

**Dynamique des états de l'eau au sein de polymères perfluorés**

par

Alexandre Fleury

mémoire présenté au Département de chimie  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mars 2017

Le 31 mars 2017

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Alexandre Fleury dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Armand Soldera  
Directeur de recherche  
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte  
Membre interne  
Département de chimie

Professeure Gessie Brisard  
Présidente rapporteur  
Département de chimie

*« Quiconque détermine sa vie par la tâche de rechercher des connexions particulières de la nature est placé de lui-même sans cesse devant la question de savoir comment ces connexions particulières viennent s'agencer harmonieusement dans le tout sous la forme duquel la vie ou le monde s'offrent à nous. »*

Werner Heisenberg, *Le Manuscrit de 1942*

# Sommaire

Une inquiétude majeure de notre société moderne est de fournir de l'énergie à une demande mondiale toujours croissante. Les énergies alternatives sont alors un domaine de recherche stimulant et stimulé. Comme technologie prometteuse, les piles à combustible comportant une membrane conductrice de protons montrent des résultats encourageants en simulation et en laboratoire. Ces membranes sont souvent composées de polymères perfluorés, comme le Nafion<sup>®</sup>, malgré leur coût et leur faible efficacité à haute température. Une meilleure compréhension de leurs propriétés intrinsèques mènerait à des indices vers de nouvelles membranes stables thermiquement, chimiquement, et plus efficaces.

Cette étude concerne alors la simulation de membranes composées de Nafion<sup>®</sup> à différents taux d'hydratation. Une des problématiques mentionnées précédemment concerne l'efficacité des membranes à faible taux d'hydratation. La conductivité du Nafion<sup>®</sup> décroît fortement lorsque peu de molécules d'eau sont présentes dans le matériau. Ce fait est directement lié aux états de l'eau. En effet, les molécules présentes en faible concentration ne se comportent pas comme l'eau en *bulk* (ex. : un verre d'eau). Celles-ci sont fortement liées au groupement chimique sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), ce qui réduit leur mobilité et, par ailleurs, leur capacité de conduire des protons. À plus haute concentration en eau dans la membrane, trois autres états apparaissent : l'eau normale, un état intermédiaire et l'eau liée au groupement  $\text{SO}_3\text{H}$ . La conductivité de la membrane augmente donc drastiquement lorsque la prise d'eau de la membrane atteint un seuil critique. Une fraction élevée d'eau à l'état normale dans une membrane est alors corrélée à une meilleure efficacité de cette dernière. Par ailleurs, ceci explique pourquoi le Nafion<sup>®</sup> trône au sommet du palmarès pour les matériaux solides conducteurs : en comparaison avec les autres matériaux, ce polymère perfluoré possède plus d'eau à l'état normal (pour un taux d'hydratation constant).



Les résultats font alors objet de l'identification des états de l'eau dans un matériau simulé. Dans un premier temps, la quantification des pourcentages relatifs des états de l'eau au sein d'une membrane perfluorée a été faite. L'état le plus important est l'eau libre, où cette quantité dans une membrane est corrélée avec la conductivité de celle-ci. La performance de cette dernière est alors reliée à l'eau libre qu'elle contient. Pour confirmer les bonnes définitions employées, les molécules d'eau sont alors soumises à des tests pour sonder leur déplacement et rotation dans l'espace. Les données calculées sont ensuite comparées à des expériences en calorimétrie différentielle à balayage (DSC), résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et spectroscopie d'impédance électrique. La validation des résultats étant faite, le transfert des connaissances aux polymères dérivés du norbornène peut être accompli. Ces nouvelles connaissances seront la clé pour l'élaboration d'une procédure de simulation à la prédiction de nouveaux matériaux. Les perspectives à court terme englobent l'étude de différents dérivés du norbornène. Les composés les plus prometteurs seront communiqués à des chimistes spécialistes en synthèse de matériaux fonctionnels.

Au moment d'écrire ces lignes, une partie des résultats de ce mémoire a été publiée dans un numéro spécial de *Fuel Cells*, « Theory and Modeling of Fuel Cells » édité par Michael Eikerling (1). De plus, les résultats ont été communiqués par affiche au 98e et 99e *Canadian Chemistry Conference and Exhibition*, respectivement à Ottawa et Halifax et au 9e colloque annuel du Centre Québécois des Matériaux Fonctionnels (CQMF) à Montréal.

**Mots clés :** simulation, piles à combustible, électrolytes, criblage à haut débit, transition vitreuse, polynorbornène, dynamique locale

# Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au soutien de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à mon directeur de recherche, Pr Armand Soldera, pour sa patience, sa motivation et ses voies de solution qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Mon stage à l'Institut Physique de Rennes (IPR) a été une expérience enrichissante avec l'accueil chaleureux d'Aziz Ghoufi. Je désire aussi remercier la Pr Gessie Brisard ainsi que le Pr Patrick Ayotte qui ont accepté d'examiner ce mémoire de maîtrise.

Je voudrais exprimer aussi ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Enfin, j'aimerais remercier les financements et ressources de calcul tels que le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG), les Fonds de recherche nature et technologies du Québec (FRQNT), le Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), ainsi que les plateformes Calcul Québec et Calcul Canada.

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>iv</b>
<b>Remerciements</b>	<b>vi</b>
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>x</b>
<b>Liste des acronymes et symboles</b>	<b>xii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
Motivations et intérêts . . . . .	1
État de l’art et théorie . . . . .	4
Matériaux . . . . .	5
Conductivité . . . . .	8
Polymères perfluorés . . . . .	10
États de l’eau . . . . .	12
Objectifs et hypothèses . . . . .	15
<b>Chapitre 1 — Méthodologie</b>	<b>17</b>
1.1 Simulation multi-échelles . . . . .	17
1.1.1 Niveau quantique . . . . .	19
1.1.2 Niveau atomistique . . . . .	20
1.1.3 Niveau mésoscopique . . . . .	21

1.2	Simulation de la matière molle . . . . .	21
1.2.1	Défis rencontrés . . . . .	22
1.2.2	Faits saillants de notre procédure . . . . .	25
1.3	Erreurs . . . . .	28
1.3.1	Erreurs systématiques . . . . .	29
1.3.2	Erreurs aléatoires . . . . .	33
<b>Chapitre 2 — Résultats</b>		<b>35</b>
2.1	Préliminaires . . . . .	35
2.2	Présentation des résultats . . . . .	38
2.2.1	Transition vitreuse en fonction de