t_c$ ). Les particules voisines d'une particule d'intérêt ne lui font pas encore ressentir l'effet de cage. Les particules relaxent les unes indépendamment des autres. Ce type de mouvement est régi par une fonction de relaxation, notée  $\Phi_1$ , équation 1.10 :

$$\Phi_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0(T)}\right) \quad [1.10]$$

Avec  $\tau_0(T)$  correspondant au temps de relaxation microscopique pour une température donnée.

Pour  $t > t_c$ , qui est de l'ordre de la picoseconde (ps), le mouvement devient coopératif et l'expression de la fonction de relaxation prend la forme d'une exponentielle étirée, notée



$\Phi_2$ , appelée fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Cette fonction de réponse ( $\Phi_2(t)$ ), par exemple la polarisation après avoir appliqué un champ électrique au système, est donc décrite par la relation suivante, équation 1.11 :

$$\Phi_2(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad [1.11]$$

Dans laquelle  $\Phi(t) = [\sigma(t) - \sigma(\infty)]/[\sigma(0) - \sigma(\infty)]$  avec  $\sigma$  est la quantité mesurée. Également, dans cette équation,  $\tau$  correspond au temps de relaxation caractéristique dont la dépendance par rapport à la température peut être décrite par les équations de VFT et WLF dans le cadre d'un liquide « fragile ». Le paramètre  $\beta$  est compris entre 0 et 1 suivant la « fragilité » du matériau. Quand  $\beta = 1$ , nous retrouvons une exponentielle simple, ce qui correspond au cas de liquides « durs ».

#### 1.2.6. Théorie de couplage des modes

Dans les années 80-90, une nouvelle théorie a vu le jour permettant de mieux expliquer les phénomènes se produisant aux basses températures. Comme nous avons pu notamment l'expliquer lors de l'étude du volume libre, pour se déplacer une particule a besoin d'un espace libre, un trou. Cependant, lors de l'abaissement de la température, elle se retrouve piégée dans une cage formée par les particules voisines, elles-mêmes ne pouvant plus se mouvoir. Ainsi, pour se déplacer (particules, cages), il faut qu'il y ait un mouvement collectif et corrélé de nombreuses particules, ce qui forme un système complexe. La dynamique de tels complexes demande l'utilisation d'une fonction de corrélation. La théorie de couplage des modes (MCT) utilise une fonction de corrélation de la densité contenant une fonction de mémoire non linéaire, permettant l'obtention d'informations directes sur l'évolution de la structure locale autour d'une particule en fonction du temps [72, 73]. Cette fonction englobe la fonction KWW vue précédemment [6, 72, 73].

La force de ce modèle provient du fait qu'il traite les dynamiques de toutes les particules au même niveau, que ce soit celles dont on cherche à étudier le mouvement directement ou celles formant les cages. La dynamique des particules est dépendante de celle des cages. Sur la figure 7 ci-dessous est représentée l'évolution temporelle de la fonction de corrélation et cela pour différentes températures.

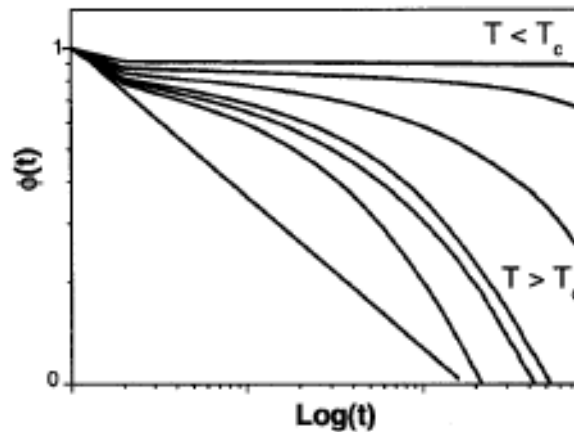


Figure 7 : Variation de la fonction de corrélation en fonction du logarithme du temps.  $T_c$  est la température, dite critique, correspondant à la température de transition idéale à laquelle le système devient non ergodique et le temps de relaxation diverge [6].

De cette figure, nous remarquons l'existence de trois régimes de relaxation distincts au sein des liquides. Le premier régime est un régime sur les temps court et indépendant de la température. Il est dû aux collisions et aux vibrations de la particule à l'intérieur de sa cage. Le deuxième régime est dû aux déformations collectives des cages. Si la densité augmente trop, alors les cages ne peuvent plus bouger et on observe alors une disparition de ce régime. Le troisième et dernier régime correspond à la diffusion, c'est un régime de relaxation au long terme. Comme nous pouvons le constater sur la figure ci-dessus, Figure 7, les deux derniers régimes dépendent fortement de la température. Plus la température diminue, plus le deuxième régime s'étend. La relaxation des cages demande de plus en plus de temps. Au contraire, quand la température augmente, toutes les

particules, par conséquent les cages, peuvent se mouvoir librement, ainsi, nous observons une disparition de ce deuxième régime.

Le modèle MCT, depuis la première version établie, fait l'objet de nombreuses recherches, expérimentales et théoriques [74, 75, 14]. Ces recherches portent notamment sur la valeur de  $T_C$  [76, 77].

Suite à cette description des principales théories concernant la transition vitreuse, nous pouvons conclure qu'il n'existe pas de théorie globale, c'est-à-dire valable à toutes les températures et sur tous les temps, pour décrire cette transition. La nature de la transition vitreuse reste un sujet de travail intense que ce soit au niveau expérimental [78] ou théorique [79, 80].

### **1.3. Coopérativité intramoléculaire**

Comme nous avons pu le faire remarquer à plusieurs occasions depuis le début de ce mémoire, la coopérativité est l'un des moteurs essentiels à la transition vitreuse. Ainsi, afin de mieux comprendre le ralentissement de la vitesse de relaxation à l'approche de la  $T_g$ , de nombreux chercheurs ont tenté de percer, au niveau atomistique, les mécanismes de coopérativité mis en jeu.

Selon les théories de Gibbs-DiMarzio et AG, vues précédemment, la transition vitreuse survient lors de l'abaissement de la température étant donné que le nombre de puits énergétiques accessibles correspondant à des configurations stables du système étudié, devient de plus en plus rare. De plus, lors de l'étude de polymères, nous avons mis l'accent sur le fait que c'est la relaxation  $\alpha$ , c'est-à-dire celle correspondant aux mouvements de la chaîne principale, qui est principalement responsable de cette transition. Ainsi, pour étudier le ralentissement de la dynamique proche de la température de transition vitreuse, il est nécessaire d'étudier les mouvements autour d'une liaison simple, soit les transitions des angles dièdres de la chaîne principale entre états

rotamériques, voir Figure 19. Ces mouvements sont fortement liés à la configuration des systèmes entiers [81, 82]. Cela a été validé par les recherches expérimentales en « quasielastic neutron scattering » de Kanaya et son équipe [83, 84].

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter de manière chronologique l'ensemble des principales avancées faites sur le sujet.

### 1.3.1. Années 60 – 70 : mise en place de modèles théoriques et premiers calculs d'énergie

Dès le début des années 60, plusieurs chercheurs ont mis en place différents modèles afin de comprendre les mécanismes atomiques pouvant intervenir au sein de la chaîne principale d'un polymère. Pour ces pionniers, il semble évident qu'une transition conformationnelle dans une chaîne de polymère s'accompagne obligatoirement d'une deuxième transition sur un dièdre voisin. Le cas d'une transition seule est écarté car cela demanderait un coup énergétique trop important pour la chaîne et exposerait une trop grande résistance en friction [85, 86]. C'est ainsi qu'ils développèrent des modèles de mouvement coopératif, évitant ce coup trop important en énergie.

Le premier à proposer un modèle de mouvement est Schatzki en 1962 [85]. Il le complétera 5 ans après [87]. Dans ce modèle, au cours de la transition, Schatzki laisse la tête et la queue de la chaîne du polymère dans la même position. Le passage de l'état initial à l'état final se fait par des rotations simultanées entre la liaison 1 et 7. Ainsi, la résistance en friction y est limitée. Ce type de mouvement est appelé mouvement de vilebrequin. Nous remarquons qu'une transition entraîne forcément une réponse de manière coopérative. C'est à dire qu'une transition va en entraîner une seconde un peu plus loin le long de la chaîne principale. Dans la littérature, nous pouvons retrouver ce modèle sous le nom de mouvement à 5 liaisons, « 5 bonds movements » [88, 89]. Une représentation de ce type de mouvement est donnée sur la Figure 8 ci-dessous.



Figure 8 : Schéma représentant le mouvement de vilebrequin de Schatzki (appelé aussi mouvement à 5 liaisons), schéma inspiré de la représentation faite par E. Helfand [82]. En gris foncé est représenté les deux dièdres subissant une transition entre états rotamériques. Ici, le premier dièdre (à droite) passe de l'état trans à l'état gauche +, et vice versa pour le second dièdre (à gauche). Également, nous remarquons bien que la tête et la queue de la chaîne sont inchangées.

Milieu des années 60, Boyer va proposer un nouveau modèle de mouvement qui s'apparente aux mouvements de vilebrequin, afin d'éviter la trop grande résistance en friction dû à la rotation d'un seul angle dièdre. Au même titre que le mouvement proposé par Schatzki, une transition conformationnelle ayant lieu sur un dièdre ne va pas avoir de conséquence sur la tête et la queue du polymère en dehors d'une certaine zone. On parle de mouvements locaux. Dans ce type de mouvements, 5 dièdres vont bouger. Dans la littérature, nous pouvons retrouver ce modèle sous le nom de mouvement à 3 liaisons, « Three bonds movement » [88], ou « kink migration » [89]. Une représentation de ce type de mouvement est donnée en Figure 9, voir ci-dessous.



Figure 9 : Schéma représentant le mouvement de vilebrequin de Boyer (appelé aussi mouvement à 3 liaisons ou « kink migration »), schéma inspiré de la représentation faite par E. Helfand [82]. En gris foncé est représenté les deux dièdres subissant une transition entre états rotamériques. Ici, le premier dièdre (le plus à droite) passe de l'état trans à l'état gauche +, et vice versa pour le second dièdre.

Le troisième grand modèle établi l'a été par Monnerie et Gény à la fin des années 60 et complété début des années 70 [90, 91]. Avec ce modèle nous ne pouvons plus parler de mouvement de vilebrequin (« crankshaft ») mais plutôt de mouvement ressemblant à des mouvements de vilebrequin (« cranklike »). L'emploi de la qualification de vilebrequin est rendu impossible du fait que les mouvements établis par Monnerie entraînent une translation de la queue de la chaîne quand on compare les positions initiales et finales. Il existe deux types de ces mouvements qui ont été identifiés dans la littérature, les « productions de paires gauches » et les « migrations gauches », représentés respectivement en Figure 10.a et 10.b.

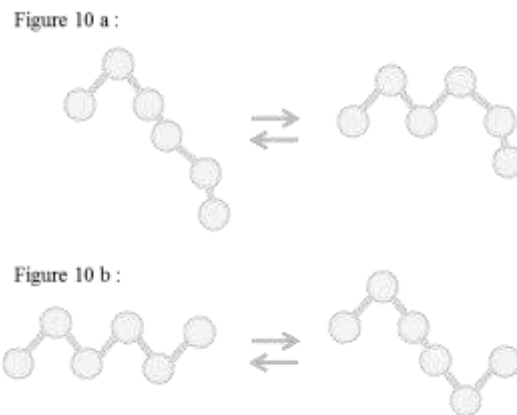


Figure 10 : a) Schéma représentant le mouvement de « production de paires gauches ». b) Schéma représentant le mouvement de type « migrations gauches ». Dans les deux cas nous remarquons que la queue de la chaîne (partie gauche de la chaîne) est tradatée. Ces deux schémas sont inspirés de la représentation faite par E. Helfand [82].

Au début des années 70, certaines équipes de recherche ont classifié l'ensemble des mouvements qui ont été proposé dans la littérature. En 1971, Helfand proposa de classer l'ensemble des mouvements en 3 catégories [82]:

- Type I: Ces mouvements correspondent aux mouvements mis en place par Schatzki et Boyer, respectivement les mouvements à 5 et 3 liaisons. Ces mouvements sont respectivement représentés sur les Figures 8 et 9. Ce sont des

mouvements de vilebrequin, c'est-à-dire qu'en dehors d'une certaine zone de quelques dièdres, le reste de la chaîne n'est pas perturbée par une transition entre états rotamériques.

- Type II : Ces mouvements correspondent aux mouvements établis par Monnerie et son équipe, voir Figures 10 a et b. La queue de la chaîne subit une translation par rapport à son état initial.
- Type III : Ce type de mouvement correspond à la rotation autour d'une simple liaison, soit à un changement de conformation classique, Figure 11. Contrairement aux types I et II il n'y a pas de coopérativité avec ce type de mouvement. Nous faisons remarquer qu'avant les années 70, nous parlons plutôt de coopération au lieu de coopérativité. Ils nécessitent une grande énergie de friction.



Figure 11 : Schéma représentant le mouvement de type III, correspondant à la rotation autour d'une simple liaison. Ici, le schéma met en évidence le passage d'un état trans vers un état gauche +. Ce schéma inspiré de la représentation faite par E. Helfand [82].

Une fois les différents modèles établis, de nombreux chercheurs se sont intéressés à quantifier et à obtenir des renseignements sur le coût énergétique de tels mouvements afin de valider ou non leur présence au sein notamment des chaînes de polymères.

La question de savoir notamment si les mouvements de vilebrequin sont plutôt du type « Schatzki » ou « Boyer » a occupé plusieurs équipes de recherche. Selon Boyd et Breitling, basés sur des calculs d'énergie conformationnelle, les mouvements de « type Boyer » possèdent une barrière d'activation qui est supérieure à celle des mouvements de « type Schatzki », donc énergétiquement moins accessible. Mais, étant donné qu'ils

nécessitent l'implication d'un nombre de liaisons moins importantes, Boyd et al posent l'hypothèse qu'ils s'en trouvent favorisés [88]. De plus, ils exposent le fait qu'il n'y a pas un seul type de mouvement de type Boyer mais 6, suivant la conformation de chaque dièdre.

Boyer et al. ont par ailleurs constaté que pour une chaîne isolée de PE, la barrière d'activation est composée au final de deux barrières séparées par un état intermédiaire qui est contraint. La première barrière correspond au mouvement autour d'une liaison simple rigide (transition classique d'un dièdre entre deux états rotamérique). La seconde correspond plutôt à un « flip-flop » de deux liaisons gauches. Ce type de mouvement n'implique pas un déplacement important de volume. La présence de cette double barrière est responsable de la largeur de la transition. Pour la première fois le terme de coopérativité est employé dans le cadre de ces modèles.

L'existence supposée de cette double barrière d'activation entraîne l'intérêt particulier des chercheurs concernant l'examen des énergies d'activation.

### 1.3.2. Années 80 : Coopérativité et énergie d'activation

Les progrès réalisés en termes de puissance informatique depuis les années 70 rendent l'étude des énergies d'activation, ainsi que de la coopérativité réalisables. Les modèles informatiques élaborés par les chercheurs se complexifient, passant d'une simple chaîne composée d'oscillateurs bistables, à des dynamiques moléculaires réalisées sur des chaînes de tailles convenables, en passant par des dynamiques browniennes sur des chaînes de polymères de tailles moyennes (quelques dizaines de monomère) [92, 93, 94, 95, 96, 97].

Entre la fin des années 70 et le début des années 80, Helfand et al vont déterminer que lorsqu'un dièdre passe d'une conformation à une autre, cette transition (située en  $n = 0$ ) est automatiquement suivie d'une seconde préférentiellement située sur le 2<sup>ème</sup> ( $n = 2$ ) ou



dans une moindre mesure sur le 4<sup>ème</sup> dièdre voisin ( $n = 4$ ) de cette transition dit déclenchante (Figure 12) [98, 99]. Ce sont les premiers à le prouver clairement, même si, aux vues des différents modèles théoriques élaborés dans les années 60 cela paraissait évident. Cette coopération est renforcée si le dièdre, premier voisin de la transition déclenchante, se trouve dans l'état trans [99]. Dans la littérature, la première transition responsable de la coopération des dièdres voisins est désignée sous le terme anglais « triggering ». Dans ce mémoire, nous nous laissons le droit d'utiliser les deux termes : transition déclenchante ou triggering.

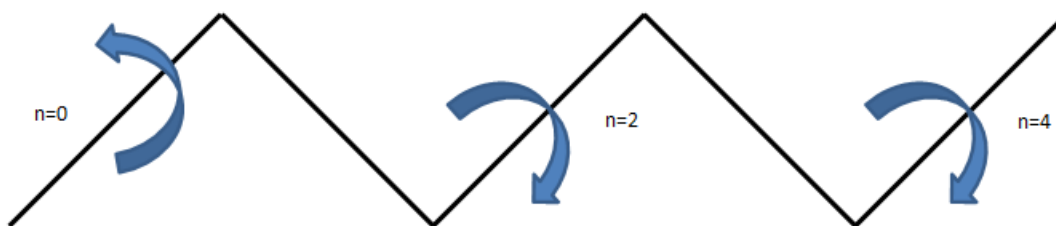


Figure 12 : Schéma représentant une transition entre états rotamériques en position  $n = 0$ , donnant lieu à deux autres transitions (conséquences), concernant respectivement le deuxième et quatrième dièdre. Ces deux « conséquences » se font dans le sens opposé à la première.

Bien que les premiers résultats vont dans le sens de confirmer la cohérence des modèles théoriques de mouvement des atomes au sein d'une chaîne de polymères, Helfand et al ont également établi que l'énergie d'activation mesurée correspond finalement à une seule barrière d'activation, au lieu des deux supposées. Au premier regard, cette découverte rend les modèles de vilebrequin ou assimilés obsolètes. Cette découverte a été par la suite confirmée par d'autres équipes de recherches [100, 101, 102]. De plus, la même année, Mansfield démontre qu'il peut y avoir des mouvements impliquant de grandes modifications de la distance de giration sans y avoir de transitions conformationnelles [103]. Cette observation a été reprise et complétée dans les années 90 par Moe et Ediger [61]. Également, Starkewather, en étudiant des chaînes de

polyméthacrylate de méthyle, polystyrène et d'alcool polyvinylique notées respectivement PMMA, PS et PVA, va prouver qu'au sein de polymères, il existe des mouvements qui agissent de manière non coopératif [104, 105]. D'autres chercheurs vont également s'intéresser aux différents mouvements à l'intérieur de la chaîne [100, 106].

Comme nous avons pu le constater, les mouvements au sein de chaînes de polymère, responsables de leur dynamique, sont plus complexes que ce que nous laissait entendre la théorie. Le mouvement de rotation s'accompagnant d'un mouvement dans les liaisons voisines est un phénomène localisé et diminue avec la distance [107]. Les modes locaux de relaxation de la chaîne principale sont complexes [104].

### 1.3.3. Années 90 :

Dans les années 90, avec l'avènement de la dynamique moléculaire et plus particulièrement de la simulation atomistique, et la possibilité de simuler des systèmes complexes, les équipes de recherches vont étudier des systèmes de plus en plus importants et réalistes [108, 101, 109, 110].

Moro en 1991, avec son modèle simple d'une chaîne composée de rotors, fait la découverte que la réorientation des unités de la chaîne, entraîne une propagation (effet coopératif), mais pas de manière instantanée [13]. Il montre l'existence d'un certain temps de latence. De plus, ce délai peut dépasser le temps de vie de l'état conformationnel original. Nous entendons par là, qu'avant même que les dièdres voisins d'un dièdre ayant subi une transition finissent leur transition, le premier dièdre peut avoir déjà subi une nouvelle transition. Des études réalisées ultérieurement sur des modèles plus réalistes n'ont pas clairement démontré ces résultats, mais ils mettent en avant le fait que plus la température augmente, plus le nombre de transitions augmente, allant jusqu'à une certaine homogénéisation.

De leur côté, en retravaillant leur façon de déterminer les énergies d'activation, proposition d'une nouvelle méthode pour déterminer les transitions entre états rotamériques, à leur tour Adolf et Ediger ont validé le fait que l'énergie d'activation ( $E_a$ ) trouvée correspond bien à la hauteur d'une seule barrière d'activation [111]. Elle correspond au passage de l'état trans à l'état gauche (ou gauche -). Cette observation est confirmée par d'autres auteurs [99, 112].

Cette étude faite sur des chaînes de polyisoprène, a également permis de mettre en évidence le fait que, outre les transitions entre états rotamériques, on peut également observer une distorsion de la position des atomes. Cette distorsion a lieu dans le voisinage du dièdre subissant la transition. Ces mouvements peuvent être apparentés aux mouvements de « libration couplés » que propose Moro [113]. Les librations couplées sont des mouvements coopératifs de faible amplitude de groupes de torsions adjacentes qui n'impliquent pas forcément de transitions conformationnelles. Dans leurs études réalisées sur des chaînes de polyéthylène, Takeushi et Roe vont également développer cette idée, mais en précisant que ce sont des mouvements surtout présents aux basses températures et qui persistent sous la  $T_g$  [114]. Moe et Ediger valident ces observations comme quoi les transitions conformationnelles ne sont pas des événements complètement isolés, d'autres degrés de liberté rentrent en jeu [61]. Pour des températures supérieures à la  $T_g$ , en utilisant le même modèle que précédemment, Takeushi et Roe vont mettre en évidence que le processus de réorientation est directement affecté par les transitions conformationnelles seulement sur des temps assez courts [109]. Au temps long, la relaxation des chaînes est affectée significativement par la présence des chaînes voisines. Ces dernières agissent comme un tuyau rigide. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux obtenus par Mattice et al, réalisation de DM sur des chaînes de 100 monomères de PE, démontrent que toutes les transitions entre états rotamériques ne sont pas forcément suivies d'un mouvement coopératif parfaitement défini, soit une transition sur un dièdre situé dans le proche voisinage [115].

Durant cette décennie, on retrouve également dans la littérature de nombreuses études concernant les fluctuations des angles dièdres de la chaîne principale, et l'utilisation de fonctions d'autocorrélation afin d'étudier la relaxation de ces derniers [116, 112, 117].

#### 1.3.4. Des années 2000 à nos jours :

Comme nous avons pu le constater précédemment, la relation entre les transitions conformationnelles et les propriétés des polymères reste un sujet continu d'étude [118, 119, 120, 121].

Au début des années 2000, en utilisant une méthode de détermination des transitions entre dièdres similaires à celle employée par Boyd, Liang et al ont confirmé la présence de transitions entre dièdres pour des températures inférieures à la  $T_g$ , pour le PE [112, 119]. De plus, ils vont aller plus loin dans leurs analyses en démontrant que le comportement de la fréquence de transition en fonction de l'inverse de la température reste arrhénien pour de telles températures. Ces résultats ont été validés à la fois par d'autres résultats issus de la simulation [81, 122], mais également, par des observations issues de spectroscopie vibrationnelle [123, 124].

Certes, le comportement de la fréquence de transition en fonction de l'inverse de la température est arrhénien pour des  $T < T_g$ , mais, plusieurs chercheurs ont observé la présence d'une rupture de pente au niveau de la transition vitreuse [122, 125]. Ceci, nous amenant à penser l'énergie d'activation comme étant dépendante de la température. Assez récemment, Bauer et al, ont mis en évidence la dépendance en température de l'énergie d'activation de manière plus explicite [126]. Cette dépendance est en lien direct avec l'apparition de mouvements coopératifs à des températures assez basses entraînant un large nombre de molécules.

Par ailleurs, entre le début des années 2000 et l'heure actuelle, nous pouvons constater dans la littérature scientifique, un effort conséquent pour quantifier les énergies

d'activations, la coopérativité en modifiant certains paramètres de simulation, comme la pression, la hauteur des barrières de torsion [120, 127]. Également, nous pouvons retrouver une base de données assez importante sur différents polymères, comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PIB (polyisobutylène), ou bien le glycérol [125, 126, 128, 129].

Comme nous avons pu le voir tout au long de cette présentation chronologique des mouvements au sein de polymères, les différences de comportements entraînant des d'interprétations différentes (coopérativité,  $T_g$ ...), en termes de transitions entre états rotamériques, dépendent fortement de la méthode utilisée pour déterminer ces transitions au cours du temps [130]. Certains auteurs, pensent que le comportement arrhénien s'arrête au niveau de la  $T_g$ , alors que d'autres ont mis en évidence que les effets coopératifs persistent même aux  $T < T_g$ . Lors du chapitre 6, nous détaillerons la méthode employée dans le cadre de cette thèse. Également, nous détaillerons la méthode utilisée pour déterminer le nombre de transitions ayant lieu sur un temps donné, nous aboutirons à l'obtention d'une énergie d'activation.

#### **1.4. Paramètres influençant la valeur de la température de transition vitreuse**

Depuis le début de ce chapitre, nous avons mis en évidence la complexité du phénomène de transition vitreuse. De cette complexité découle notamment le fait que la valeur de la température de transition vitreuse est influencée par différents paramètres. Il a été prouvé expérimentalement que cette propriété de l'état amorphe peut être influencée entre autre par la taille des chaînes de polymères [131], de leur masse moléculaire [132], de la vitesse de refroidissement [47, 133], de la densité de réticulation [131], de la concentration en plastifiant [131].

Dans cette partie du mémoire, nous allons exposer les deux principaux facteurs influençant la valeur de la  $T_g$ , qui vont intervenir lors de nos recherches faites sur nos deux polymères d'étude, voir chapitre 2 et 3.

#### 1.4.1. Masse moléculaire de l'échantillon

Le premier facteur que nous allons étudier est la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ). Il a été prouvé expérimentalement que la valeur de la  $T_g$  varie en fonction de ce paramètre.

La variation de la valeur de la  $T_g$  en fonction de  $M_n$  d'un polymère est donnée par la loi de Fox-Flory, équation 1.12 [132, 134]:

$$T_g = T_g(M_\infty) - \frac{K_g}{M_n} \quad [1.12]$$

Dans laquelle  $T_g(M_\infty)$  et  $K_g$  désignent respectivement la température de transition vitreuse d'un polymère de masse molaire moléculaire en nombre infinie, notée  $M_\infty$ , et une constante qui dépend de la nature du polymère. Cette dépendance de la  $T_g$  par rapport à  $M$  est représentée ci-dessous, Figure 13 [131].

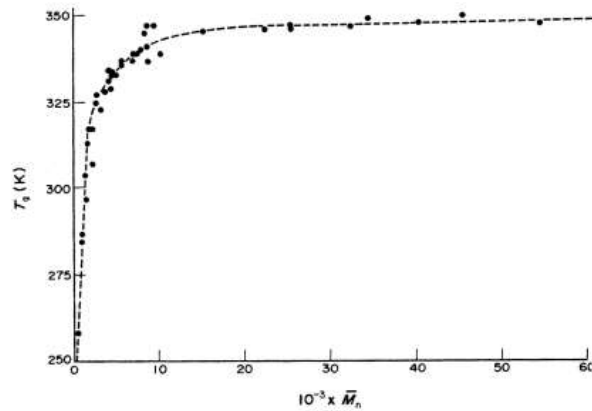


Figure 13 : Graphique représentant la variation de la  $T_g$  (K), du polychlorure de vinyle, en fonction de la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  [131].

Nous remarquons en étudiant cette figure, que  $T_g$  devient indépendant de  $M_n$  à partir d'une certaine valeur de ce dernier. Plus les chaînes de polymère sont grandes, moins la mobilité accrue de leurs bouts de chaîne n'influence la valeur de la  $T_g$ . Ce phénomène peut être expliqué grâce au concept de volume libre (voir paragraphe 1.2.1).

#### 1.4.2. Vitesse de refroidissement

Comme nous avons pu le décrire au paragraphe 1.2.2, la vitesse de refroidissement est l'un des paramètres majeurs qui influence la valeur de la  $T_g$ . Quand la vitesse de refroidissement augmente, le temps laissé à l'échantillon, à chaque température, pour sonder l'ensemble de l'espace des phases (configurations) est diminué. La  $T_g$  augmente donc avec la vitesse de refroidissement, Figure 14 [47, 133, 10].

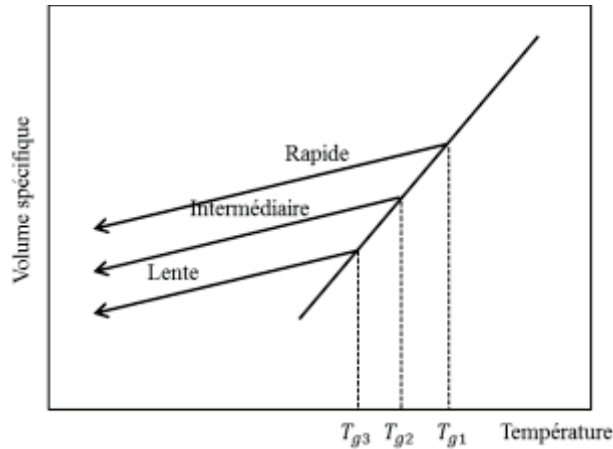


Figure 14 : Illustration de l'influence de la vitesse de refroidissement sur la valeur de la  $T_g$ . La température de transition vitreuse est obtenue au niveau du changement de pente. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la valeur de la  $T_g$  diminue,  $T_{g1} > T_{g2} > T_{g3}$ .

Expérimentalement, il a été établi que la  $T_g$  augmente de 3-5 degrés quand la vitesse de refroidissement augmente de 1 son ordre de grandeur [135].

Ainsi, nous voyons bien que pour un même objet d'étude, comme le polyéthylène, la présence de ces multiples facteurs influençant la  $T_g$  offre une large plage de valeurs que l'on peut retrouver dans la littérature, que ce soit pour des  $T_g$  obtenues expérimentalement ou via la simulation. Ainsi, pour le polyéthylène, expérimentalement, nous trouvons une valeur de  $T_g$  pouvant aller de 148K [136] à 238K, [137] [138] en passant par la valeur la plus répandue de 195K [139] [140]. Nous tenons à préciser dès à présent que c'est cette valeur, dû à ça grande utilisation, qui servira de valeur de référence lors de la comparaison entre nos valeurs de  $T_g$  obtenues et celle expérimentale. Comme indiqué précédemment, en simulation également de multiples valeurs sont également disponible dans la littérature scientifique. Nous pouvons ainsi trouver des valeurs allant de 204K [125] à 327K [6].



## 1.5. Conclusion

Tout au long de ce premier chapitre, nous avons mis en évidence le fait que la dynamique des liquides pouvant former des verres, et plus spécifiquement des polymères, est complexe. Plusieurs théories ont vu le jour afin de tenter d'expliquer le brusque ralentissement de la dynamique au niveau de la  $T_g$ . Cependant, à ce jour, aucune d'entre-elles ne permet d'avoir une vision globale du phénomène de transition vitreuse. La nature des mouvements qui s'y déroulent est quelque chose qui reste encore mal connu. Sur la figure ci-dessous, une frise chronologique est présentée afin de résumer l'ensemble des grandes théories qui ont été développées, Figure 15 :

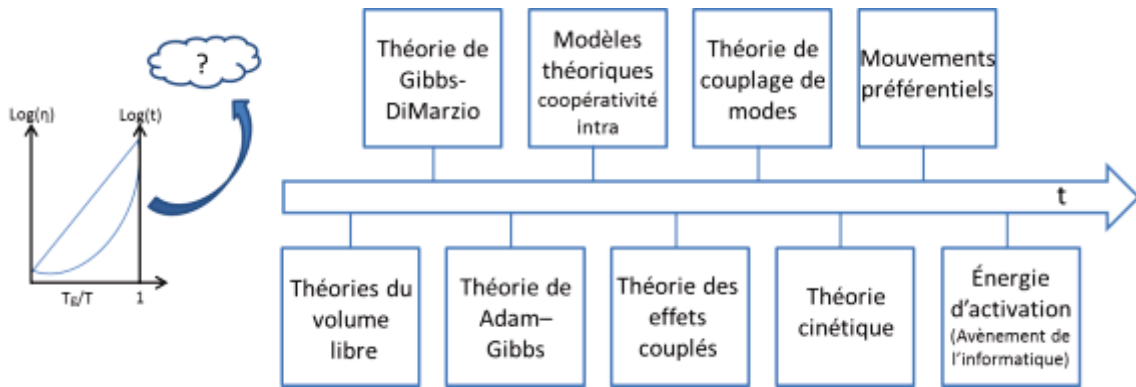


Figure 15 : Schéma bilan du premier chapitre présentant la transition vitreuse et les différentes théories élaborées afin d'expliquer le ralentissement du temps de relaxation à l'approche de la transition vitreuse.

Bien qu'encore assez mal élucidé, le phénomène de transition vitreuse est clairement lié à des effets coopératifs au sein de la chaîne principale des polymères. C'est-à-dire que la  $T_g$  est associée à la relaxation  $\alpha$ , relaxation caractéristique des mouvements de cette chaîne.

Pour étudier la dynamique de la chaîne principale et ainsi la coopérativité, au cours des 50 dernières années, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'étude des transitions entre états rotamériques des dièdres composant la chaîne principale. Ces transitions surviennent sur des temps longs de l'ordre de quelques picosecondes (ps), rendant leur

étude via des outils classiques de recherches assez compliquée. Pour pallier ces difficultés, depuis quelques dizaines d'années, l'informatique offre de nouvelles possibilités sans cesse en évolution, comme avec l'utilisation de dynamiques moléculaires afin de suivre les transitions entre états rotamériques dans le temps et l'espace.

Dans le prochain chapitre, sont présentés en détails, les mécanismes de la dynamique moléculaire.

## Chapitre 2 : Dynamique moléculaire

### 2.1. Introduction

La capacité des ordinateurs ne cesse d'augmenter, permettant de simuler des systèmes de plus en plus complexes. Ceci a pour conséquence une utilisation de plus en plus courante au sein des laboratoires de recherche. L'utilisation de la simulation comme outil de recherche a acquis ses lettres de noblesse et a obtenu aux yeux du grand public une reconnaissance internationale, grâce à la remise de deux prix Nobel ces 20 dernières années. Le premier est le prix Nobel de chimie de 1998 attribué à Kohn et Pople pour l'ensemble de leurs travaux concernant le développement de calculs informatiques en chimie quantique. Le deuxième Nobel, valorisant la contribution de l'informatique en science, est celui de chimie de 2013. Ce dernier récompensa les chercheurs Karplus, Levitt et Warshel pour leurs travaux sur la simulation des réactions chimiques via l'informatique.

Parmi les utilisations de l'informatique en science, la dynamique moléculaire (DM) et plus particulièrement la simulation atomistique (SA) sont des outils de choix pour étudier les matériaux à l'échelle atomique.

Les premières simulations ont été réalisées par Metropolis au début des années 50 [141]. Cela a donné lieu aux méthodes dites de Monte Carlo. Ce sont des méthodes visant à calculer une valeur numérique en utilisant des processus aléatoires. Il faudra attendre deux ans (1955) pour que la première simulation de dynamique moléculaire soit réalisée. Fermi simula une chaîne linéaire de 64 oscillateurs couplés afin d'étudier les transferts d'énergie [142]. Ensuite, Alder et Wainwright, en 1957 firent des DM avec des sphères dures [143]. A l'heure actuelle, leurs travaux sont considérés comme étant à la base de la dynamique utilisée à ce jour. Il fallut attendre le début des années 60 pour voir les premières DM de systèmes réalistes grâce aux travaux de Gibson et al [144]. Pendant cette décennie, grâce aux recherches de Rahman sur des particules de Lennard-Jones

[145, 146] et de Verlet sur le développement d'un algorithme de DM stable et rapide, cette méthode de travail prit de l'ampleur au sein de la communauté scientifique. Des systèmes de plus en plus complexes et sur des temps de plus en plus longs firent leur apparition, comme avec les travaux de Levitt et Warshel en 1975 sur le recouvrement de protéines [147, 148]. Dans les années 80, une nouvelle variante de la DM va vu le jour avec Car et Parrinello qui firent des DM ab-initio (pour certains systèmes, il y a une absence de potentiels simples, c'est pourquoi, pour chaque configuration atomique, la structure électronique est calculée afin d'obtenir les forces sur les atomes) [149]. Jusque-là, l'ensemble des DM relevaient de méthodes empiristes.

Comme nous avons pu le faire remarquer dans le premier chapitre, la simulation, plus particulièrement la réalisation de dynamiques moléculaires concernant des polymères est un sujet important de recherche. Pour l'étude de tels matériaux, la DM « classique » est souvent utilisée. Elle commence dès les années 70. Weber et al ont pour la première fois simulée une chaîne de polymère dans un liquide réaliste, grâce à l'utilisation d'un potentiel utilisant à la fois des interactions liantes et non liantes [97]. Par la suite, Theodorou et Suter simulent des polymères à l'état vitreux [150]. Suite à ces travaux, de nombreuses équipes de recherche utilisèrent la DM afin d'étudier, de prédire de plus en plus de propriétés des matériaux, comme les polymères [125, 151, 152].

Comme nous venons de le constater l'utilisation de la DM devient de plus en plus répandue au sein de la communauté scientifique. L'ensemble des DM au sein de ce mémoire, ont été réalisées avec le code LAMMPS. LAMMPS est l'acronyme de « Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator » [153, 154]. C'est un code de dynamique moléculaire distribué en accès libre par « Sandia National Laboratories ». Il est couramment employé dans l'étude de polymères, et ce sur des échelles allant du nano au mésoscopique [129, 151, 155]. Il présente notamment l'avantage de pouvoir s'exécuter aussi bien sur un ou plusieurs processeurs grâce à l'utilisation de techniques de décomposition du système simulé.

Dans ce chapitre, dans une première partie le principe général de fonctionnement d'une DM est discuté. Cette première partie sera suivie d'une seconde dans laquelle les détails concernant les conditions d'une DM seront présentés. La partie suivante portera sur un point crucial d'une DM, c'est-à-dire la modélisation des interactions entre les atomes. Les limitations rencontrées lors de la réalisation de cette technique sont brièvement exposées en fin de chapitre.

## 2.2. Principe de fonctionnement

La DM permet de suivre, de manière discrète, l'évolution temporelle et spatiale des atomes et molécules qui composent le système d'étude. Dans ce paragraphe nous allons exposer le principe de fonctionnement de la DM.

En simulation moléculaire atomistique, la trajectoire des atomes constituant les systèmes d'étude, comme une chaîne de polymère, revient à s'intéresser à la trajectoire de leur noyau. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des électrons est décorrélé de celui des noyaux. A chaque mouvement d'un noyau, l'environnement électronique s'équilibre aussitôt. Un atome peut alors être considéré comme étant une masse ponctuelle en interaction mutuelle et obéissent aux équations classiques du mouvement : équations d'Hamilton, de Lagrange ou de Newton. Dans le cadre de notre étude, la première loi de Newton est utilisée, équation 2.1 :

$$m_i \frac{d\dot{r}_i}{dt} = F_i \quad [2.1]$$

Avec  $m_i$ ,  $\dot{r}_i$  représentent respectivement la masse et la vitesse de la particule  $i$  et  $F_i$  la force exercée sur cette dernière, pour un temps donné  $t$ .  $F_i$  est déterminée à partir du potentiel d'interaction  $U$ , que l'on obtient grâce à l'utilisation d'un champ de forces, via l'équation suivante, équation 2.2 :

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad [2.2]$$

La détermination de  $F_i$  est la partie de la dynamique qui est le plus exigeante en ressources calculatoires, donc en temps.

Afin de déterminer l'ensemble de la trajectoire, l'équation de mouvement est intégrée à chaque pas de temps, noté  $\Delta t$ . Mais, pour que ce soit rendu possible, la force exercée sur les atomes doit rester constante sur cet intervalle de temps. Afin de garantir cette hypothèse et de limiter le besoin de puissance informatique, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'intégration adaptée, et efficace.

Lors de simulations de dynamique moléculaire, les méthodes classiques d'intégration que sont les méthodes d'Euler et Runge-Kutta ne sont pas utilisées étant donné leur irréversibilité en temps [156, 157, 158]. C'est pourquoi, l'algorithme le plus utilisé est celui développé par Verlet [159]. Cet algorithme permet l'utilisation d'un incrément de temps de 1 femtoseconde (fs), tout en garantissant une stabilité de l'énergie des atomes [160]. Ceci a donné lieu à une grande avancée dans les dynamiques moléculaires, grâce au gain de temps qu'il apporte comparé aux anciens algorithmes utilisant un pas de temps de l'ordre de 0,5 fs [6]. La base théorique de cet algorithme repose sur l'addition de deux développements de Taylor-Young de la position  $r(t)$  à deux instants distincts :  $r(t + \Delta t)$  et  $r(t - \Delta t)$ , aboutissant à l'équation suivante, équation 2.3 :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{r}(t) + O(\Delta t^4) \quad [2.3]$$

$r$  et  $t$  représentent respectivement la position des particules et le temps.  $\ddot{r}(t)$  désigne l'accélération au temps  $t$  et  $\Delta t$  le pas d'intégration. Nous pouvons remarquer dans cette équation que l'erreur de la méthode est de  $\Delta t^4$ , ce qui est très faible.

Bien que présentant de nombreux avantages, cet algorithme présente néanmoins deux défauts. Le premier repose sur le fait que l'itération, donc la dynamique, ne peut commencer que si on connaît la position initiale et celle au temps  $(t - \Delta t)$  de chaque particule. Or, généralement, nous avons à notre disposition la position et la vitesse initiale. Le second défaut de cet algorithme vient du fait que la vitesse n'intervient pas

directement. Ainsi, si nous souhaitons la calculer, nous sommes obligés de passer par la soustraction de la position aux temps  $t-1$  et  $t+1$ , équation 2.4 :

$$\dot{r}(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad [2.4]$$

Avec  $\dot{r}(t)$  désignant la vitesse au temps  $t$ . De cette technique, en découlent des erreurs d'arrondi importantes.

Afin de pallier ces deux défauts, Hockney a développé un nouvel algorithme de Verlet à un seul pas, utilisant la position et la vitesse initiale de chaque particule, comme données d'entrée [161]. Cet algorithme est appelé de « saute-mouton » ou « leap-frog ». Ce nouvel algorithme repose sur les équations suivantes, équations 2.5 et 2.6 :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t * \dot{r}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{r}(t) \quad [2.5]$$

$$\dot{r}(t + \Delta t) = \dot{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} (\ddot{r}(t) + \ddot{r}(t + \Delta t)) \quad [2.6]$$

Ainsi, nous pouvons schématiser le principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire de la façon suivante (Figure 16) :

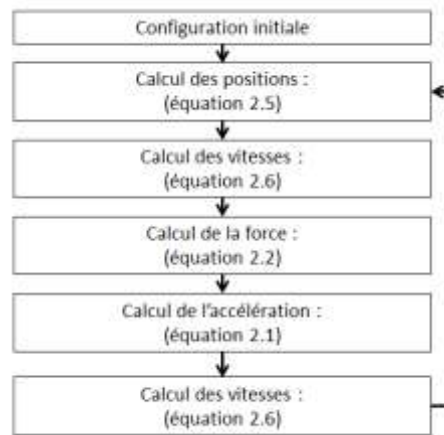


Figure 16 : Schéma donnant une vision d'ensemble concernant le principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire.

Avant de nous intéresser au champ de forces et aux systèmes que nous avons utilisés dans le cadre de ce mémoire, nous allons évoquer les différentes conditions entourant une dynamique moléculaire.

### **2.3. Conditions d'une dynamique moléculaire**

Dans un premier temps, les paramètres physiques permettant la réalisation de DM sont discutés. Cela sera suivi par l'étude des conditions périodiques aux limites et par les outils pour maintenir les paramètres constants.

#### 2.3.1. Ensembles statistiques

Lors des dynamiques moléculaires que nous avons réalisées, certains paramètres ont été maintenus à des valeurs constantes afin de reproduire des conditions expérimentales réalistes. Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé dans un premier temps en utilisant l'ensemble statistique canonique (ensemble NVT). C'est-à-dire que la température (T), le volume (V) et le nombre de particules (N) sont gardés constants tout au long de la dynamique. Une fois que nos systèmes se retrouvaient équilibrés en température notamment, chaque dynamique était poursuivie dans l'ensemble statistique isotherme-isobare (ensemble NPT). La lettre P de cet ensemble correspond à la pression qui est gardée constante. Les dynamiques réalisées sur l'ensemble statistique canonique se sont déroulées sur un temps correspondant à 10% de celles faites en NPT. Nous nous sommes rendu compte, au sein du laboratoire, que ce temps est suffisant pour obtenir un système stable.

Afin de garder le volume, la température et la pression à des valeurs constantes, plusieurs algorithmes ont été utilisés.



### 2.3.2. Conditions périodiques aux limites

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les chaînes de polymère utilisées dans nos simulations sont insérées dans une boîte de simulation de dimensions finies. Bien que la puissance calculatoire des ordinateurs ne cesse d'augmenter, elle reste tout du moins limitée. De ce fait, nous sommes obligés de restreindre nos systèmes à quelques milliers d'atomes. Ceci entraîne l'étude de modèles de tailles nanométriques. Avec des boîtes de simulation de cet ordre de grandeur, les effets de surfaces deviennent prépondérants par rapport au volume, entraînant une altération des modèles ayant pour conséquence la prédiction de propriétés erronées.

Afin de pallier ce problème, il a été mis en place une technique utilisant des conditions périodiques aux limites (PBC) [162]. Au cours de la dynamique, quand un atome sort de la boîte de simulation par un côté, il va rentrer automatiquement par son côté opposé, comme cela est représenté ci-dessous (Figure 17) :

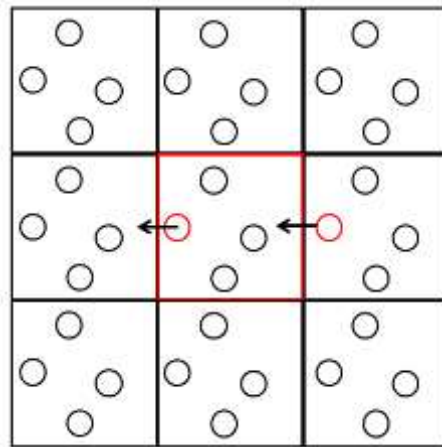


Figure 17 : Représentation schématique des conditions périodiques aux limites (PBC). Sur ce schéma est représenté 9 boîtes de simulation (carrés noirs). Chacune de ces boîtes contient 4 particules (cercles). En rouge est indiquée la particule d'intérêt. Quand cette particule sort d'un côté, elle rentre de manière instantanée par le côté opposé.

Ainsi, outre le fait que le nombre d'atomes,  $N$ , est garanti constant tout au long de la dynamique, nous nous retrouvons avec un système infini qui permet d'étudier les propriétés des matériaux sans les altérer. De plus, outre le maintien de  $N$  constant, cette technique nous permet d'envisager le contrôle de la pression et de la température nécessaire pour recréer des conditions expérimentales. Et ainsi, cela rend possible le travail dans les ensembles statistiques vus précédemment.

### 2.3.3. Barostat et Thermostat

En DM la pression et la température sont déterminées à partir de l'énergie cinétique du système, donc dépendent directement de la vitesse des particules. Plus précisément, la température correspond à la somme de l'énergie cinétique provenant de chaque particule divisée par la somme des degrés de liberté multipliée à la constante de Boltzmann (théorème de l'équipartition de l'énergie). De plus, la pression est définie statistiquement comme étant la résultante de l'impact des particules sur une paroi. Ici, cela se traduit par la somme de deux termes. Le premier venant directement du transfert de quantité de mouvement (gaz parfait) et le second étant le viriel permettant de corriger l'écart entre le modèle parfait et la réalité. On peut donc décrire  $P$  et  $T$  suivant respectivement les équations suivantes, équations 2.7 et 2.8 [163]:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_i^N r_i \cdot f_i}{d \cdot V} \quad [2.7]$$

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{m_i} \quad [2.8]$$

$N$ ,  $V$  et  $k_B$  correspondent respectivement au nombre de particules du système, au volume et à la constante de Boltzmann. Les paramètres  $r_i$  et  $f_i$  correspondent au vecteur position et au vecteur force découlant du champ de forces. La constante  $d$  correspond à la dimension du système, ici  $d = 3$ .

Afin de maintenir constantes la pression et la température, plusieurs barostats et thermostats, associés à des méthodes de contrôle des variables du système, notamment la vitesse des particules, ont vu le jour dans la littérature. Nous pouvons en recenser 4 grandes méthodes [164]:

- Méthode stochastique : Cette méthode cherche à contraindre les variables du système à une distribution de fonction prédéfinie. On peut citer en exemple les thermostats d'Andersen et Langevin qui utilisent cette technique [165, 166]. Dans le premier cas, la vitesse aléatoire des particules est remplacée par une nouvelle vitesse provenant d'une distribution de Maxwell et dans le second cas une force de friction est appliquée (modifiant l'équation 2.7).
- Méthode des couplages forts : Via cette méthode, les variables du système sont étalonnées afin de donner une valeur exacte. On peut citer le thermostat de couplage « isokinetic/Gaussian » [167].
- Méthode des couplages faibles : Dans ce cas-ci les variables du système sont étalonnées afin de donner une direction aux variables du système, sans leur donner une valeur exacte contrairement à la méthode des couplages forts. Cette méthode est bien illustrée avec le thermostat et barostat de Berendsen [168]. Dans le cadre de la température, le système est couplé à un bain thermodynamique externe en multipliant les vitesses atomiques à chaque pas de temps, équation 2.6, par un facteur, noté  $\lambda$ , correspondant à une force de frottement. La modification est donnée par l'équation 2.9 :

$$\dot{r}(t + \Delta t) = (\dot{r}(t + \Delta t))\lambda \quad [2.9]$$

Concernant le maintien de la pression, la méthode employée par Berendsen consiste à réajuster directement le volume de la boîte de simulation à chaque pas

de temps. Suivant le même principe que celui présenté précédemment pour le thermostat, le système est couplé à un barostat. Ce dernier entraîne une correction de la position des particules et du volume suivant un facteur,  $\mu$ , modifiant l'équation 2.5. Ces modifications sont illustrées via les équations 2.10 et 2.11 :

$$r(t + \Delta t) = \mu * r(t + \Delta t) \quad [2.10]$$

$$V(t + \Delta t) = \mu^3 V(t) \quad [2.11]$$

- Méthode des dynamiques du système étendu : Dans cette méthode, on étend les degrés de liberté pour inclure directement la température et la pression. Pour maintenir la température constante, cela revient à ajouter des degrés de liberté virtuels dans les équations de mouvement. Cette méthode permet de minimiser l'influence d'un système externe comme dans le cadre du thermostat de Berendsen vu dans le paragraphe précédent.

Dans le cadre du maintien de la pression constante, un exemple de barostat souvent utilisé, suivant la méthode des dynamiques du système étendu est le barostat de Parrinello-Rahman [169]. Il fonctionne sur le même principe que le thermostat de Nosé-Hoover [170, 171, 172]. Des degrés de liberté virtuels sont ajoutés.

Dans le cadre de l'étude rapportée dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode des systèmes étendus, plus particulièrement le thermostat de Nosé-Hoover pour maintenir constante la température et le barostat de Parrinello-Raham pour la pression. Nous avons fait ce choix pour deux raisons :

- La première est le fait que ce sont des protocoles de calculs qui sont directement implémentés dans Lammmps.

- La seconde raison provient du fait que ce sont des méthodes particulièrement utilisées et adaptées pour de la simulation atomistique notamment dans le cadre de la prédiction de propriétés thermodynamiques. Et donc, elles ont été éprouvées.

En ce qui concerne le maintien du volume à une valeur constante, il suffit de garder les dimensions de la boîte de simulation constantes en les contraignant.

Maintenant que nous avons présenté les outils permettant de réaliser les DM dans les conditions voulues pour l'expérimentateur, nous allons nous pencher sur une autre composante essentielle de la DM. Tel que précisé au paragraphe 2.2, l'un des paramètres clés de la DM et plus particulièrement de la simulation atomistique est la représentation des interactions entre les différents atomes.

## **2.4. Champ de forces**

Afin de représenter au mieux les interactions entre les différents atomes et de générer leur mouvement de manière la plus réaliste possible, il est primordial d'avoir le meilleur champ de forces possible.

Un champ de forces est un ensemble d'équations mathématiques et de paramètres d'ajustement permettant de modéliser l'énergie potentielle d'un système moléculaire. Il existe un très grand nombre de champs de force dans la littérature. Les paramètres sont déterminés de manière empirique ou à partir de calculs provenant de la mécanique quantique.

Dans ce paragraphe, après avoir donné les principales caractéristiques des différents champs de forces et justifié notre choix pour les simulations faites dans le cadre de ce mémoire, nous allons détailler l'ensemble des interactions que contient le champ de forces choisi.

### 2.4.1. Choix du champ de force

Comme nous venons de l'indiquer, un champ de forces est un ensemble de paramètres et d'équations mathématiques permettant de modéliser l'énergie potentielle d'un système moléculaire. Il existe un très grand nombre de champs de force dans la littérature et leur développement est un domaine très actif en chimie théorique [173, 174]. Selon le système étudié, il est important de choisir le bon champ de forces. Nous pouvons toutefois les classer suivant trois catégories : les champs de forces de première, seconde et troisième génération.

Les champs de forces de première génération contiennent seulement des termes harmoniques pour représenter les interactions entre les atomes. Dans cette catégorie, nous retrouvons les champs de force AMBER, OPLS ou encore CHARMM [175, 176, 177, 178, 179, 180]. Ces acronymes correspondent respectivement à « Assisted Model Building with Energy Refinement », « Optimized Potentials for Liquid Simulations » et « Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics ».

Les champs de forces de seconde génération, en plus de contenir des termes harmoniques pour représenter les interactions entre les atomes, contiennent des termes croisés et des développements non harmoniques. Nous pouvons citer les exemples suivants : CFF93, PCFF et COMPASS, correspondant respectivement à « Consistent Force Field », « Polymer Consistent Force Field » et « Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies » [181, 182, 183].

Les champs de forces de troisième génération, dits champs de forces polarisables, prennent en compte explicitement la contribution de l'énergie de polarisation [184, 185, 186, 187]. Cela correspond à la réorganisation de la distribution de charge d'un atome soumis à une perturbation électrostatique externe [174]. Pour inclure cette polarisation, plusieurs modèles existent : modèle de Drude, modèle de charge fluctuante ou encore le modèle dit « dipôle ponctuel » [188, 189, 190].

Dans le cadre de ce travail sur la simulation de polymères amorphes et de l'étude de la transition vitreuse, le choix du champ de forces s'est rapidement sur le PCFF [182]. C'est un champ de forces spécialement conçu pour l'étude des polymères qui est très régulièrement utilisé dans la littérature et qui a montré qu'il était parfaitement adapté pour traiter les polymères présentés dans ce travail [129, 155, 182, 191]. C'est un champ de forces de 2<sup>ème</sup> catégorie.

L'interaction totale, représentée par l'énergie potentielle totale du système notée  $U_{Totale}$ , au sein du PCFF peut être séparée en trois composantes : les interactions intramoléculaires, et intermoléculaires, et les interactions liées aux termes croisés, dont les énergies potentielles correspondantes sont notées respectivement  $U_{Intra}$ ,  $U_{Inter}$  et  $U_{croisé}$ .  $U_{Totale}$  qui s'écrivent sous la forme, équation 2.12 :

$$U_{Totale} = U_{Intra} + U_{Inter} + U_{croisé} \quad [2.12]$$

#### 2.4.2. Représentation des interactions intramoléculaires

L'interaction intramoléculaire, qui ne dépend que de la géométrie de la molécule, se décompose elle-même en 4 termes : un terme d'élongation, de courbure, de torsion et un terme représentant les interactions dits hors-du-plan, noté respectivement  $U_d$ ,  $U_\theta$ ,  $U_\phi$  et  $U_{HdP}$ . Nous obtenons donc  $U_{Intra}$  sous la forme suivante, équation 2.13 :

$$U_{Intra} = U_d + U_\theta + U_\phi + U_{HdP} \quad [2.13]$$

Une représentation schématique de ces composantes est donnée ci-dessous, Figure 18 :

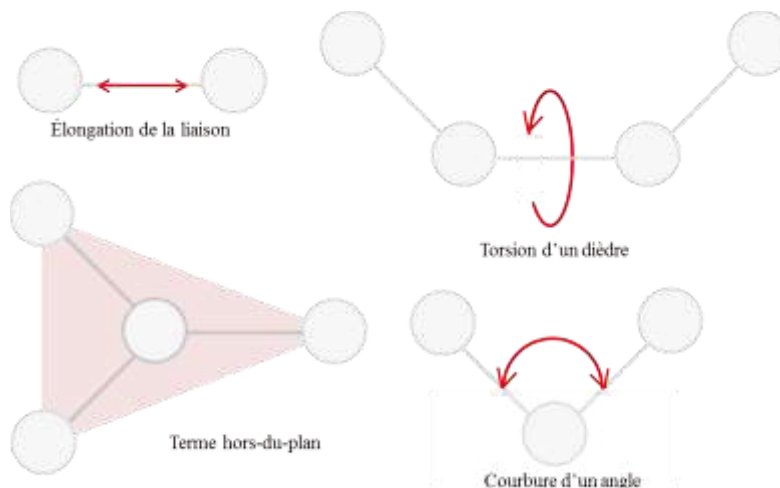


Figure 18 : Représentation schématique des quatre composantes de l'interaction intramoléculaire.

L'ensemble de ces termes modélise la connectivité et la flexibilité de la molécule. Dans le prochain paragraphe, nous allons détailler chacun de ces termes.

#### 2.4.2.1. Terme d'élongation

Plusieurs champs de forces choisissent d'approximer l'énergie potentielle liée à l'élongation de chaque liaison,  $U_b$ , via une expression quadratique représentant un oscillateur harmonique, équation 2.14 :

$$U_{b,quadratique} = \sum_1^{Nb\_liaison} \frac{1}{2} K (d - d_0)^2 \quad [2.14]$$

Avec  $Nb\_liaison$  et  $K$  représentant respectivement le nombre de liaisons présentes dans le système et la constante de raideur du « ressort ». Les paramètres  $d$  et  $d_0$  correspondent respectivement à la distance pendant la simulation et à la distance d'équilibre entre les deux atomes formant la liaison.



Avec PCFF, il nous est possible de représenter cette énergie potentielle en utilisant une expression quartique, équation 2.15, qui rend mieux compte le potentiel de Morse, équation 2.16. Le potentiel de Morse est l'une des meilleures approximations pour la structure vibrationnelle d'une molécule.

$$U_b = \sum_1^{Nb\_liaison} \sum_{Y=2}^4 (K_Y (d - d_0)^Y) \quad [2.15]$$

$$U_{b,Morse} = D(1 - e^{-\alpha(d - d_0)})^2 \quad [2.16]$$

Avec  $K_Y$  correspondant à la rigidité du « ressort ».  $D$  représente respectivement l'énergie de dissociation entre les deux atomes formant la liaison et  $\alpha$  une constante d'ajustement à la courbe expérimentale.

Les trois termes d'énergie potentielle ainsi évoqués sont représentés ci-dessous, Figure 19.

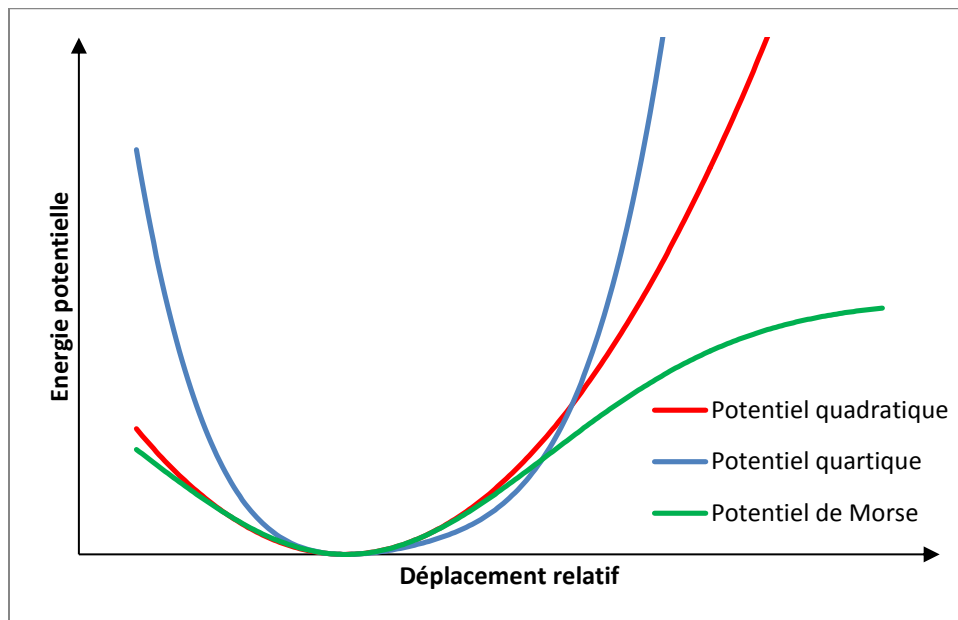


Figure 19 : Graphique représentant l'énergie potentielle d'élongation, donnée suivant trois fonctions différentes, en fonction du déplacement relatif. Le potentiel quadratique, quartique et de Morse sont respectivement représentés en rouge, bleu et vert.

#### 2.4.2.2. Terme de courbure

L'énergie potentielle associée au terme de courbure est décrite par l'équation ci-dessous, équation 2.17 :

$$U_{\theta} = \sum_1^{Nb\_angle} \sum_{Y=2}^4 K_Y (\theta - \theta_0)^Y \quad [2.17]$$

Nb\_angle et  $K_Y$  représentent respectivement le nombre d'angles présents dans le système et la rigidité de l'angle.  $\theta$  et  $\theta_0$  correspondent respectivement à l'angle pendant la simulation et à l'angle d'équilibre, entre les trois atomes formant l'angle.

#### 2.4.2.3. Terme de torsion

Comme nous pouvons le constater dans la figure 18, les torsions ou angles dièdres sont associés à 4 atomes formant 3 liaisons successives. L'énergie potentielle associée au terme de torsion est définie au sein de PCFF de la façon suivante, équation 2.18 :

$$U_{\varphi} = \sum_1^{Nb\_torsion} \sum_{Y=1}^3 K_Y (1 + \cos(Y * \varphi - \varphi_Y)) \quad [2.18]$$

Dans laquelle Nb\_torsion correspond au nombre de torsions présentes dans la chaîne.  $K_Y$  détermine l'amplitude sur la courbe et  $\varphi_Y$  représente les positions d'équilibre.

Les minima de cette énergie potentielle correspondent aux états rotamériques, Figure 20 [16] :

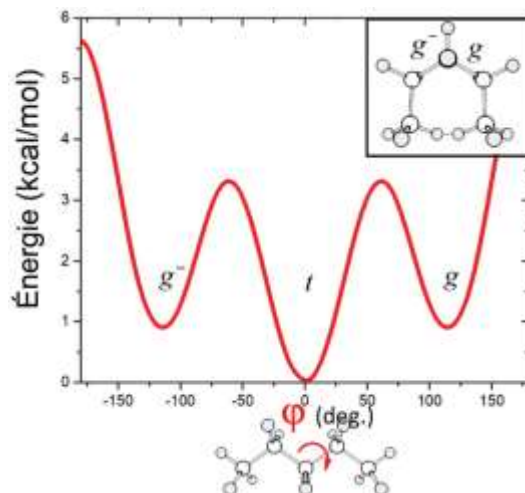


Figure 20 : Énergie potentielle associée à l'angle de torsion d'une liaison au sein de la chaîne carbonée du polyéthylène. Les états rotamère y sont indiqués. Afin de mieux visualiser les torsions, dans l'encadré est montrée la molécule de pentane en conformation *g-g*.

#### 2.4.2.4. *Terme hors-du-plan*

Le terme de torsion, vu précédemment au paragraphe 2.4.2.3, est défini pour 4 atomes consécutif, notés I, J, K et L. Nous parlons dans ce cas de dièdres linéaires. Cependant, cette situation n'est pas unique. Afin de tenir compte de l'ensemble de la mobilité des atomes de la molécule étudié, un terme supplémentaire est ajouté, celui dit hors-du-plan ou torsion « impropre » (« improper torsion »). On considère trois atomes connectés et un atome central comme une torsion. Il est ainsi possible de générer trois torsions dites « impropres » pour un hors plan particulier en fonction des permutations des atomes connectés. Une représentation visuelle de la situation est donnée ci-dessous, Figure 21.

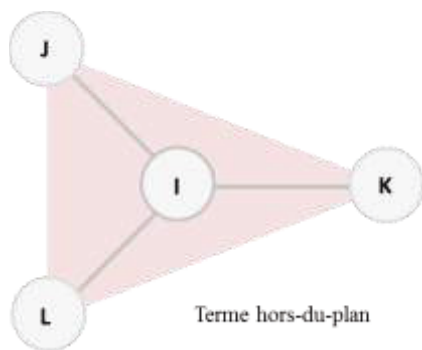


Figure 21 : Représentation visuelle du terme d'énergie potentielle dit hors-du-plan. I, J, K et L représentent quatre atomes, non forcément consécutivement liés, avec I l'atome central. Les atomes I, J et K sont liés à l'atome I et ils forment un plan.

Plutôt qu'utiliser un terme de torsion, il est préférable que l'énergie hors-du plan soit associée à une énergie d'angle (ou d'élongation). Cette énergie potentielle est définie dans PCFF de la manière suivante, équations 2.19 et 2.20 :

$$U_{HdP} = \sum_{Nb_{HdP}} K_{HdP} \left( \frac{\chi_{ijkl} + \chi_{kjli} + \chi_{ljik}}{3} \right)^2 \quad [2.19]$$

$$U_{HdP} = \sum_{Nb_{HdP}} K_{HdP} \chi^2 \quad [2.20]$$

Avec  $K_{HdP}$  et  $\chi$  représentant respectivement la constante de raideur en kcal/rad<sup>2</sup> et la moyenne algébrique des angles formés entre le plan constitué des 3 atomes auxquels l'atome central est lié et les trois différentes liaisons (IJ, IL et IK).

Maintenant que nous avons étudié avec plus de détails les interactions intramoléculaires, nous allons nous pencher sur la modélisation des interactions intermoléculaires.

#### 2.4.3. Représentation des interactions intermoléculaires

L'interaction intermoléculaire qui concerne les atomes non liés se décompose elle-même en deux termes habituellement : un terme exprimant les interactions électrostatiques de

Coulomb, noté  $U_{elec}$ , et un terme exprimant les interactions de Van der Waals, noté  $U_{vdW}$ . Nous obtenons donc  $U_{Inter}$  sous la forme suivante, équation 2.21 :

$$U_{Inter} = U_{elec} + U_{vdW} \quad [2.21]$$

Le calcul de l'énergie intermoléculaire est la partie la plus coûteuse en temps lors de la réalisation d'une DM. Afin de limiter le coût en temps et ressource machine.

Dans cette partie, nous allons développer chacun des termes composant l'interaction intermoléculaire.

#### 2.4.3.1. Terme électrostatique

L'énergie potentielle coulombienne associée aux interactions entre les charges partielles des atomes non liés est donnée par l'équation suivante, équation 2.22 :

$$U_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij} r_{ij}} \quad [2.22]$$

$\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{ij}$  et  $r_{ij}$  représentent respectivement la permittivité du vide, la permittivité du milieu et la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Les paramètres  $q_i$  et  $q_j$  représentent respectivement les charges partielles des atomes  $i$  et  $j$ . Le signe de la charge étant conservé, il y a répulsion entre les charges si  $q_i$  et  $q_j$  sont de même signe et attraction, si elles sont de signes opposés.

Le potentiel électrostatique est un potentiel agissant à longue portée, comme en témoigne le facteur :  $1/r_{ij}$ .

Dans le cadre de simulations en conditions périodiques, comme c'est le cas dans le cadre de ce mémoire, les énergies potentielles d'interaction électrostatique,  $U_{elec}$ , sont déterminées via la méthode de sommation d'Ewald. Via cette méthode, la sommation des énergies d'interaction dans l'espace réel est remplacée par une sommation équivalente

dont une partie se trouve dans l'espace réel et l'autre dans l'espace réciproque. La première sommation décrit le terme à courte distance, peu demandeuse en puissance calculatoire. La seconde sommation décrit le terme à longues distances. L'espace réciproque présente l'avantage de faire converger plus rapidement la somme, donc de gagner du temps (ainsi du temps machine).

#### 2.4.3.2. Terme de van der Waals

Les interactions électroniques entre deux atomes non liés, dues au recouvrement des fonctions d'ondes de leurs électrons, donnent naissance aux forces de van der Waals. Elles sont de deux natures différentes suivant la distance entre ces deux atomes. A courte portée, c'est-à-dire pour des distances très faibles, les interactions électroniques sont répulsives. Cet effet répulsif apparaît lorsque la distance entre les deux atomes est inférieure au rayon des deux atomes. Cela est dû au recouvrement des deux nuages électroniques qui les empêchent de s'interpénétrer. A plus longue portée, les interactions électroniques sont attractives. Ce côté attractif représente les forces de van der Waals (forces de Keesom, Debye et de dispersion de London).

L'énergie potentielle la plus utilisée pour représenter ces deux effets, répulsif à courte portée et attractif à longue portée, est le terme de Lennard-Jones, équation 2.23 :

$$U_{vdW} = \sum_{i>j} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad [2.23]$$

$\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  et  $r_{ij}$  représentent respectivement la profondeur du puit de potentiel, la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  à laquelle l'énergie potentielle est nulle et la distance entre ces deux atomes, voir Figure 22 :

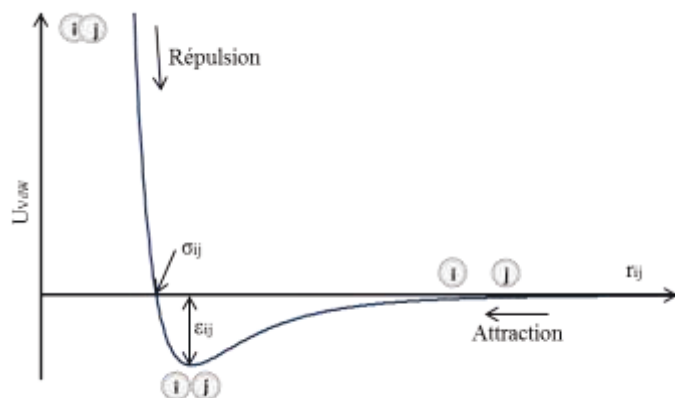


Figure 22 : Graphique donnant l'énergie potentielle en fonction de la distance entre deux atomes. I et J représentent deux atomes.

L'ensemble des paramètres utilisés lors de nos simulations atomistiques associés aux différents termes d'énergie vu précédemment, sont disponibles en annexe 2.

Comme nous avons pu l'indiquer précédemment, l'énergie intermoléculaire est la partie la plus coûteuse en temps lors de la réalisation d'une DM. Il est nécessaire de ne pas compter les interactions entre deux atomes trop éloignés et de ne pas les compter à l'infini quand nous utilisons des conditions périodiques aux limites, ce qui est notre cas ici. En DM, cette opération s'effectue grâce à l'utilisation d'une distance délimitant les interactions inter (cut-off), voir Figure 22. Cette distance est au maximum égale à la moitié de l'arête la plus petite de la boîte de simulation, afin de ne pas calculer l'interaction d'un atome avec son image, voir paragraphe 2.3.2.

Les différentes composantes associées aux interactions intra et intermoléculaires ont été étudiés, ainsi dans le paragraphe suivant, nous allons nous pencher sur la troisième composante de  $U_{Totale}$ .

#### 2.4.4. Représentation des termes croisés

Cette troisième composante de l'énergie potentielle totale,  $U_{\text{croisé}}$ , est spécifique aux champs de forces de seconde génération. Elle est composée de plusieurs termes qui permettent de représenter le couplage entre les différentes interactions atomiques intramoléculaires. Ils permettent de mieux rendre compte de certaines propriétés des matériaux modélisés en caractérisant mieux l'environnement des atomes contrairement aux champs de forces de première génération. Ces différents termes tendent à exprimer l'effet d'un paramètre géométrique sur un autre.

Dans le cadre de PCFF, l'énergie potentielle liée aux termes croisés est donnée en annexe, voir Annexe 3.

### **2.5. Récapitulatif des paramètres utilisés pour la réalisation des dynamiques moléculaires**

Comme il a été possible de vous en rendre compte tout au long de ce chapitre, la réalisation d'une dynamique moléculaire nécessite la mise en place de tout un ensemble de paramètres qui sont récapitulés ici :

- Code de calcul : lammgs
- Champ de forces : pcff
- Intégration du temps : Velocity Verlet
- Ensemble statistique : NPT
- Condition aux limites : Conditions périodiques aux limites
- Barostat : Parinello-Raham
- Thermostat : Nosé-Hoover



## 2.6. Erreurs et incertitudes en simulation

La simulation de dynamique moléculaire véhicule son lot d'incertitudes et d'erreurs, comme toute technique d'expérimentation. Les sources d'erreurs sont donc multiples.

Comme nous avons pu le voir, les ressources informatiques n'étant pas illimitées, les systèmes que nous étudions ne font que quelques centaines à quelques milliers d'atomes. De plus, nous sommes obligés de réaliser des DM sur des temps courts par rapport aux méthodes dites traditionnelles, de l'ordre de la ns. Ceci ne permet pas de sonder l'ensemble de l'espace des phases. Il est nécessaire de garder à l'esprit que les dynamiques moléculaires se font avec un pas d'intégration d'une femtoseconde. Ainsi, cette technique n'est pas adaptée à l'étude directe de systèmes ni à l'échelle macroscopique, ni mésoscopique, ainsi également sur des temps avoisinant la micro-seconde ou plus [192].

La réalisation de DM et l'interprétation des résultats ne se fait pas sans propager certaines incertitudes. L'ensemble de nos résultats provient de moyennes faites dans l'espace et le temps. La nécessité de procéder ainsi provient du fait qu'il nous est impossible d'explorer convenable l'espace des phases directement. Afin de s'en approcher, nous calculons donc nos propriétés à partir d'une moyenne faite sur plusieurs trajectoires provenant de différentes configurations préalablement sélectionnées (voir chapitre suivant). Celles-ci entraînent des erreurs statistiques liées aux calculs de ces moyennes.

De plus, la méthode de la DM en tant que telle, implique plusieurs erreurs aléatoires, systématiques, approximation dans le champ de forces lors de la description des différents potentiels d'interactions, troncature des interactions interatomiques... [193] En effet, le prix de la simplicité des champs de force pour représenter les interactions entre les particules, se paye par une certaine approximation dans l'évaluation de ces dernières. Ces approximations sont accentuées lors de l'étude de la polarisation par exemple, étant donné que « les degrés de libertés électroniques sont seulement présents de manière

implicite dans les paramètres des équations de champs de force » [192]. Également, il est nécessaire de garder à l'esprit que la précision dans les nombres est dépendante de l'espace de mémoire disponible et n'est pas infinie, cela entraînant certaines troncatures. Il peut également y avoir des erreurs dans la conversion entre le système décimal et le système binaire [194]... Il me faut également les erreurs humaines qui peuvent intervenir lors de la réalisation des différents scripts de programmation, que ce soit aussi bien pour réaliser des dynamiques que ceux utilisés pour traiter les données issues de celles-ci.

## **2.7. Conclusion**

Tout au long de ce deuxième chapitre nous avons présenté la dynamique moléculaire, tout en donnant l'ensemble des paramètres que nous avons utilisés pour mener à bien ce travail de thèse. Nous pouvons résumer le principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire, ainsi que les paramètres utilisés pour nos études, à l'aide du schéma suivant, Figure 23 :

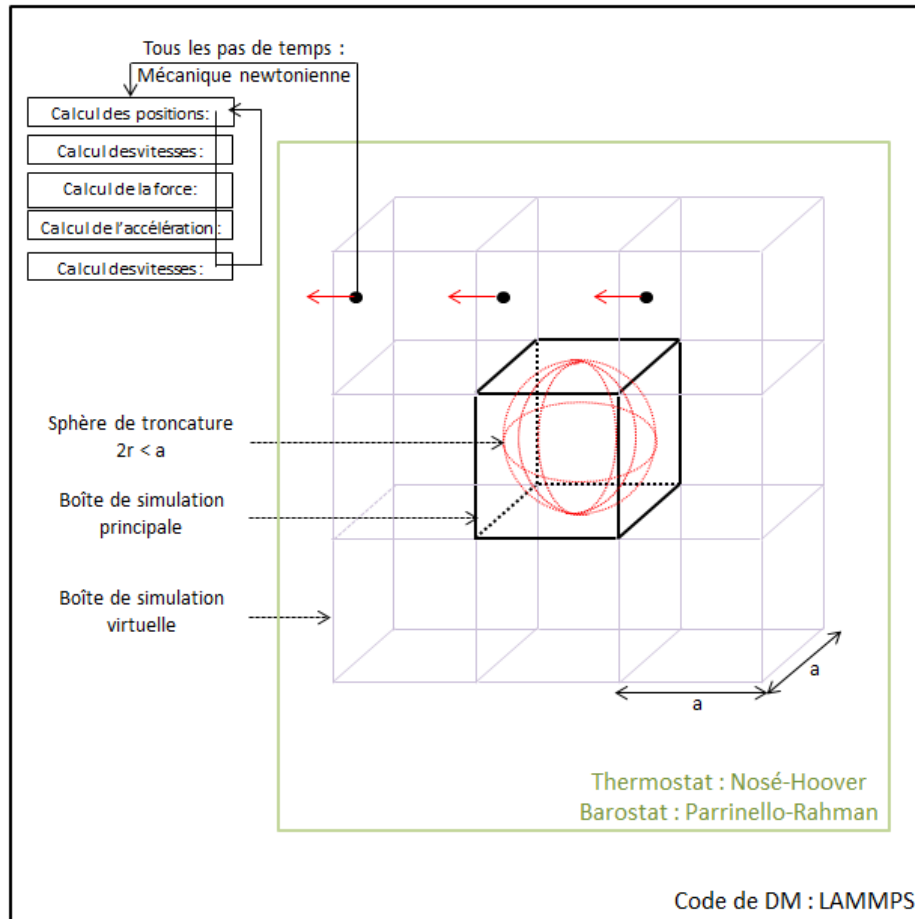


Figure 23 : Schéma résumant le principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire utilisée lors de cette étude.

Afin de minimiser ces problèmes d'erreurs et d'incertitudes, il est nécessaire de mettre en place une méthode fiable et spécifique. Dans le prochain chapitre, la méthode utilisée pour simuler des polymères amorphes est détaillée.

## Chapitre 3 : Simulations de polymères amorphes

### 3.1. Introduction

La simulation de chaînes réalistes de polymères demande un certain savoir-faire. Avec la dynamique moléculaire, l'espace des phases n'est que peu sondé (seulement sur quelques nanosecondes), c'est pourquoi il est primordial d'obtenir une représentation initiale du système d'étude la plus réaliste possible avant de commencer de telles dynamiques [15, 195]. Par ailleurs, la simulation de certains états de la matière, comme l'état amorphe, demande un soin particulier. Il est nécessaire de générer plusieurs configurations indépendantes. Une seule configuration représente un état anisotrope, or, l'état amorphe est isotrope. Il faut pallier ce problème. Au sein du laboratoire dans lequel ce travail a été effectué, nous avons développé une méthode originale pour simuler des chaînes à l'état amorphe représentant bien la réalité, et ainsi déterminer leurs propriétés. La méthode est détaillée dans plusieurs articles déjà publiés dans différents journaux à comité de lecture [151, 196, 197]. Elle a déjà été appliquée à différents polymères et présente de très bons résultats au vue de la prédiction de certaines propriétés, comme la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [6, 27, 129, 140]. De plus, cette méthode possède deux forces indéniables : elle est basée sur un concept physique et elle est peu demandante en temps de calculs. Dans cette partie, les différentes étapes de la méthode seront abordées. Cette approche, pour simuler l'état amorphe de chaînes de polymère, se fait en quatre étapes :

- Modélisation des configurations initiales
- Recuit initial
- Compression hydrostatique uniforme
- Recuit final

Chacune de ces étapes assure la bonne qualité de la méthode. Dans ce chapitre, nous allons donc dans un premier temps, nous intéresser à la modélisation de l'état initial des

systèmes d'études. Ensuite, nous détaillerons la méthode utilisée pour réaliser le premier recuit, c'est-dire la première série de DM. Ceci permettra de présenter par la suite une étape cruciale, mise au point au sein de notre laboratoire, afin d'obtenir des chaînes réalistes. Et pour finir, les particularités du deuxième recuit réalisé seront données.

### **3.2. Modélisation des configurations initiales**

L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire porte sur l'étude de deux polymères pouvant se trouver à l'état amorphe : le polyéthylène et le polystyrène, notés respectivement PE et PS. Avant de présenter la méthode utilisée pour obtenir des configurations initiales les plus relaxées possibles afin de simuler l'état amorphe, les deux polymères sont dans un premier temps présentés.

#### 3.2.1. Modèles étudiés

Pour mener à bien ces recherches, nous nous sommes donc intéressés à deux polymères communs, le PE et le PS. Nous avons réalisé ce choix pour différentes raisons. Le PE est le polymère présentant la structure moléculaire la plus simple, il n'y a pas de chaîne latérale. Ne possédant qu'un seul groupe latéral, le PS se trouve être idéal pour l'étude de polymères plus complexes. De plus, pour ces deux polymères la littérature scientifique est abondante.

### 3.2.1.1. Polyéthylène

Le PE est l'un des polymères les plus utilisés à l'heure actuelle en industrie avec une production annuelle estimée à 80 millions de tonnes en 2008 [198]. Au sein de la communauté scientifique, sa structure simple, obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène (Figure 24 A, B et C), fait de lui un candidat idéal pour mener à bien des études notamment sur les mécanismes de relaxation.

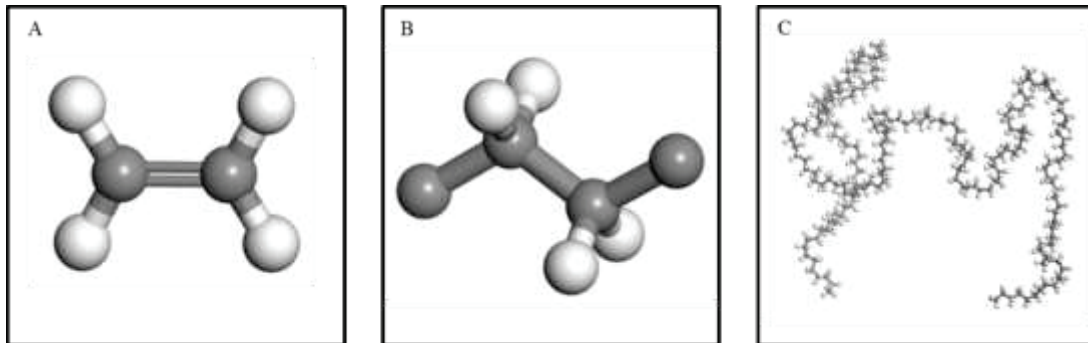


Figure 24 : Les figures A, B et C représentent respectivement une molécule d'éthylène, le monomère (unité de répétition) utilisé pour créer la chaîne de polyéthylène et une chaîne de polyéthylène constituée de 100 monomères. Les atomes gris foncé représentent des atomes de carbone alors que les blancs représentent des atomes d'hydrogène.

Pour cette étude, nous avons modélisé des chaînes de deux longueurs différentes, c'est-à-dire contenant 100 et 250 monomères, notées respectivement  $PE_{100Mono}$  et  $PE_{250Mono}$ . Les masses molaires moléculaires de ces deux chaînes sont respectivement de  $2830g.mol^{-1}$  et  $7035g.mol^{-1}$ .

### 3.2.1.2. Polystyrène

Le PS, bien que possédant une structure, provenant de la polymérisation du styrène, plus complexe que celle du PE (Figure 25 A, B et C) reste un polymère de choix pour réaliser une étude plus approfondie sur une propriété comme la transition vitreuse.

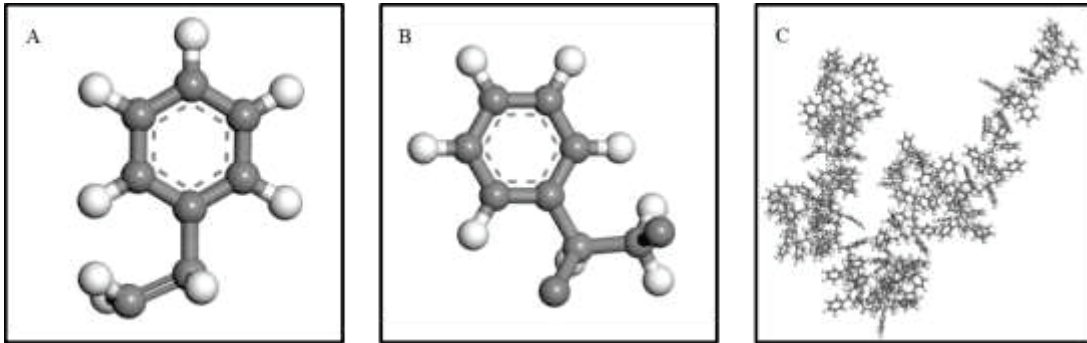


Figure 25 : Les figures A, B et C représentent respectivement une molécule styrène, le monomère (unité de répétition) utilisé pour créer la chaîne de polystyrène et une chaîne de polystyrène constituée de 125 monomères. Les atomes gris foncé représentent des atomes de carbone alors que les blancs représentent des atomes d'hydrogène.

Nous avons modélisé des chaînes de PS contenant 125 monomères, notés  $PS_{125Mono}$ , et ayant ainsi une masse molaire moléculaire de  $13\ 050g.mol^{-1}$ .

La présentation des deux polymères d'étude étant faite, nous allons maintenant présenter la première étape permettant la modélisation de chaînes de polymères amorphes réalistes.

### 3.2.2. Génération de boîtes de simulation

Afin de simuler l'état amorphe, il est nécessaire de créer plusieurs dizaines de boîtes de simulation contenant la ou les chaînes de polymère à étudier. En effet, on ne peut extraire des propriétés à partir d'une seule représentation de polymère à l'état amorphe. Toute

chaîne comprend une orientation particulière, elle est donc anisotrope. C'est pourquoi, il est nécessaire de modéliser plusieurs configurations et de moyenner par la suite les résultats. C'est le propre de la physique statistique.

Pour y parvenir, la génération des systèmes de simulation se fait en trois temps. Premièrement, une unité de répétition est créée, c'est-à-dire le monomère du polymère étudié, voir figures 24 et 25. Ensuite, ce monomère est dupliqué jusqu'à obtenir une taille de chaîne désirée. Afin que la chaîne soit plus stable énergétiquement, une minimisation de l'énergie est réalisée suite à cette étape de croissance de chaîne. Bien entendu, la puissance de calcul des ordinateurs actuels nous limite dans la taille des systèmes afin de simuler des matériaux au niveau macroscopique et ne nous permet pas d'avoir un modèle réaliste de l'objet d'étude. Notre approche permet toutefois de s'en approcher. Le nombre de monomères choisi ici est 100, 125 ou 250 suivant les cas. Couplée avec des conditions périodiques aux limites (clp ou PBC pour Periodic Boundary Conditions) (voir chapitre précédent), cette taille de chaîne permet de surmonter la limitation imposée par la puissance calculatoire disponible actuellement. La dernière étape intervenant lors de la génération des boîtes de simulations est la création de plusieurs dizaines de celles-ci, à la température ambiante, grâce au code de calculs `Amorphous_Cell` développé par Accelrys (BIOVA depuis le rachat par Dassault Systèmes en 2014) [199]. Ce programme informatique est basé sur l'algorithme de marche auto-cohérente de Theodorou et Suter [15], mais également sur la méthode de balayage (« scanning ») mis au point par Meirovitch [200]. `Amorphous_Cell` va introduire les chaînes modélisées lors de la seconde étape directement à l'intérieur d'une boîte de simulation homogène en la reconstruisant segment par segment, dans tout l'espace à l'intérieur de la boîte de simulation qu'il va se donner, Figure 26.



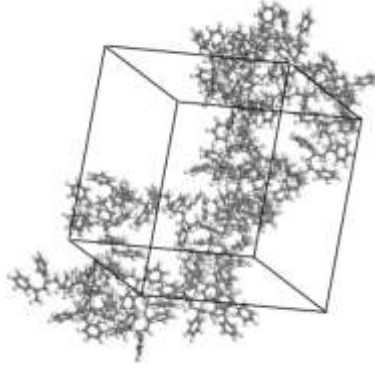


Figure 26 : Une configuration d'une chaîne de PS<sub>125Mono</sub> générée avec la méthode décrite ci-dessus.

Initialement, trois atomes de la chaîne principale, et leurs groupements pendants, sont placés aléatoirement dans la boîte de simulation. Ensuite, la chaîne s'étend liaison après liaison. L'ajout d'une liaison est régi par le modèle RIS (état isomérique rotationnel) modifié, ce qui permet d'éviter le blocage des chaînes avec leurs images se trouvant dans des cellules voisines dû aux conditions aux limites périodique. Le modèle RIS modifié introduit par Theodorou et Suter suit l'équation suivante, équation 3.1 :

$$q'_{\xi\eta;i} = q_{\xi\eta;i} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta U_{\eta;i}^{LR}}{RT}\right)}{\sum_{\eta'} q_{\xi\eta';i} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\eta';i}^{LR}}{RT}\right)} \quad [3.1]$$

R est la constante des gaz parfaits et  $q_{\xi\eta;i}$  est la probabilité conditionnelle selon ce modèle. En d'autres mots, c'est la probabilité d'obtenir un lien i dans l'état conformationnel  $\eta$  sachant que le lien i-1 est dans l'état rotamérique  $\xi$ .  $\Delta U_{\eta;i}^{LR}$  est la différence d'énergie à longue distance (« long-range ») due à l'ajout de la liaison i dans l'état rotamérique  $\eta$ . Dans le cas où la probabilité conditionnelle émanant du modèle RIS n'est pas définie, ce qui est généralement le cas, l'ajout d'un segment est régi par l'équation suivante, équation 3.2 :

$$q' = q_{\xi\eta;i} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta U_{\eta;i}^{LR}}{RT}\right)}{\sum_{\eta'} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\eta';i}^{LR}}{RT}\right)} \quad [3.2]$$

C'est cette équation qui est utilisée dans « Amorphous\_Cell ». Pour compenser l'absence de la probabilité conditionnelle, l'énergie d'interaction non-liante est calculée pour toutes les paires d'atomes séparées par plus de deux liaisons au lieu de quatre dans le premier cas [6].

Une fois les configurations créées, il faut déterminer celles qui représentent au mieux la réalité.

### 3.2.3. Sélection de certaines boîtes de simulation

Afin de sélectionner les boîtes de simulation optimales pour nos simulations, deux critères sont appliqués sur les dizaines de configurations préalablement créées. Le premier critère est un critère statistique. Seules les configurations dont le rayon de giration, noté  $R_G$  est proche de la valeur moyenne sont gardées ( $\pm 2\sigma$ ).  $R_G$  est défini de la manière suivante, équation 3.3 :

$$R_G = \left( \frac{\sum_{i=1}^N m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} \right)^{1/2} \quad [3.3]$$

Avec  $m_i$  et  $r_i$  représentant respectivement la masse de l'atome  $i$  et la distance entre cet atome et le centre de masse.

Ensuite, un critère énergétique est appliqué. Seules les configurations ayant une basse énergie potentielle sont gardées. Les boîtes de simulation ayant l'énergie potentielle la plus basse correspondent aux chaînes de polymères ayant les configurations les plus stables, donc les plus probables.

Le nombre de boîtes de simulation sélectionnées après ces deux critères résulte d'un compromis entre capacité de calcul pouvant être utilisé par l'équipe de recherche et bonne représentation de l'espace des configurations. Au sein du laboratoire, huit configurations sont gardées pour ces mêmes motifs. Il a été prouvé, et cela a fait l'objet de plusieurs publications scientifiques, que ce nombre de configurations initiales est suffisant pour représenter un état amorphe à condition d'appliquer le protocole qui va être décrit dans les prochains paragraphes. [151, 201]

### 3.3. Premier recuit

Afin d'enlever les défauts inhérents à la génération de chaîne, de mieux sonder l'espace des configurations et de mimer le processus expérimental, un premier recuit simulé est réalisé.

La température au sein des boîtes de simulation est augmentée rapidement, puis refroidie plus lentement jusqu'à atteindre une température bien inférieure à la  $T_g$ , de façon à se placer dans l'état vitreux. Dans le cadre de ce mémoire, la vitesse de la montée en température est de  $6 \cdot 10^{13}$  K/min, tandis que la descente se fait à une vitesse de  $2.4 \cdot 10^{13}$  K/min, ce qui correspond respectivement à 0.2 ns tous les 50 K et 0.2 ns tous les 20 K. A chaque palier de température, tous les 50 K en montée et 20 K lors de la descente en température, la dynamique est lancée dans l'ensemble statistique NVT, puis NPT une fois la température stabilisée, voir chapitre 2. Les paramètres de la DM sont les mêmes en montée ou descente en température. Dans les deux cas, l'équation de mouvement de Newton est intégrée toutes les femtoseconde en utilisant l'algorithme de Verlet velocity [159]. Pour garder la pression et la température constantes plusieurs algorithmes peuvent être utilisés, comme celui de Parrinello-Rahman pour la pression et celui de Nosé-Hoover pour la température [169, 171, 172]. Pour définir les interactions entre les différents

atomes le champ de forces PCFF est utilisé. L'ensemble des paramètres liés à la réalisation de la dynamique moléculaire a été donné au chapitre 2.

### **3.4. Compression hydrostatique uniforme**

Après le premier recuit, les boîtes de simulation obtenues des températures inférieures à la  $T_g$  devraient être dans un équilibre thermodynamique, c'est-à-dire à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique et radiatif. Cependant, elles sont dilatées. Les différentes configurations ne se trouvent pas dans un équilibre mécanique en occupant un volume trop important, la contrainte apportée par la boîte n'est pas compensée par la pression interne. Il est à préciser que l'équilibre thermique est apporté par le thermostat.

Or, l'équilibre mécanique, avec l'isotropie des boîtes de simulations (ce pourquoi la boîte de simulation est un cube), sont les deux propriétés qui caractérisent un système amorphe. [140] C'est pourquoi, après le recuit, une compression hydrostatique uniforme, notée CHU, est réalisée afin que les configurations soient dans un équilibre mécanique. En d'autres mots, après compression, les boîtes de simulation sont dans un état d'équilibre quasi statique où cette fois-ci la contrainte apportée par la boîte est compensée par la pression interne.

#### **3.4.1. Méthode**

Cette compression est réalisée selon une méthode en deux étapes. Dans un premier temps, une compression, ou dilatation suivant les cas, de la boîte est réalisée en modifiant ses arrêtes de manière uniforme, jusqu'à atteindre un minimum d'énergie. Ensuite, après chaque étape de compression, une minimisation de l'énergie, avec les optimiseurs classique, est réalisée. Une première procédure de compression/dilatation est réalisée

avec un pas de compression assez élevé, environ 0.1 angström (A), afin de rechercher un premier équilibre. Ensuite, une deuxième compression/dilatation plus fine est effectuée, voir Figure 27 ci-dessous :

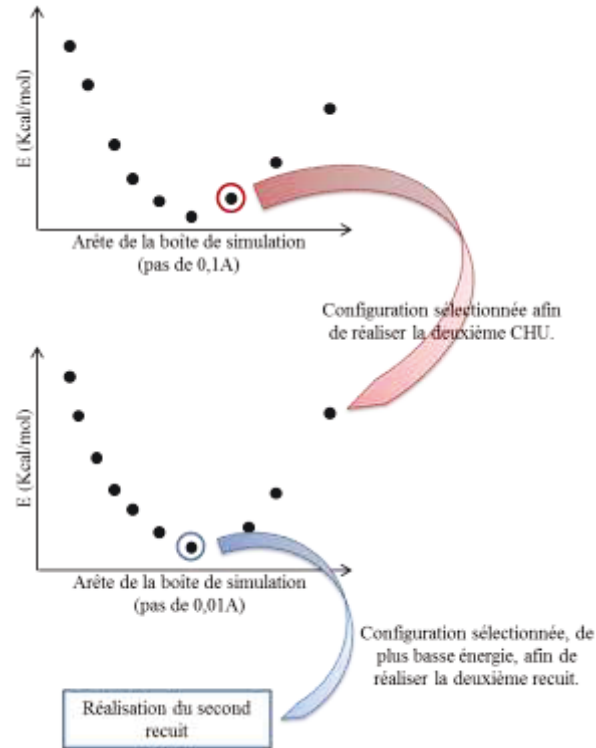


Figure 27 : Représentation schématique des deux compressions hydrostatiques uniformes réalisées. La configuration précédente celle de plus basse énergie est utilisée comme point de départ pour la réalisation de la deuxième CHU.

Pour chaque boîte de simulation, la configuration se trouvant être la plus basse en énergie est sélectionnée et ainsi elle sera la configuration initiale pour le second recuit.

A partir de ce deuxième niveau de raffinement, il nous est possible de déterminer la densité de nos systèmes de simulation et ainsi la comparer avec les données expérimentales. Comme il a été démontré dans plusieurs articles, la densité expérimentale est atteinte, ce qui permet de vérifier la validité de la méthode et par la même occasion d'affirmer que les chaînes de polymère modélisées sont réalistes [140]. Également, de ce

niveau de raffinement, nous pouvons déterminer le module d'incompressibilité (« bulk modulus ») à partir d'une équation quadratique [6, 155, 140].

### 3.4.2. Validation du modèle

Afin de valider le modèle, et de ce fait nos simulations, nous allons déterminer la densité de nos boîtes de simulation, ainsi que le module d'incompressibilité. Ensuite, nous pourrions comparer nos résultats avec des valeurs issues de la littérature scientifique.

#### 3.4.2.1. *Via l'étude de la densité simulée*

Pour déterminer la densité de chaque boîte de simulation, 8 par polymère étudié, après chaque compression hydrostatique uniforme, nous avons pris le volume de la boîte ayant le minimum d'énergie potentielle (celle-ci sera utilisée par la suite pour réaliser le deuxième recuit, voir Figure 24) que nous avons divisé par la masse molaire moléculaire. L'ensemble des résultats est donné dans le tableau ci-dessous, Tableau 1 :

Tableau 1 : Tableau reprenant l'ensemble des valeurs de densité déterminée par simulation, expérimentalement et par la méthode QSPR.

<b>Densité (d)</b>	<b>PE<sub>100Mono</sub></b>	<b>PE<sub>250Mono</sub></b>	<b>PS<sub>125Mono</sub></b>
Configuration 1	0,87	0,87	1,07
Configuration 2	0,87	0,86	1,05
Configuration 3	0,86	0,86	1,06
Configuration 4	0,88	0,87	1,05
Configuration 5	0,87	0,88	1,05
Configuration 6	0,88	0,87	1,05

Configuration 7	0,87	0,88	1,06
Configuration 8	0,87	0,87	1,04
Moyennes d	0,87	0,87	1,05
Densité expérimentale	0,85 [202]		1,050 [202] - 1,07 [203]
Densité (QSPR)	0,87 [155] [5]		1,07 [155]

Du tableau 1, on peut constater que les densités simulées pour les trois chaînes de polymère étudiées ont toutes des valeurs moyennes proches des données expérimentales et de celles issues de la méthode QSPR (acronyme de « Quantitative Structure-Property Relationship ») [204]. Nous tenons à réaffirmer ici que nous n'avons pas cherché à obtenir des valeurs de densités correspondant exactement à celles obtenues expérimentalement. Le fait que deux échantillons présentent des différences de structure, de tailles... et que les valeurs de densité dépendent, tout comme la  $T_g$ , de plusieurs paramètres comme la méthode de détermination utilisée (voir chapitre 1), il nous est impossible de réaliser des comparatifs de valeurs précises. Le fait de retrouver des densités avoisinant les données de la littérature est de bon augure pour valider nos modèles de simulations. De plus, les valeurs de densités que nous avons déterminées sont en accord avec celles obtenues par d'autres chercheurs utilisant également la dynamique moléculaire. Nous pouvons citer les valeurs de 0,90 [6] ou encore 0,78 [205] encadrant parfaitement les valeurs que nous avons obtenus pour nos systèmes.

Néanmoins, nous proposons une autre validation en calculant une deuxième propriété.

### 3.4.2.2. Validation du modèle via l'étude du module d'incompressibilité

Nous avons choisi de nous intéresser, au module d'incompressibilité, noté  $B$ .  $B$  est l'inverse du coefficient de compressibilité, noté  $\chi$ , qui mesure la variation relative du volume sous l'effet d'une pression isotrope, équation 3.4 :

$$B = \frac{1}{\chi} = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{N,T} \quad [3.4]$$

Suite à l'étape de compression hydrostatique uniforme, donc isotrope, cette propriété mécanique est rapidement calculable et nous permet de valider le comportement mécanique de nos chaînes, donc de valider ou non nos modèles.

Pour chaque configuration de chaque polymère, l'énergie potentielle totale de la boîte de simulation, notée  $E_{\text{pot}}$ , est reportée en fonction de son volume. Un exemple réalisé pour  $\text{PE}_{250\text{Mono}}$  est donné ci-dessous, Figure 28 :

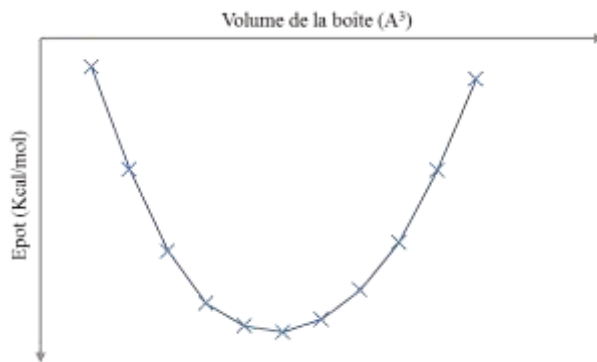


Figure 28 : Énergie potentielle totale,  $E_{\text{pot}}$ , en fonction du volume de la boîte de simulation pour 1 configuration particulière du  $\text{PE}_{250\text{Mono}}$ .

Suite à cela, pour déterminer  $B$  dans l'état vitreux, il existe plusieurs méthodes. Il a été démontré qu'au fond du puits, les deux méthodes donnent le même résultat [151]. La première consiste à utiliser l'équation d'état de Murnaghan pour ajuster («*fit*ter») les données issues de la CHU (Figure 25), équation 3.5 :



$$E_{pot}(V) = B_0^M V_0 \left[ \frac{1}{B'(B'-1)} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'-1} + \frac{V}{B'V_0} - \frac{1}{B'-1} \right] + E_0 \quad [3.5]$$

V et  $V_0$  représentent respectivement le volume et le volume au niveau du minimum d'énergie de la boîte de simulation.  $B_0^M$  et B' représentent le module d'incompressibilité et sa dérivée.

La deuxième méthode, celle que nous avons utilisée dans le cadre de cette thèse, consiste cette-ci fois non pas à faire correspondre les données issues de la CHU avec une équation d'état, mais via une équation quadratique comme présentée ci-dessous, équation 3.6 :

$$E_{pot} = aV^2 + bV + c \quad [3.6]$$

V est le volume de la boîte de simulation et a,b et c sont des constantes. En dérivant cette équation une première fois par rapport au volume, au niveau du puits de potentiel caractérisé par un volume noté  $V_0$ , nous obtenons, équation 3.7 :

$$\left( \frac{\partial E_{pot}}{\partial V} \right)_{N,T} = 0 = 2aV_0 + b \quad [3.7]$$

Ainsi, nous pouvons en extraire la constante b, équation 3.8 :

$$b = -2aV_0 \quad [3.8]$$

De plus, en dérivant une nouvelle fois  $E_{pot}$  par rapport au volume, nous obtenons la relation suivante, équation 3.9 :

$$\left( \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial^2 V} \right)_{N,T} = 2a \quad [3.9]$$

En utilisant la relation fondamentale de la thermodynamique qui relie les variations énergie interne, entropie et volume ainsi que la température, notés respectivement dU, T, dS et dV, équation 3.10 :

$$dU = TdS - pdV \quad [3.10]$$

Comme dans l'état vitreux les variations d'entropies sont négligeables, ainsi, nous pouvons écrire la pression imposée au système, notée  $p$ , de la manière suivante, équation 3.11 [150] :

$$p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,T} \quad [3.11]$$

En combinant les équations 3.4, 3.9 et 3.11, nous obtenons l'expression du module de compressibilité suivante, équation 3.12 :

$$B = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{N,T} = V_0 \left( \frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial^2 V} \right)_{N,T} = V_0 2a \quad [3.12]$$

Ainsi, nous établissons l'égalité ci-dessous pour déterminer  $B$ , équation 3.13 :

$$B = -b \quad [3.13]$$

Le calcul de  $B$ , via cette deuxième méthode, au signe prêt, revient à déterminer la constante  $b$  de l'équation 3.6.

Dans le tableau ci-dessous, Tableau 2, est présenté l'ensemble de nos résultats concernant le calcul de  $B$ .

Tableau 2 : Tableau reprenant l'ensemble des valeurs du module d'incompressibilité déterminée par simulation et issu de la littérature.

<b>B (GPa)</b>	<b>PE<sub>100Mono</sub></b>	<b>PE<sub>250Mono</sub></b>	<b>PS<sub>125Mono</sub></b>
Configuration 1	6,1	5,6	5,3
Configuration 2	5,3	4,5	5,8
Configuration 3	5,6	5,4	4,9
Configuration 4	6,2	5,5	6,3
Configuration 5	5,8	5,4	5,0
Configuration 6	6,3	5,6	5,5
Configuration 7	5,7	5,6	6,0

Configuration 8	5,8	5,8	6,4
Moyennes B	5,7 ( $\pm 0,3$ )	5,5 ( $\pm 0,4$ )	5,6 ( $\pm 0,6$ )
B venant de la littérature	4,70 [206]		4,5 [206] - 6,0 [207]

Nous remarquons que la moyenne des modules d'incompressibilités simulés légèrement supérieure aux données issues de la littérature, que ce soit des résultats expérimentaux ou venants d'autres simulations. Néanmoins, comme déjà mentionné (chapitre 1, paragraphe 3.4.2.1), la comparaison avec des données issues de la littérature doit se faire avec précaution. Cela venant du fait que les échantillons et les méthodes de détermination utilisées varient.

Suite à nos résultats concernant la densité de nos boîtes de simulations et aux résultats du calcul de B, nous sommes en mesure de valider nos modèles, dans le sens qu'ils nous permettent d'obtenir des propriétés proches des valeurs expérimentales.

Nous pouvons ainsi passer à l'étude de la dernière étape de notre méthode afin d'obtenir nos polymères dans l'état amorphe relaxés.

### 3.5. Second recuit

Cette dernière étape consiste à réaliser un second recuit, mais cette fois-ci en réalisant des dynamiques sur des temps plus longs, afin d'obtenir la  $T_g$ .

Les paramètres de la dynamique moléculaire sont les mêmes que lors du premier recuit, voir chapitre 2 et paragraphe 3.3. La seule différence réside dans le fait que la descente en température se fait à une vitesse plus lente que précédemment, en général de l'ordre de la ns par palier de 20K.

C'est à partir de ce second recuit que les différentes propriétés du polymère étudié seront déterminées, comme la  $T_g$ . Néanmoins, afin de posséder plus de données numériques à chaque température, et ainsi obtenir des valeurs de propriétés plus proches de la réalité, suite à ce second recuit, une nouvelle dynamique dans l'ensemble NPT est réalisée et cela sur des temps de plusieurs ns. A chaque température, la configuration initiale est la configuration finale obtenue lors de ce dernier recuit. Outre le temps des DM, les autres paramètres restent inchangés.

Une vision d'ensemble de la méthode employée dans le cadre de ce travail pour simuler des polymères amorphes est donnée en guise de conclusion à ce chapitre.

### 3.6. Conclusion

Tout au long de ce troisième chapitre, nous avons présenté l'ensemble de la méthode que nous avons utilisée pour simuler l'état amorphe de nos deux polymères d'étude, PE et PS. Pour le premier, deux longueurs de chaînes ont été étudiées.

Cette méthode est résumée ici avec l'aide de la figure ci-dessous, Figure 29 :

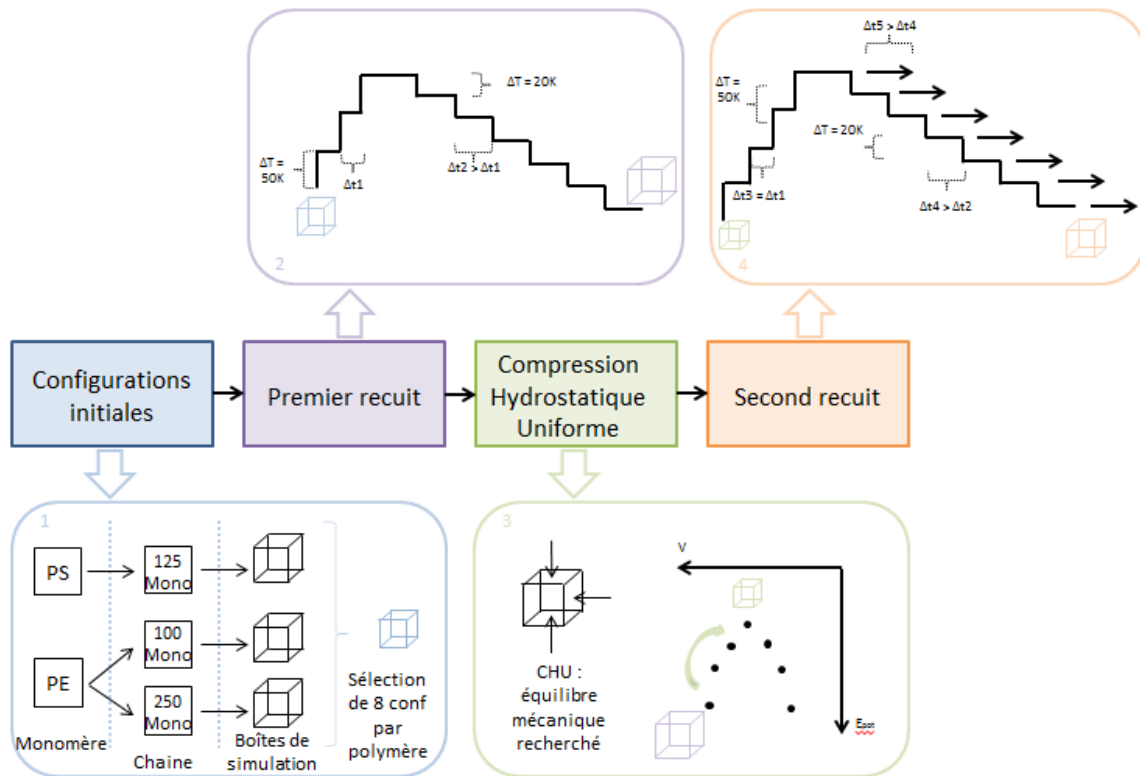


Figure 29 : Schéma résumant la méthode de simulation de l'état amorphe que nous avons utilisé.

Maintenant que nous avons détaillé l'ensemble de la théorie concernant la transition vitreuse (chapitre 1), la dynamique moléculaire (chapitre 2) et la méthode utilisée pour réaliser des simulations de polymères amorphes (chapitre 3), nous allons dans les prochains chapitres nous intéresser à l'ensemble des résultats et à leurs interprétations.

Comme précisé dans l'introduction générale à cette thèse, chacun des quatre derniers chapitres est consacré à la présentation d'un article, déjà publié dans la littérature, mettant en avant un aspect particulier de ce travail. De plus, ces quatre derniers chapitres s'articuleront de la manière suivante :

- Introduction : afin d'insérer l'article dans un contexte global de recherche.
- Le corps de l'article : c'est-à-dire l'article en lui-même, et cela dans sa forme manuscrite (celle envoyée à l'éditeur).
- Conclusion : Afin de reprendre les points clefs et d'assurer la continuité entre les différents chapitres.

**Chapitre 4: « The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect »**  
**(François Godey, Alexandre Fleury, Aziz Ghoufi and Armand Soldera;**  
**Journal of Computational Chemistry 2018, 39, 255-261; Soumis et**  
**accepté; DOI: 10.1002/jcc.25069)**

**4.1. Contributions de l'auteur**

Pour la réalisation de cet article, j'ai contribué aussi bien aux expérimentations/manipulations que lors de la rédaction.

Plus précisément, concernant les expérimentations/manipulations, j'ai réalisé les simulations et les différentes dynamiques moléculaires, écrit les différents scripts permettant l'exploitation des résultats. Avec Armand Soldera, nous avons établi la méthode théorique pour étudier les transitions entre états rotamériques. De plus, j'ai réalisé et perfectionné les différents programmes de calculs permettant d'étudier ces transitions. Également, j'ai réalisé le paramétrage, lisage des données, détermination des conditions de sauts... Ensuite, j'ai réalisé une grande partie des analyses. Avec A. Soldera, nous avons développé et approfondi les analyses.

Concernant la rédaction de l'article, J'ai rédigé le premier jet de l'article et effectué conjointement avec les co-auteurs les corrections de l'article. Par ailleurs, j'ai écrit en grande partie la bibliographie et j'ai répondu aux différentes questions des « reviewers ».

## 4.2. Introduction

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons mis en évidence que la nature des verres et la transition vitreuse restent mal comprises par la communauté scientifique [208].

Néanmoins, avec l'avènement de l'informatique comme outil de recherche, de nouvelles perspectives s'ouvrent aux chercheurs. La simulation atomistique, couplée à une méthode adéquate (voir chapitres 2 et 3), offre l'avantage particulier de pouvoir sonder la matière à l'échelle atomique et sur des temps difficilement accessibles via des outils de caractérisation classiques. Roe et Rigby ont été les premiers à réaliser la détermination de la  $T_g$  d'un polymère, le PE, à partir de données provenant de simulations atomistiques [139, 209]. De leurs travaux, plusieurs études ont vu le jour concernant d'autres polymères [125, 140, 210].

Bien qu'ayant fait l'objet de plusieurs travaux, la signification et la localisation de la  $T_g$ , résultant de simulations atomistiques, restent sujets à polémique [208]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser tout particulièrement à la localisation de la  $T_g$ . Suite à des expériences de simulation atomistique, avons-nous une valeur bien définie de la température de transition vitreuse ? Ou, sommes-nous en présence d'un phénomène plus diffus s'étendant sur une plage de température ? Nous répondrons à ces questions en sondant l'évolution du volume spécifique, du coefficient de dilatation thermique et de la capacité calorifique à volume constant, en fonction de la température. En raison de la vitesse de refroidissement extrêmement élevée utilisée en simulation atomistique, à laquelle les propriétés sont calculées, un parallèle, nouveau au sein de la communauté scientifique, sera notamment effectué avec les caméras à haute vitesse. De plus, cette recherche d'une localisation précise, nous amène directement à nous interroger sur l'origine de la transition vitreuse et notamment sur le rôle clef de la libération des degrés de liberté quand la température augmente. Grâce à la simulation atomistique, nous avons accès à des détails non accessibles avec d'autres outils de caractérisation.



Tous ces aspects ont fait l'objet d'un article scientifique publié, en septembre 2017, dans la revue « Journal of Computational Chemistry » et qui a fait la couverture du mois de février 2018 [208]. La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la présentation de celui-ci.

### **4.3. « The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect »**

#### 4.3.1. Abstract

A deep understanding of the transition between rubber and amorphous state characterized by a glass transition temperature,  $T_g$ , is still a source of discussions. In this work, we highlight the role of molecular simulation in revealing explicitly this temperature dependent behavior. By reporting the specific volume, the thermal expansion coefficient and the heat capacity versus the temperature, we actually show that the glass transition domain extends to a greater range of temperature, compared with experiments. This significant enlargement width is due to the fast cooling rate, and actually explains the difficulty to locate  $T_g$ . This result is the manifestation of an overcranking effect used by high-speed cameras to reveal slow-motion. Accordingly, atomistic simulation offers the significant opportunity to show that the transition from the rubber state to the glass phase should be detailed in terms of the degrees of freedom freeze.

#### 4.3.2. Introduction

In 1995, P.W. Anderson wrote: “The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the nature of glass and the glass transition.”<sup>1</sup> Despite

several years of research, this long-standing problem has not been fully characterized. It is still fascinating that, by decreasing the temperature, properties of polymers such as Young's modulus or viscosity, can change drastically without involving great modification of the overall structure: the polymer remains isotropic. This change in the polymer properties occurs at the glass transition temperature,  $T_g$ , going from a rubbery state to an amorphous solid, a glass, by decreasing the temperature. A great effort involving theoreticians, experimentalists and molecular modeling scientists have been devoted to clarify this astonishing phenomenon.<sup>2,3</sup> Molecular simulation offers a particular advantage since it can probe the matter at the atomistic level. Nevertheless, questions remain about the validity of this technique to address this issue, especially about the phase space explored. In this article, we show that molecular simulation can capture the degrees of freedom freeze efficiently, through the time-lapse technique. Motions occurring during the glass transition are thus captured in a very different time referential.

Since the seminal study of Roe and Rigby on polyethylene (PE),<sup>4</sup> uncovering for the first time that  $T_g$  can be extracted from atomistic simulation, a significant number of studies have been dedicated to reveal it in other polymers.<sup>5-8</sup> Usually, the determination of  $T_g$  is to carry out a simulated dilatometry where the specific volume is reported with respect to the temperature.<sup>4</sup> A rupture in the linear behavior of the specific volume is an indicator of a change in the properties between two amorphous states, and leads to a value of  $T_g$ .<sup>9</sup> Due to correlation with experimental observations, analysis of the molecular reasons that give rise to this tricky transition were thus carried out and stimulating conclusions have been extracted.<sup>8,10-13</sup> Nevertheless, it is surprising that a huge difference in the cooling rate between simulation and experiment in order of  $10^{11}$  times,<sup>14</sup> molecular phenomena accountable for the occurrence of this transition can be grasped. We propose to shed some light on this issue by unveiling some implicit disparities brought by the behavior of thermal properties all along this simulated process.<sup>15</sup> The relevance of our interpretation becomes implicit when such simulation is envisioned as an overcranking effect used in cinematography. This process is carried out by high-speed cameras to reveal motions

that cannot be detected otherwise.<sup>16</sup> It thus paves the way for further detailed analyses unveiling the freezing of some degrees of freedom.

Glass transition remains an unsolved problem, mainly due to the difficulty to unveil phenomena that occur over such a huge domain of time: from nanoseconds to years (ageing).<sup>2</sup> It thus appears challenging to use molecular simulation to capture the physical nature and the microscopic phenomena governing the origin of the glass transition. Due to the very small integration step (1fs) needed to integrate effectively the equation of motion, the Rouse regime cannot be captured easily, raising the challenges for an efficient exploration of the phase space. The cooling rate is in order of  $10^{11}$  times more rapid than the experimental one. We addressed the issue differently by setting simulated systems in conditions that approach experiments. 8 simulated systems were initially set under mechanical equilibrium where hydrostatic pressure equals the stress imposed by the simulated conditions.<sup>17</sup> In fact, the systems should be in thermodynamic equilibrium.<sup>18</sup> It means that the system is simultaneously in mechanical, chemical, radiative, and thermal equilibria. Chemical and radiative equilibria are implicitly attained. The latter one is reached through the use of efficient thermostat algorithm.<sup>19</sup> Reproducibility in mechanical properties, values of  $T_g$  and the linear relationship between experimental and simulated  $T_g$ , are some of valuable arguments endorsing the relevance of our approach.<sup>14</sup> However, the question about the very significance of  $T_g$  stemming from all-atom simulation remains. Once it is defined properly, the relevance of further studies dedicated to disclose its molecular origin, is perfectly suitable. For this purpose, a scan of this glass transition was undertaken probing evolutions of the thermal expansion coefficient and the heat capacity. Due to very high cooling rate at which these properties are computed, a parallel is done with high-speed cameras. We will thus show that differences between simulation and experimental behavior are relevant to enlighten the occurrence of this transition from a molecular simulation perspective. The major difference is the important extent along which the glass transition occurs comparatively to the experimental one. By addressing this concern, we argue that such simulation is an effective tool to grasp some mechanisms at the atomistic level, thus assisting theories and

experiments and simulations at other levels, acting as a time-lapse technique. For this purpose, we focused our studies on a well-studied polymer due to its simple architecture, polyethylene (PE), and a standard polymer, polystyrene (PS).

### 4.3.3. Method

#### 4.3.3.1. *Computational Method*

Selection of the initial configurations and their relaxation process are crucial to adequately describe the studied system. A cell with periodic boundary conditions is constituted by four chains of 100 and 125 monomers long for PE and PS, respectively. The generation of the chains embedded in the cell was done through the Self-Avoiding Walk procedure of Theodorou-Suter<sup>20</sup> and Meirovitch<sup>21</sup> scanning methods, implemented in the Amorphous\_Cell© code, in the Materials Studio environment.<sup>22</sup> 50 configurations were thus first obtained. A first selection was made by considering their radius of gyration whose value must not be too far from the average value. The second criterion consists in selecting the eight final configurations exhibiting the lowest energy. A heating-cooling process was then employed to eliminate any endemic stress. Molecular dynamics (MD) in the NPT statistical ensemble where N, P and T represent the number of molecules, pressure and temperature, and are kept constant during the simulation. The integration of Newton's equations of motion was performed using the velocity Verlet integration algorithm with a 1 fs integration time step.<sup>23</sup> The Nosé-Hoover thermostat and barostat algorithms were used to maintain constant temperature and pressure, respectively.<sup>19, 24</sup> Interactions between atoms were described with the *pcff* force field.<sup>25</sup> Moreover, the non-bonded interactions have been computed using the Ewald summation, to take into account long range interactions.<sup>26-28</sup> All the MD simulations have been carried out using the LAMMPS code.<sup>29</sup> The heating-cooling process consists in a fast heating process (50 K/200ps) followed by a lower cooling rate (20 K/ns). It has been shown that to get reproducible values of  $T_g$ , the initial configuration must be in

mechanical equilibrium, a “quasi-static” equilibrium state where the stress in the cell balances the internal pressure.<sup>23, 30</sup> A uniform hydrostatic compression is imposed to the system until the internal energy reaches a minimum. The configuration at the bottom of the well of energy exhibits an internal pressure that equals the stress imposed by the simulation cell; the mechanical equilibrium is thus attained. MD of 5 ns are then run at each temperature, and a configuration is saved at each 500 fs. During these dynamics, the trajectory is used to compute averaged properties. More details and the use of this method are available in previous articles.<sup>7, 31-32</sup> The specific volume is reported with respect to the temperature, for each ensuing configuration. This simulated dilatometry leads to the value of  $T_g$ .

#### 4.3.3.2. *Activation Energy*

For the calculation of the activation energy,  $E_a$ , the number of transitions between rotameric states during a period of time at each temperature is first counted. A rotameric state corresponds to a dihedral angle associated with a bond that is in a local minimum energy state.<sup>33</sup> Typical examples are the three rotameric states defined for a C-C bond along the polyethylene (PE) chain: trans ( $t$ ), gauche plus ( $g+$ ), and gauche minus ( $g-$ ) states corresponding to dihedral angles of 0 deg., 120 deg. and -120 deg., respectively. The transition between the minima of energies must be defined from an MD perspective.<sup>34</sup> Hotston et al. proposed to count transitions included in a window of 40 deg. width which is centered on one of the three rotameric states ( $t$ ,  $g+$ , and  $g-$ ).<sup>35</sup> Sumpter et al. consider the occurrence of a dihedral jump when it is greater than 90 deg.<sup>20</sup> Moreover, Wu made a distinction between two types of jumps (transitions), a “shallow jump” and a “deep jump”.<sup>36</sup> What we propose in this study is a hybrid method between the two latter methods. We actually introduced a lag time (the time interval needed for a trajectory to lose memory of how the system entered a state) usually ranges from 0.1 to 1 ps.<sup>37</sup> A typical example for such a transition between two rotameric states is shown in

Figure 1. To reduce the inherent noise of the dihedral angle, we smoothed the data using a sliding average. This average is displayed in Figure 1 with blue circle dots. We also considered a series of conditions. These conditions are as follows: 1) during a transition, the difference between the two involved dihedral angles must be greater than 40 deg. We thus used all dihedral angles, and this threshold of 40 deg. Allows for a consideration of “shallow jumps” described by Wu; 2) the torsion angle of the new rotameric state must exist for more than 1.5 ps to avoid counting abrupt changes of states.

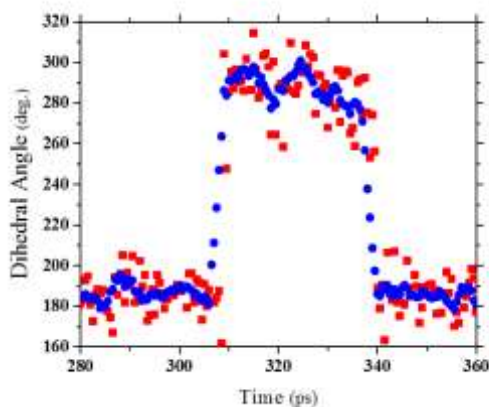


Figure 1. Backbone dihedral angle captured during an MD simulation (■) at 180 K, and the corresponding sliding average (●).

Once conformational states and transitions have been defined, the transition rate between these states can be computed for all the backbone bonds at different temperatures, establishing an Arrhenius plot.

$$v(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Where  $v(T)$ , the rate of conformational transitions, corresponds to the number of transitions divided by the time during which these transitions are happening, at a temperature  $T$ . The pre-exponential factor  $A$  is considered constant and is not discussed in

this article.  $E_a$ , and  $R$  are the activation energy ( $kcal/mol$ ) of conformational transition, and the ideal gas constant ( $kcal/(mol.K)$ ), respectively.  $E_a$  is directly deduced from the slope of the graph of  $\ln[v(T)]$  with respect to the inverse of the temperature, at temperatures above  $T_g$ .<sup>36, 38-39</sup>

#### 4.3.4. Results and Discussion

##### 4.3.4.1. Dilatometric Results

The method generally employed to extract  $T_g$  from molecular simulation is the simulated dilatometry.<sup>4</sup> It consists in reporting the specific volume at each temperature, as shown in Figure 2 for pure PE. The actual display of a discontinuity in the linear behavior of the specific volume, as the system is cooling down, is the sign of a change in the molecular behavior. For PE, a discontinuity is found at  $T_1 = 248$  K, as displayed in Fig. 1a. It can be attributed to  $T_g$ , indicating that it is higher than the recognized experimental one at 195 K.<sup>4, 7, 34, 40</sup> However by disclosing a greater domain of temperatures, the localization of  $T_g$  becomes hazardous. A second deviation from the linear behavior in the dilatometry spectrum (Figure 2b) is observed at higher temperature, leading to a second rupture in the slope at  $T_2 = 400$  K. Experimentally,  $T_g$  corresponds to the intersection between the two straight lines drawn at higher and lower temperatures.<sup>41,42</sup> By applying this procedure as shown in Figure 2b,  $T_g^d$  of 300 K is deduced; the superscript  $d$  stands for dilatometry. It is clearly higher than the experimental one but can be related to the experimental value through the Williams-Landel-Ferry equation.<sup>14</sup> The existence of two temperatures stemming from ruptures in the slope of the specific volume leads to defining three domains of different behavior. Domain I is defined for temperatures below  $T_1$ , i.e. the glass domain; domain II for temperatures between  $T_1$  and  $T_2$ , where  $T_g^d$  is supposed to be located; domain III for temperatures higher than  $T_2$ , i.e. in the amorphous or rubber state. Domain of the glass transition, domain II, is much broader in temperature, with  $\Delta T$

$= T_2 - T_1 = 152 \text{ K}$ , than the experimental one, typically spread over 3-5 K.<sup>15</sup> This important extent must be definitively characterized, and first confirmed with another polymer, PS.

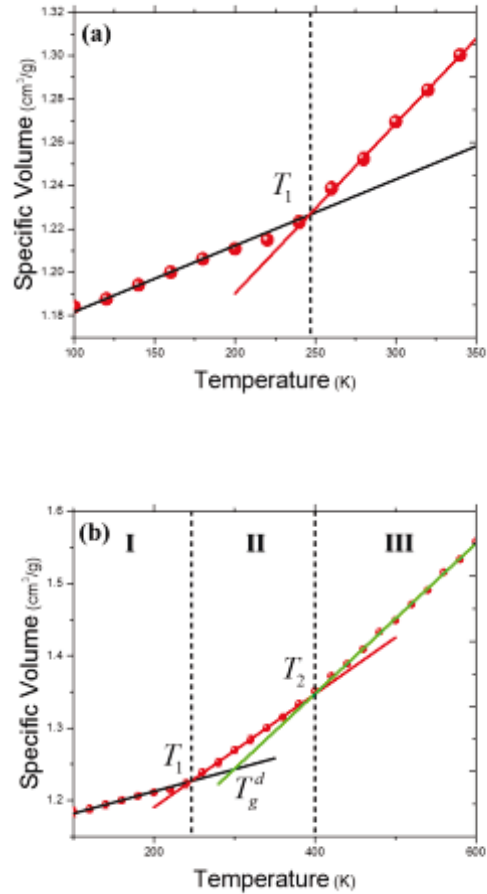


Figure 2. Specific volume with respect to the temperature (K) for PE: (a) from 100 to 350 K, (b) and from 100 to 600 K.

The occurrence of three domains of temperatures in the simulated dilatometry graph of PS is confirmed in Figure 3. They are limited by  $T_1 = 400 \text{ K}$  and  $T_2 = 560 \text{ K}$  leading to  $T_g^d = 466 \text{ K}$ . This value is clearly higher than the experimental one of 383 K.<sup>43</sup> The domain of the glass transition range, i.e. domain II, remains particularly important with



$\Delta T = T_2 - T_1 = 160 \text{ K}$  . To identify appropriately this pronounced difference in the thermal transition, further investigation and thus comparison with experimental data must be achieved. The behavior of thermal expansion coefficient and heat capacity with respect to the temperature are of particular interest since they can be captured experimentally and by simulation.

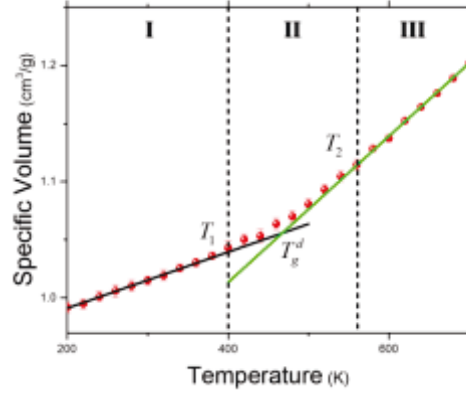


Figure 3. Specific volume with respect to the temperature from 200 to 700 K of PS.

#### 4.3.4.2. Thermal expansion Coefficient

The thermal expansion coefficient,  $\alpha$ , is defined in equation (2).

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (2)$$

where  $V$  is the volume, and  $T$  is the temperature in Kelvin. Since the thermodynamic limit is not attained using all-atom simulation, formulae involving fluctuations must be used (equation (3)).

$$\bar{\alpha} = \left( \frac{\langle UV \rangle}{\langle V \rangle} - \langle U \rangle \right) \frac{1}{k_B T^2} \quad (3)$$

Where  $U$  is the internal potential energy,  $V$  is the volume of the simulated cell,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the temperature in Kelvin. The brackets indicate that the average is taken from MD trajectory of each configuration, while the error bar considers the average over the 8 configurations. Behaviors of  $\alpha$  versus the temperature are shown in Figure 4 and Figure 5 for PE and PS, respectively. In each case, the domains stemming from the simulated dilatometry are displayed. Moreover a linear fit for low temperature data is shown. It is aimed at revealing the reach of a linear behavior in the glass state as temperature is decreasing.

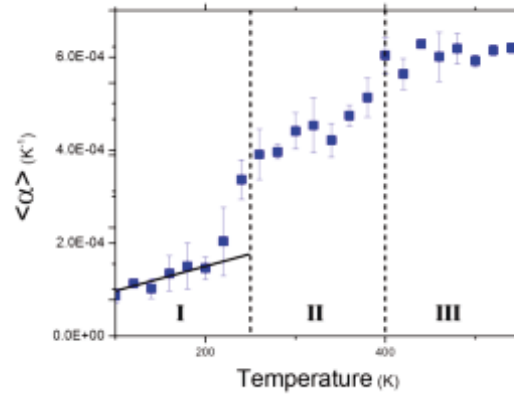


Figure 4. The thermal expansion coefficient of PE versus the temperature from 100 to 500 K, with the simulated dilatometry superimposed

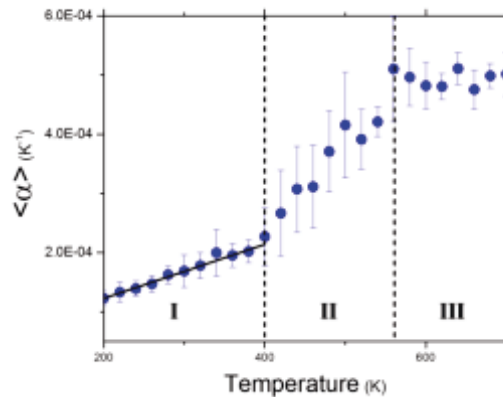


Figure 5. The thermal expansion coefficient of PS versus the temperature: from 200 to 700 K, with the domains revealed by simulated dilatometry.

The domains of temperatures previously defined by the simulated dilatometry correspond to the regions bordered by changes in the behavior of  $\alpha$  with temperature (Figure 4 and Figure 5). By lowering the temperature,  $\alpha$  begins to decrease near  $T_2$  for both polymers. A lessening of the decrease is observed at  $T_1$  for PS, and slightly below  $T_1$  for PE. The fluctuation formulae correctly extract the ruptures in the slope observed in the simulated dilatometry graph, and thus the ensuing domains. A difference must however be noted for PE at low temperatures, i.e. slightly below  $T_1$ .

The actual glass transition domain stemming from simulation remains large comparatively to the experimental one. However, despite this significant difference, there is a strong agreement between simulated and experimental values of  $\alpha$  in the glass and liquid, respectively  $\alpha_g$  and  $\alpha_l$ , as shown in Table 1, especially for PS.<sup>44</sup> For PE, experimental values of  $\alpha$  depend on the technique used,<sup>44-46</sup> but remain in the same order of magnitude. Simulated values are thus in agreement with experimental data. Such a concordance is an additional asset to confirm the importance to set the initial configurations in mechanical equilibrium, depicting efficiently the glass state. Moreover, MD definitively uncovers specific behavior occurring at the glass transition. For a 5 ns step duration, the experimental density cannot be attained, as it is done in the glass state through an imposed compression to get mechanical equilibrium. Nevertheless, the ensuing difference in the thermal expansion coefficient,  $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ , can be used in the Simha-Boyer relation (equation (4)),<sup>44</sup> enabling the calculation of  $T_g$ , as shown in Table 1.

$$\Delta\alpha \cdot T_g^\alpha = \text{constant} \quad (4)$$

The constant in the Shima-Boyer relation slightly varies according to polymer. It is reported in Table 1 for PE and PS. A value of  $T_g^\alpha$  is then achieved. It is reported in Table

1 for each studied polymer. In the original article of Boyer and Simha, a value of  $T_g$  of 143 K was proposed for PE. Most of the studies about  $T_g$  of PE give a value of 195K.<sup>4, 7, 34</sup> Application of Eq. (4) yields values of  $T_g$  approaching the experimental one (Table 1).

Property	PE		PS	
	Exp <sup>a</sup>	Sim <sup>b</sup>	Exp <sup>a</sup>	Sim <sup>b</sup>
$\alpha_g$	1.34 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 33			
	1.43 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 21	1.8 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>	2.5 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 33	2.1 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>
	2.95 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 22			
$\alpha_l$	2.7 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 41	6.0 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>	5.5 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 33	5.0 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>
	8.9 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 24			
$\Delta\alpha$	1.36 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 1 21	4.2 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>	3.0 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>	2.9 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup>
	5.95 $10^{-4}$ K <sup>-1</sup> 22			
$\Delta\alpha T_g$	0.097-0.113 42	/	0.112 42	/
$T_g^\alpha$	143 K 42	230-269 K	373 K 42	386 K

a : Experimental  
b : Simulation

These results greatly support the relevance in using atomistic simulation to disclose the glass transition phenomenon. However, despite these encouraging outcomes, the large size of the glass transition domain remains an issue that must be further investigated. The behavior of the heat capacity with temperature is thus examined.

#### 4.3.4.3. Heat Capacity

The heat capacity at constant volume ( $C_v$ ) is computed according to fluctuations of energy, as shown in equation (5).

$$\overline{C_v} = \frac{\overline{(\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2)}}{k_B T^2} \quad (5)$$

Where  $U$  is the internal potential energy,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the temperature in Kelvin. The brackets indicate that the average is taken from MD trajectory of each configuration, while the bar stands for the average over the 8 configurations.  $C_v$  versus temperature is reported in Figure 6 and Figure 7, for PE and PS, respectively. The three temperature domains defined in the simulated dilatometry are also indicated.

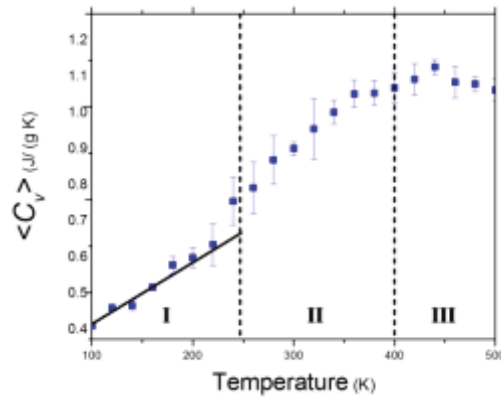


Figure 6. The heat capacity at constant volume with respect to the temperature (K): from 100 to 600 K for PE. The three temperature domains defined in the simulated dilatometry can be observed.

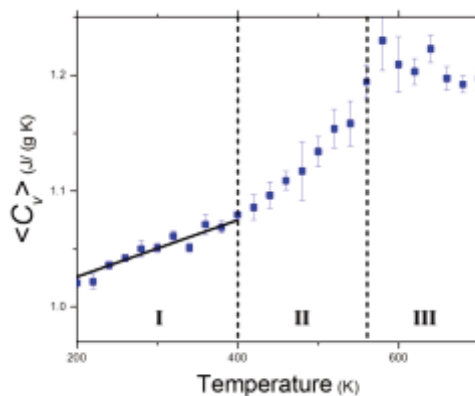


Figure 7. The heat capacity at constant volume with respect to the temperature (K): from 200 to 700 K for PS. The three temperature domains defined in the simulated dilatometry are shown too.

For both polymers, values are slightly lower than experimental data,<sup>47-49</sup> mainly due to the fact that the Einstein contribution is not taken into account. Very interestingly is the behavior of  $C_v$  during the glass transition whose shape is in agreement with experimental curve.<sup>15</sup> As the temperature is cooling down, a decrease in  $C_v$  is normally observed. Considering the error bars, the lessening can be regarded as initiating at  $T_2$ . The linear expected behavior in the glass state is attained at  $T_1$  for PS (Figure 6), and slightly below for PE (Figure 5). This extension in the decrease of  $C_v$  at temperature below  $T_1$  was also observed for  $\alpha$ . It has been actually observed experimentally in PE, and mentioned by Wunderlich, due to *trans-gauche* exchanges.<sup>15</sup> The actual shape of  $C_v$  with temperature is in agreement with experimental observation. Accordingly a  $T_g^{C_v}$  is deduced. Due to the imprecision at lower temperatures,  $T_g^{C_v}$  is roughly located in the middle of the two transitions previously defined,  $T_1$  and  $T_2$ , leading to  $T_g^{C_v} \approx 325$  K and 480 K, for PE and PS, respectively. They are clearly higher than experimental  $T_g$ .

The broadening of the glass transition domain has been confirmed as witnessed by the thermal behavior of the specific volume, the thermal expansion coefficient and the heat capacity. Experimentally, the occurrence of crystalline components explains any

broadening of  $C_v$  during the glass transition, but cannot be applied in our wholly amorphous systems. Due to the very high cooling rate comparatively to the experimental one, with a ratio in the order of  $10^{11}$  more rapid, all the degrees of freedom that account for the glass transition to occur cannot be frozen immediately. Nevertheless, in the glass state where the mechanical equilibrium was previously achieved, these degrees of freedom, mainly backbone dihedral angles, are frozen. The glass state is therefore correctly reproduced.<sup>31, 50</sup> Accordingly, the all-atom simulation represents adequately the glass transition, provided that it occurs through a longer range of temperatures. It can thus be compared to the result of using of a high-speed camera that captures very rapid motions that are impossible to detect in real time.<sup>51</sup> As a consequence, any properties that are computed in this domain must be averaged over this domain. We consider calculation of the activation energy as a noteworthy example.

#### 4.3.4.4. Activation energy

Conformational transition rates between rotameric states<sup>33</sup>, i.e. conformations of local minimum energy, can be computed at different temperatures and then reported in an Arrhenius plot.<sup>52-53</sup> The slope directly yields the activation energy ( $E_a$ ), as it is shown in Figure 8. The value of  $E_a$  can then be averaged over the domain of temperature between  $T_1$  and  $T_2$ , leading to a small discrepancy:  $3.20 \pm 0.05$  kcal/mol. This value corresponds to the potential energy barrier that needs to rotate around backbone bonds.<sup>37-39</sup> An average value is deduced from the glass transition domain. However, as  $C_v$  changes all along this region, it reveals that by decreasing the temperature degrees of freedom progressively freeze. As in the overcranking effect, details that cannot be observed from other techniques can now be captured. A representation of the energy landscape can thus be envisioned. The unveiling of the degrees of freedom freezing through a slow decline of the heat capacity will be discussed specifically in a forthcoming article.

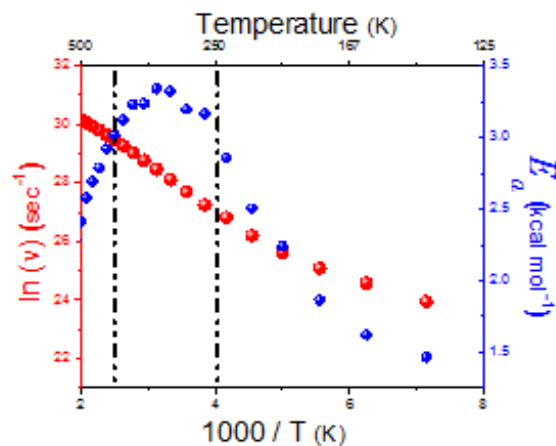


Figure 8. Arrhenius plot where the natural logarithm of the transition per second is reported with respect to the inverse of temperature for PE.  $E_a$  stemming from the slope at each point is also reported. The three temperature domains defined in the simulated dilatometry can be observed.

Another corollary of this overcranking is that the location of  $T_g$  extracted from the atomistic simulation is not straightforward. In Table 2, all the different  $T_g$  that can be provided by the all-atom simulation are displayed, except  $T_2$  that corresponds to the beginning of the glass transition.

Table 2.  $T_g$  extracted from all-atom simulation and experimental  $T_g$ .

	PE		PS	
	Sim <sup>a</sup>	Exp <sup>b</sup>	Sim <sup>a</sup>	Exp <sup>b</sup>
$T_g^d$ (K)	300	195 <sup>4,7,22</sup>	466	358-383 <sup>23</sup>
$T_g^\alpha$ (K)	230-269	143 <sup>21</sup>	386	373 <sup>21</sup>
$T_l$ (K)	248		400	
$T_g^{C_v}$ (K)	325		480	

a : Simulation

b : Experimental



The value that approaches the most the experimental data is  $T_g^\alpha$  stemming from the application of the Simha-Boyer relation. However, this empirical relationship cannot be used for new polymers.  $T_l$  is the temperature where number of transitions between rotameric states declines seriously, as confirmed by the Arrhenius plot (Figure 8). The actual difficulty to locate  $T_g$  makes molecular simulation a perfect tool to enlighten molecular changes that occur during the glass transition, by revealing the freezing of the degrees of freedom in a greater domain of temperatures.

#### 4.3.5. Conclusions

The glass transition is a domain of temperatures where the conversion from the rubbery state to the glass state occurs. Experimentally, for a specific sample, it is defined in a narrow range of temperatures making possible the identification of  $T_g$ . We showed that in all-atom simulation there are different ways to define it. It is possible to associate one transition temperature as an effective  $T_g$  : it can be the temperature at which the rubbery state becomes a glass ( $T_l$  in the text), or the intersection between the two slopes at high and low temperatures in the simulated dilatometry ( $T_g^d$  in the text). A specific property must thus be averaged to compare efficiently to experimental data. Moreover, we showed that as  $C_v$  decreases regularly, freeze of degrees of freedom occurs in a long range of temperature, in the order of 150 K. This technique can thus be compared with the high-speed camera which reveals motions that are not detectable by human eyesight. The phenomenon is definitively captured, but all the specific motions can now be wholly detailed. Since a constant activation energy is observed that must be correlated with a slow decline of  $C_v$ , it thus paves the way for further studies exploring this molecular aspect of the glass transition, and especially by disclosing the energy landscape.<sup>54</sup>

#### 4.3.6. Acknowledgments

The computational resources were provided by Calcul Québec and Compute Canada, through the financial support of the Canadian Foundation Innovation (CFI). This work was supported by the Université de Sherbrooke, the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT), and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

**Keywords:** Glass transition, Atomistic Simulation, Overcrank, Polymers, Molecular dynamics

#### 4.3.7. References and Notes

1. Weintraub H, *et al.* Through the glass lightly. *Science (Washington, D C)* **267**, 1609-1618 (1995).
2. Donth E. *The Glass Transition*. Springer Verlag (2001).
3. Rault J. *Physical aging of glasses : the VFT approach*. Nova Science Publishers (2009).
4. Rigby D, Roe R-J. MD simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition. *J Chem Phys* **87**, 7285-7292 (1987).
5. Wu R, Kong B, Yang X. Conformational transition characterization of glass transition behavior of polymers. *Polymer* **50**, 3396-3402 (2009).
6. Ozmaian M, Naghdabadi R. Molecular dynamics simulation study of glass transition in hydrated Nafion. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* **52**, 907-915 (2014).
7. Soldera A. Atomistic Simulations of Vinyl Polymers. *Mol Simul* **38**, 762-771 (2012).
8. Han J, Gee RH, Boyd RH. Glass transition temperature of polymers from MD simulations. *Macromolecules* **27**, 7781-7784 (1994).

9. Moro GJ. The coupling between librational motions and conformational transitions in chain molecules. A phenomenological analysis. *J Chem Phys* **94**, 8577-8591 (1991).
10. Metatla N, Soldera A. The Vogel-Fulcher Tamman equation investigated by atomistic simulation with regard to the Adam-Gibbs model. *Macromolecules* **40**, 9680-9685 (2007).
11. Bulacu M, Van Der Giessen E. Molecular dynamics simulation study of the glass transition in amorphous polymers with controlled chain stiffness. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **76**, (2007).
12. Baschnagel J, Fuchs M. Monte-Carlo Simulation of the Glass Transition in Polymer Melts - Extended Mode-Coupling Analysis. *J Phys-Condens Matter* **7**, 6761-6780 (1995).
13. Wu R, Qiu X, Fu K, Zhang T, Yang X. Atomistic Molecular Insight into the Time Dependence of Polymer Glass Transition. *J Phys Chem B* **119**, 9959-9969 (2015).
14. Soldera A, Metatla N. Glass transition of polymers: Atomistic simulation versus experiments. *Physical Review E* **74**, 061803 (2006).
15. Wunderlich B. *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer (2005).
16. Lee VR. Combining High-Speed Cameras and Stop-Motion Animation Software to Support Students' Modeling of Human Body Movement. *Journal of Science Education and Technology* **24**, 178-191 (2015).
17. Metatla N, Soldera A. Effect of the molar volume on the elastic properties of vinylic polymers: A static molecular modeling approach. *Macromolecular Theory and Simulations* **20**, 266-274 (2011).
18. Porzio F, Cuierrier É, Wespiser C, Tesson S, Underhill R, Soldera A. Mechanical Equilibrium, a Prerequisite to Unveil Auxetic Properties in Molecular Compounds. *Molecular Simulation*.
19. Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics* **52**, 255-268 (1984).

20. Theodorou DN, Suter UW. Detailed molecular structure of a vinyl Polymer glass. *Macromolecules* **18**, 1467-1478 (1985).
21. Meirovitch H. Computer Simulation of Self Avoiding Walks: Testing the Scanning Method. *J Chem Phys* **79**, 502-509 (1983).
22. Amorphous\_Cell. *Materials Studio is available from Accerlys Inc., San Diedo, CA.*
23. Haile JM. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc. (1992).
24. Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A* **31**, 1695-1697 (1985).
25. Maple JR, *et al.* Derivation of Class II force fields. I. Methodology and quantum force field for the alkyl function group and alkane molecules. *J Comput Chem* **15**, 162-182 (1994).
26. Lebel O, Maris T, Perron M-È, Demers E, Wuest JD. The Dark Side of Crystal Engineering: Creating Glasses from Small Symmetric Molecules that Form Multiple Hydrogen Bonds. *J Am Chem Soc* **128**, 10372-10373 (2006).
27. Wuest JD, Lebel O. Anarchy in the Solid State: Structural Dependence on Glass-Forming Ability in Triazine-Based Molecular Glasses. *Tetrahedron* **65**, 7393-7402 (2009).
28. Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987).
29. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J Comput Phys* **117**, 1-19 (1995).
30. Metatla N, Soldera A. Effect of the Molar Volume on the Elastic Properties of Vinylic Polymers: A Static Molecular Modeling Approach. *Macromol Theor Simul* **20**, 266-274 (2011).
31. Metatla N, Soldera A. The Vogel-Fulcher Tamman Equation Investigated by Atomistic Aimulation with Regard to the Adam-Gibbs Model. *Macromolecules* **40**, 9680-9685 (2007).

32. Metatla N, Soldera A. Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation. *Mol Simul* **32**, 1187-1193 (2006).
33. Flory PJ. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser Publishers (1989).
34. Yang Q, Chen X, He Z, Lan F, Liu H. The glass transition temperature measurements of polyethylene: determined by using molecular dynamic method. *RSC Adv*, Ahead of Print (2016).
35. Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; Weber, T. A. *Macromolecules* 1980, 13(3), 526-533.
36. Wu R, Zhang X, Ji Q, Kong B, Yang X. Conformational Transition Behavior of Amorphous Polyethylene across the Glass Transition Temperature. *J Phys Chem B* **113**, 9077-9083 (2009). Doherty, D. C.;
37. Hopfinger, A. J. *Macromolecules* 1989, 22(5), 2472-2477.
38. Liang T, Yang Y, Guo D, Yang X. Conformational transition behavior around glass transition temperature. *J Chem Phys* **112**, 2016-2020 (2000).
39. Mano JF, Lanceros-Mendez S. Simple versus cooperative relaxations in complex correlated systems. *J Appl Phys* **89**, 1844-1849 (2001).
40. Dlubek G, Saarinen K, Fretwell HM. The temperature dependence of the local free volume in polyethylene and polytetrafluoroethylene: a positron lifetime study. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* **36**, 1513-1528 (1998).
41. Davis GT, Eby RK. Glass transition of polyethylene. Volume relaxation. *J Appl Phys* **44**, 4274-4281 (1973).
42. Saito S, Nakajima T. Glass transition in polymers. *J Appl Polym Sci* **2**, 93-99 (1959).
43. Brandrup J. EH Immergut und EA Grulke. *Polymer Handbook*, (1999).
44. Simha R, Bayer RF. General relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers. *J Chem Phys* **37**, 1003-1007 (1962).
45. White GK, Choy CL. Thermal expansion and Grueneisen parameters of isotropic and oriented polyethylene. *J Polym Sci, Polym Phys Ed* **22**, 835-846 (1984).

46. Crine JP. Relations between expansivity, compressibility and density of polyethylene. *Polym Bull (Berlin)* **15**, 375-380 (1986).
47. Mark JE. Physical Properties of Polymers Handbook. (ed<sup>^</sup>(eds Mark JE). Woodbury, NY edn. A.I.P. (1996).
48. Gaur U, Wunderlich B. The glass transition temperature of polyethylene. *Macromolecules* **13**, 445-446 (1980).
49. Wen J. Heat capacities of polymers. (ed<sup>^</sup>(eds). AIP Press (1996).
50. Palato S, Metatla N, Soldera A. Temperature behavior of the Kohlrausch exponent for a series of vinylic polymers modelled by an all-atomistic approach. *European Physical Journal E* **34**, 90 (2011).
51. Fredricson I, Drevemo S, Dalin G, Hjerten G, Bjorne K. The application of highspeed cinematography for the quantitative analysis of equine locomotion. *Equine Vet J* **12**, 54-59 (1980).
52. Hotston SD, Adolf DB, Karatasos K. An Investigation into the Local Segmental Dynamics of Polyethylene: An Isothermal/Isobaric Molecular Dynamics Study. *J Chem Phys* **115**, 2359-2368 (2001).
53. Boyd R, Smith G. *Polymer Dynamics and Relaxation*. Cambridge University Press (2007).
54. Debenedetti PG, Stillinger FH. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **410**, 259-267 (2001).

#### **4.4. Conclusion**

La transition vitreuse est un domaine de température au changement entre les états caoutchouteux et vitreux. Expérimentalement, elle est définie dans une étroite plage de température, de 3-5K, rendant possible l'identification de la  $T_g$  [3]. Nous venons de démontrer dans ce chapitre, qu'avec la simulation atomistique, cette température de transition peut être définie de différentes façons. Il est possible d'associer une

température de transition comme une  $T_g$  effective. Par exemple, cela peut être la température à laquelle l'état caoutchouteux devient vitreux ( $T_1$ ). Ou encore, elle peut correspondre à l'intersection entre deux pentes à hautes et basses températures, si nous nous intéressons aux résultats de dilatométries simulées ( $T_g^d$ ). L'ensemble de ces résultats est donné au sein du tableau 2 de l'article. Ainsi, une propriété spécifique doit-être moyennée sur l'ensemble de la plage de transition pour être comparée efficacement aux données expérimentales.

De plus, dans ce chapitre, nous avons montré que  $C_v$  diminue progressivement en abaissant la température, cela correspondant au gel progressif des degrés de libertés. Ce gel progressif intervient sur une plage de température de l'ordre de 150K, ce qui est bien supérieur à la valeur expérimentale. La détermination de cette plage de transition a été réalisée en confrontant les données issues de l'étude de plusieurs propriétés (volume spécifique, coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique à volume constant. La dynamique moléculaire peut ainsi être comparée aux caméras à haute vitesse. Ces dernières révèlent des mouvements qui sont indétectables à l'œil humain. Le phénomène est définitivement capturé, mais tous les mouvements spécifiques peuvent maintenant être entièrement détaillés. La simulation atomistique tout atome représente adéquatement la transition vitreuse à condition qu'elle survienne sur une plage de température plus longue.

La figure 30 ci-dessous, comme indiqué plus haut, cette image a fait la couverture de « Journal of Computational Chemistry », permet de résumer l'ensemble de ce chapitre. Les flèches rouges indiquent l'activation progressive des degrés de liberté lors de la montée en température, à partir de  $T_1$ , et cela jusqu'à  $T_2$ .

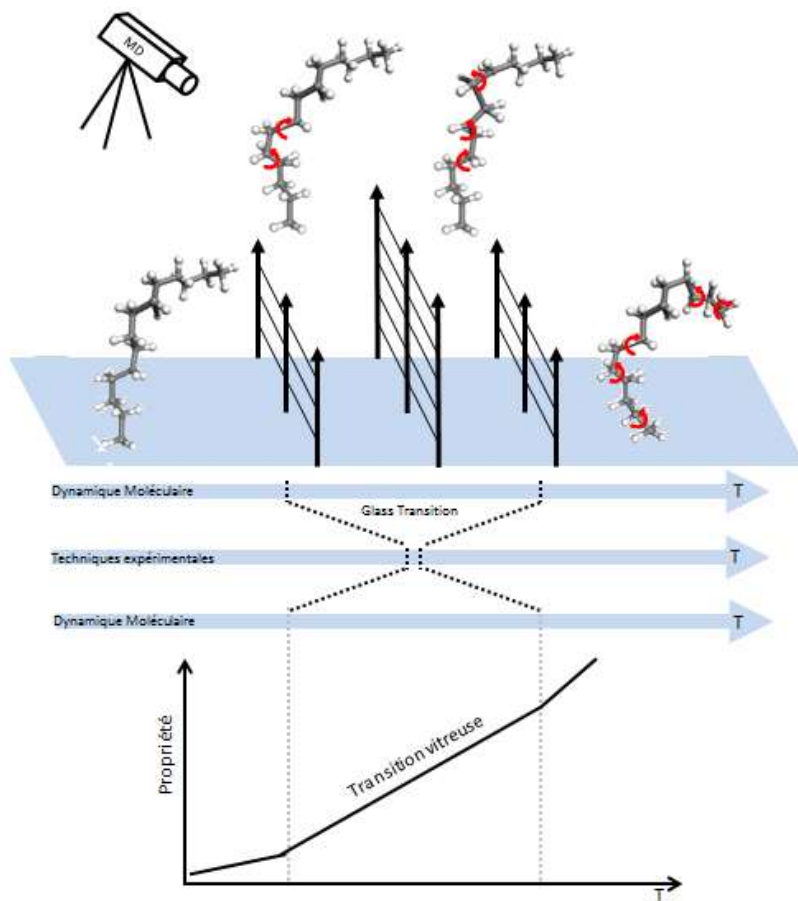


Figure 30 : Représentation schématique du chapitre 4.

Dans le prochain chapitre nous allons apporter une vision plus mécanique au phénomène mis en évidence au cours de ce chapitre.



## **Chapitre 5: « Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties »**

**(F. Godey, M.O. Bensaid, A. Soldera; Polymer 2019, 164, 33-38; Soumis et accepté; DOI: <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.001>)**

### **5.1. Contributions de l'auteur**

Pour la réalisation de cet article, j'ai contribué aussi bien aux expérimentations/manipulations que lors de la rédaction.

Plus précisément, concernant les expérimentations/manipulations, j'ai réalisé les simulations et les différentes dynamiques moléculaires, écrit les différents scripts permettant l'exploitation des résultats : volume spécifique, coefficient d'expansion thermique, module d'incompressibilité statique et dynamique, paramètre de Gruneisen, température de transition vitreuse. Également, j'ai réalisé une grande partie des analyses. Avec A. Soldera et M.O. Bensaid, nous avons développé et approfondi les analyses. Les démonstrations mathématiques ont été réalisées par A. Soldera.

Concernant la rédaction de l'article, j'ai rédigé le premier jet de l'article et effectué conjointement avec les co-auteurs les corrections de l'article. Également, j'ai écrit une grande partie de la bibliographie, et répondu aux différentes questions des « reviewers ».

### **5.2. Introduction**

Comme nous avons pu le constater lors du chapitre précédent, la simulation atomistique (SA) ne donne accès ni à une valeur unique de  $T_g$ , ni à une plage de températures restreinte de l'ordre de 3-5K, comme démontré expérimentalement [3]. Au contraire, cette étude, publiée dans la revue « Journal of Computational Chemistry », montre qu'en

SA, la transition vitreuse s'effectue sur une plage beaucoup plus étendue, de l'ordre de la centaine de degrés et correspond au gel progressif des degrés de libertés, mis en évidence par l'étude de  $C_v$ . La SA agit comme une caméra à haute vitesse et donne ainsi accès à des mécanismes non observables expérimentalement.

Il est maintenant nécessaire de confirmer et développer nos observations et interprétations concernant cette augmentation de la plage de transition. Pour cela, nous avons décidé d'analyser cet aspect de la transition vitreuse d'un point de vue mécanique. Ainsi, le module d'incompressibilité (ou bulk modulus, propriété déjà rencontrée lors de la validation de notre méthode de simulation, voir Chapitre 3) a été calculé suivant différentes approches. La mise en évidence des points forts et des points faibles de chaque méthode, couplée à une interprétation croisée des résultats, permet d'apporter une analyse plus approfondie sur chacun des trois domaines vus au chapitre précédent, notamment en ce qui concerne l'entropie. De plus, nous étudierons l'apport du paramètre de Grüneisen dans la compréhension de ce phénomène d'élargissement observé en SA.

Tous ces aspects ont donc fait l'objet d'un article scientifique publié, en janvier 2019, dans la revue « Polymer » (« Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties ») [155]. La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la présentation de celui-ci.

### **5.3. « Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties »**

#### 5.3.1. Abstract

The simulated glass transition temperature ( $T_g$ ) is usually determined by the dilatometry procedure. However, we recently showed that a greater glass transition domain is

uncovered where specific volume, coefficient of thermal expansion and heat capacity vary. This domain extends over 150 K, definitively higher than the experimental 3-5 K, raising the question of the identification of  $T_g$ . This article thus presents the computation of the bulk modulus and the Grüneisen parameter of two polymers, polyethylene and polystyrene. Fit of the Murnaghan equation when the system is in mechanical equilibrium, and the volume fluctuation method are used. The first method leads to important standard deviation for values higher than  $T_g$ . With the latter procedure, the computing values data are found consistent with experimental data for temperatures higher and lower than the glass transition domain. This study confirms the enlargement of the glass transition domain, and the difficulty to associate  $T_g$  with a specific change in the molecular behavior.

### 5.3.2. Introduction

Probing the matter and revealing the molecular reasons that give rise to macroscopic properties have found a very challenging approach thanks to the advancement of molecular simulation. More precisely, bringing together simulation, experiment and theory, is definitively a key to address the very understanding of a property. The old but not yet solved problem of glass transition can thus be regarded according to a different viewpoint. In this context, we recently showed that this phenomenon spreads over 150 K when full-atomistic simulation is carried out, instead of 3-5 K as it is usually observed experimentally. However, this broadening was also detected experimentally in confined polymers [1]. Accordingly, the central question that must be addressed is what full-atomistic simulation monitors? To shed light to this delicate question, we propose in this study to compute mechanical properties with respect to the temperature. The bulk modulus is specifically regarded as it can be obtained in different ways.

There are different strategies to get access to mechanical properties of polymers using full atomistic simulation. They can however be classified into three main categories:

static deformation, constant stress molecular dynamics and strain fluctuation methods [2]. The static structure deformation (SSD) method, based on the work of Theodorou and Suter [3], leads to an estimation of elastic constants from the first derivative of the stress tensor subjected to small deformations. To this static method, Brown and Clarke [4] proposed an approach based on constant stress molecular dynamics (MD). The stress is increased at a constant rate and its corresponding strain response is monitored. The third class is based on fluctuation formulae, which uses the constant stress ensemble proposed by Parrinello and Rahman [5]. The two former approaches are used to investigate the bulk modulus behavior with temperature. The dynamic bulk modulus,  $B_{dyn}$ , is computed from volume fluctuations during an MD. It must be pointed out the interesting approach proposed by Ferreiro-Rangel and Gelb to improve  $B_{dyn}$  values for aerogels, by varying the barostat mass [6]. The SSD approach is applied to the configuration obtained at the end of an MD to get  $B_{SSD}$ . A hydrostatic compression until the minimum in the potential energy is reached leads such configuration in mechanical equilibrium for which the static bulk modulus,  $B_{stat}$ , can be retrieved [7]. The bulk modulus computed according to three different ways can thus be reported with respect to temperature, allowing a better investigation of the large glass transition domain. The relevance of the ensuing conclusions is corroborated by the study of two very well-studied polymers: polyethylene (PE) and polystyrene (PS). They are particularly well-suited for this study since pertinent experimental data exist in the literature. Finally, their Grüneisen parameter is computed to specifically address the particular behavior in the glass transition domain.

### 5.3.3. Methodology

The integration of Newton's equation of motion was performed using the velocity Verlet integration algorithm with 1 fs integration time-step [8]. The temperature and pressure are controlled using Nosé-Hoover thermostat and barostat algorithms [9], respectively. The interactions are described using *pcff* force field [10]. The non-bonded

interactions have been computed using the Ewald summation, to take into account long-range effects [11]. All the MD simulations performed in this work were carried out using the large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) code [12].

An accurate representation of the configurational space is mandatory as MD simulations explore the space around the original point [13]. Based on well-established method implemented in the Amorphous\_Cell<sup>®</sup> code, we developed a procedure to get configurations in the mechanical equilibrium state, a state that is compatible with experiment [7,14,15]. The validity of our procedure has been also confirmed by other groups [16]. All the details can be found in previous articles. We herein briefly describe it. Polymer chains are first generated in cells with periodic boundary conditions, following the Self-Avoiding Walk (SAW) algorithm developed by Theodorou-Suter [3] and Meirovitch [17], as implemented in the Amorphous\_Cell<sup>®</sup> code in the Materials Studio environment. 100 cells have thus been formed. Each cell contains 4 chains. PE and PS chains contain 100 and 125 monomers respectively. A compromise between the accuracy of results and the calculation time explains these choices [2]. Once the configurations are generated, the radius of gyration ( $R_g$ ) is computed. Initial configurations are selected according to the value of this geometrical parameter that unveils the spreading of the polymer chains. Values of  $R_g$  are limited to 2 standard mean deviation from the average value. By selecting the most appropriate candidates, the configurational space is reduced accordingly, but should correspond to an appropriate representation. An additional energetic criterion is then applied to eliminate any mistaken configurations, thus leading to 8 configurations, enabling interpretation of the evolution of the standard mean deviation for different properties. The next step in our procedure is to set all these configurations in the mechanical equilibrium state. After a heating/cooling protocol to alleviate any endemic stress in the system [7,14,15], a uniform hydrostatic compression is applied to the final configurations until a minimum in the potential energy is attained. This particular position corresponds to the mechanical equilibrium state for which the first derivative of energy with respect to the volume is zero. All the details can be found in previous articles from our group [7,14,18]. The volume at this point leads to

the density of the polymer. By fitting the points around it by the Murnaghan or by a quadratic equation, the static bulk  $B_{stat}$  modulus is directly obtained as it will be detailed in the following paragraphs. Densities are displayed in Table 1, for both studied polymers. They are compared to computed values stemming from the QSPR [19] method, and experimental data. They are in very good agreement with experimental data. A second heating/cooling protocol was then carried out from these configurations in mechanical equilibrium. The cooling rate consists of MD simulation during 1 ns by 20 K steps. For each temperature, additional MD simulations of 5 ns long are carried out. During these simulations, configurations are saved each 500 fs, allowing the calculation of dynamical  $B_{dyn}$  at different temperatures. Moreover, the last configuration is used to estimate the  $B_{SSD}$ .

**Table 1.** Comparison between experimental and calculated values of densities of selected polymers at 298 K.

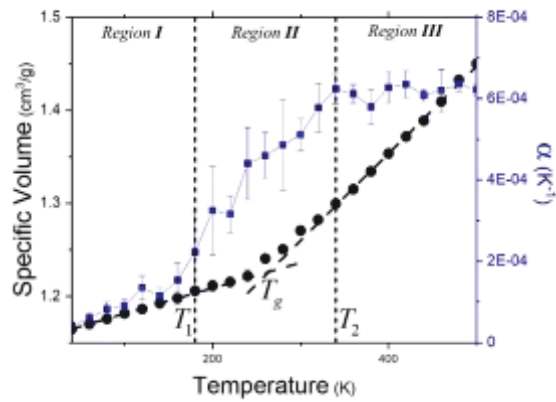
<b>Polymer</b>	<b>Density (g.cm<sup>-3</sup>) (Exp.)</b>	<b>Density (g.cm<sup>-3</sup>) (sim.)</b>	<b>Density (g.cm<sup>-3</sup>) (QSPR)</b>
<b>PE</b>	0.850 <sup>a</sup>	0.87 ± 0.01	0.872
<b>PS</b>	1.050 <sup>a</sup> , 1.07 <sup>b</sup>	1.05 ± 0.01	1.074

<sup>a</sup>Ref [19]

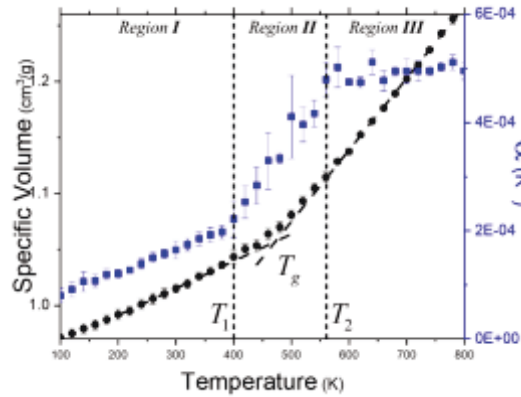
<sup>b</sup>Ref [20]

#### 5.3.4. Results and Discussion

We recently showed that during full-atom simulation the glass transition is spread over a large range of temperature, in order of 150 K and 160 K for PE and PS, respectively. It is a very important enlargement compared with the 3-5 K experimentally observed [21]. This broadening was attributed to the very rapid simulated cooling rate, in order of  $10^{11}$  times more rapid than the experimental one. Nevertheless, experimentally polymers in confined environment also lead to an enlargement of the glass transition domain [1]. Accordingly, this domain must be further inspected. The actual region extends from  $T_1$  to  $T_2$ . These two temperatures correspond to a departure from the linear behavior of the specific volume with respect to the temperature in the graph of the simulated dilatometry. At low temperatures until  $T_1$ , region I, the volume increases linearly. The glass transition domain, region II, then begins until  $T_2$  which is the temperature where the specific volume recovers a linear behavior, initiating region III. The behavior of the coefficient of thermal expansion and the heat capacity with respect to the temperature confirmed this spreading [22]. From the intersect between the two straight lines stemming from the two linear regimes, the third temperature,  $T_g$ , is deduced. This temperature corresponds to the conventional assignation of the glass transition temperature. Simulated dilatometry of PE and PS as well as the thermal expansion coefficient,  $\alpha$ , are shown in Figures 1 and 2 respectively, revealing the three regions and thus  $T_1$ ,  $T_g$ , and  $T_2$ . These three temperatures for both polymers are shown in Table 2. To unveil the mechanical behavior in these three domains, the bulk modulus is computed at each temperature according to methods that are described in the following paragraphs.



**Figure 1:** Specific volume (simulated dilatometry) (●) and thermal expansion coefficient (■) of PE with respect to temperature, with  $T_1 = 180$  K and  $T_2 = 340$  K .



**Figure 2:** Specific volume (simulated dilatometry) (●) and thermal expansion coefficient (■) of PS with respect to temperature, with  $T_1=400$  K and  $T_2 = 560$  K ..

**Table 2.** Temperatures  $T_1$  and  $T_2$  that define regions I, II, and III (see text), and  $T_g$ , for PE and PS.

Polymer	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$T_g$ (K)
PE	180	340	248
PS	400	560	466



MD simulation gives access to deviations in mechanical properties, i.e. fluctuations. Accordingly, a bulk modulus  $B_{dyn}$ , referred as dynamic in contrast with other calculations, can thus be retrieved from volume fluctuations at different temperatures. It is thus computed according to the following equation obtained in the NPT ensemble [23]:

$$\langle B_{dyn}(T) \rangle = k_B T \frac{\langle \bar{V} \rangle}{\sigma_V^2} \quad (1)$$

where  $k_B$ ,  $T$ ,  $V$  and  $\sigma_V^2$  are the Boltzmann constant, the temperature, the volume and its variance, respectively. The upper bar indicates the average is done over an MD simulation of 5 ns, while the brackets describe an average performed over the 8 simulated polymer cells.

At the end of an MD simulation, a configuration is saved. Its bulk modulus is then estimated using the static deformation method, also known as the static structure deformation (SSD) or constant strain minimization method, introduced by Theodorou and Suter [24]. In their method, a unidirectional external load is applied to the cell and the energy of the structure is minimized under constant stress. The elastic constants are calculated from the ratio of the applied stress to the change in the cell size [25]. The first derivative of the potential energy with respect to strain is the internal stress tensor  $\boldsymbol{\sigma}$ , and the second derivative represents the stiffness matrix. The elastic properties of the material are fully described by the stiffness matrix. The stiffness matrix is calculated according the following way:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} = \frac{\sigma_{i_+} - \sigma_{i_-}}{2\varepsilon_j} \quad (2)$$

where  $U$  is the total energy,  $V$  is the volume,  $\varepsilon_i$  and  $\varepsilon_j$  are the components  $i$  and  $j$  of the strain tensor.  $\sigma_{i_+}$  and  $\sigma_{i_-}$  are the components associated with the stress tensor under tension and compression, respectively. In the limit of zero strain the stiffness matrix reduces to a single  $6 \times 6$  second rank tensor which for an amorphous isotropic material,

includes only two independent coefficients, the so-called Lamé constants,  $\lambda$  and  $\mu$ . Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\nu$ , bulk modulus  $B$ , and shear modulus  $G$  can be obtained from these Lamé constants [7,24]. The following equation gives  $B_{SSD}$  as a function of these constants.

$$B_{SSD} = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (3)$$

$B_{SSD}$  can thus be reported for different temperatures. A hydrostatic compression is then applied to the configuration for which this property has been computed. The isotropic volume deformation is operated until a minimum in energy according to the coordinates is reached. The compression steps are of 0.005 Å. At each deformation step, a minimization in the energy is performed. The ensuing energy is reported with respect to the cell volume. In the potential energy well that corresponds to the mechanical equilibrium state, the static bulk modulus,  $B_{stat}$ , can be computed. There are two ways to get it. The isothermal Murnaghan equation of state [26] (EOS), (Equation (4)) can be used since it expresses the linear modulus approximation.

$$E(V) = BV_o \left[ \frac{1}{B'(B'-1)} \left( \frac{V_o}{V} \right)^{(B'-1)} + \frac{1}{B'} \frac{V}{V_o} + \frac{1}{B'-1} \right] + E_o \quad (4)$$

Where  $V_o$  is the volume of the system at the bottom of the potential energy well,  $B$  the bulk modulus, and  $B'$  is the pressure derivative of the bulk modulus at zero pressure. Moreover, since consecutive steps are small, Hooke's law can also be used at the bottom of the well, and a quadratic equation (Equation (5)) can thus be used to compute  $B_{stat}$ .

$$E(V) = aV^2 + bV + c \quad (5)$$

Where  $a$ ,  $b$ , and  $c$  are fitting parameters.  $B_{stat}$  corresponds to the negative value of the fitting parameter  $b$ . The two equations (Equations (4) and (5)) lead to similar values for  $B_{stat}$  as they are based on the fact that entropic variations are negligible: relevant values should be obtained in the vitreous state only where the free energy is approximated with

the potential energy [7,13,24]. The simplest method using the quadratic equation fit was considered. Discussions are developed in the following paragraphs.

To unveil mechanical properties within the three regions derived from simulated dilatometry (Figures 1 and 2), the behavior of bulk modulus computed according to three methods, with respect to the temperature, are discussed. From straightforward thermodynamic relations (Supporting Material), the thermal dependence of the bulk modulus is shown in the following equation:

$$B(T) = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T + T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

where  $U$  is the total energy,  $V$  is the volume, and  $T$  is the temperature. By a change in the differentiation variable, the Broadhurst and Mopsik equation is recovered (Equation (7)) [27]. Its demonstration is shown in Supporting Material.

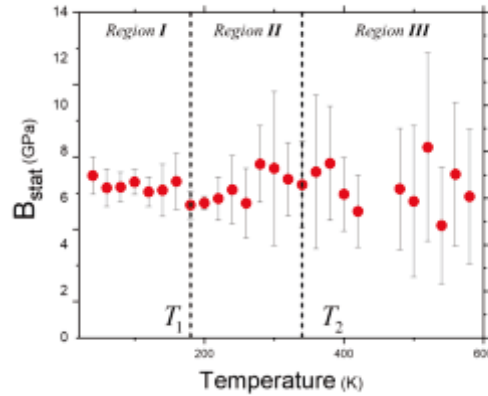
$$B(T) = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T - \alpha T \left[ \left( \frac{\partial B}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial B}{\partial V} \right)_p \right] \quad (7)$$

However, the advantage of Equation (6) is that it is a differential equation leading to a solution for the bulk dependence on temperature:

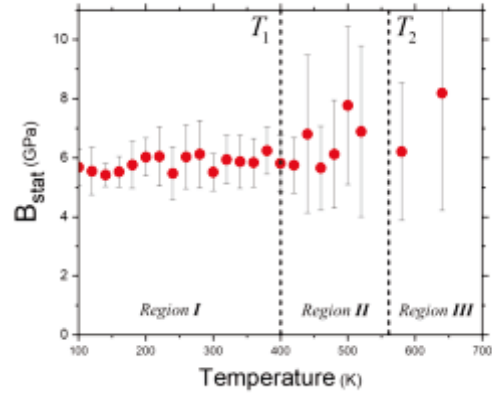
$$B(T) = B(0) - aT \quad (8)$$

With  $a$  a positive constant. It should be noted that comparing Equations (7) and (8) leads to the fact that the constant  $a$  should change according to the temperature domains which are settled according to the  $\alpha$  behavior. The linear behavior will be examined according to the different regions after analysis of the first term on the right-hand side of Equation (6),  $B(0)$ . It corresponds to the actual static bulk modulus,  $B_{stat}$ , since the system is

supposed to be in mechanical equilibrium at 0 K. Otherwise, it must also be in thermal equilibrium as it should be requested in order for the system to be in thermodynamical equilibrium (the chemical and radiative equilibria are implicit). Values of  $B_{stat}$  at different temperatures for PE and PS are shown in Figures 3 and 4, respectively. These values are roughly constant over the whole domain of temperature range. However, at a temperature higher than  $T_l$ , near  $T_g$ , 240K for PE and 440K for PS, the standard mean deviation (s.m.d.) increases. This increase in the error bars stems from the fact that the bulk modulus for polymer melts is entropy-controlled rather than energy-controlled [28]. It actually corresponds to a loss in mechanical stability when the polymer is heated above  $T_g$ . Getting  $B_{stat}$ , or reaching the mechanical equilibrium, is facilitated at low temperatures making all the configurations consistent with expected results. The increase in s.m.d. at temperatures near  $T_g$  (Table 1), reflects changes in the mobility of the system, and thus a possible new way to get  $T_g$  rapidly. Since this study requests further calculations that are outside the scope of this article, it will be exploited in a forthcoming article. To get consistent value of  $B_{stat}$ , average is thus carried out over values computed below  $T_l$  for both polymers. We thus obtained  $6.9 \pm 0.7$  GPa and  $5.6 \pm 0.6$  GPa for PE and PS, respectively. Comparison with experimental data will be developed after the discussion on the bulk modulus behavior with temperature.

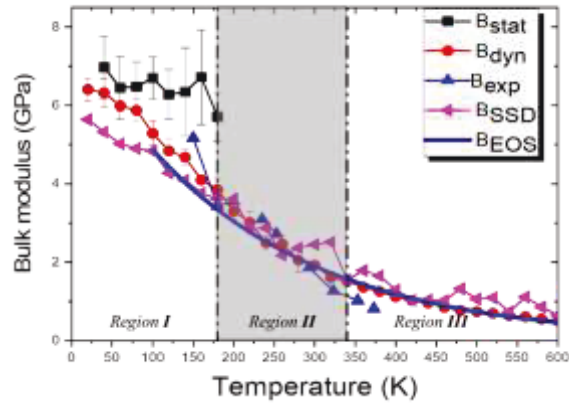


**Figure 3.** The static bulk modulus,  $B_{bulk}$ , of PE as a function of temperature.

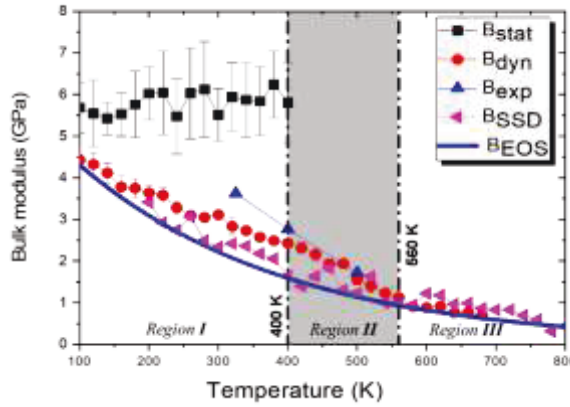


**Figure 4.** The static bulk modulus,  $B_{bulk}$ , of PS as a function of temperature.

In Figures 5 and 6 are reported the different computed and experimental bulk moduli of PE and PS, respectively. They are compared with experimental data [29].  $B_{dyn}$  agrees more with the experimental bulk modulus, [29] rather than  $B_{SSD}$ , especially for PS (Figure 6). However, to get  $B_{SSD}$  from Equation (3), values of the Lamé constants extracted from the stiffness matrix are necessary. They exhibit very important standard deviations leading to important errors in  $B_{SSD}$ . Discussion will thus be focused on the behavior of  $B_{dyn}(T)$  according to Equations (6) and (8). Averages were done on both time (5 ns) and configurations (8), and small errors on its behaviors were observed within the three regions of temperatures previously defined.



**Figure 5.** The different computed and experimental bulk moduli of PE as a function of temperature.



**Figure 6.** The different computed and experimental bulk moduli of PS as a function of temperature.

From Figures 5 and 6, the linear behavior expected from Equations (6) or (8) depends on the region stemming from dilatometry simulation (Figures 1 and 2). Such behavior was expected, as it has been documented by Porter [30], and agrees changes observed in the coefficient of thermal coefficient within the three temperature domains (Equation (7)). Accordingly the ordinate at the origin,  $B(0)$ , and the slope  $a$  are computed in each domain, and for both studied polymers. They are shown in Table 3. These two fitting parameters are now discussed regarding the different regions.

**Table 3.** Values of  $a$  (GPa K<sup>-1</sup>) and  $B(0)$  (GPa) (Equation (8)) for different temperature domains, for PE and PS.

Polymer	$T < T_1$ Region I			$T_1 < T < T_2$ Region II		$T_2 < T$ Region III	
	$a$ (GPa K <sup>-1</sup> )	$B(0)$ (GPa)	$B_{stat}$ (GPa)	$a$ (GPa K <sup>-1</sup> )	$B(0)$ (GPa)	$a$ (GPa K <sup>-1</sup> )	$B(0)$ (GPa)
<b>PE</b>	0.019	7.1	6.4 ± 0.7	0.008	4.4	0.002	2.0
<b>PS</b>	0.007	5.3	5.6 ± 0.6	0.008	5.8	0.002	2.2

For temperatures lower than  $T_1$ ,  $B(0)$  (Table 3), i.e.  $B_{dyn}$  at 0 K, should be equal to  $B_{stat}$  (Table 3). While the difference of 0.3 GPa between both values for PS can be explained by the intrinsic errors, the gap of 0.7 GPa observed for PE is too important to arise from errors only. The reason of this discrepancy for PE can be explained by a lowering of the slope,  $a$ , at low temperatures (Figure 5), as it has been observed experimentally [30]. For temperatures between 100 K and 180 K ( $T_1$ ) of PE, Equation (5) leads to  $B(0) = 7.4$  GPa with a slope of 0.02 GPa K<sup>-1</sup>, and for temperatures lower than 100 K, it gives  $B(0) = 6.6$  GPa with a slope of 0.01 GPa K<sup>-1</sup>. Within simulation errors, this latter value corresponds to  $B_{stat}$ . In region II ( $T_1 < T < T_2$ ), i.e. the glass transition domain, the value of  $B(0)$  does not request further discussion since it corresponds to the occurrence of the glass transition which is spread over a very larger range of temperature than the experimental one. In the third domain ( $T > T_2$ ), the value of  $B(0)$  should correspond to

the value of the bulk modulus at 0 K for the polymer in the rubber state, i.e. if no glass transition occurs. The similarity in the value of  $B(0)$  for both polymers is thus expected.

Regarding the slopes  $a$  in Equation (5), it can be assimilated to a rate of change in the bulk modulus with temperature ( $\text{GPa K}^{-1}$ ). It is interesting to note that both polymers exhibit the same value for temperatures higher than  $T_l$ . This rate is lower at higher temperatures since most of the degrees of freedom have already been activated. In the glass transition domain, the slope is lower than the experimental one [30] due the enlargement of this region. At lower temperatures, the higher rate for PE,  $0.019 \text{ GPa K}^{-1}$ , than for PS,  $0.007 \text{ GPa K}^{-1}$ , can be understood by an easier way to activate the degrees of freedom for PE than for PS. Definitively, the three temperature domains stemming from a difference in the slope in the simulated dilatometric graph reveal different behavior in the bulk modulus. To ascertain such behavior, the Grüneisen parameter was computed for both polymers.

The Grüneisen parameter is a measure of the change in pressure produced by a variation in the total energy of the system, under constant volume [31]. So by definition it corresponds to:

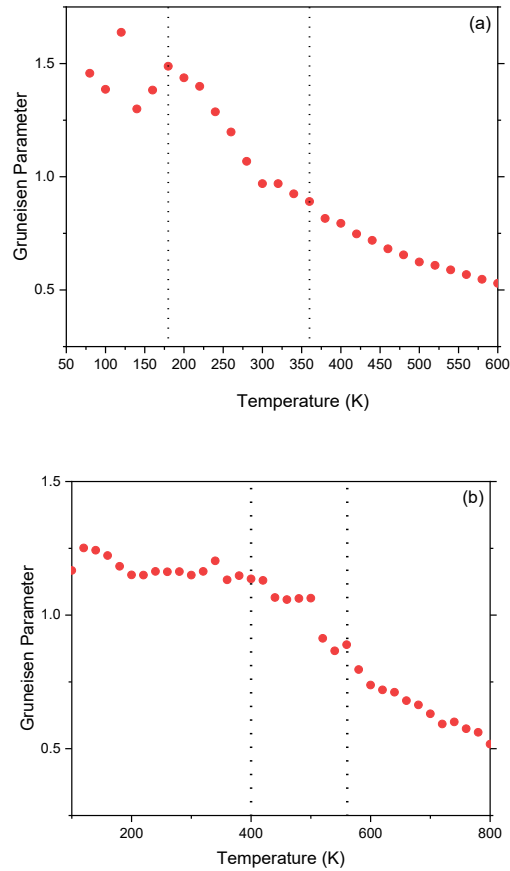
$$\Upsilon = V \left( \frac{\partial p}{\partial U} \right)_V \quad (9)$$

where  $V$  is the volume,  $p$  is the internal pressure and  $U$  is the total energy. Applying thermodynamic relations, it can be rewritten under the more common following form:

$$\Upsilon = \frac{\alpha V B}{C_V} \quad (10)$$



Where  $\alpha, V, B,$  and  $C_v$  are the thermal expansion coefficient, the volume, the bulk modulus, and the heat capacity at constant volume, respectively. These four parameters are directly extracted from MD simulation. In Figure 7, variation of  $\Upsilon$  with temperature is shown for both polymers. Experimentally, Sharma found for PE at a temperature higher than  $T_g$ , 298 K, 0.52 [32]. For temperatures higher than  $T_2$ , simulated data are found in the same range between 1.0 and 0.5. For PS, Sharma obtained 0.79 at the temperature of 298 K, so lower than  $T_g$ . For temperatures lower than  $T_1$ , simulated data lead to a slightly higher value, 1.2. However, as outlined by Godovsky, this parameter strongly depends upon the experimental method [33]. So, comparison with experimental data must be taken with great care. It can nevertheless be concluded that the behavior agrees favorably the experimental observation outside the glass transition domain, and that simulated values are in the same range than experimental data. From Figure 7, it is observed that below  $T_1$ , there are no variations in the Grüneisen parameter with the temperature. Its value is lower than 2 as it was expected [33]. At low temperatures, the Grüneisen parameter expresses interchain interactions, i.e. weak van der Waals forces. A higher value for PE agrees with this observation. At  $T_1$ , this parameter begins to decrease, indicating that discontinuity in the  $\Upsilon$  parameter occurs at the glass transition [34]. At temperatures higher than  $T_2$ , the decrease is monotonically, as it is observed for both polymers in Figure 7. An asymptote is expected at high temperature [35], as this parameter is independent of temperature. In conclusion, both polymers exhibit the same behavior in agreement with experimental observation. Moreover, the transition between the two regimes occurs during the glass transition domain.



**Figure 7.** The Grüneisen parameter for PE (a) and PS (b).

### 5.3.5. Conclusion

In this study the temperature dependence of the bulk modulus was investigated to better grasp the expanse of the simulated glass transition, in order of 150 K, very high comparatively to 3-5 K experimentally observed. This mechanical property was analyzed using different approaches, static, the static structure deformation, and the dynamic fluctuation methods in the specific viscoelastic regions of polyethylene (PE) and polystyrene (PS) behavior.

From values of the static bulk modulus at different temperatures, it was shown that small variations are only found in the low temperature domain while the entropic effect contribution to the bulk modulus becomes significant above the glass transition. This transition corresponds to  $T_g$  but its precise location relating to a change in physical properties remains uncertain. The predicted  $B_{SSD}$  and its temperature dependence are relatively in good agreement with experimental data. However, the important dissimilarities observed in the values inside the stiffness matrix lead to important errors to the final properties. Accordingly, the dynamic bulk modulus,  $B_{dyn}$ , based on the volume fluctuations from MD simulation was chosen to predict the bulk modulus behavior as function of temperature of thermoplastics (PE and PS) compared with experimental data. The thermodynamically expected linear behavior of this mechanical property with temperature was thus investigated within the three regions. A different regime is attained at very low temperatures. However, no further discussion can be put forward, since quantum effects should intervene. At temperatures higher than the glass transition, both polymers exhibit comparable behavior as it is expected in the melt. The resulting value of  $B_{dyn}$  at 0 K, in order of 2 GPa, should correspond to the value of the bulk modulus of a polymer melt without any transition. The behavior of the Grüneisen parameter with temperature confirms that the glass transition expands over 150 K, and reveals the strength of full-atom simulation to characterize this transition according to a very different aspect than the experimental one. Besides,  $B_{dyn}$  describes very well the dynamical behavior of real polymer at high temperatures. These results are in good agreements with the data reported in the literature. Accordingly, a glass transition domain is uncovered by molecular dynamics simulation but a precise definition of  $T_g$  at the atomistic level requires further studies.

### 5.3.6. Acknowledgment

The computational resources were provided by Calcul Québec and Compute Canada, through the financial support of the Canadian Foundation Innovation (CFI). This work was supported by the Université de Sherbrooke, the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT), and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

Keyword: Molecular Dynamics, Bulk modulus, PS, PE, static, Dynamic.

### 5.3.7. References

- [1] T. Lan, J.M. Torkelson, Methacrylate-based polymer films useful in lithographic applications exhibit different glass transition temperature-confinement effects at high and low molecular weight, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 1249–1258. doi:10.1016/j.polymer.2014.01.031.
- [2] R.I. Venkatanarayanan, S. Krishnan, A. Sreeram, P.A. Yuya, N.G. Patel, A. Tandia, J.B. McLaughlin, Simulated Dilatometry and Static Deformation Prediction of Glass Transition and Mechanical Properties of Polyacetylene and Poly( para -phenylene vinylene), *Macromol. Theory Simulations*. 25 (2016) 238–253. doi:10.1002/mats.201600006.
- [3] D.N. Theodorou, U.W. Suter, Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass, *Macromolecules*. 18 (1985) 1467–1478. doi:10.1021/ma00149a018.
- [4] D. Brown, J.H.R. Clarke, Molecular Dynamics Simulation of an Amorphous Polymer under Tension. 1. Phenomenology, *Macromolecules*. 24 (1991) 2075–2082. doi:10.1021/ma00008a056.
- [5] M. Parrinello, A. Rahman, Strain fluctuations and elastic constants, *J. Chem. Phys.*

76 (1982) 2662–2666. doi:10.1063/1.443248.

- [6] C.A. Ferreiro-Rangel, L.D. Gelb, Investigation of the bulk modulus of silica aerogel using molecular dynamics simulations of a coarse-grained model, *J. Phys. Chem. B.* 117 (2013) 7095–7105. doi:10.1021/jp3128737.
- [7] N. Metatla, A. Soldera, Effect of the molar volume on the elastic properties of vinylic polymers: A static molecular modeling approach, *Macromol. Theory Simulations.* 20 (2011) 266–274. doi:10.1002/mats.201000088.
- [8] A. Soldera, N. Metatla, A. Beaudoin, S. Said, Y. Grohens, Heat capacities of both PMMA stereomers: Comparison between atomistic simulation and experimental data, *Polymer (Guildf).* 51 (2010) 2106–2111. doi:10.1016/j.polymer.2010.03.003.
- [9] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. Dinola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684–3690. doi:10.1063/1.448118.
- [10] J.R. Maple, M. - J Hwang, T.P. Stockfish, U. Dinur, M. Waldman, C.S. Ewig, A.T. Hagler, Derivation of class II force fields. I. Methodology and quantum force field for the alkyl functional group and alkane molecules, *J. Comput. Chem.* 15 (1994) 162–182. doi:10.1002/jcc.540150207.
- [11] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids: Second edition*, Oxford University Press, 2017. doi:10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
- [12] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–19. doi:10.1006/jcph.1995.1039.
- [13] N. Metatla, A. Soldera, Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation, *Mol. Simul.* 32 (2006) 1187–1193. doi:10.1080/08927020601059901.
- [14] N. Anousheh, F. Godey, A. Soldera, Unveiling the impact of regioisomerism

- defects in the glass transition temperature of PVDF by the mean of the activation energy, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 55 (2017) 419–426. doi:10.1002/pola.28407.
- [15] F. Porzio, Cuierrier, C. Wespiser, S. Tesson, R.S. Underhill, A. Soldera, Mechanical equilibrium, a prerequisite to unveil auxetic properties in molecular compounds, *Mol. Simul.* 43 (2017) 169–175. doi:10.1080/08927022.2016.1241397.
- [16] C. Wu, Re-examining the procedure for simulating polymer Tg using molecular dynamics, *J. Mol. Model.* 23 (2017) 270. doi:10.1007/s00894-017-3439-0.
- [17] H. Meirovitch, Computer simulation of self-avoiding walks: Testing the scanning method, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 502–508. doi:10.1063/1.445549.
- [18] A. Soldera, N. Metatla, Glass transition of polymers: Atomistic simulation versus experiments, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 74 (2006) 061803. doi:10.1103/PhysRevE.74.061803.
- [19] J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, CRC Press., 2002. doi:10.1201/9780203910115.
- [20] R.R. Patel, R. Mohanraj, C.U. Pittman, Properties of polystyrene and polymethyl methacrylate copolymers of polyhedral oligomeric silsesquioxanes: A molecular dynamics study, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 234–248. doi:10.1002/polb.20691.
- [21] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2005. doi:10.1007/b137476.
- [22] F. Godey, A. Fleury, A. Ghoufi, A. Soldera, The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 255–261. doi:10.1002/jcc.25069.

- [23] D. Chandler, J.K. Percus, Introduction to Modern Statistical Mechanics, *Phys. Today*. 41 (1988) 114–118. doi:10.1063/1.2811680.
- [24] D.N. Theodorou, U.W. Suter, Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses, *Macromolecules*. 19 (1986) 139–154. doi:10.1021/ma00155a022.
- [25] T. Raaska, S. Niemelä, F. Sundholm, Atom-Based Modeling of Elastic Constants in Amorphous Polystyrene, *Macromolecules*. 27 (1994) 5751–5757. doi:10.1021/ma00098a032.
- [26] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244–247. doi:10.1073/pnas.30.9.244.
- [27] M.G. Broadhurst, F.I. Mopsik, Bulk modulus and Grüneisen parameters for linear polymers, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 3634–3641. doi:10.1063/1.1673537.
- [28] C.B. Arends, A phenomenology based equation of state for polymer melts, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 711–719. doi:10.1002/app.1994.070510417.
- [29] I.I. Perepechko, P.D. Golub', Viscoelastic parameters of certain polymers in the temperature interval 4.2–240 K, *Polym. Mech.* 9 (1975) 534–538. doi:10.1007/BF00855890.
- [30] D. Porter, Group interaction modelling of polymer properties, Marcel Dekker, Inc, New York, USA, 1995.
- [31] A.F. Guillermet, Thermodynamic properties of the generalized Murnaghan equation of state of solids, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995) 1009–1026. doi:10.1007/BF02093479.
- [32] B.K. Sharma, The relationship between the Grüneisen and other thermodynamic parameters and intermolecular forces in polymers, *Polymer (Guildf)*. 24 (1983) 314–318. doi:10.1016/0032-3861(83)90269-0.

- [33] Y.K. Godovsky, Thermophysical Properties of Polymers, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992.
- [34] J.G. Curro, Calculation of Grüneisen parameters of polymers, J. Chem. Phys. 58 (1973) 374–380. doi:10.1063/1.1678933.
- [35] J. Rault, Glass: Kohlrausch exponent, fragility, anharmonicity, Eur. Phys. J. E. 35 (2012) 26. doi:10.1140/epje/i2012-12026-9.

#### 5.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons apporté une vision mécanique à la transition vitreuse, plus particulièrement à l'élargissement de la plage de températures sur laquelle se déroule celle-ci. Pour cela, nous avons déterminé de trois façons différentes le module d'incompressibilité en fonction de la température,  $B_{\text{stat}}$ ,  $B_{\text{dyn}}$  et  $B_{\text{SSD}}$ .

Nous avons ainsi pu confirmer l'existence de la plage de transition vitreuse étendue. De plus, la prédominance de l'entropie pour des températures supérieures à la  $T_g$  a été révélée. Les valeurs de module d'incompressibilité obtenues sont en accord avec les données expérimentales, notamment aux hautes températures.  $B_{\text{dyn}}$ , calculé à partir de fluctuations du volume libre décrit parfaitement la variation du module d'incompressibilité avec la température. Par ailleurs, le comportement du paramètre de Grüneisen en fonction de la température confirme l'expansion de la plage de température sur laquelle s'étend la transition vitreuse.

Ainsi, l'ensemble des résultats de cette étude publiée dans la revue «Polymer », ouvre la voie à un développement ultérieur pour saisir spécifiquement la nature des transitions responsables de cet élargissement.



Comme nous l'avons décrit dans ces deux derniers chapitres, pour des systèmes tels que les polymères, la transition vitreuse en SA s'effectue sur une plage de température élargie par rapport aux données expérimentales. Au sein du chapitre 4, nous avons introduit l'énergie d'activation dans l'étude de la transition vitreuse. Dans le chapitre suivant, chapitre 6, nous allons revenir sur l'utilisation de cette énergie dans la compréhension de la transition vitreuse. Après avoir établi une relation directe entre  $E_a$  et  $T_g$ , nous allons nous intéresser plus spécifiquement à la mobilité des différents segments d'un polymère, de façon à étudier les mécanismes responsables de l'élargissement de la plage de température sur laquelle a lieu la transition vitreuse. Plus particulièrement, nous allons nous pencher sur le lien qui existe entre la plage de transition étendue, observée lors des chapitres 4 et 5, et l'énergie d'activation associée à la transition entre états rotamériques. Ceci va apporter une vision plus atomistique à la transition vitreuse.

**Chapitre 6: « Local dynamics within the glass transition domain »  
(François Godey, Alexandre Fleury and Armand Soldera; Scientific  
Reports 2019, 9, 9638, 1-9; Soumis et accepté; DOI:  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-45933-2>)**

**6.1. Contributions de l'auteur**

Pour la réalisation de cet article, j'ai contribué aussi bien aux expérimentations/manipulations que lors de la rédaction.

Plus précisément, concernant les expérimentations/manipulations, j'ai réalisé les simulations et les différentes dynamiques moléculaires et j'ai écrit les différents scripts permettant l'exploitation des résultats. De plus, j'ai mis au point une méthode pour déterminer les transitions entre états rotamériques. J'ai réalisé une grande partie des analyses. Avec A. Soldera et A. Fleury, nous avons développé et approfondi les analyses. Concernant la rédaction de l'article, j'ai rédigé le premier jet de l'article. J'ai écrit en grande partie la bibliographie. De plus, conjointement avec les co-auteurs, j'ai répondu aux différentes questions des « reviewers ».

**6.2. Avant-propos au chapitre 6**

La collaboration avec Nasim Anousheh a donné lieu à un article, dans lequel la méthode permettant l'étude de l'énergie d'activation associée à la transition entre états rotamériques, que j'ai développée, voir chapitre 6, est utilisée [129]. Cet article, ayant pour titre : « Unveiling the Impact of Regioisomerism Defects in the Glass Transition Temperature of PVDF by the Mean of the Activation Energy », a été publié en novembre

2017 dans le journal “Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry” (Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry 2017, 55, 419-426).

Dans cet article, nous avons démontré que notre méthode de détermination de l'énergie d'activation, par conséquent notre méthode de calcul des transitions des angles dièdres entre états rotamériques, permet d'aller plus loin dans l'étude de la transition vitreuse en utilisant la simulation atomistique. Plus particulièrement, nous avons étudié l'influence de défauts regio-isomériques, sur la valeur de la  $T_g$ , en prenant en compte la mobilité des segments. Plus généralement, il a été mis en évidence une relation linéaire entre l'énergie d'activation et la  $T_g$ . De plus, nous avons démontré que la méthode utilisée permet de prédire la  $T_g$  de polymères seulement en connaissant leurs structures moléculaires. Comme c'est le cas avec l'E-TFE. Les valeurs de  $T_g$  trouvées sont en accord avec les données expérimentales. La mobilité de l'ensemble de la chaîne est due à celle de chacun de ses segments pris séparément.

Bien que deuxième auteur de cet article, mes contributions y sont importantes. Ces contributions se sont établies autour de deux axes, l'expérimentation/manipulation et la rédaction de l'article, dont voici le détail :

- Expérimentation/manipulation :
  - Avec Armand Soldera, nous avons établi la méthode théorique pour étudier les transitions entre états rotamériques.
  - J'ai réalisé et perfectionné les différents programmes de calculs permettant d'étudier ces transitions. Également, j'ai réalisé le paramétrage, lissage des données, détermination des conditions de sauts, reconstruction de la chaîne... de ces programmes afin d'étudier les polymères dont Nasim Anousheh a réalisé la simulation. L'application de ces programmes s'est faite conjointement avec Mme Anoushehd.

- Conjointement avec les co-auteurs, nous avons déterminé les différentes énergies d'activation, réalisé et approfondi les analyses portant sur les énergies de transition entre états rotamériques. Plus particulièrement avec Armand Soldera, nous avons établi la relation existante entre la structure d'une chaîne polymérique et l'énergie d'activation.
- Rédaction :
  - Conjointement avec les co-auteurs, nous avons établi les lignes directrices de l'article, corrigé l'article et répondu aux différentes questions des « reviewers ».
  - J'ai réalisé une partie de la bibliographie.

Pour des raisons de compréhension du chapitre en cours, qui prend pour acquis les résultats de l'article mentionné ci-dessus, ce dernier est placé en annexe, voir annexe 4.

### **6.3. Introduction**

Les chapitres 4 et 5 de ce travail ont permis de mettre en évidence le fait que la transition vitreuse, en dynamique moléculaire, ne se déroule pas sur une plage de 3 à 5K, mais est étendue sur une centaine de degrés. Introduite lors du chapitre 4, une étude plus complète de l'énergie d'activation, associée à l'ensemble des transitions entre états rotamériques au sein de la chaîne principale, a permis de mettre en évidence le lien direct qui existe entre celle-ci et la  $T_g$  des polymères, voir annexe 4 [129].

Par ailleurs, comme précisé dans la littérature scientifique, l'étude de  $E_a$  permet de décrire les dynamiques locales [114, 129]. Cette littérature est foisonnante d'articles ayant pour thème l'étude de cette énergie, comme vous pouvez le constater en annexe 4. Cependant, quand découlant de simulation atomistique, une interprétation délicate de sa signification claire est toujours manquante [7]. L' $E_a$  déterminée correspond à l'énergie nécessaire pour franchir une simple barrière entre états rotamériques. Ce simple

franchissement d'une seule barrière énergétique est loin de traduire toute la complexité des relaxations mises en jeu [7].

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons donc approfondir les recherches sur l'énergie d'activation afin d'interpréter et de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'élargissement de la plage de transition. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser aux mécanismes de relaxation présents sur la plage élargie de transition, en donnant une signification physique aux températures  $T_1$  et  $T_2$  la délimitant, voir chapitres 4 et 5. Ainsi, une partie du paysage énergétique sera explorée. Comme vous le verrez par la suite, nous avons retravaillé la méthode de détermination des transitions entre états rotamériques, en prenant en compte différents types de relaxation, aboutissant à l'expression non pas d'une énergie d'activation, mais de trois. Ceci a permis de mieux prendre en compte les dynamiques locales. Ainsi, une relation entre la dynamique locale et le diagramme d'énergie potentielle pour les angles dièdres a été établie, nous permettant de poser une relation entre  $E_a$  et la température de transition vitreuse.

L'ensemble de ces aspects a fait l'objet d'un article scientifique soumis et accepté, dans la revue « Scientific Reports » [211]. La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la présentation de celui-ci. Vous trouverez en annexe, voir annexe 5, de plus amples informations concernant la méthode de détermination de l'énergie d'activation. Également, en annexe 6, est donnée la structure annotée du script permettant de déterminer le nombre de transitions rotamériques ainsi que les conséquences associées. L'annexe 7 est dédiée au script utilisé permettant de déterminer l'emplacement des différentes transitions. De même, pour plus de clarté et ainsi éviter des confusions, nous tenons à préciser qu'au sein de ce chapitre et pour le reste de cette thèse, les températures  $T_1$  et  $T_2$  ont été renommés respectivement  $T_g^l$  et  $T_g^u$ . La raison de ce changement provient du fait que nous avons pu donner une interprétation physique à ces deux températures tel que cela va être explicité dans cet article.

## 6.4. « Local dynamics within the glass transition domain »

### 6.4.1. Abstract

The glass transition of an amorphous material is a fundamental property characterized by an abrupt change in viscosity. Its very knowledge was a conundrum as no satisfying theory existed at the molecular level. We herein relate this complex phenomenon to events occurring at the molecular scale. By studying conformational transitions in the carbon-chain polymer of polyethylene, we clearly establish a relation between local dynamics and the classical dihedral potential energy diagram of a carbon-carbon bond. This methodology is applied to a carbon-chain polymer with a side-group, polystyrene. A direct link is proved between activation energy and glass transition temperature. This work thus provides the cornerstone for linking molecular structure to macroscopic polymer properties, and in particular, the glass transition temperature.

### 6.4.2. Introduction

Numerous systems such as polymers exhibit a glass transition. As the temperature is decreased they turn from an amorphous state of low viscosity to a supercooled liquid with very high viscosity.<sup>1</sup> This transition is characterized by the glass transition temperature ( $T_g$ ). Despite being known for a very long time it remains a thrilling domain of research as its very nature is not fully solved.<sup>2</sup> The main reason is that no experiments or theories can grasp its entire domain of dynamic ranging from nanoseconds to years (ageing). These recent years, molecular simulation became an additional and powerful technique to complement existing data or current theories.<sup>3</sup> Among the different simulation tools,

molecular dynamics simulation is of special interest as it can probe local dynamics. In 1988, Rigby and Roe, in their seminal work, showed that  $T_g$  can be extracted for polymers from full-atomistic simulation.<sup>4</sup> Since then, a huge number of simulations dealing with the glass transition of polymers have been reported.<sup>5,6,7</sup> However, despite nice linear relationship between simulated and experimental  $T_g$ , as our group showed for instance,<sup>8</sup> the extremely rapid simulated cooling rate, in order of  $10^{11}$  times more rapid than usual experiments, raise questions on its meaning. We thus propose, in this study, to shed some light on this issue by exploring the energy landscape, a powerful approach to deal with the glass transition. Consequently, a chemical picture of this tricky transition will emerge.

For decades,  $T_g$  was defined by the temperature at which the viscosity reaches  $10^{13}$  poise.<sup>1,9</sup> Nowadays, Differential Scanning Calorimetry (DSC) remains the most common technique to measure it by detecting change in the heat capacity of the sample occurring at the glass transition.<sup>10</sup> Dynamical Mechanical Analysis (DMA) is also greatly employed since it measures differences in viscoelasticity with temperature. Regardless the experimental technique, the temperature domain associated with the glass transition is in order of 3 to 5 K.<sup>10</sup> The most used simulation method to locate  $T_g$  is the dilatometry technique.<sup>4</sup> It consists in reporting the specific volume with respect to the temperature. The intersection between two linear fits at low and high temperatures gives  $T_g$ . However, we recently showed that due to the extremely rapid cooling rate, molecular dynamics (MD) simulation leads to a spreading of the glass transition domain, in order of 160 K.<sup>11</sup> It was shown that the heat capacity and the coefficient of thermal expansion vary gradually between two limit temperatures, the lower ( $T_g^l$ ) and the upper ( $T_g^u$ ) transition temperatures. A comparison was then proposed with ultra-fast camera leading to the so-called overcranked effect where molecular features should be unveiled. Accordingly, behind the measurement of  $T_g$  from MD, the meaning of these two extra temperatures during the glass transition process must also be investigated. To unravel their significance, computing the activation energy ( $E_a$ ) is a very attracting avenue as it depicts local dynamics.<sup>12,13</sup> Moreover, it can be related to the energy landscape introduced by

Angell,<sup>14</sup> and developed by Debenedetti and Stillinger,<sup>15</sup> one of the prevailing current theories to untangle the glass transition mystery.

In the energy landscape picture, a glass is trapped in a specific basin. The height of its barrier is directly related to the glass properties.<sup>16</sup> However, despite the very interesting outlook it brings, its depiction remains a challenging task. The activation energy corresponds to the energy necessary to go from one potential energy minimum to another inherent structure.<sup>15</sup> In polymers, it is numerically computed from an Arrhenius plot where frequencies of transitions between different rotameric states are reported with respect to the inverse of temperature.<sup>17,18,19,13</sup> Nevertheless, the very interpretation of  $E_a$  stemming from MD simulation was source of interrogation.<sup>20</sup> More specifically, an Arrhenius depiction of such relaxation remains surprising. It was suggested to be in relation with the computed potential energy barrier computed for the rotation of a single bond, in addition to be directly linked to  $T_g$ .<sup>20</sup> As pointed out by Boyd and Smith, “The resolution of these questions follows and leads to considerable insight into the nature of glass formation in polymer melts”.<sup>20</sup> We thus propose to address the relationship between  $E_a$  and the temperatures associated with the glass transition,  $T_g$ , and the two temperature limits, through a description of a relevant portion of the potential energy landscape.<sup>15</sup> For this, two polymers are considered, one with the simplest architecture, polyethylene (PE), and one with a side-chain, polystyrene (PS). We then argue that an atomistic representation of the glass transition emerges.

#### 6.4.3. Results and Discussion

To get numerical value of  $T_g$ , the simulated dilatometry technique is employed.<sup>4</sup> The specific volume is reported with respect to the temperature, as it is shown in Figure 1 for PE and PS, respectively. Values of  $T_g$  are 254 K and 469 K for PE and PS, respectively. The actual display of a discontinuity in the linear behavior of the specific volume with respect to the temperature is the sign of a change in the molecular behavior. However, as



we recently reported, due to the very rapid cooling rate (in order of  $10^{11}$  times more rapid than the experimental rate), this discontinuity is spread between two temperatures, a lower  $T_g^l$  and upper  $T_g^u$ , as revealed by the behavior of the thermal expansion coefficient (Figure 1), the heat capacity,<sup>4</sup> or the bulk modulus.<sup>21</sup> It was argued that MD simulation acts as an ultra-fast camera leading to overcranking effects, enabling very slow-motion to be captured. This spread occurs between 160 K and 320 K, for PE (Figure 1 a), and 380 K and 540 K, for PS (Figure 1 b).

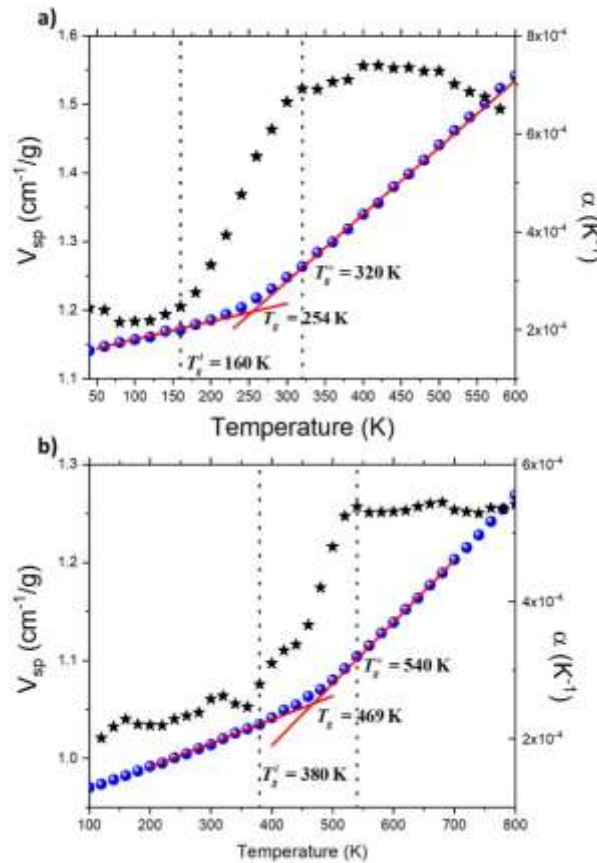


Figure 1. Specific volume (●) and thermal expansion coefficient (★) with respect to the temperature (K) for PE (a), and PS (b). The glass transition domain is limited by vertical dot lines at 160 K  $T_g^l$  and 320 K  $T_g^u$ , and 380 K  $T_g^l$  and 540 K  $T_g^u$  for PE (a) and PS (b), respectively.

For both polymers (Figure 1), no changes in the behavior of the coefficient of thermal expansion are detected at  $T_g$ . The local dynamics is then investigated in the whole glass transition domain bounded by  $T_g^l$  and  $T_g^u$ . For this, the activation energy associated with the backbone motion is computed.

To establish the link between  $E_a$  extracted from an Arrhenius diagram, and the values of energies in the dihedral potential energy curve associated with the carbon-carbon bond, a reference is needed. We propose to use the following equation:

$$E_{dihedral}(\phi) = c_1 [1 + \cos(\phi - \pi)] + c_2 [1 - \cos(2(\phi - \pi))] + c_3 [1 + \cos(3(\phi - \pi))]$$

With the *trans* state is at 0 deg, and  $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$ , are coefficients whose values are 0.7055, -0.1355, and 1.5722 kcal/mol respectively.<sup>22,19</sup> The energetical diagram is displayed in Figure 2. Three reference energies are indicated therein: energy of the *gauche* (*g* or *g*-) state, 0.8 kcal/mol, barrier heights to pass from the *trans* to *gauche* states, 3.3 kcal/mol, and to exchange the *gauche* states, 4.5 kcal/mol. The barrier height to go from a *gauche* state to the *trans* state is also indicated. Comparison with  $E_a$  stemming from the description of the polymer local dynamics can now be proceeded.

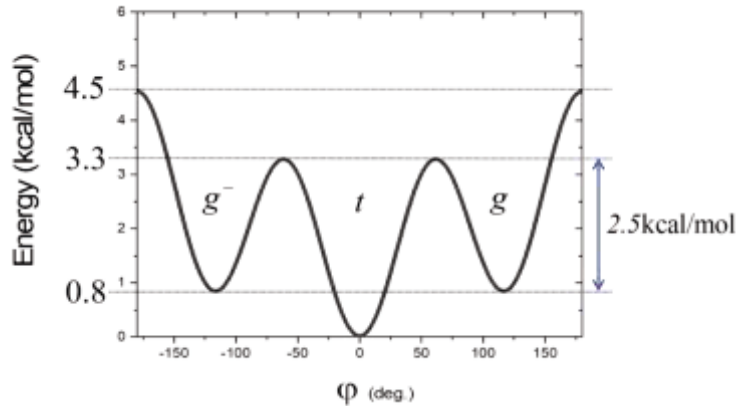


Figure 2. Dihedral potential energy for a carbon-carbon bond.<sup>21</sup>

To compute  $E_a$ , the number of transitions between two rotameric states must first be established. It must be pointed out that all the reported data correspond to averages over eight configurations. The way a transition is registered was discussed in previous publications and summarized in the simulation methods paragraph.<sup>13</sup> Arrhenius diagrams for all transitions along the backbone chain in PE and PS are shown in Figure 3.

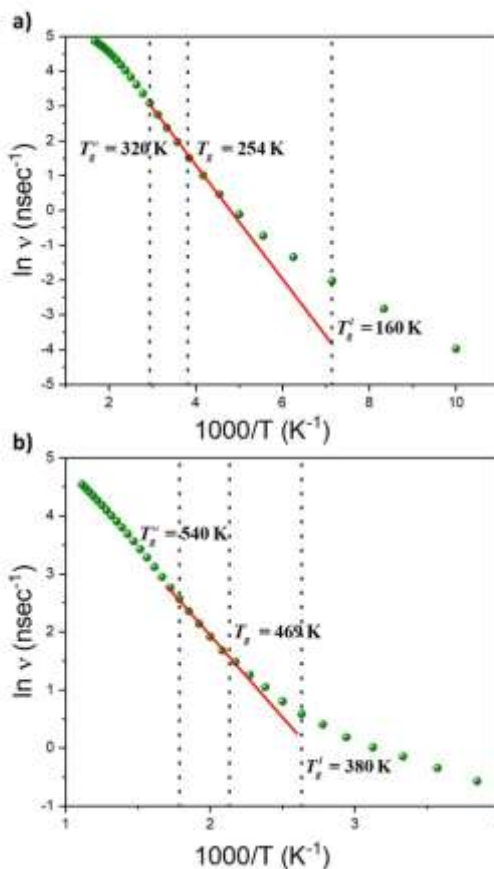


Figure 3. Arrhenius diagram for the all backbone transitions (●) for PE (a), and PS (b).

$E_a$  is directly extracted from the slope in the Arrhenius diagrams displayed in Figure 3. The linear regression is made between  $T_g$  and  $T_g^u$ . A value of 3.2 kcal/mol for  $E_a$  for PE is supported by previous simulations and experimental data.<sup>23</sup> Moreover, this value was usually suspected to be correlated with the actual potential energy barrier necessary for a bond to go from the *trans* to *gauche* states, as shown in Figure 2.<sup>24,25,26</sup> It remains

surprising that cooperative effects can be integrated in a value that corresponds to the simple barrier height between *trans* and *gauche* (Figure 2). However, for PS,  $E_a$  is equal to 5.6 kcal/mol (Figure 3 b). This value should transcribe the cooperativity between side-chain and backbone motion as it is different from the potential energy height of a carbon-carbon bond (Figure 2). It is in agreement with published data of 6 kcal/mol.<sup>27</sup> Nevertheless, these values of  $E_a$  stemming from MD have been claimed by several authors including ourselves to be correlated with  $T_g$ .<sup>13,25</sup> These data have thus been inserted in the graph of  $E_a(T_g)$  previously derived from polyvinylidene fluoride (PVDF) and its derivatives with different percentages of regioisomerism defects, in Figure 4.<sup>13</sup> The additional data fit perfectly the linear regression arising from the previous data. The new linear regression is:

$$E_a \text{ (kcal/mol)} = 0.01 \cdot T_g \text{ (K)} + 0.44 \text{ kcal/mol}$$

with  $R^2$  of 99.9%. The only difference with previous fitting equation lies in the ordinate at the origin, before 0.64 kcal/mol. Such a fit confirms the intimate relationships between  $T_g$  and  $E_a$ .

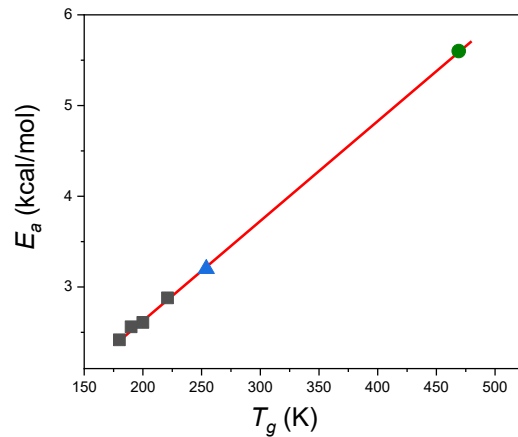


Figure 4. Activation energy ( $E_a$  in kcal/mol) with respect to the  $T_g$  of PVDFs (■)<sup>13</sup>, PE (▲) and PS (●).

The linear relationship between  $E_a$  and  $T_g$  (Figure 4) is of the utmost importance as it gives a molecular perspective of the nature of the glass structure. Accordingly, knowing  $E_a$  for each kind of backbone fragments of a polymer can lead to the computation of  $T_g$  stemming from simulated dilatometry, as we showed for E-PTFE.<sup>13</sup> Moreover, since  $E_a$  depicts local dynamics, it can be argued that  $T_g$  from MD is relevant to describe the backbone motion underlying the glass transition. 5.6 kcal/mol thus represents the activation energy associated with the backbone motion of the PS chain. However, in the case of PE,  $E_a$  is deduced from the simple barrier height between *trans* and *gauche* rotameric states (Figure 2). This simple picture does not ultimately estimate cooperative effects.<sup>28</sup> In fact, transitions reported in Figure 3 include all kinds of transitions whatever the transition involves cooperative transition or local changes in the position of neighboring atoms. Separation between these two categories must be done.

Local dynamics is mainly governed by two types of motions: i) rotational transitions of backbone bonds from one rotameric state, i.e. *trans*, *gauche*, and *gauche-*, to another, and ii) librational motions about rotameric minima and fluctuations in bond lengths and bond angles.<sup>29</sup> Intramolecular jumps in bond rotations associated with the backbone motion are actually due to librational motions.<sup>29,30</sup> However, configurational transition referred as triggering transition,<sup>31</sup> can take place without resulting in large displacement of the whole polymer chain by two main mechanisms.<sup>12</sup> 1) Cooperative transitions (CT) correspond to coupling of transition of closely-neighboring bonds along the chain. As a classical example, the crankshaft motion belongs to this category.<sup>32,33</sup> 2) Isolated transitions (IT) do not lead to other dihedral transitions but distort surrounding atoms.<sup>31,34</sup> Such transitions mainly occur at low temperatures.<sup>35</sup> Their particularity is that they do not lead to a chain rearrangement, but a local alteration of atomic positions. Root means square displacements after an IT are shown in Figure SI, at 200 K, and agree published data.<sup>35</sup> Percentages of these two transitions are then shown in Figure 5 for both studied polymers.

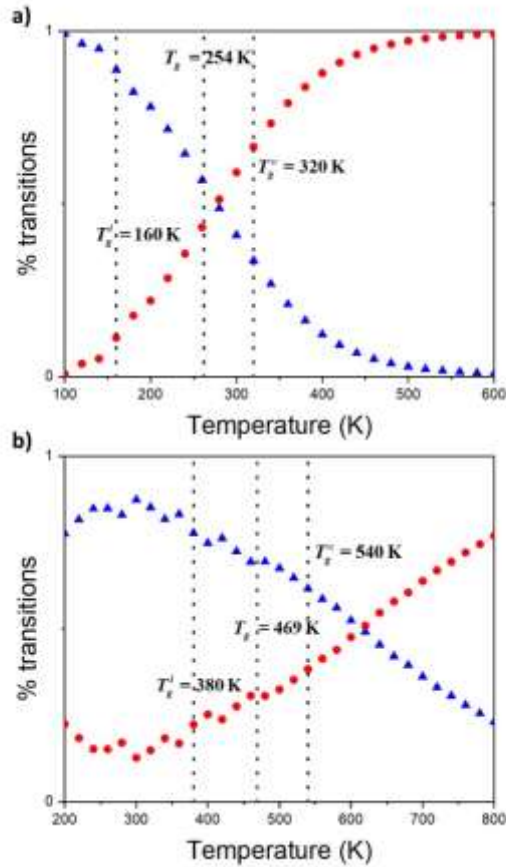


Figure 5. Percentage of cooperative (●) and isolated transitions (▲) with respect to temperature for PE (a) and PS (b). Vertical lines representing  $T_g$ ,  $T_g^l$  and  $T_g^u$  are also shown.

$T_g$  is set following an established protocol (Figure 1). It does not correspond to a change in the coefficient of thermal expansion behavior. In Figure 5, it can be observed that neither  $T_g$  nor  $T_g^u$  are indicative of any physical changes. Conversely,  $T_g^l$  is the evidence of a change in the chain dynamics. Below this temperature, the number of both transitions remain roughly constant. While for PE, only isolated transitions occur in this domain, some cooperative transitions are detected for PS. The complexity of PS due to the presence of the side-chain should be accountable for their presence. Nevertheless, we

can argue that  $T_g^l$  coincides with the beginning of cooperative motions as temperature is raised. Cooperative transitions below this transition temperature will not be considered in the rest of the text, in agreement with published data.<sup>35,36</sup> As a result, the stemming activation energies should reflect the entire set of phenomena resulting in the occurrence of the glass transition process, giving insight into the chain dynamics, as outlined by de Gennes.<sup>37</sup> Activation energy for the two kinds of transition can now be investigated.

Since there is clear variation in physical properties (coefficient of thermal expansion, specific volume and heat capacity) throughout the glass transition domain, between  $T_g^l$  and  $T_g^u$ , the activation energies were computed at each temperature to reveal any changes in the local dynamics. For this, the average of the two slopes associated with a frequency in the Arrhenius diagram is carried out. Three activation energies were thus considered:  $E_a^{at}$  stemming from the consideration of all backbone transitions (Figure 3),  $E_a^{ct}$  coming from the cooperative transitions, and  $E_a^{it}$  extracted from isolated transitions which perturb only neighboring atomic positions. Their behavior with respect to temperature are displayed in Figure 6 for both polymers.

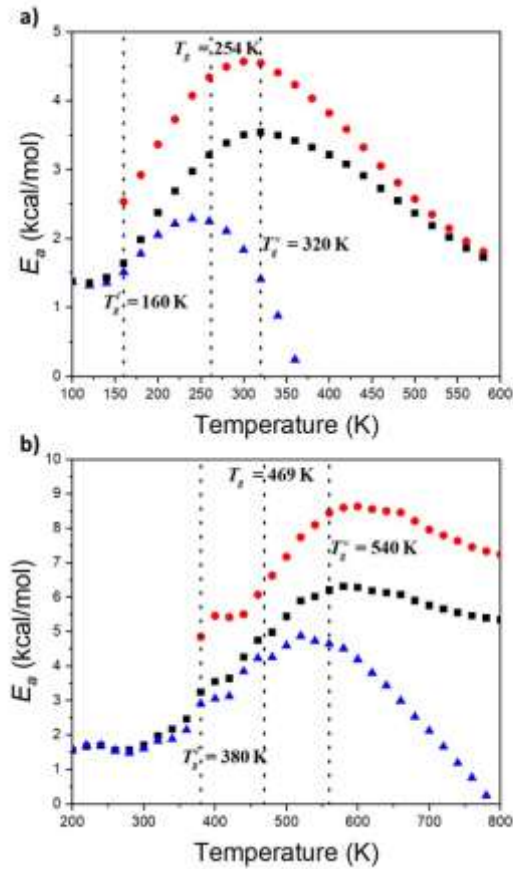


Figure 6. Activation energy ( $E_a$ ) with respect to temperature stemming from the consideration of all backbone transitions,  $E_a^{at}$  (■), cooperative transitions,  $E_a^{ct}$  (●), and isolated transitions,  $E_a^{it}$  (▲), for PE (a), and PS (b).

General behavior of the different activation energies with respect to temperature (Figure 6) are comparable for both polymers. The slight difference in the curve shape observed can originate from the presence of a bulky side-group in PS. Discussion on such effect requires further development since cooperativity exists between the lateral group rotation and the backbone motion.<sup>11</sup> Values of  $E_a^{at}$  associated with all the transitions are primarily investigated. The actual values stemming from the linear fit in the Arrhenius diagram (Figure 3) correspond to the average of  $E_a^{at}$  in the graph of Figure 6 between  $T_g$



and  $T_g^u$ . At this latter temperature,  $E_a^{ct}$  reaches a maximum value. A decrease after this temperature is observed. The reason for this behavior lies in the procedure to count transitions (cf *Simulation methods*). To be recognized as a transition, the new dihedral angle must not change during 1.5 ps. At high temperatures, especially at temperature higher than  $T_g^u$ , fluctuations increase leading to uncertainties in the definition of a transition. This simulation artifact is no further discussed as the focus is on describing the glass transition domain. At low temperatures, below  $T_g^l$ , behavior of  $E_a^{at}$  and  $E_a^{it}$  are merged. Only isolated transitions subsist, in agreement with previous conclusions from Figure 5. This finding also agrees with published data: transitions can occur without any involvement of a rotation in neighboring bonds.<sup>31,34</sup> An interesting statement is that for both polymers, values of  $E_a^{it}$  below  $T_g^l$  are equivalent, and equal to 1.5 kcal/mol. However, it is difficult to be certain about the unicity of this value since below  $T_g^l$ , the number of transitions is limited. Further studies on other polymers are needed. Nevertheless, we argue that it corresponds to the minimum potential energy required to generate one transition between rotameric states along a carbon backbone chain. Such an energy is not sufficient to prompt a transition in another bond (Figure 2), and thus to engender cooperativity, but it is enough to involve changes in the position of neighboring atoms.

The requested energy to generate a rotameric transition in another bond is  $E_a^{ct}$  at  $T_g^l$  where i) curves of  $E_a^{at}$  and  $E_a^{it}$  split (Figure 6) and ii) percentage of CT begins to increase (Figure 5). At  $T_g^l$ , the value of  $E_a^{ct}$  is 2.5 kcal/mol and in order of 5 kcal/mol for PE and PS, respectively. For PE, this latter value corresponds exactly to the barrier height between *gauche* and *trans* states (Figure 2). Based on previous correlation (Figure 4), we can thus claim that 5 kcal/mol is the potential energy height for *gauche* to *trans* transition in PS along the backbone chain with a phenyl side-group. At  $T_g^u$ ,  $E_a^{ct}$  reaches

its maximum value. These values are 4.5 kcal/mol and 8.6 kcal/mol for PE and PS, respectively. For PE, this value corresponds to the total energy barrier height (Figure 2). From all the information gained from the study of the activation energies, a simple atomistic picture of the glass transition can be retrieved. It is displayed in Figure 7. The values of the energy are associated with those stemming from PE but can be transferred to PS and other polymers.

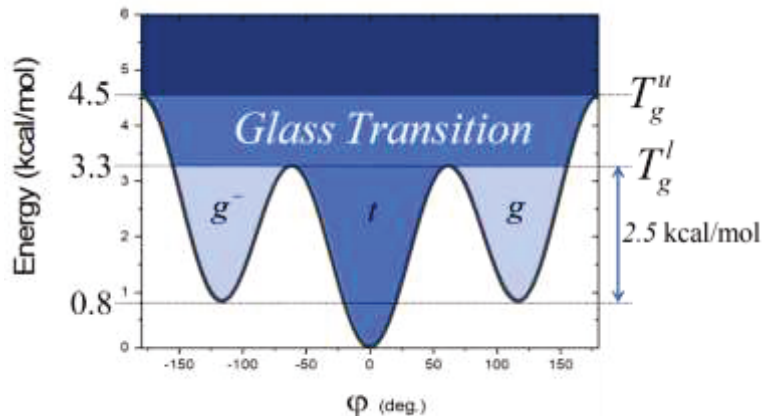


Figure 7. Torsional potential energy with respect to the dihedral angle associated with a C-C bond along the backbone chain.

Due to a very rapid cooling rate, molecular dynamics simulation leads to a spread in the glass transition domain bordered by a lower ( $T_g^l$ ) and an upper ( $T_g^u$ ) temperatures. The actual enlargement has been seen as an overcranking effect as the coefficient of thermal expansion and the heat capacity vary progressively.<sup>11</sup> However, it challenges the very definition of  $T_g$  from atomistic simulation, as it corresponds to an intersection between two linear fits in the dilatometry simulation, not to a change in physical properties. To address this important issue, local dynamics of two polymers, polyethylene (PE) and polystyrene (PS), was investigated thanks to the computation of the activation energy,  $E_a$ .

By confronting computed activation energies with previously published values of  $E_a$  stemming from PVDF derivatives, we clearly demonstrated that  $E_a$  is directly related to

$T_g$ . This value corresponds to a single barrier height in dihedral potential energy diagram. To better grasp the meaning of  $E_a$  extracted from the consideration of the backbone transitions, two different kind of transitions were considered: isolated and cooperative transitions. For the former ones, it was shown that they are mainly exhibited at low temperatures in agreement with published studies. It is worth noting that both polymers exhibit the same  $E_a$ , 1.5 kcal/mol. We argue that this value corresponds to the minimum potential energy required to generate one transition between rotameric states along a carbon backbone chain. However, the unique value for PE and PS cannot be generalized at this point. Further studies are needed. At  $T_g^l$ , alternative transitions at another bond come into play. The associated  $E_a$  is 2.5 kcal/mol which corresponds to the potential energy for a *gauche* state to go in a *trans* state, in the dihedral potential energy diagram. The maximum value is reached at  $T_g^u$  where  $E_a$  is 4.5 kcal/mol for PE which is the maximum energy in the dihedral potential energy carbon-carbon. For PS, these values are 5 and 8.6 kcal/mol respectively. We thus clearly answer the question raised by Boyd in effect that does  $E_a$  behavior appropriate to a single barrier height or whether higher values might arise due to cooperative effect. Accordingly, a simple atomistic picture of the glass transition was demonstrated. This atomic representation should be applied to other systems 312 for which particular behaviour at the glass transition has been 313 reported such as thin films.<sup>38</sup>

#### 6.4.4. Method

More details of the whole molecular simulation procedure to get  $T_g$  can be found in previous articles.<sup>39,40,41</sup> Selection of the initial configurations and their relaxation process are crucial. A cell with periodic boundary conditions is constituted by a chain of 250 monomers long for PE, and 125 monomers long for PS. The generation of the chains imbedded in the cell was done through the Self-Avoiding Walk procedure of Theodorou-Suter<sup>42</sup> and Meirovitch<sup>43</sup> scanning methods, implemented in the Amorphous\_Cell© code,

in the Materials Studio environment. 50 configurations were thus first obtained. A first selection was made by considering their radius of gyration not to stray too far from the average value. Second, 8 configurations with the lowest energy are finally selected. A heating-cooling process was then employed to eliminate any endemic stress. Molecular dynamics (MD) in the NPT (i.e., constant number of particles, pressure, and temperature) ensemble was used. The integration of Newton's equation of motion was performed using the velocity Verlet integration algorithm with a 1 fs integration time step.<sup>44</sup> The Nosé-Hoover thermostat and Parrinello-Rafman barostat algorithms were used to maintain constant temperatures and pressures, respectively.<sup>45,46</sup> The *pcff* force field was chosen. The non-bonded interactions have been computed using the Ewald summation, to take into account long-range effects.<sup>3</sup> All the MD simulations have been carried out using the LAMMPS code.<sup>47</sup> The heating-cooling process consists in a fast heating process (50 K/200ps) followed by a lower cooling rate (20 K/ns). It has been shown that to get reproducible values of  $T_g$ , the initial configuration must be in mechanical equilibrium, a “quasi-static” equilibrium state where the stress in the cell balances the internal pressure.<sup>48</sup> A uniform hydrostatic compression is imposed to the system until the internal energy reaches a minimum. During the cooling down process, 20 K/ns, the specific volume is reported with respect to the temperature, for each ensuing configuration. This simulated dilatometry leads to the value of  $T_g$ . MD of 10 ns are then run at each temperature, and a configuration is saved at each 500 fs.

Details concerning the calculation of  $E_a$  can be found in a previous publication. The important initial step is to account for a transition. The method we used can be summarized into 4 key points. The procedure corresponds to a slightly modified of the Wu's procedure.<sup>18</sup> 1) Fluctuations in the dihedral angle around the rotameric states are smoothed by a sliding average. 2) In order for a transition to be identified, the difference between the two involved dihedral angles must be greater than 40 deg. 3) The time interval that is requested for a new state along a trajectory to lose memory of its previous

state was set at 3 ps. 4) The torsion angle of the new rotameric state must exist for more than 1.5 ps to avoid counting abrupt changes of states.

#### 6.4.5. References

1. Donth, E.-J. *The Glass Transition*. **48**, (Springer Berlin Heidelberg, 2001).
2. Ngai, K. L. Why the glass transition problem remains unsolved? *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 709–718 (2007).
3. Allen, P. & Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids - 2nd Edition*. (Oxford University Press, 2017).
4. Rigby, D. & Roe, R.-J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. II. Short range order and orientation correlation. *J Chem Phys* **89**, 5280 (1988).
5. Binder, K., Baschnagel, J. & Paul, W. Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 115–172 (2003).
6. Wu, C. Re-examining the procedure for simulating polymer  $T_g$  using molecular dynamics. *J. Mol. Model.* **23**, 270 (2017).
7. Gee, R. H. & Boyd, R. H. The role of the torsional potential in relaxation dynamics: a molecular dynamics study of polyethylene. *Comput. Theor. Polym. Sci.* **8**, 93–98 (1998).
8. Soldera, A. & Metatla, N. Glass transition of polymers: Atomistic simulation versus experiments. *Phys. Rev. E* **74**, 61803 (2006).
9. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer*. (John Wiley & Sons, Inc., 2006).

10. Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. (Springer, 2005).
11. Godey, F., Fleury, A., Ghoufi, A. & Soldera, A. The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect. *J. Comput. Chem.* (2017). doi:10.1002/jcc.25069
12. Takeuchi, H. & Roe, R.-J. Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. II. Dynamics at glass transition. *J. Chem. Phys.* **94**, 7458 (1991).
13. Anousheh, N., Godey, F. & Soldera, A. Unveiling the impact of regioisomerism defects in the glass transition temperature of PVDF by the mean of the activation energy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **55**, 419–426 (2017).
14. Angell, A. Liquid landscape. *Nature* **393**, 521 (1998).
15. Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **410**, 259–67 (2001).
16. Parisi, G. & Sciortino, F. Structural glasses: Flying to the bottom. *Nat. Mater.* **12**, 94–5 (2013).
17. Hotston, S. D., Adolf, D. B. & Karatasos, K. An investigation into the local segmental dynamics of polyethylene: An isothermal/isobaric molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* **115**, 2359 (2001).
18. Wu, R., Zhang, X., Ji, Q., Kong, B. & Yang, X. Conformational transition behavior of amorphous polyethylene across the glass transition temperature. *J. Phys. Chem. B* **113**, 9077–9083 (2009).
19. Liang, T., Yang, Y., Guo, D. & Yang, X. Conformational transition behavior around glass transition temperature. *J. Chem. Phys.* **112**, 2016–2020 (2000).
20. Boyd, R. H. & Smith, G. D. *Polymer Dynamics and Relaxation*. (Cambridge

University Press, 2007).

21. Godey, F., Bensaid, M. O. & Soldera, A. Extent of the glass transition in polymers envisioned by computation of mechanical properties. *Polymer* **164**, 33–38 (2019).
22. Harmandaris, V. A., Adhikari, N. P., Van Der Vegt, N. F. A. & Kremer, K. Hierarchical modeling of polystyrene: From atomistic to coarse-grained simulations. *Macromolecules* **39**, 6708–6719 (2006).
23. Kanaya, T., Kaji, K. & Inoue, K. Local Motions of Cis-1,4-Polybutadiene in the Melt - a Quasi-Elastic Neutron-Scattering Study. *Macromolecules* **24**, 1826–1832 (1991).
24. Adolf, D. B. & Ediger, M. D. Brownian dynamics simulations of local polymer dynamics. *Macromolecules* **24**, 5834–5842 (1991).
25. Wu, R., Kong, B. & Yang, X. Conformational transition characterization of glass transition behavior of polymers. *Polymer* **50**, 3396–3402 (2009).
26. Boyd, R. H., Gee, R. H., Han, J. & Jin, Y. Conformational dynamics in bulk polyethylene: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.* **101**, 788 (1994).
27. Lačević, N. *et al.* Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function. *J. Chem. Phys.* **119**, 7372–7387 (2003).
28. Pant, P. V. K., Han, J., Smith, G. D. & Boyd, R. H. A molecular dynamics simulation of polyethylene. *J. Chem. Phys.* **99**, 597 (1993).
29. Baysal, C., Atilgan, A. R., Erman, B. & Bahar, İ. Molecular Dynamics Analysis of Coupling between Librational Motions and Isomeric Jumps in Chain Molecules. *Macromolecules* **29**, 2510–2514 (1996).

30. Moro, G. J. The coupling between librational motions and conformational transitions in chain molecules. II. The rotor chain represented by the master equation for site distributions. *J. Chem. Phys.* **97**, 5749 (1992).
31. Moe, N. E. & Ediger, M. D. Computer simulations of polyisoprene local dynamics in vacuum, solution, and the melt: Are conformational transitions always important? *Macromolecules* **29**, 5484–5492 (1996).
32. Helfand, E., Wasserman, Z. R. & Weber, T. A. Brownian dynamics study of polymer conformational transitions. *J. Chem. Phys.* **70**, 2016–2017 (1979).
33. Helfand, E., Wasserman, Z. & Weber, T. Brownian Dynamics Study of Polymer Conformational Transitions. *Macromolecules* **13**, 526–533 (1980).
34. Starkweather, H. W. Noncooperative Relaxations. *Macromolecules* **21**, 1798–1802 (1988).
35. Bahar, I., Erman, B. & Monnerie, L. Kinematics of Polymer Chains with Freely Rotating Bonds in a Restrictive Environment. 1. Theory. *Macromolecules* **25**, 6309–6314 (1992).
36. Haliloglu, T., Bahar, I., Erman, B. & Mattice, W. L. Relative Contributions of Coupled Rotations and Small-Amplitude Torsions to Conformational Relaxation in Polymers. **9297**, 8942–8947 (1996).
37. de Gennes, P. G. *Scaling concepts in polymer physics*. (Cornell University Press, 1979).
38. El Ouakili, A., Vignaud, G., Balnois, E., Bardeau, J. F. & Grohens, Y. Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **519**, 2031–2036 (2011).
39. Soldera, A. Atomistic simulations of vinyl polymers. *Mol. Simul.* **38**, 762–771 (2012).



40. Metatla, N. & Soldera, A. Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation. *Mol. Simul.* **32**, 1187–1193 (2006).
41. Metatla, N. & Soldera, A. The Vogel-Fulcher-Tamman equation investigated by atomistic simulation with regard to the Adam-Gibbs model. *Macromolecules* **40**, 9680–9685 (2007).
42. Theodorou, D. N. & Suter, U. W. Detailed molecular structure of a vinyl Polymer glass. *Macromolecules* **18**, 1467–1478 (1985).
43. Meirovitch, H. Computer simulation of self-avoiding walks: Testing the scanning method. *J Chem Phys* **79**, 502 (1983).
44. Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation*. (John Wiley & Sons, 1992).
45. Victor, R. Berendsen and Nose-Hoover thermostats Temperature in MD MD at constant Temperature - NVT ensemble. 1–4 (2007).
46. Parrinello, M. & Rahman, a. Strain fluctuations and elastic constants. *J. Chem. Phys.* **76**, 2662 (1982).
47. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
48. Metatla, N. & Soldera, A. Effect of the molar volume on the elastic properties of vinylic polymers: A static molecular modeling approach. *Macromol. Theory Simulations* **20**, 266–274 (2011).

#### 6.4.6. Acknowledgment

The computational resources were provided by Calcul Québec and Compute Canada, through the financial support of the Canadian Foundation Innovation (CFI). This work was supported by the Université de Sherbrooke, the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FRQNT), and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

#### 6.5. Conclusion

Comme nous avons pu le démontrer tout au long de ce dernier chapitre, dans une volonté de mieux comprendre la transition vitreuse du point de vue chimique, notamment la signification des températures délimitant la plage de transition élargie, il a été nécessaire d'approfondir notre étude sur l'énergie d'activation.

Directement issue du diagramme arrhénien de la fréquence de transition en fonction de l'inverse de la température, l'énergie d'activation trouvée est en accord avec les valeurs habituellement données au franchissement d'une simple barrière d'énergie potentielle entre les états trans et gauche + (ou gauche -). Prenant en compte toutes les transitions survenant sur la chaîne principale, l' $E_a$  déterminée classiquement ne permet pas de donner des explications claires concernant les relaxations opérant sur la plage de transition.

Afin de faire le lien entre l'énergie d'activation et les températures encadrant la plage de transition, il a été nécessaire de séparer les transitions suivant leurs caractéristiques et ainsi étudier différentes énergies d'activation. Ainsi, nous avons séparé les transitions en deux catégories :

- Les transitions coopératives, c'est-à-dire des transitions, appelées transitions déclenchantes (« triggering »), entraînant d'autres transitions sur les dièdres voisins. Ceci afin de contrebalancer l'impact de la première et ainsi de diminuer le coût énergétique. Ce type de transition prend en compte les mouvements de vilebrequins, voir chapitre 1.
- Les transitions isolées, c'est-à-dire les transitions n'entraînant pas d'autres transitions sur les dièdres voisins, mais donnant lieu à des changements locaux dans la position des atomes voisins.

La séparation des transitions en deux catégories nous a donc amenés à étudier le comportement de trois différentes énergies d'activation, notées  $E_a^{at}$ ,  $E_a^{ct}$  et  $E_a^{it}$ , en fonction de la température. Ces énergies d'activation correspondent respectivement à celles associées à l'ensemble des transitions, aux transitions coopératives et aux transitions isolées, se déroulant au sein de la chaîne principale.

Ainsi, comme démontré dans ce chapitre, la valeur de la  $T_g$  déterminée classiquement, c'est-à-dire par dilatométrie, ne correspond pas à un changement de propriétés au sein du système étudié, mais à une simple intersection de deux comportements linéaires. Les changements de propriétés indiquant un changement de dynamique dans la chaîne interviennent entre  $T_g^l$  et  $T_g^u$ .

Comme nous avons pu le démontrer,  $E_a^{at}$  et  $E_a^{it}$  fusionnent à  $T_g^l$ . Pour des températures inférieures à cette dernière, l'énergie d'activation associée correspond à l'énergie potentielle minimale demandée pour générer une transition le long de la chaîne carbonée. Il y a un réarrangement des atomes voisins, mais pas assez énergétique pour entraîner un effet coopératif.

L'énergie demandée pour la coopérativité commence à  $T_g^l$ , c'est-à-dire à la température à laquelle le pourcentage de transitions coopérative commence à augmenter. A  $T_g^l$ ,  $E_a^{ct}$  a une valeur égale à la barrière énergétique caractéristique de la transition entre les états gauches (+ ou -) et l'état trans. Plus la température est augmentée, plus le nombre de

transitions entre états rotamériques est permise, jusqu'à atteindre la température  $T_g^u$ . A cette température,  $E_a^{ct}$  atteint une valeur maximale et correspondant à la hauteur totale de la barrière de transition, soit entre gauche + et gauche – et vice et versa. La coopérativité y est totale.

Ainsi, en décomposant les transitions entre états rotamériques, nous avons apporté une image atomistique simple, mais puissante, de la transition vitreuse.

## Conclusion générale

Généralement, lors de son refroidissement, un liquide devient cristallin à une température particulière appelée température de fusion. Cependant, lors d'un refroidissement rapide, réalisation d'une trempe, de nombreux systèmes, dont les polymères, ne présentent pas de phase cristalline mais passent de l'état liquide à un solide dit vitreux, en passant par un état de liquide surfondu. Ce changement d'état s'effectue à une température caractéristique appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . Il s'accompagne d'une augmentation drastique du temps de relaxation se traduisant par une élévation importante de la viscosité, de l'ordre de  $10^{11}$  Poise.

La transition vitreuse est un phénomène physique dont les mécanismes restent encore méconnus à l'heure actuelle, bien qu'elle fasse l'objet de nombreux travaux, et cela, depuis des décennies, voir chapitre 1. La raison provient principalement du fait qu'aucune expérience ou théorie ne peut sonder dans son intégralité les dynamiques mises en jeu. Celles-ci s'étendent de la nanoseconde à l'année (vieillessement).

Dans cette thèse, nous avons cherché à apporter une vision plus chimique de la transition vitreuse au sein de polymères. Plus particulièrement, nous avons apporté une signification chimique concrète à la température de transition vitreuse, tout en développant une réflexion sur les valeurs multiples de  $T_g$  que l'on retrouve au sein de la littérature.

Pour cela, comme nous avons pu le démontrer lors des trois premiers chapitres de cet écrit, couplée à une méthode adéquate, la dynamique moléculaire, plus particulièrement la simulation atomistique, offre l'opportunité d'apporter un nouveau regard sur ce phénomène. Ce nouvel outil, dont l'utilisation est en pleine expansion au sein de la communauté scientifique et dont la reconnaissance par les pairs s'est concrétisée avec la remise en quinze ans, 1998 et 2013, de deux prix Nobel de chimie, permet de sonder la matière sur des échelles de temps et de tailles inaccessibles jusqu'alors.

Ainsi, en étudiant le volume spécifique, le coefficient d'expansion thermique et la capacité calorifique à volume constant du PE et du PS, en fonction de la température, nous avons mis en évidence que la transition vitreuse ne s'effectue pas sur une plage de températures restreinte de 3 à 5 K, caractérisée par une valeur unique de la  $T_g$ , comme observée expérimentalement, mais s'étend sur plus d'une centaine de degrés. Cette plage est comprise entre deux valeurs limites de température, notées  $T_1$  et  $T_2$  au sein des chapitres 4 et 5 et,  $T_g^l$  et  $T_g^u$  dans le dernier chapitre. Cette particularité de transition, démontrée lors du 4<sup>ème</sup> chapitre de cette thèse, est confirmée au chapitre suivant, en étudiant le module d'incompressibilité, dont les valeurs obtenues sont proches de celles répertoriées expérimentalement, ainsi que le paramètre de Gruneisen, provient du fait que la vitesse de refroidissement utilisée lors du recuit simulé est extrêmement rapide par rapport aux méthodes expérimentales, entraînant un gel progressif des degrés de liberté quand la température est abaissée. Le rapprochement entre les caméras à haute vitesse et la simulation atomistique a été fait. Ce type de caméra permet à l'être humain de détecter des mouvements qui lui sont normalement invisibles du fait de leur rapidité de prise d'images. Dans ce travail de recherche, la simulation atomistique nous a donc permis d'avoir accès à l'ensemble des mouvements, relaxations, à l'origine de la transition vitreuse. Ainsi, nous avons pu poursuivre nos recherches en s'intéressant plus particulièrement au paysage énergétique.

Pour cela, dans un article ne figurant pas dans le corps de cette thèse, mais en annexe (voir annexe 4), nous avons démontré que l'énergie d'activation associée à l'ensemble des mouvements de la chaîne principale, c'est-à-dire aux transitions entre état rotamériques, est directement reliée à la température de transition vitreuse. Plus particulièrement, nous avons démontré que notre méthode de détermination de l'énergie d'activation, donc celle permettant de détecter les transitions entre états rotamériques au sein de la chaîne principale permet de prédire la  $T_g$  de polymères seulement en connaissant sa structure moléculaire. La mobilité de la chaîne est due à la mobilité de chacun de ses segments pris indépendamment.

L'étude plus approfondie des dynamiques locales, en s'intéressant plus particulièrement aux mécanismes responsables de l'élargissement de la plage de température, détaillée dans le dernier chapitre de ce travail nous a permis d'apporter une image atomistique à la transition vitreuse et d'apporter un sens physique aux valeurs de  $T_g$  trouvées.

En séparant les transitions entre états rotamériques en deux catégories, celles dites coopératives et celles dites isolées, nous avons pu faire le lien entre l'énergie d'activation et les températures caractéristiques,  $T_g^l$  et  $T_g^u$ , bordant la plage de transition vitreuse. A chaque catégorie de transition est associée une énergie d'activation.

Comme nous avons pu le démontrer, les énergies d'activation associée à l'ensemble des transitions et celles associées aux transitions isolées fusionnent à  $T_g^l$ . Pour des températures inférieures à cette dernière, l'énergie d'activation associée correspond à l'énergie potentielle minimale demandée pour générer une transition le long de la chaîne carbonée. Les atomes voisins se réarrangent sans entraîner de nouvelles transitions.

L'énergie demandée pour la coopérativité commence à  $T_g^l$ , c'est-à-dire à la température à laquelle  $E_a^{at}$  et  $E_a^{it}$  se séparent et que le pourcentage de transitions coopératives augmente fortement. Plus la température augmente, plus le nombre de transitions entre états rotamériques est autorisée, jusqu'à atteindre la température  $T_g^u$ . A cette température,  $E_a^{ct}$  atteint une valeur maximale correspondant à la hauteur totale de la barrière de transition, soit entre gauche + et gauche - et vice et versa. La coopérativité y est totale.

Tel qu'indiqué dans la littérature scientifique et argumenté dans cette thèse, la coopérativité est l'une des clefs essentielles dans la compréhension de la transition vitreuse. Bien qu'ayant démontré dans ce texte qu'elle pouvait être dévoilée par simulation atomistique, beaucoup de points restent à explorer. Il est ainsi intéressant de s'interroger sur les mécanismes particuliers de coopérativité agissant au sein de la plage de transition vitreuse et d'étudier encore plus en détails leurs énergies d'activation.

Par ailleurs, outre l'application directe de notre méthode à d'autres polymères, nous tenons à indiquer comme quoi le travail de recherches rapporté dans cette thèse, amène à de nombreux axes de développement au sein du laboratoire LPCM, mais aussi, suscité l'intérêt d'autres laboratoires.

Ainsi, le laboratoire LPCM est en train de développer deux axes de recherches. Le premier est la continuation directe du travail reporté dans cet écrit, il a pour objet l'étude de la coopérativité au sein d'une chaîne de polymère. Plus précisément, c'est l'impact d'une rotation sur un autre angle dièdre qui est étudiée. Ces travaux font l'objet d'une nouvelle thèse. Le deuxième axe de recherche, donnant lieu à une maîtrise, porte sur la détermination de la  $T_g$ , mais cette fois-ci, d'une seule chaîne isolée. Son but est d'augmenter la capacité prédictive de notre méthode en diminuant le temps de simulation. En utilisant une chaîne isolée, les recuits ne sont pas simulés, ce qui entraîne un travail en parallèle à plusieurs températures. De plus, dû à son isolement, le nombre d'interactions est limité, cela diminuant également le temps de calcul. Bien entendu, avant de perfectionner et d'étendre l'utilisation de cette méthode, il est nécessaire de prouver comme quoi le diagramme arrhénien peut s'appliquer à une seule chaîne. Lors de l'écriture de ces mots, j'ai appris les premiers résultats concluants de cette démarche.

Comme indiqué précédemment, les travaux débouchant sur ce mémoire de thèse a également permis de mettre en place une cotutelle avec un laboratoire français. Dans le cadre de cette entente, les travaux portent sur l'application de la méthode développée dans cette thèse à des polymères confinés. Ce qui est un sujet d'actualité.



## Bibliographie

- [1] H. Weintraub, M. Ashbumer, P. Goodfellow, H. Lodlish, C. Arntzen, P. Anderson, T. Rice, T. Geballe et A. Means, «Through the Glass Lightly,» *Science*, vol. 267, pp. 1609-1618, 1995.
- [2] G. Parks et H. Huffman, «Studies on glass. I. The transition between the glassy and liquid states in the case of some simple organic compounds.,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 31, pp. 1842-1855, 1927.
- [3] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer, 2005.
- [4] P. Richet et Y. Bottinga, «Verres, liquides et transition vitreuse,» *Bulletin de minéralogie*, vol. 106, pp. 147-168, 1983.
- [5] P. Debenedetti and F. Stillinger, "Supercooled liquids and the glass transition," *Nature*, vol. 410, pp. 259-267, 2001.
- [6] N. Metatla, *Approche atomistique de la transition vitreuse au sein de polymères vinyliques stéréo réguliers*, Sherbrooke, Québec, 2008.
- [7] R. Boyd and G. Smith, *Polymer Dynamics and Relaxation*, Cambridge University Press, 2007.
- [8] M. Cohen, «Molecular Transport in Liquids and Glasses,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 31, p. 1164, 1959.
- [9] D. Turnbull et M. Cohen, «Free-Volume Model of the Amorphous Phase : Glass Transition,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 34, p. 120, 1961.
- [10] S. Sastry, P. Debenedetti et F. Stillinger, «Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid,» *Nature*, vol. 393, n° 111, pp.

554-557, 1998.

- [11] J. Gibbs et E. DiMarzio, «Nature of the glass transition and the glassy state,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, n° 13, pp. 373-383, 1958.
- [12] J. Siepmann, S. Karaborni et B. Smit, «Simulating the critical behaviour of complex fluids,» *Nature*, vol. 365, pp. 330-332, 1993.
- [13] G. Moro, «The coupling between librational motions and conformational transitions in chain molecules. A phenomenological analysis,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, n° 112, pp. 8577-8591, 1991.
- [14] W. Gotze et R. Schilling, «Glass transitions and scaling laws within an alternative mode-coupling theory,» *Physical Review E*, vol. 91, pp. 042117-1-8, 2015.
- [15] D. Theodorou et U. Suter, «Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass,» *Macromolecules*, vol. 18, n° 17, pp. 1467-1478, 1985.
- [16] F. Godey, A. Fleury et A. Soldera, «La simulation atomistique de polymères amorphes. Application à la conception d'une membrane pour piles à combustible.,» *L'actualité chimique*, Vols. 1 sur 2422-423, pp. 115-121, 2017.
- [17] P. Meares, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 53, n° 131, 1957.
- [18] P. Anderson, *Introduction to Physical Polymer Science*, New York: John Wiley and Sons, 2001.
- [19] M. Vogel et E. Rossler, «Slow Beta process in simple organic glass formers studied by one-and-two-dimensional <sup>2</sup>H nuclear magnetic resonance,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 113, pp. 5802-5815, 2001.
- [20] R. Zorn, F. Mopsik, G. McKenna, L. Willner et D. Richter, «Dynamics of

polybutadienes with different microstructures. 2 Dielectric response and comparisons with rheological behavior,» *Je Journal of Chemical Physics*, vol. 107, n° 19, pp. 3645-3655, 1997.

- [21] R. Zorn, G. McKenna, L. Willner et D. Richter, «Rheological Investigation of Polybutadienes Having Different Microstructures over a Large Temperature Range,» *Macromolecules*, vol. 28, n° 125, pp. 8552-8562, 1995.
- [22] D. Richter, B. Frick et B. Farago, «Neutron-spin-echo investigation on the dynamics of polybutadiene near the glass transition,» *Physical Review Letters*, vol. 61, n° 121, pp. 2465-2468, 1988.
- [23] A. Sokolov, V. Novikov et B. Strube, *Physical Review B*, vol. 56, p. 5042, 1997.
- [24] G. Ruocco, F. Sette, R. Di Leonardo, D. Fioretto, M. Krisch, M. Lorenzen, C. Masciovecchio, G. Monaco, F. Pignon et T. Scopigno, «Nondynamic Origin of the High-Frequency Acoustic Attenuation in Glasses,» *Physical Review Letters*, vol. 83, n° 126, pp. 5583-5586, 1999.
- [25] C. Angell, «Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers,» *Science*, vol. 267, pp. 1924-1935, 1995.
- [26] F. Stillinger, "A topographic view of supercooled liquids and glass formation.," *Science*, vol. 267, pp. 1935-1939, 1995.
- [27] N. Anousheh, *Simulation Atomistique des Fluoropolymères : Influence des Défauts Régioisomériques sur des Propriétés Thermiques du Polyfluorure de Vinylidène*, Sherbrooke, Québec, 2017.
- [28] G. Johari, «Intrinsic mobility of molecular glasses,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, pp. 1766-1770, 1973.

- [29] G. Johari, «Localized molecular motions of Beta-relaxation and its energy landscape.,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 317-310, 2002.
- [30] N. Lacevic, F. Starr, T. Schroder et S. Glotzer, «Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependant four-point density correlation function.,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 114, pp. 7372-7386, 2003.
- [31] M. Hess, G. Allegra, J. He, K. Horie, J.-S. Kim, S. Meille, V. Metanovski, G. Moad, R. Stepto, M. Vert et J. Vohlfald, «Glossary of terms relating to thermal and thermomechanical properties of polymers (IUPAC Recommendations 2013),» *Pure Application Chemical*, vol. 85, n° 15, pp. 1017-1046, 2013.
- [32] A. Arbe, D. Richter, J. Colmenero et B. Farago, «Merging of the  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations in polybutadiene : A neutron spin echo and dielectric study,» *Physical Review E*, vol. 54, n° 14, pp. 3853-3869, 1996.
- [33] A. Aouadi, M. Lebon, C. Dreyfus, B. Strube, W. Steffen, A. Patkowski et R. Pick, «A light-scattering study of 1-4 cis-trans polybutadiene,» *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 9, pp. 3803-3820, 1997.
- [34] G. Smith et D. Bedrov, «Relationship between the alpha- and beta-relaxation processes in amorphous polymers : Insight from atomistic molecular dynamics simulations of 1,4-polybutadiene melts and blends,» *Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics*, vol. 45, n° 16, pp. 627-643, 2007.
- [35] C. Angell, K. Ngai, G. McKenna, P. McMillan and S. Martin, "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 6, pp. 3113-3157, 2000.
- [36] C. Angell, «Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit.,» *Journal Non-Crystal Solides*, vol. 102, p. 205-221, 1988.

- [37] J. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers.*, John Wiley and Sons, 1980.
- [38] V. Russell et E. Israeloff, «Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition.,» *Nature*, vol. 108, pp. 695-698, 2000.
- [39] E. Ediger, «Spatially heterogenous dynamics in supercooled liquids.,» *Annual review of physical chemistry*, vol. 51, pp. 99-128, 2000.
- [40] H. Eyring, «Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates.,» *The Journal of chemical physics*, vol. 4, pp. 283-291, 1936.
- [41] H. Kausch, N. Heymans, C. Plummer et P. Decroly, *Traité des matériaux - Volume 14 - Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1999.
- [42] I. Bahar, B. Erman et L. Monnerie, «Kinematics of Polymer Chains with Freely Rotating Bonds in a Restrictive Environment. 1. Theory,» *Macromolecules*, vol. 25, pp. 6309-6314, 1992.
- [43] B. Vorselaars, A. Lyulin et M. Michels, «Development of Heterogeneity near the Glass Transition : Phenyl-Ring-Flip Motions in Polystyrene,» *Macromolecules*, vol. 40, pp. 6001-6011, 2007.
- [44] P. Hagele et L. Beck, «Calculation of Phenyl Group Rotation in Polystyrene by Means of Semeempirical Potentials,» *Macromolecules*, vol. 10, pp. 213-215, 1977.
- [45] A. Lovinger, «Ferroelectric Polymers,» *Science*, vol. 220, pp. 1115-1121, 1983.
- [46] R. Roe, «Molecular dynamics simulation study of short time dynamics in polystyrene,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 235-237, 1998.
- [47] C. Moynihan, «The Glass Transition and the Nature of the Glassy State,» *Annals of*

*the New York Academy of Sciences*, vol. 279, n° 11, pp. 15-36, 1976.

- [48] R. Bruning et K. Samwer, «Glass transition on long time scales,» *Physical Review B*, vol. 46, pp. 318-322, 1992.
- [49] C. Moynihan, A. Easteal, J. Wilder et J. Tucker, «Dependence of the Glass Transition Temperature on Heating and Cooling Rate,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 78, n° 126, pp. 2673-2677, 1974.
- [50] G. Grest et M. Cohen, «Liquid-glass transition : Dependence of the glass transition on heating and cooling rates,» *Physical Review B*, vol. 21, n° 19, pp. 4113-4117, 1979.
- [51] W. Kauzmann, «The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures,» *Chemical reviews*, vol. 43, n° 12, pp. 219-256, 1948.
- [52] J. Dyre, «Colloquium : The glass transition and elastic models of glass-forming liquids,» *Reviews of modern physics*, vol. 78, pp. 953-971, 2006.
- [53] H. Tanaka, «Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids,» *Physical Review Letters*, vol. 90, n° 15, pp. 55701-1-4, 2003.
- [54] J. Gibbs et E. DiMarzio, «Chain stiffness and the lattice theory of polymer phases,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, n° 15, pp. 807-813, 1958.
- [55] F. Maillamace et H. Stanley, *The physics of Complex Systems*, IOS Press, 1996.
- [56] G. Parisi et F. Zamponi, «The ideal glass transition of hard spheres,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, n° 114, pp. 144501-1-12, 2005.
- [57] G. Parisi, «Physics of the glass transition,» *Pysica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 280, n° 11, pp. 115-124, 2000.

- [58] S. Martin, T. Hida, P. Kym, M. Loft et A. Hodgson, «The Asymmetric Synthesis of Erythromycin B,» *Journal American Chemical Society*, vol. 119, n° 113, pp. 3193-3194, 1997.
- [59] D. Berthelot, *Hebdomadaire séance académique Science, Paris*, p. 1703, 1898.
- [60] V. Harmandaris, N. Adhikari, N. van der Vegt et K. Kremer, «Hierarchical Modeling of Polystyrene : From Atomistic to Coarse-Grained Simulations,» *Macromolecules*, vol. 39, pp. 6708-6719, 2006.
- [61] N. Moe et M. Ediger, «Computer Simulations of Polyisoprene Local Dynamics in Vacuum, Solution, and the Melt : Are Conformational Transitions Always Important ?,» *Macromolecules*, vol. 29, pp. 5484-5492, 1996.
- [62] T. Scopigno, G. Ruocco, F. Sette et G. Monaco, «Is the Fragility of a Liquid Embedded in the Properties of Its Glass ?,» *Science*, vol. 302, pp. 849-852, 2003.
- [63] C. Wick, M. Martin et J. Siepmann, «Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes,» *Journal Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 8008-8016, 2000.
- [64] C. Jackson, B. Bauer, A. Nakatani et J. Barnes, «Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials from Interpenetrating Polymer Network Chemistry,» *Chemistry of Materials*, vol. 8, n° 13, pp. 727-733, 1996.
- [65] K. Ngai, «Modification of the Adam-Gibbs Model of Glass Transition for Consistency with Experimental Data,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 103, n° 128, pp. 5895-5902, 1999.
- [66] L. Delle Site, C. Abrams, A. Alavi et K. Kremer, «Polymers near Metal Surfaces : Selective Adsorption and Global Conformations,» *Physical Review Letters*, vol. 89,

n° 115, pp. 156103-1-4, 2002.

- [67] K. Ngai et S. Capaccioli, «On the relevance of the coupling model to experiments,» *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 19, n° 120, pp. 205114-1-25, 2007.
- [68] K. Ngai, «Alternative explanation of the difference between translational diffusion and rotational diffusion in supercooled liquids,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n° 148, pp. 10684-10694, 1999.
- [69] K. Ngai, *Comments in Solid State Physics*, vol. 9, n° 1141, 1980.
- [70] K. Ngai, *Comments Solid State Physics*, vol. 9, n° 1127, 1979.
- [71] R. Casalini et K. Ngai, «Structural dependence of fast relaxation in glass-forming substances and correlation with the stretch exponent of the slow structural  $\alpha$ -relation,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 293, pp. 318-326, 2001.
- [72] U. Bengtzelius, W. Gotze et A. Sjolander, «Dynamics of supercooled liquids and the glass transition,» *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 17, n° 133, pp. 5915-5934, 1984.
- [73] W. Gotze, «Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics,» *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 11, n° 110A, pp. 1-45, 1999.
- [74] V. Novikov et A. Sokolov, «Universality of the dynamic crossover in glass-forming liquids : A "magic" relaxation time,» *Physical Review E-Statistical, Nonlinear, Soft Matter Physics*, vol. 67, n° 131, pp. 031507-1-6, 2003.
- [75] M. Tokuyama, «Statistical-mechanical theory of nonlinear density fluctuations near the glass transition,» *Physica A*, vol. 395, pp. 31-47, 2014.
- [76] J. Gerardin, S. Mohanty et U. Mohanty, «Dynamics of supercooled liquids :



Universality of relaxation time near the crossover temperature,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 18, pp. 4473-4477, 2003.

- [77] H. Solunov, «The dynamic crossover temperature and the characteristic length of glass transition in accordance with the extended Adam-Gibbs theory,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 4871-4876, 2006.
- [78] H. Sillescu, «Heterogeneity at the glass transition : a review,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 243, pp. 81-108, 1999.
- [79] J. Adam et J. Gibbs, «On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids,» *The Journal Chemical Physics*, vol. 43, n° 11, pp. 139-146, 1965.
- [80] W. Gotze et L. Sjogren, «Relaxation processes in supercooled liquids,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 55, n° 13, pp. 241-376, 1992.
- [81] R. Wu, X. Zhang, Q. Ji, B. Kong et X. Yang, «Conformational Transition Behavior of Amorphous Polyethylene across the Glass Transition Temperature,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 9077-9083, 2009.
- [82] E. Helfand, «Theory of the Kinetics of Conformational Transitions in Polymers,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, n° 11, pp. 4651-4661, 1971.
- [83] M. Misawa, T. Kanaya et T. Fukunaga, «Local structure of polyethylene melt studied by pulsed neutron total scattering,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, n° 12, pp. 8413-8419, 1991.
- [84] T. Kanaya, T. Kawaguchi et K. Kaji, «Local Dynamics of Some Bulk Polymers above Tg As Seen by Quasielastic Neutron Scattering,» *Macromolecules*, vol. 32, pp. 1672-1678, 1999.

- [85] T. Schatzki, «Statistical Computation of Distribution Functions of Dimensions of Macromolecules,» *Journal of Polymer Science*, vol. 57, pp. 337-356, 1962.
- [86] K. Jha, A. Dhinojwala et M. Tsige, «Local Structure Contributions to Surface Tension of a Stereoregular Polymer,» *ACS Macro Letters*, pp. 1-15, 2015.
- [87] T. Schatzki, «Molecular Interpretation of the gamma-Transition in Polyethylene and Related Compounds,» *Journal of Polymer Science : Part C*, vol. 14, pp. 139-140, 1966.
- [88] R. Boyd et S. Breitling, «The Conformational Analysis of Crankshaft Motions in Polyethylene,» *Macromolecules*, vol. 7, n° 16, pp. 855-862, 1974.
- [89] N. Heaton, R. Benavente, E. Perez, A. Bello et J. Perena, «The gamma relaxation in polymers containing ether linkages : conformational dynamics in the amorphous phase for a series of polybibenzoates containing oxyethylene spacers,» *Polymer*, vol. 37, n° 117, pp. 3791-3798, 1996.
- [90] L. Monnerie et F. Geny, «Simulation of the brownian motion of macromolecular chains in solution,» *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, pp. 93-97, 1970.
- [91] F. Geny et L. Monnerie, «Study of a Model of the Polyethylene Chain. Comparison of the Rotational Isomerism Theory with Results Obtained by a Simulation of the Brownian Motion,» *Macromolecules*, vol. 10, n° 15, pp. 1003-1006, 1977.
- [92] J. Wriner et M. Pear, «Computer Simulation of Conformational Transition in an Idealized Polymer Model,» *Macromolecules*, vol. 10, n° 12, pp. 317-325, 1977.
- [93] E. Helfand, «Brownian dynamics study of transitions in a polymer chain of bistable oscillators,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, n° 13, pp. 1010-1018,

1978.

- [94] D. Chandler, Report of Workshop on Stochastic Molecular Dynamics, Berkeley: National Resource for Computations in Chemistry, Lawrence Berkeley Laboratory, 1978.
- [95] M. Pear et J. Weiner, «Brownian dynamics study of a polymer chain of linked rigid bodies,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 71, n° 11, pp. 212-224, 1979.
- [96] T. Weber, «Relaxation of a n-octane fluid,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, n° 19, pp. 4277-4284, 1979.
- [97] T. Weber et E. Helfand, «Molecular dynamics simulation of polymers. I. Structure,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 71, n° 11, pp. 4760-4762, 1979.
- [98] E. Helfand, Z. Wasserman et T. Weber, «Brownian dynamics study of polymer conformational transitions,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, n° 14, pp. 2016-2017, 1979.
- [99] E. Helfand, Z. Wasserman et T. Weber, «Brownian Dynamics Study of Polymer Conformational Transitions,» *Macromolecules*, vol. 13, pp. 526-533, 1980.
- [100] D. Doherty et A. Hopfinger, «Molecular Modeling of Polymers. 6. Intramolecular Conformational Analyses and Molecular Dynamics of Syndiotactic Polystyrene,» *Macromolecules*, vol. 22, n° 15, pp. 2472-2477, 1989.
- [101] D. Noid, B. Sumpter et B. Wunderlich, «Molecular Dynamics Simulation of the Condensed State of Polyethylene,» *Macromolecules*, vol. 23, n° 12, pp. 664-669, 1990.
- [102] B. Sumpter, D. Noid et B. Wunderlich, «Computer experiments on the internal dynamics of crystalline polyethylene : Mechanistic details of conformational

- disorder,» *The Journal Of Chemical Physics*, vol. 93, n° 19, pp. 6875-6889, 1990.
- [103] M. Mansfield et R. Boyd, *Journal of Polymer Physics*, vol. 16, p. 1227, 1978.
- [104] H. Starkweather Jr, «Simple and Complex Relaxations,» *Macromolecules*, vol. 14, n° 15, pp. 1277-1281, 1981.
- [105] H. Starkweather Jr, «Noncooperative Relaxations,» *Macromolecules*, vol. 21, n° 16, pp. 1798-1802, 1988.
- [106] D. Rigby et R. Roe, «Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. 3. Chain Conformation,» *Macromolecules*, vol. 22, n° 15, pp. 2259-2264, 1989.
- [107] J. Skolnick et E. Helfand, «Kinetics of conformational transitions in chain molecules,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, n° 110, pp. 5489-5500, 1980.
- [108] D. Brown et J. Clarke, «A direct method of studying reaction rates by equilibrium molecular dynamics : Application to the kinetics of isomerization in liquid n-butane,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, n° 15, pp. 3062-3073, 1990.
- [109] H. Takeuchi et R. Roe, «Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. I. Dynamics above the glass transition,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, n° 111, pp. 7446-7457, 1991.
- [110] R. Boyd et P. Pant, «Structure and Properties of Polymeric Glasses by Energy Minimization,» *Macromolecules*, vol. 24, n° 114, pp. 4073-4077, 1991.
- [111] D. Adolf et M. Ediger, «Brownian Dynamics Simulations of Local Motions in Polyisoprene,» *Macromolecules*, vol. 24, n° 121, pp. 5834-5842, 1991.
- [112] R. Boyd, R. Gee, J. Han et Y. Jin, «Conformational dynamics in bulk polyethylene :

A molecular dynamics simulation study,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 11, pp. 788-797, 1994.

- [113] G. Moro, «The coupling between librational motions and conformational transitions in chain molecules. II. The rotor chain represented by the master equation for site distributions,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, n° 18, pp. 5749-5765, 1992.
- [114] H. Takeuchi et R. Roe, «Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. II. Dynamics at glass transition,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, n° 111, pp. 7458-7465, 1991.
- [115] I. Zuniga, R. Bahar, R. Dodge et W. Mattice, «Molecular dynamics analysis of transitions between rotational isomers in polymethylene,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, n° 17, pp. 5348-5354, 1991.
- [116] P. Pant, J. Han, G. Smith et R. Boyd, «A molecular dynamics simulation of polyethylene,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, n° 11, pp. 597-604, 1993.
- [117] E. Kim et W. Mattice, «Local chain dynamics of bulk amorphous polybutadienes : A molecular dynamics study,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 17, pp. 6242-6254, 1994.
- [118] K. Karatasos et D. Adolf, «Slow modes in local polymer dynamics,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 119, pp. 8225-8228, 2000.
- [119] T. Liang, Y. Yang, D. Guo et X. Yang, «Conformational transition behavior around glass transition temperature,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 14, pp. 2016-2020, 2000.

- [120] M. Canales, «Influence of the torsional potential on the glass transition temperature and the structure of amorphous polyethylene,» *Physical review E*, vol. 79, pp. 051802-1-10, 2009.
- [121] L. Weng et G. Elliott, «Dynamic and thermodynamic characteristics associated with the glass transition of amorphous trehalose-water mixtures,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 11555-11565, 2014.
- [122] M. Canales et G. Sesé, «On the analysis of conformational dynamics in polymers with several rotational isomers,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, pp. 054906-1-6, 2006.
- [123] R. Moore, L. O'Loane et J. Sheaver, *Polymer Engineering and Science*, vol. 21, p. 903, 1981.
- [124] R. Qian, L. Wu et D. Shen, *Chinese Journal Polymer Science*, vol. 7, p. 150, 1989.
- [125] R. Wu, B. Kong et X. Yang, «Conformational transition characterization of glass transition behavior of polymers,» *Polymer*, vol. 50, pp. 3396-3402, 2009.
- [126] T. Bauer, P. Lunkenheimer et A. Loidl, «Cooperativity and the Freezing of Molecular Motion at the Glass Transition,» *Physical Review Letters*, vol. 111, pp. 225702-1-5, 2013.
- [127] R. Bharadwaj et R. Boyd, «Effect of Pressure on Conformational Dynamics in Polyethylene : A Molecular Dynamics Simulation Study,» *Macromolecules*, vol. 33, n° 116, pp. 5897-5905, 2000.
- [128] D. Whitley et D. Adolf, «Local segmental dynamics of cis-1,4-polybutadiene, polypropylene and polyethylene terephthalate via molecular dynamics simulations,» *Molecular Simulation*, vol. 38, n° 12, pp. 119-123, 2012.

- [129] N. Anoushed, F. Godey et A. Soldera, «Unveiling the Impact of Regio-Isomerism Defects in the Glass Transition Temperature of PVDF by the Mean of the Activation Energy,» *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, vol. 55, n° 13, pp. 419-426, 2017.
- [130] M. Ediger et D. Adolf, *Atomistic Modeling of Physical Properties*, L. Monnerie and U.W. Suter: Springer-Verlag NY, 1994.
- [131] O. Giani, «Transition vitreuse,» chez *Présentation*, Montpellier, Pole chimie Balard.
- [132] T. Fox Jr et P. Flory, «Second Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight,» *Journal of Applied Physics*, vol. 21, pp. 581-591, 1950.
- [133] R. Bruning et K. Samwer, «Glass transition on long time scales,» *Physical Review B*, vol. 46, n° 118, pp. 11318-11322, 1992.
- [134] T. Fox et P. Flory, *Journal Polymer Science*, vol. 14, p. 315, 1954.
- [135] N. Moe et M. Ediger, «Computer Simulations of Polyisoprene Local Dynamics in Vacuum, Solution and the Melt : Are Conformational Transitions Always Important ?,» *Macromolecules*, vol. 29, n° 116, pp. 5484-5492, 1996.
- [136] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* Boca Raton, CRC Press, 1994.
- [137] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Boston: Academic, 1990.
- [138] S. Fakirov et B. Krasteva, «On the Glass Transition Temperature of Polyethylene as Revealed by Microhardness Measurements,» *Journal of Macromolecular Science-Physics*, vol. 39, n° 12, pp. 297-301, 2000.
- [139] D. Rigby et R.-J. Roe, «Molecular dynamic simulation of polymer liquid and glass.

- I. Glass transition,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, pp. 7285-7292, 1987.
- [140] A. Soldera, «Atomistic simulations of vinyl polymers,» *Molecular Simulation*, vol. 38, n° 18-9, pp. 762-771, 2012.
- [141] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth et A. Teller, «Equation of State Calculations by Fast Computing Machines,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, n° 16, pp. 1087-1092, 1953.
- [142] P. Fermi, J. Pasta et S. Ulam, «Studies of Nonlinear Problems,» 1955.
- [143] B. Alder et T. Wainwright, «Phase transition for a hard sphere system,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, n° 15, pp. 1208-1209, 1957.
- [144] J. Gibson, A. Goland, M. Milgram et G. Vineyard, «Dynamics of Radiation Damage,» *Physical Review Journals*, vol. 120, n° 14, p. 1229, 1960.
- [145] A. Rahman, «Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon,» *Physical Review Journal*, vol. 136, p. A405, 1964.
- [146] M. Rahman et M. Sundaresan, «Collisional relaxation in a hard-sphere gas,» *Physics Letters A*, vol. 146, n° 12, pp. 477-483, 1967.
- [147] M. Levitt et A. Warshel, «Computer simulation of protein folding,» *Nature*, vol. 253, n° 15494, pp. 694-698, 1975.
- [148] M. Levitt et A. Warshel, «Folding proteins along the dotted lines,» *Nature*, vol. 254, n° 15499, p. 388, 1975.
- [149] R. Car et M. Parrinello, «Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory,» *Physical Review Letters*, vol. 55, n° 122, pp. 2471-2474, 1985.



- [150] D. Theodorou et U. Suter, «Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses,» *Macromolecules*, vol. 19, n° 11, pp. 139-154, 1986.
- [151] N. Metatla et A. Soldera, «Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation,» *Molecular Simulation*, vol. 32, n° 14, pp. 1187-1193, 2006.
- [152] G. Diezemann, «Aging in a free-energy landscape model for glassy relaxation,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, pp. 204510-1-9, 2005.
- [153] S. Plimpton, «Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,» *Journal of Computational Physics*, vol. 117, n° 1, pp. 1-19, 1995.
- [154] S. Plimpton et B. Hendrickson, «A new parallel method for molecular dynamics simulation of macromolecular systems,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 17, n° 3, pp. 326-337, 1996.
- [155] F. Godey, M. Bensaid et A. Soldera, «Extent of the Glass Transition in Polymers Envisionned by Computation of Mechanical Properties,» *Polymers*, vol. 169, pp. 33-38, 2019.
- [156] C. Runge, «Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen,» *Math. Ann*, vol. 46, pp. 167-178, 1895.
- [157] W. Kutta, «Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen,» *Z. Math. Phys*, vol. 46, pp. 435-453, 1901.
- [158] J. Butcher, «A history of Runge-Kutta methods,» *Applied Numerical Mathematics*, vol. 20, pp. 247-260, 1996.
- [159] L. Verlet, «Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,» *Physical Review*, vol. 159, n° 1, pp. 98-

103, 1967.

- [160] J. Halle, *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*, New York: Wiley, 1992.
- [161] R. Hockney, «Potential Calculation and some Applications,» *Methods Computational Physics*, vol. 9, pp. 136-210, 1970.
- [162] M. Allen et D. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford: Oxford university press, 1989.
- [163] «Lammps Documentation».
- [164] J. Finnerty, «Molecular dynamics meets the physical world : Thermostats and barostats,» WebSite, 2011.
- [165] H. Anderson, «Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 2384-2393, 1980.
- [166] G. Grest et K. Kremer, «Molecular-dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath.,» *Physical Review A*, vol. 33, n° 15, pp. 3628-3631, 1986.
- [167] G. Morriss et C. Dettmann, «Thermostats : Analyses and Application,» *Chaos*, vol. 8, n° 12, pp. 321-336, 1998.
- [168] H. Berendsen, J. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola et J. Haak, «Molecular dynamics with coupling to an external bath,» *Journal of chemical physics*, vol. 81, n° 18, pp. 3684-3690, 1984.
- [169] M. Parrinello et A. Rahman, «Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method,» *Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 7182, 1981.

- [170] E. Neusy, S. Nosé et M. Klein, «Molecular dynamics calculations for solid bicyclo (2.2.2) octane,» *Molecular Physics*, vol. 52, n° 12, pp. 269-279, 1984.
- [171] S. Nosé, «A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,» *Molecular Physics*, vol. 52, n° 12, pp. 255-268, 1984.
- [172] W. Hoover, «Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions,» *Physical Review A*, vol. 31, n° 13, pp. 1695-1697, 1985.
- [173] T. Hakgren, «Potential energy functions,» *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 5, p. 1995, 1995.
- [174] I. Demachy et J. Piquemal, «La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces,» *l'actualité chimique*, Vols. 1 sur 2382-383, pp. 37-42, 2014.
- [175] J. Hendrickson, «Molecular Geometry. I. Machine Computation of the Common Rings,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, n° 122, pp. 4537-4547, 1961.
- [176] W. Jorgensen, D. Maxwell et J. Tirado-Rives, «Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, n° 145, pp. 11225-11236, 1996.
- [177] W. Jorgensen et J. Tirado-Rives, «The OPLS (optimized potentials for liquid simulations) potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, n° 16, pp. 1657-1666, 1988.
- [178] G. Kaminski, R. Friesner, J. Tirado-Rives et W. Jorgensen, «Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides,» *The Journal Of Physical*

*Chemistry B*, vol. 105, n° 128, pp. 6474-6487, 2001.

- [179] A. MacKerell, J. Wiorcikiewicz-Kuczera et M. Karplus, «An all-atom empirical energy function for the simulation of nucleic acids,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, n° 148, pp. 11946-11975, 1995.
- [180] B. Brooks, R. Bruccoleri, B. Olafson, D. States, S. Swaminathan et M. Karplus, «CHARMM : A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 4, n° 12, pp. 187-217, 1983.
- [181] M. Hwang, T. Stockfisch et A. Hagler, «Derivation of Class II Force Fields. 2. Derivation and Characterization of a Class II Force Field, CFF93, for the Alkyl Functional Group and Alkane Molecules,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, n° 16, pp. 2515-2525, 1994.
- [182] H. Sun, S. Mumby, J. Maple et A. Hagler, «Ab initio Calculations on Small Molecule Analogs of Polycarbonates,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n° 116, pp. 5873-5882, 1995.
- [183] H. Sun, «COMPASS : An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications-Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 138, pp. 7338-7364, 1998.
- [184] W. Jorgensen, «Challenges for academic drug discovery,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, n° 147, pp. 11680-4, 2012.
- [185] W. Jorgensen, «Special Issue on Polarization,» *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3, n° 16, p. 1877, 2007.
- [186] A. Warshel, M. Kato et A. Pisliakov, «Polarizable Force Fields : History, Test Cases, and Prospects,» *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3,

n° 16, pp. 2034-2045, 2007.

- [187] J. Piquemal et K. Jordan, «From quantum mechanics to force fields : new methodologies for the classical simulation of complex systems,» *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 131, p. 1207, 2012.
- [188] P. Lopes, B. Roux et A. MacKerell Jr, «Molecular modeling and dynamics studies with explicit inclusion of electronic polarizability. Theory and applications.,» *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 124, n° 11-2, pp. 11-28, 2010.
- [189] S. Rick, S. Stuart et B. Berne, «Dynamical fluctuating charge force fields : Application to liquid water,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, p. 6141, 1994.
- [190] N. Gresh, G. Cisneros, T. Darden et J. Piquemal, «Anisotropic, polarizable molecular mechanics studies of inter-, intra-molecular interactions, and ligand-macromolecule complexes. A bottom-up strategy,» *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3, p. 1960, 2007.
- [191] M. Muller, J. Nievergelt, S. Santos et U. Suter, «A novel geometric embedding algorithm for efficiently generating dense polymer structures,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 122, pp. 9764-9771, 2001.
- [192] C. Wespiser, «Simulation atomistique de cristaux liquides,» *Mémoire maitrise*, 2017.
- [193] C. Bordeianu, R. Landau et M. Paez, *Computational Physics : Problem Solving with Computers.*, Enlarged TextBook Python 3ème Edition, 2007.
- [194] R. Bulirsch et J. Stoer, *Introduction to Numerical Analysis*, Springer, 2002.
- [195] D. Tidesley, «Molecular simulation : a view from the bond,» *Faraday Discussions*,

vol. 100, n° 129, 1995.

- [196] A. Soldera et N. Metatla, «Glass transition phenomena observed in stereoregular PMMAs using molecular modeling,» *Composites : Part A*, vol. 36, pp. 521-530, 2005.
- [197] A. Soldera et N. Metatla, *Internet electron Journal*, vol. 4, pp. 721-736, 2005.
- [198] J. Speight, Lange's Handbook of chemistry, New York: McGraw-Hill, 2005, 16 ed.
- [199] «M. Accelrys,» chez *Accelrys Software Inc*, San Diego, 2004.
- [200] H. Meirovitch, «Computer simulation of the free energy of polymer chains with excluded volume and with finite interactions,» *Physical Review A*, vol. 32, n° 16, pp. 3709-3715, 1985.
- [201] N. Metatla et A. Soldera, «The Vogel-Fulcher-Tamman Equation Investigated by Atomistic Simulation with Regard to the Adam-Gibbs Model,» *Macromolecules*, vol. 40, n° 126, pp. 9680-9685, 2007.
- [202] J. Bicerano, Prediction of polymer Properties, doi : 10.1201/9780203910115: CRC Press, 2002.
- [203] R. Patel, R. Mohanraj et C. Pittman, «Properties of polystyrene and polymethyl methacrylate copolymers of polyhedral oligomeric silsesquioxanes : A molecular dynamics study.,» *Journal of Polymer Science Part B*, vol. 44, pp. 234-248, 2006.
- [204] J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [205] A. Moyassari, T. Gkourmpis, M. S. Hedenqvist et U. W. Gedde, «Molecular dynamics simulation of linear polyethylene blends : Effect of molar mass bimodality on topological characteristics and mechanical behavior,» *Polymer*, vol.

161, pp. 139-150, 2019.

- [206] P. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci*, vol. 76, p. 71, 1948.
- [207] D. Plazek et K. NGai, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, New-York: A.I.P, Woodbury, 1996, Chap 12, p. 139.
- [208] F. Godey, A. Fleury, A. Ghoufi et A. Soldera, «The Extent of the Glass Transition from Molecular Simulation Revealing an Overcrank Effect.,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 39, pp. 255-261, 2017.
- [209] R. Boyd, R. Gee, J. Han et Y. Jin, «Conformational dynamics in bulk polyethylene : A molecular dynamics simulation study,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 11, pp. 788-797, 1994.
- [210] M. Ozmaian et R. Naghdabadi, «Molecular dynamics simulation study of glass transition in hydrated Nafion',» *Journal of Polymer Science*, vol. 52, pp. 907-915, 2014.
- [211] F. Godey, A. Fleury et A. Soldera, «Local dynamics within the glass transition domain,» *Scientific Reports*, vol. 9, pp. 1-9, 2019.
- [212] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, Sixth Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc, 2009.
- [213] J. Zheng, K. Kwak, J. Xie et M. Fayer, «Ultrafast carbon-carbon single-bond rotational isomerization in room-temperature solution,» *Science*, vol. 313, pp. 1951-1955, 2006.
- [214] K. Karatasos, D. Adolf et S. Hotston, «Effectsof density on the local dynamics and conformational statistics of polyethylene : A molecular dynamics study,» *Journal of*

*Chemical Physics*, vol. 112, n° 119, pp. 8695-8706, 2000.

- [215] D. Doherty et A. Hopfinger, «Molecular Modeling of Polymers. 6. Intramolecular Conformational Analyses and Molecular Dynamics of Syndiotactic Polystyrene,» *Macromolecules*, vol. 22, n° 15, pp. 2472-2477, 1989.



## Annexe 1 : Transition du 1<sup>er</sup> ordre VS transition du 2<sup>ème</sup> ordre

Lors du changement de phases, une transition, il y a une modification importante des propriétés macroscopiques de la matière. Ces transitions interviennent lorsqu'une phase thermodynamique devient instable.

Afin de classer les différentes transitions de phases existantes, il existe plusieurs classifications :

- Classification d'Ehrenfest :

C'est la classification la plus ancienne. Elle est basée sur la continuité ou non des dérivées  $n^{\text{ième}}$  de l'énergie libre,  $A$ . Les transitions du premier ordre sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une variable thermodynamique (comme la température) de l'énergie libre est discontinue. Les transitions du second ordre, elles, correspondent à celles dont la dérivée première est continue, mais pas la seconde. Cette classification est assez limitée car elle ne prévoit pas de discontinuité possible de la dérivée de cette énergie.

- Classification actuelle :

La classification actuelle se base l'enthalpie de changement d'état (chaleur latente),  $H$ . Les transitions de premier ordre correspondent à celles dont la dérivée première de  $H$ , par exemple la capacité calorifique à pression constante, est discontinue par rapport à une variable thermodynamique. Les transitions de second ordre sont celles dont la dérivée première est discontinue, mais pas la seconde [212].

## Annexe 2 : Paramètres du champ de forces pour PE et PS

Dans cette annexe est donné le paramétrage utilisé pour la représentation des interactions intramoléculaires  $U_b$ ,  $U_\theta$ ,  $U_\phi$  et  $U_{HdP}$  représentant respectivement les termes d'énergie potentielles associés à l'élongation, la courbure, la torsion et les hors-du-plan. Également, dans cette annexe seront présentées les interactions intermoléculaires correspondant aux interactions électrostatiques de Coulomb et les interactions de Van de Waals, dont les énergies potentielles sont respectivement notées  $U_{elec}$  et  $U_{vdW}$ , voir chapitre 2. Cela pour les deux polymères étudiés, c'est-à-dire le PE et le PS. Concernant les paramètres utilisés pour les termes croisés, plus de détails sont donnés dans l'annexe 3.

Dans les 5 tableaux ci-dessous sont donnés les paramétrages utilisés afin de réaliser l'ensemble de nos simulations. La signification des différents termes est disponible aux paragraphes 2.4.2 et 2.4.3 de cette thèse :

- Paramétrages du potentiel d'élongation :

$$U_b = \sum_1^{Nb\_liaison} \sum_{Y=2}^4 (K_Y (d - d_0)^Y)$$

Tableau 3 : Paramètres utilisés pour le potentiel d'élongation.

Atomes		$D_0$ (Å)	$K_2$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-2</sup> )	$K_3$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-2</sup> )	$K_4$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-2</sup> )
C	H	1,1010	345,0000	-691,8900	844,6000
C	C	1,5300	299,6700	-501,7700	679,8100
C	C <sub>A</sub>	1,5010	321,9021	-521,8208	572,1628
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	1,4170	470,8361	-627,6179	1327,6345
C <sub>A</sub>	H	1,0982	372,8251	-803,4526	894,3173

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

- Paramétrages du potentiel de courbure :

$$U_{\theta} = \sum_1^{Nb\_angle} \sum_{Y=2}^4 K_Y (\theta - \theta_0)^Y$$

Tableau 4 : Paramètres utilisés pour le potentiel de courbure.

Atomes			$\theta_0$ (deg)	$K_2$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-2</sup> )	$K_3$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-2</sup> )	$K_4$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-2</sup> )
H	C	H	107,6600	39,6410	-12,9210	-2,4318
C	C	H	110,7700	41,4530	-10,6040	5,1290
C	C	C	112,6700	39,5160	-7,4430	-9,5583
C <sub>A</sub>	C	H	111,0000	44,3234	-9,4454	0,0000
C <sub>A</sub>	C	C	108,4000	43,9594	-8,3924	-9,3379
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	120,0500	44,7148	-22,7352	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	118,9000	61,0226	-34,9931	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	117,9400	35.1558	-12,4682	0,0000

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

- Paramétrages du potentiel de torsion :

$$U_{\varphi} = \sum_1^{Nb\_torsion} \sum_{Y=1}^3 K_Y (1 + \cos(Y * \varphi - \varphi_Y))$$

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour le potentiel de torsion.

Atomes				<b>K<sub>1</sub></b> (kcal/mol)	<b>φ<sub>1</sub></b> (deg)	<b>K<sub>2</sub></b> (kcal/mol)	<b>φ<sub>2</sub></b> (deg)	<b>K<sub>3</sub></b> (kcal/mol)	<b>φ<sub>3</sub></b> (deg)
H	C	C	H	-0,1432	0,00	0,0617	0,00	-1,1083	0,00
C	C	C	H	0,0000	0,00	0,0316	0,00	-0,1681	0,00
C	C	C	C	0,0000	0,00	0,0514	0,00	-0,1430	0,00
C <sub>A</sub>	C	C	H	-0,0228	0,00	0,0280	0,00	-1,1863	0,00
C <sub>A</sub>	C	C	C	0,0972	0,00	0,0722	0,00	-0,2581	0,00
H	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	-0,2801	0,00	-0,0678	0,00	-0,0122	0,00
C	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	-0,2802	0,00	-0,0678	0,00	-0,0122	0,00
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	0,00	4,4072	0,00	0,0000	0,00
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	0,00	1,5590	0,00	0,0000	0,00
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	8,3667	0,00	1,1932	0,00	0,0000	0,00
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	0,00	3,9661	0,00	0,0000	0,00
H	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	0,00	1,8769	0,00	0,0000	0,00

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

- Paramétrage du potentiel hors-du-plan :

$$U_{HdP} = \sum_{Nb_{HdP}} K_{HdP} \left( \frac{\chi_{ijkl} + \chi_{kjli} + \chi_{ljik}}{3} \right)^2$$

$$U_{HdP} = \sum_{Nb_{HdP}} K_{HdP} \chi^2$$

Nous avons fait le choix de ne pas tenir compte de ce terme au vu des polymères étudiés.

- Paramétrage du potentiel électrostatique :

$$U_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij} r_{ij}}$$

Tableau 6 : Paramètres utilisés pour le potentiel électrostatique.

Atomes		q <sub>i</sub>	q <sub>j</sub>
C	C	0,0000	0,0000
C <sub>A</sub>	C	0,0000	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	0,0000
C	H	-0,0530	0,0530
C <sub>A</sub>	H	-0,0530	0,0530

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

- Paramétrage du potentiel de Van der Waals :

$$U_{vdW} = \sum_{i>j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Tableau 7 : Paramètres utilisés pour le potentiel de Van der Waals.

Atomes	σ <sub>i</sub> (Å)	E (kcal.mol <sup>-1</sup> )
C	4,0100	0,05400
C <sub>A</sub>	4,0100	0,06400
H	2,9950	0,0200

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

### Annexe 3 : Termes croisés

Comme nous avons pu le voir dans le corps principal de ce mémoire, au deuxième chapitre, les champs de forces de seconde génération, comme PCFF, contiennent des termes croisés dans leur représentation des interactions. Ces termes croisés sont au nombre de 7 et ne présentent pas de sens physique particulier, mais permettent de mieux représenter certaines propriétés des matériaux étudiés. L'expression de ces 7 termes est donnée dans l'équation suivante, équation A3.1 :

$U_{croisé} =$

$$\begin{aligned}
 & \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\Phi} (b - b_0) [V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] \\
 & + \sum_{b'} \sum_{\Phi} (b' - b_0) [V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\Phi} (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \Phi + V_2 \cos 2\Phi + V_3 \cos 3\Phi] \\
 & + \sum_{\Phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\Phi\theta\theta'} \cos \Phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)
 \end{aligned}$$

$K_{\Phi\theta\theta'}$ ,  $F_{bb'}$ ,  $F_{\theta\theta'}$ ,  $F_{b\theta}$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  sont les paramètres de potentiel inclus dans le champ de forces.  $b$ ,  $b'$ ,  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\Phi$  et  $\Phi'$  sont respectivement les longueurs de liaison, les angles de valence et la valeur d'angle dièdre. L'ensemble des paramètres et constantes sont déterminés soient de manière empirique, soient par méthodes quantiques.

Dans les 7 tableaux ci-dessous sont donnés les paramétrages utilisés afin de réaliser l'ensemble de nos simulations :

- Paramétrages pour les termes croisés : « liaison-liaison »

$$U_{liaison-liaison} = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0)$$

Tableau 8 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « liaison-liaison ».

Atomes			$F_{bb'}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-2</sup> )	$b_0$ (Å)	$b'_0$ (Å)
H	C	H	5,3316	1,1010	1,1010
C	C	H	3,3872	1,5300	1,1010
C	C	C	0,0000	1,5300	1,5300
C <sub>A</sub>	C	H	2,9168	1,5010	1,1010
C	C	C <sub>A</sub>	0,0000	1,5300	1,5010
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	12,0676	1,5010	1,4170
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	68,2856	1,4170	1,4170
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	1,0795	1,4170	1,0982

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

- Paramétrages pour les termes croisés : « liaison-angle »

$$U_{liaison-angle} = \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0)$$

Tableau 9 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « liaison-angle ».

Atomes			$F_{b\theta}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> <sup>1</sup> .Å <sup>-1</sup> .deg <sup>-1</sup> )	$b_0$ (Å)	$F_{b'\theta}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> <sup>1</sup> .Å <sup>-1</sup> .deg <sup>-1</sup> )	$b'_0$ (Å)
H	C	H	18,1030	1,1010	18,1030	1,1010
C	C	H	20,7540	1,5300	11,4210	1,1010

C	C	C	8,0160	1,5300	8,0160	1,5300
C <sub>A</sub>	C	H	26,4608	1,5010	11,7717	1,1010
C <sub>A</sub>	C	C	0,0000	1,5010	0,0000	1,5300
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	47,0579	1,5010	31,0771	1,4170
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	28,8708	1,4170	28,8708	1,4170
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	20,0033	1,4170	24,2183	1,0982

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

- Paramétrages pour les termes croisés : « angle-angle »

$$U_{angle-angle} = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0)$$

Tableau 10 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « angle-angle ».

Atomes				$F_{\theta\theta'} (\text{kcal.mol}^{-1}.\text{deg}^{-2})$
C	C	C	C	-0,1729
C	C	C	H	-1,3199
H	C	C	H	-0,4825
C	C	C <sub>A</sub>	H	2,0403
H	C	C <sub>A</sub>	C	3,0118
C	C	H	C	0,1184
C	C	H	H	0,2738
C <sub>A</sub>	C	H	H	2,3794
H	C	H	H	-0,3157
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C	C <sub>A</sub>	0,0000
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000



C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	C <sub>A</sub>	0,0000
----------------	----------------	---	----------------	--------

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

Les valeurs de  $\theta_0$  et  $\theta'_0$  sont données dans le deuxième tableau de l'annexe 2, voir tableau 4.

- Paramétrages pour les termes croisés : « fin de liaison-torsion »

$$U_{findeliason-torsion} = \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

Tableau 11 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « fin de liaison-torsion ».

Atomes				Gauche (kcal.mol <sup>-1</sup> .A <sup>-1</sup> )			Droite (kcal.mol <sup>-1</sup> .A <sup>-1</sup> )		
				V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
C	C	C	C	- 0,0732	0,0000	0,0000			
C	C	C	H	0,2486	0,2422	- 0,0925	0,0814	0,0591	0,2219
C <sub>A</sub>	C	C	H	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H	C	C	H	0,2130	0,3120	0,0777			
C	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	1,3997	0,7756	0,0000	- 0,5835	1,1220	0,3978
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	0,2421	0,0000	0,0000	- 0,6918	0,0000
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	- 1,7970	0,0000	0,0000	- 0,4879	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	- 0,1185	6,3204	0,0000			

C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	- 6,8958	0,0000	0,0000	- 0,4669	0,0000
H	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	- 0,6890	0,0000			

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

Les valeurs de  $b_0$  sont données dans le premier tableau de l'annexe 2, voir tableau 3.

- Paramétrages pour les termes croisés : « milieu liaison-torsion »

$$U_{\text{milieu liaison-torsion}} = \sum_{b'} \sum_{\phi} (b' - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

Tableau 12 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « milieu liaison-torsion ».

Atomes				(kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-1</sup> )		
				V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
C	C	C	C	-17,7870	-7,1877	0,0000
C	C	C	H	-14,8790	-3,6581	-03138
H	C	C	H	-14,2610	-05322	-0,4864
C	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	0,0000	0,0000
H	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	-5,5679	1,4083	0,3010
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	27,5989	-2,3120	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	-1,1521	0,0000
H	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	4,8228	0,0000

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

Les valeurs de  $b'_0$  sont données dans le premier tableau de l'annexe 2, voir tableau 3.

- Paramétrages pour les termes croisés : « angle-angle »

$$U_{angle-angle} = \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

Tableau 13 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « angle-angle ».

Atomes				Gauche (kcal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-1</sup> )			Droite (kcal.mol <sup>-1</sup> .deg <sup>-1</sup> )		
				V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
C	C	C	C	0,3886	- 0,3139	0,1389			
C	C	C	H	- 0,2454	0,0000	- 0,1136	0,3113	0,4516	- 0,1988
C <sub>A</sub>	C	C	H	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H	C	C	H	- 0,8085	0,5569	- 0,2466			
C	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	4,6266	0,1632	0,0461	0,2251	0,6548	0,1237
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000	- 4,4683	0,0000	0,0000	3,8987	0,0000
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	- 0,1242	0,0000	0,0000	3,4601	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	1,9767	1,0239	0,0000			
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	2,5014	0,0000	0,0000	2,7147	0,0000
H	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,0000	2,4501	0,0000			

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

Les valeurs de  $\theta_0$  sont données dans le deuxième tableau de l'annexe 2, voir tableau 4.

- Paramétrages pour les termes croisés : « angle-angle-torsion »

$$U_{angle-angle-torsion} = \sum_{\Phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\Phi\theta\theta'} \cos \Phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)$$

Tableau 14 : Paramètres utilisés pour le terme croisé : « angle-angle-torsion ».

Atomes				$K_{\Phi\theta\theta'}(\text{kcal.mol}^{-1}.\text{deg}^{-2})$
C	C	C	C	-22,0450
C	C	C	H	-16,1640
C <sub>A</sub>	C	C	H	0,0000
C	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000
H	C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	-5,8888
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	-14,4097
C	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	4,4444
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	0,0000
C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	-4,8141
H	C <sub>A</sub>	C <sub>A</sub>	H	0,3598

C<sub>A</sub> : Carbone aromatique

Les valeurs de  $\theta_0$  sont données dans le deuxième tableau de l'annexe 2, voir tableau 4.

## **Annexe 4: « Unveiling the Impact of Regio-Isomerism Defects in the Glass Transition Temperature of PVDF by the Mean of the Activation Energy »**

**(Nasim Anousheh, François Godey, Armand Soldera; Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2016, 53, 3; Soumis et accepté; DOI: [10.1002/pola.28407](https://doi.org/10.1002/pola.28407))**

### **A4.1. Introduction**

Comme nous avons pu le faire remarquer dans l'introduction du dernier chapitre de cette thèse et préalablement évoqué lors du premier chapitre, l'étude de l'énergie d'activation, associée à la transition entre états rotamériques, est l'une des clefs possible permettant de mieux comprendre la transition vitreuse. Plus particulièrement, lors du chapitre 4, nous avons fait remarquer que nos observations concernant l'énergie d'activation peuvent être corrélées avec les résultats liés à la capacité calorifique à volume constant.

Dans cette annexe, nous allons nous pencher, avec plus de précisions, sur l'étude de cette énergie d'activation. La simulation atomistique nous donne accès à la relaxation de chaque dièdre d'un polymère, mais, sans étudier directement le polymère, seulement en connaissant la mobilité de chacun de ses segments. Sommes-nous capable de prédire sa  $T_g$ ? Pouvons-nous étudier l'impact des défauts de structure sur la  $T_g$ ? Afin de répondre à l'ensemble de ces questions, nous allons utiliser principalement des polymères qui ne sont ni du polyéthylène, ni du polystyrene. Nous avons étudié l'impact de défauts regio-isomériques sur la valeur de la  $T_g$  du polychlorure de vinyldiène, dont l'acronyme est PVDF. Également, nous avons étudié l'éthylène-tétrafluoroethylene, E-TFE, copolymère dont la valeur de la  $T_g$  est toujours source de débat dans la littérature, afin de mettre en évidence la puissance prédictive de notre méthode [129].

Tous ces aspects ont donc fait l'objet d'un article scientifique, dont je suis le second auteur, publié en novembre 2016, dans la revue « Journal of Polymer Science, Part A » [129]. Vous trouverez au sein de l'introduction du chapitre 6, le détail de mes contributions pour cet article. Également, en référence, mais aussi dans l'avant-propos de cette thèse est donné l'ensemble des informations liées à sa publication. La suite de cette annexe sera donc consacrée à la présentation de celui-ci. Néanmoins, avant de poursuivre avec cette présentation, il est nécessaire d'apporter ici quelques éclaircissements permettant, par la suite, une meilleure compréhension en évitant certaines confusions. L'article faisant l'objet de cette annexe a été publié antérieurement à ceux présentés dans les chapitres précédents. Ainsi, certaines analyses que nous avons développées lors des chapitres 4, 5 n'ont pas été mises en avant ici. Au sein de ce travail, la transition vitreuse est abordée de manière plus formelle, c'est-à-dire que la température de transition vitreuse est associée à une seule valeur et non à une plage de températures. Elle résulte d'une détermination classique en simulation atomistique, comme vous pourrez le constater lors du paragraphe A4.2. En tenant compte de cette particularité, et du fait que la présente annexe ne s'intéresse pas directement aux mécanismes responsables de la transition vitreuse, il est ainsi possible d'observer une méthode élégante, et rapide, pour étudier l'impact de défauts regio-isomériques sur la valeur consensuelle de la  $T_g$ , mais également sur sa prédiction.

#### **A4.2. « Un Unveiling the Impact of Regio-Isomerism Defects in the Glass Transition Temperature of PVDF by the Mean of the Activation Energy »**

##### A4.2.1. Abstract

Alternating two groups,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CF}_2$ , of very different polarities along the backbone chain of polyvinylidene fluoride (PVDF) leads to very interesting properties, such as ferroelectricity. However, these properties are affected by the presence of regio-

isomerism defects (monomer inversion) that appear during the synthesis. In this study, the influence of these defects on the glass transition temperature ( $T_g$ ) is regarded. Using molecular simulation, we investigated their plasticizer effect. To highlight their role in modifying polymer chain relaxation, the activation energy ( $E_a$ ) related with conformational transitions is computed. We show that a clear linear relationship can be established between  $E_a$  and  $T_g$ .  $E_a$  is then separated into different contributions associated with each type of bond. Mobility of individual segments can thus be accounted separately from the mobility of the whole chain. As a consequence,  $T_g$  of the alternate copolymer ethylene-tetrafluoroethylene (E-TFE), an isomeric polymer of PVDF, can be deduced.  $T_g$  of this copolymer is still source of discussion in the literature. The resulting value, -97 °C, is found in good agreement with some experimental data, and also with  $T_g$  extracted from simulated dilatometry. Consequently, local mobility of a polymer chain can be retrieved from the whole mobility, and *vice versa*.

KEYWORDS: Fluoropolymers, E-TFE, Glass transition, Mobility, Local motion

#### A4.2.2. Introduction

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is well-suited for a wide range of demanding applications because of its ferroelectric capabilities.<sup>1,2</sup> These properties result from the very different polarities of alternating  $\text{CH}_2$  and  $\text{CF}_2$  groups along the polymer chain. Nevertheless, this unique sequence of dissimilar polarities also creates regio-isomerism defects during polymerization, affecting those properties.<sup>3</sup> The percentage of these defects actually depends on how the polymerization is carried out.<sup>3,4</sup>

These defects consist of monomer inversion, i.e. Head-to-Head, and Tail-to-Tail, rather than the regular Head-to-Tail progression. Commercially, the ratio of these defects lies between 3 and 7 %.<sup>1</sup> This percentage undoubtedly brings changes in macroscopic

properties such as miscibility,<sup>5</sup> crazing resistance,<sup>6</sup> crystal structures<sup>7</sup> and ferroelectric properties of PVDF.<sup>8,9</sup> It can also increase its inter-lamellar amorphous content.<sup>10</sup> However, their impact on the glass transition temperature,  $T_g$ , is not clear.<sup>11</sup> In this article, we address this issue by using molecular simulation and we report the variation of  $T_g$  as a function of regio-defects content for PVDF.

Positional isomers have a particular ability to share the same force field parameters;<sup>12-14</sup> the degrees of freedom and non-bonding terms are mainly equivalent. Accordingly, changes in the data obtained from simulation are only attributed to differences in molecular characteristics. Modifications in the bond alternation (regio-defects) along the PVDF chain impact on the bond environment, which ultimately leads to changes in the local motion of the chain. The mobility of the chain is thus perturbed, resulting in changes in the value of  $T_g$ . In fact, movements around bonds are inherent to the dynamics of polymer chains. They are characterized by torsional jumps between rotameric states, i.e. conformations of local minimum energy.<sup>15</sup> Liang et al. showed the important role of jumps between these rotameric states in the characterization of the glass transition.<sup>16,17</sup>

In this article, we report the variation of  $T_g$  as a function of regio-defects. To study the influence of these defects on the mobility of the chain, we calculated the conformational transition rates at different temperatures, and then reported these rates in an Arrhenius plot.<sup>18,19</sup> The activation energy ( $E_a$ ) obtained from the Arrhenius plot can effectively represent the potential energy barrier that needs to rotate around backbone bonds.<sup>20-22</sup> This transition occurs between two rotameric states<sup>17</sup>. Therefore, if  $E_a$  is computed for all backbone bonds, it can express the mobility of the chain.<sup>19</sup>

The relation between the conformational transition and the glass transition remains a subject of continuing interest.<sup>16,23-25</sup> In short chain system, Rigby and Roe showed that bond conformational transitions cease at a temperature slightly below  $T_g$ .<sup>23</sup> This observation was confirmed for long chains.<sup>24,25</sup> The conformational transition rate with



respect to inverse of temperature was revealed to exhibit an Arrhenius behaviour through the glass transition, allowing its use to characterize the local segmental dynamics.<sup>16,25</sup> It has to be mentioned that this behaviour is not incompatible with the non-arrhenian behaviour usually observed in the study of relaxation in the domain of the glass transition.<sup>26,27</sup> Calculation of conformational rates does not actually involve evolution of bonds with time, as calculations with autocorrelation functions do. In this latter case, cooperativity along the backbone chain can be revealed leading to non-arrhenian behaviour.<sup>28</sup>

A value of  $E_a$  obtained from an Arrhenius diagram, can be computed not only for the whole bonds of the backbone chain, but also for a specific type of bond. Accordingly, the contribution of each type of bond (a bond in a specified environment that is defined by a dihedral angle) to the total energy barrier of the entire chain can then be inferred. It thus becomes available to compute  $T_g$  for an isomeric polymer of PVDF such as ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (E-TFE), directly from the knowledge of the different contributions to  $E_a$ . This alternative copolymer, E-TFE, can be considered as a structural regio-isomer of PVDF, with 50% of Head-to-Head and Tail-to-Tail regio-defects.<sup>29</sup> Nevertheless, the value of its  $T_g$  remains a source of debate.

It has been reported that  $T_g$  of E-TFE varies from -108 °C to 145 °C.<sup>30-34</sup> Kumler and Boyer estimated this around 53 °C by using the Electron Spin Resonance (ESR) Spin-Probe Method.<sup>32</sup> Arai et al. showed that the  $T_g$  of perfect E-TFE must be 145 °C.<sup>30</sup> By employing Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Mi et al. showed that for pure E-TFE, a value of -108 °C is attributed to  $T_g$ .<sup>33</sup> Starkweather observed three relaxations in E-TFE with 90% of monomer alternation. He concluded that  $\alpha$  (110 °C) and  $\gamma$  (-120 °C) relaxations reflect motions in the amorphous phase due to long and short (chain fold) segments, respectively. They attributed former relaxation to the glass transition. The  $\beta$  (-25 °C) relaxation occurs in crystalline regions.<sup>34</sup> In addition, Feng et al. reported the difficulty to precisely locate  $T_g$  of E-TFE.<sup>31</sup> The authors actually found four transitions:  $\alpha$

(84 °C),  $\beta$  (13.4 °C),  $\gamma$  (-68 °C), and  $\delta$  (-110 °C). They consider  $\alpha$  transition as the glass transition. In short, agreement about one specific value for  $T_g$  of E-TFE is not reached in the literature. Since E-TFE is an isomeric polymer of PVDF, studies carried out on the impact of regio defects on values of  $T_g$  can address this issue.

PVDF chains with different percentages of regio-defects were thus investigated: 0, 3.6, 4.1, 9.3, and 23 %. For clarity, we denote them as PVDF, PVDF\_3, PVDF\_4, PVDF\_9, and PVDF\_23, respectively. The two latter PVDF chains do not exist commercially, but they provide an opportunity to extrapolate data, and to finally predict a value for the  $T_g$  of E-TFE.

We applied the procedure developed on a series of vinylic polymers to obtain precise values of  $T_g$ .<sup>35,36</sup> The variation of  $T_g$  with percentage of regio-defects shows a non-linear behaviour, as expected in random copolymers.<sup>11</sup> Nevertheless, we show that a linear relationship is achieved between  $E_a$  computed for the entire chain and  $T_g$ . Accordingly, the contribution of each kind of torsion angle to the total  $E_a$ , and thus to  $T_g$  through the linear relation, is found. The  $T_g$  of E-TFE is thus estimated and compared to experimental values and the value obtained from simulated dilatometry.

#### A4.2.3. Simulation Method

The molecular simulation procedure to get  $T_g$  is detailed in previous articles and the main issues are summarized hereafter.<sup>13,14</sup> The Self-Avoiding Walk (SAW) algorithm developed by Theodorou and Suter<sup>37</sup> and the scanning method proposed by Meirovitch<sup>38</sup> are applied in Amorphous\_Cell© code to generate the polymers in the Materials Studio environment.<sup>39</sup> For each kind of polymer, 100 chains constituted of 250 monomers are generated with periodic boundary conditions.

The size of the simulation box for initial configurations is  $24.7 \text{ \AA} \times 24.7 \text{ \AA} \times 24.7 \text{ \AA}$ . Since the simulated trajectory is always a reflection of the initial structure, it is important to select the initial configurations carefully. For each polymer (with 100 configurations), 8 configurations were selected according to two criteria. First, we select configurations whose radii of gyration are close to the average value. Second, they should exhibit the lowest possible energy. A heating-cooling process was then employed to eliminate any endemic stress. Molecular Dynamics (MD) in the NPT (constant number of particles, pressure, and temperature) ensemble was used. The integration of Newton's equation of motion was performed using the velocity Verlet integration algorithm with 1 fs integration time step.<sup>40</sup> The Nosé-Hoover<sup>41,42</sup> and Parrinello-Rahman<sup>43</sup> algorithms were used to maintain the constant temperature and pressure, respectively. The pressure was kept constant at 1 atm during MD. The *pcff* force field was chosen.<sup>44</sup> This force field has been already used to study the properties of PVDF.<sup>45</sup> Moreover, Toulhoat and Bianciotto<sup>46</sup> have shown that *pcff* is the most suitable force field among those available to study PVDF and provides realistic and accurate representations of intermolecular interactions.

The non-bonded interactions have been computed using the Ewald summation to take into account the long-range interactions.<sup>47</sup> All the MD simulations have been carried out using the LAMMPS code.<sup>48</sup> The heating-cooling process consists in a fast heating process (50 K/200ps) followed by a lower cooling rate (20 K/ns). It has been shown that to get reproducible values of  $T_g$ , the initial configuration must be in a mechanical equilibrium or a “quasi-static” equilibrium state in which the stress in the cell balances the internal pressure.<sup>49,50</sup> To approach a “quasi-static” equilibrium state, a uniform hydrostatic compression is imposed to the system until the internal energy reaches a minimum. By applying this uniform hydrostatic compression, the system reaches a mechanical equilibrium state that definitively occurs in real materials.<sup>50</sup>

During the second cooling process, at 20 K/ns, the specific volume is reported with respect to the temperature, for each configuration. The simulated dilatometry is applied to extract the value of  $T_g$ . MD of 5 ns is then run at each temperature, and a configuration is saved at each 500 fs. This trajectory is used to compute average properties.

To generate the PVDF chain with a certain percentage of Head-to-Head and Tail-to-Tail defects, a random procedure was applied. A Head-to-Head defect is defined by the two carbon difluoride groups (the heavy substituent) that are adjacent to one another ( $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ ), as outlined by Bicerano,<sup>51</sup> and a Tail-to-Tail defect is defined by the two methylene groups ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) (the light substituent) that are adjacent to each other. Along the polymer chain, monomers are randomly inverted to create regio-defects. It has to be pointed out that some studies refer to “pseudo” Head-to-Head ( $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ) sequences to characterize regio-defects in PVDF.<sup>6,52,53</sup> Such defects are not considered as true regio-isomers defects of PVDF since the Tail-to-Tail ( $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ) order is not present along the backbone chain. These “pseudo” regio-defects are actually a result of the polymerization of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene. Therefore, these “pseudo” regio-defects are not discussed further in this study. In our work, the percent contributions of Head-to-Head and Tail-to-Tail structures in the chain are nearly identical. Thus, a PVDF containing 23% of regio-defects indicates that the polymer chains include 11.5% of Head-to-Head and 11.5% of Tail-to-Tail sequences.

For convenience, a nomenclature is introduced to symbolize a backbone dihedral angle. The carbon atom along the backbone chains and the subscript (2) corresponding to the two atoms, H and F that are linked to these atoms, are not shown. Only the bond in which the torsion occurs is denoted by a dash. As an example, FF-HF symbolizes the bond between  $\text{CF}_2$  and  $\text{CH}_2$  groups, that both linked to a  $\text{CF}_2$  group. It thus corresponds to the dihedral angle  $\text{C}(\text{F}_2)\text{-C}(\text{F}_2)\text{-C}(\text{H}_2)\text{-C}(\text{F}_2)$ . Along the altered PVDF backbones, six types of dihedral angles have been specifically monitored. They are shown in Figure 1: HF-HH, HF-FH, HH-FF, FH-FH et FF-HF.

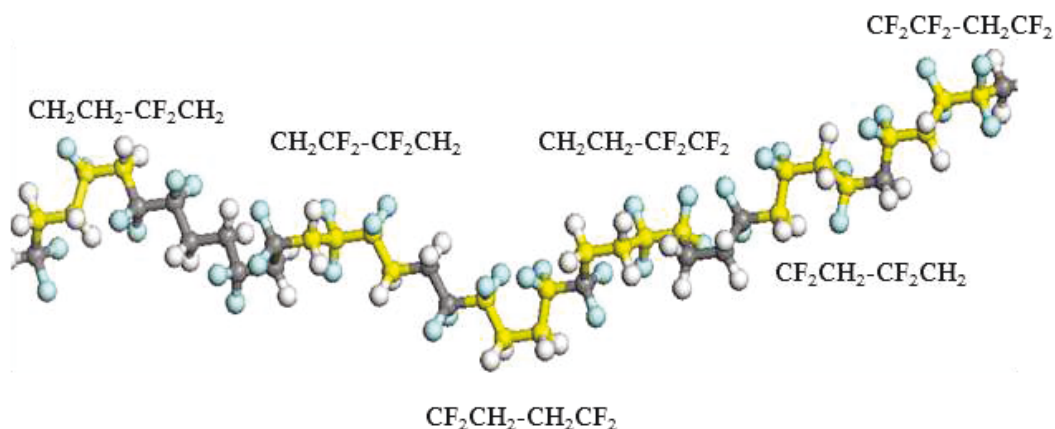


Figure 1 The different dihedral angles are shown in yellow in a chain structure of PVDF with regio-defects. Carbon (C), Fluorine (F) and Hydrogen (H) atoms are displayed in grey, blue and white spheres, respectively.

#### A4.2.4. Specific Protocol

In order to get  $T_g$ , the simulated dilatometry technique is employed.<sup>54</sup> The specific volume is reported with respect to the temperature, as shown in Figure 2, for pure PVDF. As the system is cooled, a discontinuity in the linear behavior of the specific volume with respect to the temperature is the sign of a change in the molecular behavior. This discontinuity, as observed in Figure 2, has been attributed to  $T_g$  by several authors.<sup>54,55</sup> To get reproducible values of  $T_g$ , we developed a specific protocol based on an appropriate selection and preparation of the initial configurations.<sup>36</sup> This procedure was applied to the different regio-defect compositions of PVDF. Once  $T_g$  is acquired, the mobility of the chain can be investigated through the calculation of the activation energy  $E_a$ .<sup>19</sup>

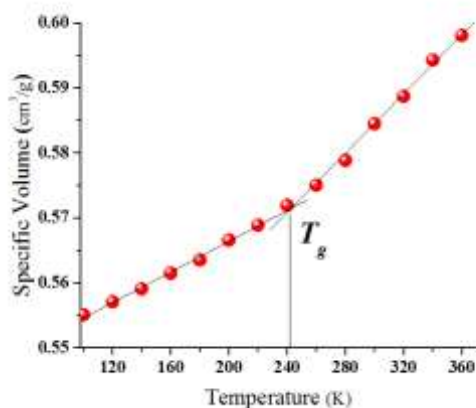


Figure 2 The variation of specific volume with respect to the temperature is shown for pure PVDF.

For the calculation of  $E_a$ , the number of transitions between rotameric states at each temperature is first counted. A rotameric state corresponds to a dihedral angle associated with a bond that is in a local minimum energy state.<sup>17</sup> Typical examples are the three rotameric states defined for a C-C bond along the polyethylene (PE) chain: trans ( $t$ ), gauche plus ( $g^+$ ), and gauche minus ( $g^-$ ) states corresponding to dihedral angles of 0 deg., 120 deg. and -120 deg., respectively. For PVDF, the dihedral angles corresponding to the minima of energy for rotation around C-C bonds are comparable with those of the PE chain.<sup>56</sup>

The transition between the minima of energies must be defined from an MD perspective.<sup>57</sup> Hotston et al. proposed to count transitions included in a window 40 deg. width which is centered on one of the three rotameric states ( $t$ ,  $g^+$ , and  $g^-$ ).<sup>58</sup> Moreover, Wu made a distinction between two types of jumps (transitions), a “shallow jump” and a “deep jump”.<sup>21</sup> In our study, the latter method was chosen with some minor modifications. The lag time (the time interval needed for a trajectory to lose memory of how the system entered a state) usually ranges from 0.1 to 1 ps.<sup>59</sup> A typical example for such a transition between two rotameric states is shown in Figure 3.

To reduce the inherent noise of the dihedral angle, we smoothed the data using a sliding average. The smoothed version is shown with blue circle dots in Figure 3. We also considered a series of conditions. These conditions are as follows: 1) during a transition, the difference between the two involved dihedral angles must be greater than 40 deg. and 2) the torsion angle of the new rotameric state must exist for more than 1.5 ps to avoid counting abrupt changes of states. As it is shown in Figure 3, the jump located at 3194.5 ps (see black arrow) was not taken into account in the counting.

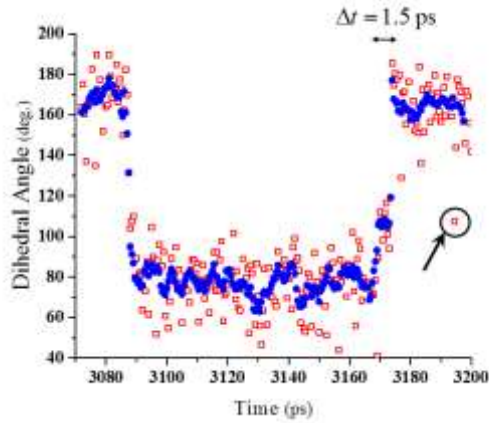


Figure 3 Dihedral angle for one configuration of PVDF at  $T = 180$  K with respect to time (1 unit corresponds to 500 fs).

Once transitions are properly defined, the transition rate of conformational states can be computed for all the backbone bonds at different temperatures, establishing an Arrhenius plot. The activation energy ( $E_a$ ) is thus deduced from the slope (Equation 1).<sup>20-22</sup>

$$\nu(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Where  $\nu(T)$ , the rate of conformational transitions, corresponds to the number of transitions as previously defined, divided by the time during which these transitions are happening, at a temperature  $T$ . The pre-exponential factor  $A$  is considered constant and is

not discussed in this article.  $E_a$ , and  $R$  are the activation energy ( $kcal/mol$ ) of conformational transition, and the ideal gas constant ( $kcal/(mol.K)$ ), respectively.  $E_a$  is directly deduced from the slope of the graph of  $\ln[\nu(s^{-1})]$  with respect to the inverse of the temperature, at temperatures above  $T_g$ . An example is shown in Figure 4.

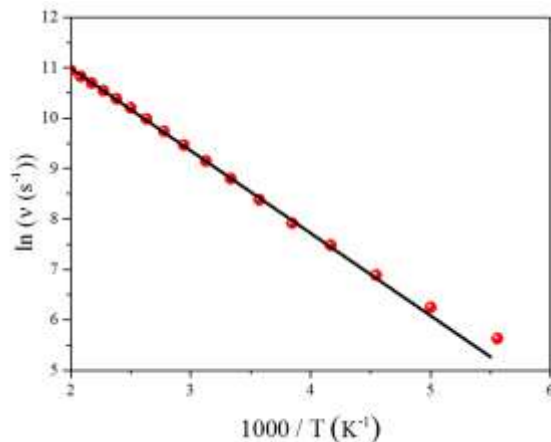


Figure 4 Arrhenius plot: the natural logarithm of the average transition per second is reported in regards to the inverse of temperature for pure PVDF. The slope of the best-fit line is used to determine  $E_a$  above  $T_g$ .

In literature, there are different interpretations for  $E_a$  of “conformation transition”.<sup>60</sup> For example, it was suggested that  $E_a$  is related to the potential energy barrier that a C-C bond needs to change from the *trans* state to the *gauche* state. Moreover, it was also suggested that  $E_a$  is directly linked to  $T_g$ .<sup>61</sup> In this regard, we first calculated the effective  $E_a$  which is related to the mobility of the entire polymer chain.

All the backbone bonds were considered in order to compute the conformational transition rates, and thus to obtain the Arrhenius plot. This procedure was applied to the different PVDF, making it possible to compare the effective  $E_a$  to the computed  $T_g$ . This protocol enabled us to reveal the influence of a particular environment associated with a specific type of dihedral bond  $i$ , by computing its associated activation energy,  $E_a [i]$ . As we discussed before, there are six types of different dihedral bonds in PVDF containing



regio-defects. By knowing  $E_a [i]$  associated with each type of dihedral bond  $i$ , an average value of the activation energy,  $\overline{E_a}$ , can be computed (Equation 2):

$$\overline{E_a} = \sum_i \pi_i E_a [i] \quad (2)$$

Where  $\pi_i$  is the percentage of the specific dihedral bond  $i$ , along the polymer chain.  $\overline{E_a}$  should be equal to the effective  $E_a$  of the entire polymer chain.

#### A4.2.5. Results And Discussion

Simulated values of  $T_g$  for PVDF with respect to the total percentage of defects are reported in Figure 5. The dependence of  $T_g$  with the percentage of regio-defects is not available experimentally. However, the available experimental  $T_g$  (with 3 to 7% regio-defects) found in literature is in the range of 230 K to 226 K.<sup>62</sup> This range of  $T_g$  is close to the range of our simulated  $T_g$ .

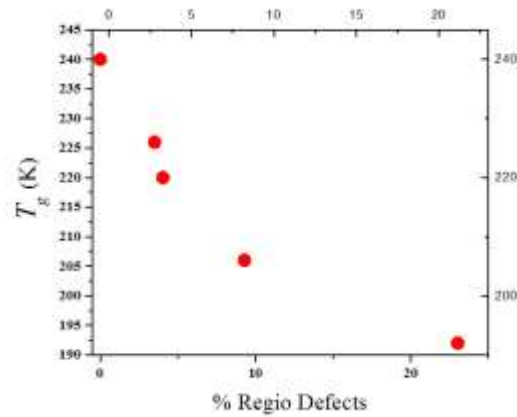


Figure 5  $T_g$  with respect to the percentage (%) of simulated for PVDF.

The decrease in values of  $T_g$  observed in Figure 5 (as the defect concentration increases) indicates that, according to molecular simulation these regio-defects act as a plasticizer in PVDF. In fact, PVDF with different amounts of regio-defects can be considered as a random copolymer of pure PVDF and E-TFE.<sup>30-32</sup> E-TFE, is actually an alternating copolymer containing 25%, 25%, and 50% of FH-HF, HF-FH, and FF-HH respectively. These types of bonds are also found in PVDF containing regio-defects.  $T_g$  of E-TFE can thus be retrieved from the calculation of their  $E_a$ . From Figure 5, it is shown that the impact of regio-defects cannot be expressed by an additive formula, such as the Fox equation.<sup>63</sup> To investigate such a nonlinear behavior, we proposed to compute  $E_a$  for the different compositions. This has the advantage of providing access to a certain portion of the energy landscape,<sup>64</sup> as well as to provide information about the mobility of the chain. The activation energy associated with the conformational transition rates is calculated for all backbone bonds for the different percentages of regio-defects in PVDF (see Table 1). The error in computing  $E_a$  is in the order of 0.05 kcal/mol in the studied domain of temperature. For pure PVDF, the value of  $E_a$  (3.20 kcal/mol) is slightly higher than the expected value for a single energy barrier in PVDF (3 kcal/mol).<sup>56</sup> This 0.2 kcal/mol difference comes from the fact that motion of the whole chain is taken into account during our calculations, rather than considering rotation around one single bond only. By increasing the percentage of defects, the effective  $E_a$  decreases (Table 1).

Table 1 Effective  $E_a$  (kcal/mol) and  $T_g$  (K) of PVDF with different regio-contents.

<b>Property</b>	<b>PVDF</b>	<b>PVDF_3</b>	<b>PVDF_4</b>	<b>PVDF_9</b>	<b>PVDF_23</b>
$E_a$ (kcal/mol)	<b>3.20</b>	<b>3.15</b>	<b>3.10</b>	<b>2.99</b>	<b>2.86</b>
$T_g$ (K)	<b>240</b>	<b>226</b>	<b>220</b>	<b>206</b>	<b>192</b>
<b>Property</b>	<b>PVDF</b>	<b>PVDF_3</b>	<b>PVDF_4</b>	<b>PVDF_9</b>	<b>PVDF_23</b>
$E_a$ (kcal/mol)	3.20	3.15	3.10	2.99	2.86
$T_g$ (K)	240	226	220	206	192

This indicates that the mobility rises when  $T_g$  decreases, as shown in Figure 6. A clear linear relationship between  $E_a$  and  $T_g$  is actually observed (Equation 3):

$$E_a \text{ (Kcal/mol)} = 0.0073T_g \text{ (K)} + 1.52 \quad (3)$$

The linear fit (displayed in Figure 6) indicates that  $T_g$  can be inferred from the computation of  $E_a$ .

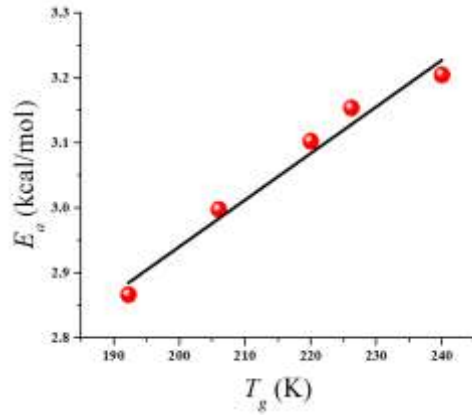


Figure 6 Effective activation energy ( $E_a$ ) with respect to the  $T_g$  are shown for PVDF, PVDF\_3, PVDF\_4, PVDF\_9, and PVDF\_23. Linear fit is displayed with a red line.

Many authors have suggested that there must be a correlation between  $T_g$  and  $E_a$ <sup>20,22</sup>, but in this work it is shown specifically. However, the significance of different parameters on this equation needs further studies.

By combining two findings: a)  $T_g$  and  $E_a$  are linearly correlated (Figure 6) and b)  $T_g$  is nonlinearly related to the percentage of regio-defects (Figure 5), we can now infer that  $E_a$  has also a nonlinear relation to the amount of regio-defects. Accordingly, the contribution of  $E_a [i]$ , the activation energy related to the transition rates for a specific

type of bond, to the total activation energy of the chain, can be directly correlated to  $T_g$ . As a result, the mobility of the whole chain can be inferred from the motion of smaller segments (different types of bonds). The values of  $E_a [i]$  for the different types of bonds  $i$ , are shown in Table 2.

Table 2  $E_a [i]$  (kcal/mol) for six types of bonds and  $\overline{E_a}$  (kcal/mol) (Equation 2) are reported for the different PVDF. The type of bond and the percentage of its occurrence along the chain are respectively indicated in square brackets and parentheses.

Polymer	$E_a [HF-HF]$	$E_a [FF-HH]$	$E_a [FH-HF]$	$E_a [HF-FH]$	$E_a [HF-HH]$	$E_a [FF-HF]$	$\overline{E_a}$
<b>PVDF</b>	3.20 (100)						3.20
<b>PVDF_3</b>	3.14 (91.1)	2.71 (2.02)	3.71 (1.80)	2.60 (1.8)	2.52 (1.61)	2.56 (1.61)	3.12
<b>PVDF_4</b>	3.13 (89.89)	2.72 (2.2)	3.69 (2.02)	2.60 (2.02)	2.51 (1.81)	2.57 (2.02)	3.10
<b>PVDF_9</b>	3.10 (77.17)	2.69 (5.2)	3.61 (4.60)	2.58 (4.60)	2.48 (4.04)	2.72 (4.24)	3.04
<b>PVDF_23</b>	2.98 (47.47)	2.64 (16.2)	3.49 (11.5)	2.51 (11.5)	2.44 (6.66)	2.86 (6.66)	2.88

Values of  $E_a [i]$  from Table 2, except for FF-HF and HF-HH bonds, are reported with respect to the percentage of the regio-defects in Figure 7.

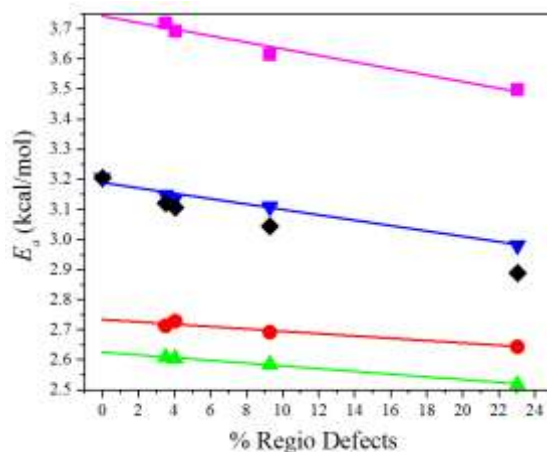


Figure 7  $\overline{E}_a$  (◆) and  $E_a[i]$  associated with different types of bond: HF-HF (▼), HH-FF(●), HF-FH(▲), FH-HF(■) with respect to the percentage of their contribution in the chain for PVDF\_3, PVDF\_4, PVDF\_9, PVDF\_23.

$E_a$ [FF-HF] and  $E_a$ [HF-HH] are not shown in this figure due to their low percentages along the backbone chain. It can be observed that the rotation associated with the FH-HF bond exhibits the highest value of  $E_a$ . The presence of the heaviest group,  $\text{CF}_2$ , gives the highest potential energy barrier around the  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  bond, contributing towards a decrease in the mobility of the whole chain. This is confirmed when we see that the  $E_a$ [FF-HF] has the highest value compared to  $E_a$ [HF-HH] in Table 2. In contrast, the presence of a methyl group linked to the  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$  bond (HF-FH) leads to small values of  $E_a$ .

Another interesting observation is that all values of  $E_a[i]$  reported in Figure 7 decrease at different rates. These data can all be fitted with straight lines as shown in Figure 7. The slopes are displayed in Table 3. The FH-HF dihedral angle exhibits the highest decrease in  $E_a$ , with a slope (1/%) of -1.07 kcal/mol of defects, more than two times higher than the slope of  $E_a$ [HF-FH] (-0.46 kcal/mol) which is slightly higher than the slope of effective  $E_a$ [FF-HH] (-0.39 kcal/mol). Differences in the slopes explain the non-linear

behavior of  $E_a$  (Figure 6, Table 1), and thus of  $T_g$  (Figure 5), with the percentage of defects.

Table 3 Slope (1/%) of the lines displayed in Figure 7, for the different bonds.

Bond	Slope
HF-HF	-0.91
FF-HH	-0.39
FH-HF	-1.07
HF-FH	-0.46

To address the contribution of each  $E_a [i]$  to  $\overline{E_a}$  for each altered PVDF (Table 2), and thus to  $T_g$  (Equation 3), the percentage of each bond along the polymer chain (Table 2) must be taken into account in Equation 2.

The agreement between values of  $\overline{E_a}$  (Table 2) and effective  $E_a$  of the whole chain (Table 1) indicates that the local motion can be deduced from the mobility of the entire chain. The  $\pi_i E_a [i]$  that takes into account the environment of bond  $i$  and its contribution along the chain is reported with respect to  $\pi_i$  (Figure 8). In Figure 8, a clear linear relationship is observed, and the slopes are displayed in Table 4.

Since alternating E-TFE contains FH-HF, HF-FH, and FF-HH bonds with contribution of 25%, 25%, and 50% respectively, we can compute its  $\overline{E_a}$  (Figure 8).

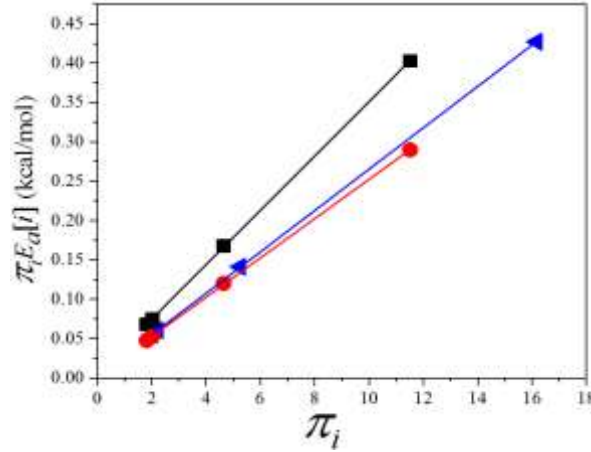


Figure 8  $\pi_i E_a [i]$  for three different dihedral angles (FH-HF (■), HF-FH(●) and FF-HH(▼)) with respect to the percentage of their contribution  $\pi_i$  in the chain for PVDF\_3, PVDF\_4, PVDF\_9 and PVDF\_23.

A value of 2.80 kcal/mol (sum of  $\pi_i E_a [i]$  in Table 4) is obtained for  $\overline{E_a}$  of E-TFE. Having established that  $\overline{E_a}$  is equivalent to effective  $E_a$  of the whole polymer chain, its value can be inserted into Equation 3, leading to a value of 176 K (i.e. -97 °C) for  $T_g$  of E-TFE.

Table 4 Slope (kcal/mol) of the lines as displayed in Figure 8, and percentages of each bond along the E-TFE backbone, used to calculate  $\pi_i E_a (i)$ .

Torsion	Slope	% of bond	$\pi_i E_a [i]$
FF-HH	2.63	50	1.32
FH-HF	3.45	25	0.86
HF-FH	2.50	25	0.63

Experimentally, determining  $T_g$  of this alternating copolymer is not so clear due to the presence of several transitions. It actually varies from  $-108\text{ }^\circ\text{C}$ , to  $145\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>30-32</sup> Our results show that the simulated value of  $T_g = -97\text{ }^\circ\text{C}$  is in the range of  $T_g$  obtained from DMA measurements ( $-108\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>31</sup>

To validate the method developed in this text and to confirm the value of  $T_g$  for alternating E-TFE, a simulated dilatometry was computed following the previously described procedure (Figure 9).

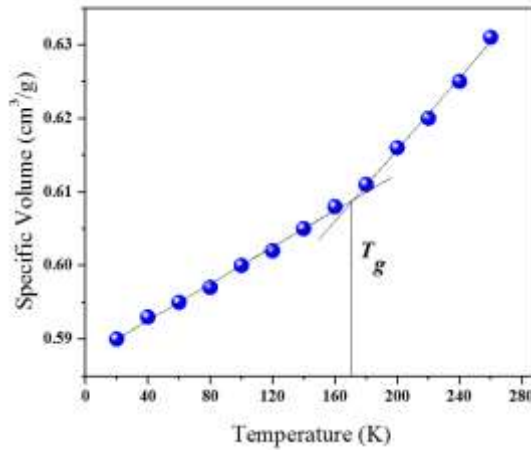


Figure 9 The variation of a specific volume with respect to the temperature is shown for alternative E-TFE.

A value of  $-103\text{ }^\circ\text{C}$  ( $170\text{ K}$ ) was deduced. This confirms the relevance of our procedure. Based on the analysis of the different bond contributions of PVDF, we proposed a value for the  $T_g$  of E-TFE, that corresponds to the one extracted from simulated dilatometry. This study thus confirms the possibility of revealing the contribution of each bond to  $\overline{E}_a$  and local motion from the mobility of the entire chain.



#### A4.2.6. Conclusion

This study reports some of the consequences of the presence of regio-defects along the PVDF chain on the chain mobility. Using molecular simulation, we were able to show that the occurrence of monomer inversion lead to a decrease in  $T_g$  (glass transition temperature). As the percentage of defects increases, interactions with different environments change, actually leading to a loss of the linearity between  $T_g$  and percentage of defects. This non-linearity was captured by unveiling the rates of conformational transitions between rotameric states at different temperatures. We thus showed that a clear linear relationship can be established between  $E_a$  (activation energy) and  $T_g$ . Unveiling the mobility of segments was carried out through the calculation of  $E_a$  for each type of segments. Accordingly, motion related with each type of bond can be separated from the mobility of the whole chain, and studied separately. By combining values stemming from bonds found in E-TFE, an isomeric polymer of PVDF, we proposed a value for its  $T_g$ . The resulting value is found in good agreement with some experimental data, and the value extracted from simulated dilatometry.

This study provides an additional step towards a better understanding of the effect of regio-defects in relation to the molecular behavior and existing theories on glass transition.

#### A4.2.7. Acknowledgement

The present work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and the Université de Sherbrooke. Computations were made possible thanks to the Canadian Foundation for Innovation (CFI), the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), Calcul Québec, and Compute Canada.

#### A4.2.8. References

1. B. Ameduri. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6632-6686.
2. H. S. Nalwa. *Ferroelectric Polymers: Chemistry: Physics, and Applications*; CRC Press, **1995**.
3. G. Luttringer, B. Meurer, G. Weill. *Polymer* **1991**, *32*, 884-891.
4. A. D. Asandei. *Chemical reviews* **2016**, *116*, 2244-2274.
5. P. Maiti, A. K. Nandi. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8511-8516.
6. P. Maccone, G. Brinati, V. Arcella. *Polymer Engineering & Science* **2000**, *40*, 761-767.
7. A. J. Lovinger, D. D. Davis, R. E. Cais, J. M. Kometani. *Polymer* **1987**, *28*, 617-626.
8. Y. Abe, K. Tashiro. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2001**, *39*, 689-702.
9. A. J. Lovinger. *Science* **1983**, *220*, 1115-1121.
10. L. T. Chen, C. W. Frank. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2163-2167.
11. P. Maiti, A. K. Dikshit, A. K. Nandi. *Journal of applied polymer science* **2001**, *79*, 1541-1548.
12. A. Soldera. *Molecular Simulation* **2012**, *38*, 762-771.
13. N. Metatla, A. Soldera. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9680-9685.
14. N. Metatla, A. Soldera. *Molecular Simulation* **2006**, *32*, 1187-1193.
15. R. J. Loncharich, B. R. Brooks. *Journal of molecular biology* **1990**, *215*, 439-455.
16. T. N. Liang, Y. Yang, D. W. Guo, X. Z. Yang. *J Chem Phys* **2000**, *112*, 2016-2020.
17. P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Hanser Publishers: New York, **1989**.
18. S. D. Hotston, D. B. Adolf, K. Karatasos. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2359-2368.
19. R. Boyd, G. Smith. *Polymer Dynamics and Relaxation*; Cambridge University Press, **2007**.
20. T. Liang, Y. Yang, D. Guo, X. Yang. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2016-2020.
21. R. Wu, X. Zhang, Q. Ji, B. Kong, X. Yang. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9077-9083.

22. J. F. Mano, S. Lanceros-Mendez. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 1844-1849.
23. D. Rigby, R. J. Roe. *The Journal of chemical physics* **1987**, *87*, 7285-7292.
24. H. Takeuchi. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 2062-2067.
25. R. H. Boyd, R. H. Gee, J. Han, Y. Jin. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 788-797.
26. S. Palato, N. Metatla, A. Soldera. *European Physical Journal E* **2011**, *34*, 90.
27. E. J. Donth. Relaxation and thermodynamics in polymers: Glass transition; Vch. Pub., **1992**.
28. A. Soldera, Y. Grohens. *Macromolecules* **2002**, *35*, 722-726.
29. R. E. Cais, J. M. Kometani. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1354-1357.
30. K. Arai, A. Funaki, S. Phongtamrug, K. Tashiro. *Polymer* **2010**, *51*, 4831-4835.
31. J. Feng, C.-M. Chan. *Polymer* **1997**, *38*, 6371-6378.
32. P. L. Kumler, R. F. Boyer. *Macromolecules* **1976**, *9*, 903-910.
33. Y. Mi, J. Feng, C. m. Chan, Q. Guo. *Journal of applied polymer science* **1997**, *65*, 295-304.
34. H. W. Starkweather. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, *11*, 587-593.
35. A. Soldera. *Macromolecular Symposia* **1998**, *133*, 21-32.
36. A. Soldera, N. Metatla. *Physical Review E* **2006**, *74*, 061803.
37. D. N. Theodorou, U. W. Suter. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1467-1478.
38. H. Meirovitch. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 502-509.
39. Amorphous\_Cell. Materials Studio is available from Accerlys Inc., San Diedo, CA.
40. J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1992**.
41. S. Nosé. *Molecular Physics* **1984**, *52*, 255-268.
42. W. G. Hoover. *Physical review. A* **1985**, *31*, 1695-1697.
43. M. Parrinello. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 7182-7190.
44. H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2978-2987.

45. J. Xiao, G. Fang, G. Ji, H. Xiao. *Chinese Science Bulletin* **2005**, *50*, 21-26.
46. H. Toulhoat, A. Bianciotto-Defontaines. *Oil & gas science and technology* **2003**, *58*, 659-665.
47. M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, Oxford, **1987**.
48. S. Plimpton. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1-19.
49. J. Haile. *Molecular dynamics simulation*; Wiley, New York, **1992**.
50. N. Metatla, A. Soldera. *Macromolecular Theory and Simulations* **2011**, *20*, 266-274.
51. J. Bicerano. *Computational modeling of polymers*; CRC press, **1992**.
52. J. B. Lando, W. W. Doll. *Journal of Macromolecular Science, Part B: physics* **1968**, *2*, 205-218.
53. W. W. Doll, J. B. Lando. *Journal of Applied Polymer Science* **1970**, *14*, 1767-1773.
54. D. Rigby, R.-J. Roe. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 7285-7292.
55. A. Soldera. *Mol. Simul.* **2012**, *38*, 762-771.
56. A. E. Tonelli. *Macromolecules* **1976**, *9*, 547-551.
57. E. Helfand, Z. R. Wasserman, T. A. Weber. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2016-2017.
58. S. D. Hotston, D. B. Adolf, K. Karatasos. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2359-2368.
59. D. C. Doherty, A. J. Hopfinger. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2472-2477.
60. L. Monnerie, U. W. Suter. *Atomistic Modeling of Physical Properties*; Springer Berlin Heidelberg, **1994**.
61. R. Wu, B. Kong, X. Yang. *Polymer* **2009**, *50*, 3396-3402.
62. J. Noland, N.-C. Hsu, R. Saxon, J. Schmitt, **1971**.
63. T. G. Fox. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123-135.
64. P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger. *Nature* **2001**, *410*, 259-267.

### A4.3. Conclusion

Comme nous venons de le démontrer grâce à cet article, notre méthode de détermination de l'énergie d'activation, par conséquent notre méthode de calcul des transitions des angles dièdres entre états rotamériques, permet d'aller plus loin dans l'étude de la transition vitreuse en utilisant la simulation atomistique.

Ce travail met en avant l'influence de défauts regio-isomériques, sur la valeur de la  $T_g$ , en prenant en compte la mobilité des segments. Plus généralement, il a été mis en évidence une relation linéaire entre l'énergie d'activation et la  $T_g$ , comme vous pouvez le constater à gauche sur la figure-dessous, Figure 32.

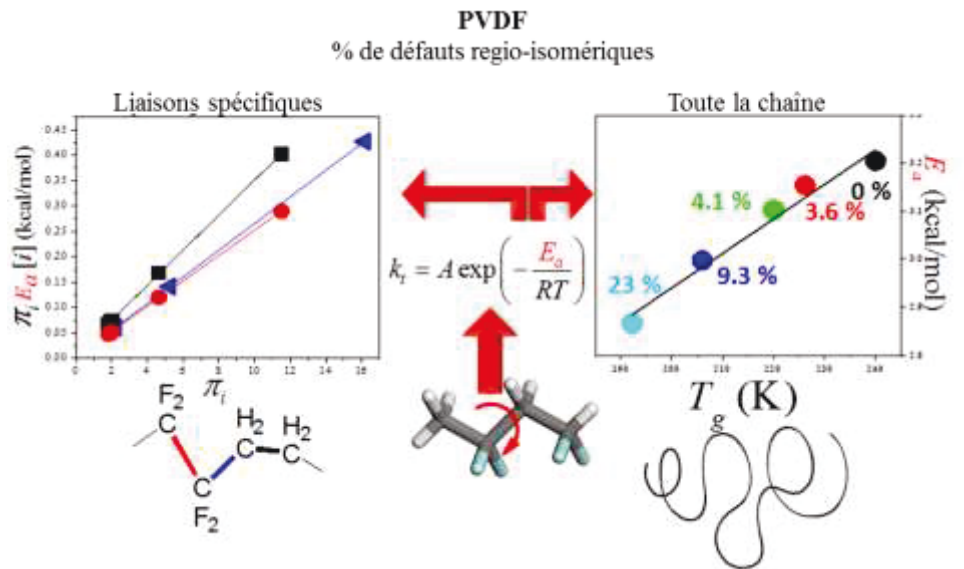


Figure 31: Image récapitulative de l'annexe 3

De plus, nous avons démontré que la méthode développée permet de prédire la  $T_g$  de polymères seulement en connaissant leurs structures moléculaires. Comme c'est le cas avec l'E-TFE. Les valeurs de  $T_g$  trouvées sont en accord avec les données expérimentales. La mobilité de l'ensemble de la chaîne est due à la mobilité de chacun de ses segments pris séparément.

## **Annexe 5 : Compléments à la méthode de détermination de l'énergie d'activation**

Comme ont pu le montrer Boyd et al, pour un angle dièdre, la transition d'un état rotamérique vers un autre s'accompagne du franchissement d'une barrière d'énergie unique, modélisée par une énergie d'activation, voir les chapitres 4, 6 et 7 [209]. Afin de déterminer l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie associée au franchissement d'une barrière d'activation, il est nécessaire de reporter la fréquence de transition entre états rotamériques en fonction de l'inverse de la température. Ainsi, dans un premier temps, nous devons déterminer le nombre de transitions qu'il y a entre les différents états rotamériques. Un état rotamérique correspond à une conformation d'énergie potentielle de torsion minimale. Dans le cadre du polyéthylène et du polystyrène les états rotamériques, définis pour une liaison C-C le long de leur chaîne principale, sont au nombre de trois : gauche moins (g-), trans (t) et gauche plus (g+). Ils correspondent respectivement aux valeurs d'angles dièdres compris entre 0 et 120 deg, 120 et 240 deg et entre 240 et 360 deg. La détermination de ces états rotamériques a été réalisée en étudiant la population, ramenée en pourcentages, de chaque valeur d'angle dièdre sur l'ensemble du temps de la dynamique, ici 5ns.

Une fois les différents états rotamériques définis, nous avons été en mesure de calculer le nombre de transitions qu'il y a entre ces états.

### **A5.1. Détermination des transitions entre états rotamériques**

Afin de rendre compte d'une meilleure représentation des dynamiques, les bouts de chaînes ont été enlevés, étant donné qu'ils présentent des vitesses de transitions bien plus élevées qu'à l'intérieur des chaînes. Cela a été démontré dans différentes études [112, 213, 214].

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour déterminer le nombre de transitions entre états rotamériques présents au sein d'une chaîne de polymère pour un temps de dynamique donné [98, 102, 111, 119, 127]. Hotston et al, ont notamment proposé de compter les transitions comprises sur une fenêtre de 40 deg centrée sur l'un des trois états rotamériques [127]. D'autres, comme Sumpter et al, ont pris le parti de considérer qu'il y avait transition seulement quand la valeur du saut entre angles dièdres était supérieure à 90 deg et qu'il y avait changement d'états rotamériques [102]. De plus, afin de donner une analyse plus approfondie de la transition vitreuse, Wu et al dans leurs travaux ont fait la distinction entre les « shallow jump » et les « deep jump » [81].

Dans cette étude, nous avons mis en place une méthode hybride pour déterminer le nombre de transitions entre états rotamériques (compléments en Annexes 5 et 6). Dans un premier temps, avant de dénombrer les transitions, nous avons effectué un premier travail de traitement de nos données brutes issues de nos différentes dynamiques. Nous avons fait un lissage des données en réalisant une moyenne glissante sur 5 points. C'est-à-dire que la valeur de l'angle dièdre que nous prenons en compte au temps  $t_1$ , correspond à la moyenne des valeurs des angles dièdres des temps  $t_1, t_2 \dots t_5$ . Nous rappelons ici, que l'ensemble des trajectoires de chaque atome composant le polymère est enregistré tous les 500fs. Ce traitement de données, nous a permis d'éviter de compter des transitions provenant seulement de fluctuations et non d'une vraie transition entre états rotamériques. Nous avons réduit le « bruit ».

Pour qu'un saut entre deux états rotamériques intervenant au sein d'un dièdre soit considérés comme étant une transition en tant que telle, il faut qu'il remplisse 2 conditions. La première condition consiste au fait que la différence entre deux valeurs d'angle dièdre doit-être supérieure à 40 deg. Cette condition nous permet de reprendre l'idée de Wu, que pour bien décrire la transition vitreuse il est nécessaire de prendre en compte les « shallow jump ». [125] Un « shallow jump » est une transition entre états rotamériques dont le saut d'angle est de faible amplitude (entre 20 et 60 deg). Mais, en donnant une valeur minimale de saut, nous évitons de prendre en compte des transitions

correspondant non pas à un changement d'état rotamérique, mais à une fluctuation. La deuxième condition consiste au fait de considérer, qu'après avoir changé d'état rotamérique, le nouvel état doit rester au moins 1.5 ps. Cette condition permet d'éviter de compter les changements abrupts de transitions, les fluctuations lorsqu'un dièdre se trouve proche de la barrière de transition.

De plus, comme ont pu le mettre en évidence Doherty et Hopfinger dans leurs travaux, la transition entre deux états rotamériques, surtout à basse température, ne se fait pas de manière instantanée [215]. Cette transition se fait entre 0.1 et 1 ps suivant la température et le polymère. Afin de prendre en compte ce temps de transition « lag time », nous avons considéré qu'une transition prenait 1 ps.

Une fois les transitions déclenchantes et les conséquences déterminées, il nous est possible de calculer les énergies d'activation. Mais, auparavant, il est nécessaire de retraiter les données.

## **A5.2. Méthode de retraitement des données**

Afin de déterminer les énergies d'activation associées aux différentes conséquences, nous avons réalisé un travail de retraitement des données afin d'éliminer les doublons. En effet, lors du dénombrement des conséquences, plusieurs doublons étaient apparus provenant du fait que, si une « transition déclenchante » (« triggering ») possède une conséquence par exemple, alors, au moment de s'intéresser au dièdre de la conséquence alors, la conséquence devient triggering et vice et versa.

Ce travail de retraitement a été réalisé en 6 étapes. Les 4 premières étapes consistent à déterminer le nombre réel, tout du moins avec le moins possible de doublons, de transition déclenchante et ainsi le nombre de conséquences associées. A la fin de cette première série d'étapes, nous allons recalculer le nombre de transitions à partir des nouvelles données pour valider cette méthode. Ce premier travail de retraitement



s'effectue à partir des données issues d'un premier script de détermination des transitions (voir Annexe 6).

#### A5.2.1. Étape 1 :

Dans cette première étape, nous avons considéré que chaque transition comme étant une transition déclenchante (« triggering »), c'est-à-dire qu'à chaque transition détectée nous avons regardé s'il y avait d'autres transitions, sur la même période de temps, dans un voisinage proche de la transition déclenchante soit à plus ou moins 8 dièdres. Ainsi, pour chaque transition, nous avons déterminé si il y avait 0, 1, 2... conséquences, jusqu'à 12 conséquences. Afin de déterminer si une conséquence peut réellement être considérée comme une transition, nous avons appliqué les mêmes critères que ceux détaillés précédemment pour les transitions déclenchantes (voir Annexe 6).

#### A5.2.2. Étape 2 :

Une fois toutes les transitions déterminées, ainsi que le nombre de conséquences associées à chacune d'entre-elles, nous avons déterminé d'une manière théorique le nombre de transition déclenchante qui aboutit à une ou plusieurs conséquences détectées. En effet, dans notre système actuel de détermination, il a présence de doublons comme nous avons pu l'expliquer, étant donné que la transition déclenchante devient conséquence et vice et versa. Seules les transitions déclenchantes sans conséquence détectée sont données directement sans doublon. Ainsi, pour supprimer les doublons, tout du moins en limiter le nombre, nous avons décidé de procéder de la manière suivante. Nous sommes partis du postulat que lorsque nous détectons un nombre  $Y$  de triggerings ayant  $X$  conséquences, le nombre réel de triggerings ayant  $X$  conséquence, noté  $Nb_{\text{Triggering}, i}$  est défini par :

$$Nb_{Triggering,i} = \frac{Y}{(X+1)} \quad [A5.1]$$

Pour exemple, prenons le cas suivant : 210 transitions déclenchantes avec 2 conséquences détectées, cela veut dire qu'il y a réellement 70 transitions déclenchantes, les autres sont justes des doublons.

Ainsi, le nombre total de transitions déclenchantes ayant au moins une conséquence, notée  $Nb_{Triggering}$ , est déterminé de la manière suivante :

$$Nb_{Triggering} = \sum_{i=1}^{12} Nb_{Triggering,i} \quad [A5.2]$$

A5.2.3. Étape 3 :

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer le nombre de conséquences réelles associées à l'ensemble de ces transitions déclenchantes avec conséquences; nous avons au préalable déterminé le pourcentage de chaque catégorie, c'est-à-dire quel est le pourcentage de 1 conséquence, 2 conséquences... à partir des résultats directement obtenus par le script, pas de post traitement (présence de doublons). Ainsi, nous obtenons la relation suivante :

$$\%_{Consequences,i} = \frac{Nb_{Consequences,i}}{\sum_{i=1}^{12} Nb_{Consequences,i}} \quad [A5.3]$$

Ainsi, nous obtenons le nombre total de conséquences de la manière suivante :

$$Nb_{Consequences} = \left( \sum_{i=1}^{12} \%_{Consequences,i} \times Nb_{Consequences,i} \right) \times Nb_{Triggering} \quad [A5.4]$$

#### A5.2.4. Étape 4 :

Nous connaissons donc le nombre réel, tout du moins sans doublon, de transitions déclenchantes, le nombre de conséquences, ainsi que le nombre de transitions déclenchantes sans conséquence; ce dernier correspond aux transitions sans conséquence. Nous sommes donc en mesure de déterminer le nombre total de transitions, noté  $Nb_{TotalTransition}$ , qui se sont réellement déroulées lieu au cours de cette dynamique.

$$Nb_{TotalTransitions} = Nb_{Triggerings} + Nb_{Consequences} + Nb_{SansConsequences} \quad [A5.5]$$

Comme nous avons pu le faire remarquer précédemment, nous devons vérifier que le nombre de transitions recalculé,  $Nb_{Totaltransitions}$ , doit être sensiblement égal au nombre de transitions que nous avons déterminé grâce au script, ce nombre ne comprenant pas de doublons. Comme vous pouvez le constater dans le tableau ci-dessous, tableau 15, ayant pour objet d'étude le PE<sub>250Mono</sub>, nous avons bien un nombre de transitions recalculé similaire à celui provenant directement du script.

Tableau 15 : % de différence entre le nombre de transitions déterminées par le script et celui recalculé.

T (K)	120	140	160	180	200	220
% de différence	0,0	0,5	3,7	7,1	2,8	0,3
T (K)	240	260	280	300	320	340
% de différence	1,6	1,5	2,7	4,4	5,8	7,3
T (K)	360	380	400	420	440	460
% de différence	9,5	11,6	13,2	14,1	15,3	16,0
T (K)	480	500	520	540	560	580
% de différence	16,2	16,4	16,1	16,1	15,4	15,0

A haute température, nous avons déterminé des valeurs de transitions d'environ 10% plus élevées, mais cela n'est pas surprenant. A très haute température, les transitions s'effectuent de manière beaucoup plus rapide et notre script n'est pas calibré pour de telles vitesses.

Les étapes 5 et 6 de ce travail de retraitement consistent cette fois-ci à déterminer non pas le nombre de transitions déclenchantes et de conséquences, mais à savoir exactement où se trouvent ces conséquences par rapport aux transitions déclenchantes et à déterminer leur nombre, en évitant les doublons. Ce deuxième travail de retraitement s'effectue à partir des données issues d'un deuxième script, cette fois-ci s'intéressant à la position des conséquences (voir Annexe 7).

#### A5.2.5. Étape 5 :

Pendant cette étape nous avons déterminé la probabilité de trouver une conséquence associée aux proches voisins de chaque dièdre. Par exemple, nous avons cherché à déterminer la probabilité de trouver une transition à  $n = \pm 2$ , c'est-à-dire située sur un dièdre se trouvant à une distance de 2 dièdres de la situation déclenchante. Cette probabilité associée au  $n^{\text{ème}}$  voisin se définit donc de la manière suivante :

$$\%_n = \frac{Nb_{Consequences,n}}{\sum_{n=\pm 1}^{\pm 8} Nb_{Consequences,n}} \quad [A5.6]$$

#### A5.2.5. Étape 6 :

Nous sommes donc maintenant en mesure de déterminer le nombre réel, entendons par là sans doublon, de conséquences situées sur chaque voisin,  $n = \pm 1, 2, \dots, 8$ . Pour cela,

nous allons utiliser le  $Nb_{Consequence}$  que nous avons déterminé précédemment. Pour chaque  $n^{\text{ème}}$  proche voisin le nombre de conséquences est donc le suivant :

$$Nb_{n=i} = \%_{n=i} \times Nb_{Consequence} \quad [A5.7]$$

## **Annexe 6 : Script 1 - « Détermination des transitions et du nombre de conséquences associées.»**

Dans cette annexe est présentée la structure annotée du script que nous avons utilisé pour de la détermination du nombre de transitions entre états rotamériques, mais également, pour la détermination de nombre de conséquences associées à chacune de ces transitions.

Ce script de calcul a été écrit en python. La version utilisée est la 3.3. L'ensemble des paramètres représentés ici est celui utilisé pour l'étude du polyéthylène (chaîne de 250 monomères). Les annotations sont données en gris.

##### Début du script #####

#1 : Dans cette section, est définis l'ensemble des paramètres à fixer avant d'utiliser le script. Ils permettent de déterminer les conditions de sauts, c'est-à-dire les conditions de saut qu'un dièdre doit respecter pour être considéré comme étant une « vraie » transition rotamérique (situation déclenchante ou conséquence, voir chapitre 7).

La signification des différents paramètres est donc la suivante (une représentation imagée est donnée sur la figure 3 du chapitre 6) :

- pp = temps de la transition, nombre de « frames » d'enregistrement. Dans le cadre du PE250mono, la valeur des angles dièdre était déterminée tous les 500fs. Ainsi, pp = 6, signifie qu'on regarde les transitions sur un temps de 3ps (transition déclenchante)
- kk = hauteur du saut en degré (transition déclenchante)
- nn = temps de la transition (conséquence)
- xx = hauteur du saut en degré (conséquence)

De plus, à ce niveau du script, nous fixons la date à partir de laquelle nous commençons à compter les transitions, grâce au paramètre noté xx1. Arbitrairement, nous avons laissé les 100 premiers « frames » de façon à donner assez de temps à la chaîne pour relaxer.

Également, la température est représentée par le paramètre T. Les températures de début et de fin de l'étude y sont indiquées.

Détermination des différents paramètres : pp, kk...

T = 20

while T < 81:

#2 : Dans cette section, les données extraites des dynamiques sont extraites et retraitées avant de déterminer les transitions (déclenchantes et conséquences).

**chemin1** = « adresse du dossier dans lequel se trouve le fichier contenant les valeurs des angles aux différents temps pour une température donnée. » Suivi de la commande `chdir()`.

**with open**("Nom du fichier de sortie", "w") as **oupt3**:

**conf2** = 1

**B** = [[0 for j in range(0,9)] for i in range(0,15)]

while **conf2** < 8:

**chemin4** = « adresse du dossier dans lequel se trouve le fichier contenant les valeurs des angles aux différents temps. » Suivi de la commande `chdir()`.

Détermination du nombre de lignes dans chaque fichier contenant les angles, création de la variable : « nb\_ligne ». Cette partie est suivie de la création d'une matrice, notée M1, de « nb\_ligne » et 3 colonnes.

Ensuite, ouverture du fichier contenant les angles et extraction du numéro de l'angle (M1[nb\_ligne][0]), ainsi que sa valeur (M1[nb\_ligne][1]), qui est convertie en degrés juste après.

Détermination du « pas » d'une frame, c'est-à-dire le nombre de dièdres par « frame ». Une fois ce travail réalisé, le script classe les angles suivant l'état rotamérique dans lequel il se trouve. Exemple, si un angle est entre 120 et 240 degrés, alors il est trans. M1[" "][2] = 1, et ainsi de suite.

```
confx = 0

while confx < nb_ligne:

    if float(M1[confx][1]) >= 120 and float(M1[confx][1]) < 240:

        M1[confx][2] = 2

    confx = confx + 1
```

Afin d'éviter les brusques variations, comme expliqué lors du chapitre 4, une moyenne glissante sur 5 données est réalisée. Une fois réalisée, pour chaque dièdre, à chaque temps, le script attribue à nouveau son état rotamérique (comme montré précédemment).

#3 : Dans cette section, le script va déterminer les transitions déclenchantes, ainsi que le nombre de conséquences. Afin d'éviter les effets de bouts de chaîne, les 20 premiers et



les 20 derniers dièdres ne sont pas pris en compte. Comme indiqué précédemment, nous commençons la détermination à partir de la « frame » 100.

```
angle = 20  
  
while angle < 477:  
  
    t = angle + xx1
```

Pour permettre cette détermination, nous avons pris le parti qu'une transition est effective si elle persiste au minimum 1,5ps, soient 3 « frames » au vu de nos paramètres d'enregistrement. De plus, sur ces trois temps, le saut d'angle par rapport au temps t, doit être supérieur à 40 degrés (paramètre « kk »). Ce n'est qu'à ces conditions qu'une transition est acceptée comme telle. Dans l'exemple de script ci-dessous, le nombre de transition est comptabilisé dans la première colonne de la matrice B.

```
while t < nb_ligne2 - xx1:  
  
    delta1 = float(M[t + pp * pas][1]) - float(M[t][1])  
  
    (Faire de même pour delta 2 et 3)  
  
    if abs(float(delta1)) > kk and abs(float(delta2)) > kk and abs(float(delta3)) >  
kk and abs(float(delta1)) < int(360 - kk):  
  
        B[0][conf2] = B[0][conf2] + 1
```

Détermination du nombre de conséquences. Afin de déterminer la présence ou non d'une conséquence, la méthode utilisée est la même que celle précédemment utilisée pour la détermination des situations déclenchantes. Seuls les paramètres changent, « nn » au lieu de « pp »... De plus, comme montré dans l'exemple ci-dessous, nous ajoutons la variable *i*, de façon à regarder sur les dièdres se trouvant à plus ou moins 8 de la situation déclenchante.

```
i = -8
```

```
while i < 9:
```

```
    if i < 0 or i > 0:
```

```
        delta1P = float(M[t + i + nn * pas][1]) - float(M[t + i][1])
```

Ensuite, suivant le nombre de conséquences, le script classe les transitions déclenchantes. Par exemple, dans la colonne 2 de la matrice de résultats est comptabilisé le nombre de transitions déclenchantes ayant une conséquence, dans la colonne 3, celles ayant deux conséquences, et ainsi de suite.

```
if flag2 == 0:
```

```
    B[1][conf2] = B[1][conf2] + 1
```

```
if flag2 == 1:
```

```
    B[2][conf2] = B[2][conf2] + 1
```

Incrémentation :

$$t = t + (pp + 1) * pas$$

$$t = t + pas$$

$$angle = angle + 1$$

$$conf2 = conf2 + 1$$

Détermination de la moyenne ( $M_1$ ) et de l'écart type ( $EC_1$ ), sur le nombre de configuration, pour chaque type de transition. Ceci est suivi par le calcul d'une nouvelle moyenne en enlevant les valeurs jugées aberrantes, c'est-à-dire celles dont la valeur est située en dehors  $M_1 \pm EC_1$ .

Écriture des résultats, retranscription de la matrice B.

```
oupt3.write("Retranscription de la matrice B")
```

$$T = T + 20$$

## **Annexe 7 : Script 2 – « Détermination des transitions entre états rotamériques et de l'emplacement des conséquences associées. »**

Dans cette annexe est présentée la structure annotée du script que nous avons utilisé pour de la détermination des transitions entre états rotamériques, mais également, pour la détermination de l'emplacement, c'est-à-dire à quelle distance de la transition déclenchante, des conséquences associées.

Ce script de calcul a été écrit en python. La version utilisée est la 3.3. L'ensemble des paramètres représentés ici sont ceux utilisés pour l'étude du polyéthylène (chaîne de 250 monomères). Les annotations sont données en gris.

##### Début du script #####

#1 : Dans cette section, sont définis l'ensemble des paramètres à fixer avant d'utiliser le script. Ils permettent de déterminer les conditions de sauts, c'est-à-dire les conditions de sauts qu'un dièdre doit respecter pour être considéré comme étant une « vraie » transition rotamérique (situation déclenchante ou conséquence, voir chapitre 7).

La signification des différents paramètres est donc la suivante (une représentation imagée est donnée sur la figure 3 de l'annexe 4) :

- pp = temps de la transition, nombre de « frames » d'enregistrement. Dans le cadre du PE<sub>250mono</sub>, la valeur des angles dièdre était déterminée tous les 500fs. Ainsi, pp = 6, signifie que nous regardons les transitions sur un temps de 3ps (transition déclenchante)
- kk = hauteur du saut en degrés (transition déclenchante)
- nn = temps de la transition (conséquence)
- xx = hauteur du saut en degrés (conséquence)

De plus, à ce niveau du script nous fixons la date à partir de laquelle nous commençons à compter les transitions, grâce au paramètre noté `xx1`. Arbitrairement, nous avons laissé les 100 premiers « frames » de façon à donner assez de temps à la chaîne pour relaxer. Également, les températures, la température est représentée par le paramètre `T`, de début et de fin de l'étude `y` sont indiquées.

Détermination des différents paramètres : `pp`, `kk`...

```
T = 20
```

```
while T < 601:
```

`#2` : Dans cette section, les données extraites des dynamiques sont extraites et retraitées avant de déterminer les transitions (déclenchantes et conséquences).

`chemin1` = « adresse du dossier dans lequel se trouve le fichier contenant les valeurs des angles aux différents temps pour une température donnée. » Suivi de la commande `chdir()`.

```
with open("Nom du fichier de sortie", "w") as oupt3:
```

```
    conf2 = 1
```

```
    B = [[0 for j in range(0,9)] for i in range(0,15)]
```

```
    while conf2 < 8:
```

`chemin4` = « adresse du dossier dans lequel se trouve le fichier contenant les valeurs des angles aux différents temps. » Suivi de la commande `chdir()`.

Détermination du nombre de lignes dans chaque fichier contenant les angles, création de la variable : « nb\_ligne ». Cette partie est suivie de la création d'une matrice, notée M1, de « nb\_ligne » et 3 colonnes.

Ensuite, ouverture du fichier contenant les angles et extraction du numéro de l'angle (M1[nb\_ligne][0]), ainsi que sa valeur (M1[nb\_ligne][1]), qui est convertie en degrés juste après.

Détermination du « pas » d'une frame, c'est-à-dire le nombre de dièdres par « frame ». Une fois ce travail réalisé, le script classe les angles suivant l'état rotamérique dans lequel il se trouve. Exemple, si un angle est entre 120 et 240 degrés, alors il est trans. M1[" "][2] = 1, et ainsi de suite.

```
confx = 0
while confx < nb_ligne:
    if float(M1[confx][1]) >= 120 and float(M1[confx][1]) < 240:
        M1[confx][2] = 2
    confx = confx + 1
```

Afin d'éviter les brusques variations, comme expliqué lors du chapitre 4, une moyenne glissante sur 5 données est réalisée. Une fois réalisée, pour chaque dièdre, à chaque temps, le script attribue à nouveau son état rotamérique (comme montré précédemment).

#3 : Dans cette section, le script va déterminer les transitions déclenchantes, ainsi que leurs conséquences. Afin d'éviter les effets de bouts de chaîne, les 20 premiers et les 20 derniers dièdres ne sont pas pris en compte. Comme indiqué précédemment, nous commençons la détermination à partir de la « frame » 100.

```
angle = 20
```

```
while angle < 477:
```

```
    t = angle + xx1
```

Pour permettre cette détermination, nous avons pris le parti qu'une transition est effective si elle persiste au minimum 1,5ps, soit 3 « frames » au vu de nos paramètres d'enregistrement. De plus, sur ces trois temps, le saut d'angle par rapport au temps t, doit être supérieur à 40 degrés (paramètre « kk »). Ce n'est qu'à ces conditions qu'une transition est acceptée comme telle. Dans l'exemple de script ci-dessous, le nombre de transition est comptabilisé dans la première colonne de la matrice B.

```
while t < nb_ligne2 - xx1:
```

```
    delta1 = float(M[t + pp * pas][1]) - float(M[t][1])
```

```
    (Faire de même pour delta 2 et 3)
```

```
    if abs(float(delta1)) > kk and abs(float(delta2)) > kk and abs(float(delta3)) >
kk and abs(float(delta1)) < int(360 - kk):
```

```
        B[0][conf2] = B[0][conf2] + 1
```

Détermination du type de transition, est-ce une transition de l'état trans vers l'état gauche -, de trans vers gauche + ... ? (Un exemple est donné ci-dessous). Rappel : trans, g+ et g- sont notés respectivement 2, 3 et 1.

```
if float(M[t][2]) == 1 and float(M[t + pp * pas][2]) == 2:
```

```
    B[12][conf2] = B[12][conf2] + 1
```

Détermination des conséquences. La méthode utilisée est la même que celle précédemment utilisée pour la détermination des situations déclenchantes. Seuls les paramètres changent, « nn » au lieu de « pp »... De plus, comme montré dans l'exemple ci-dessous, nous ajoutons la variable i, de façon à regarder sur les dièdres se trouvant à plus ou moins 8 de la situation déclenchante.

```
    i = -8
```

```
    while i < 9:
```

```
        if i < 0 or i > 0:
```

```
            delta1P = float(M[t + i + nn * pas][1]) - float(M[t + i][1])
```

Détermination de la position des conséquences, par rapport aux situations déclenchantes. A compléter, l'exemple donné est pour une conséquence se trouvant sur le dièdre juxtaposant la situation déclenchante (à gauche (i == -1) ou à droite (i == 1)).



if  $i == 1$  or  $i == -1$ :

$B[4][\text{conf2}] = B[4][\text{conf2}] + 1$

$i = i + 1$

$B[1][\text{conf2}]$  : prise en compte des retours en arrière.

$B[2][\text{conf2}]$  : prise en compte des transitions « déclenchantes » n'ayant pas de conséquence.

$B[3][\text{conf2}]$  : prise en compte du total des « retours ».

Incrémentation :

$t = t + (\text{pp} + 1) * \text{pas}$

$t = t + \text{pas}$

$\text{angle} = \text{angle} + 1$

$\text{conf2} = \text{conf2} + 1$

Détermination de la moyenne ( $M_1$ ) et de l'écart type ( $EC_1$ ), sur le nombre de configurations, pour chaque type de transition. Ceci est suivi par le calcul d'une nouvelle moyenne en enlevant les valeurs jugées aberrantes. C'est-à-dire celles dont la valeur est située en dehors  $M_1 \pm EC_1$ .

Sortie des résultats, retranscription de la matrice B.

```
oupt3.write("Retranscription de la matrice B")
```

```
T = T + 20
```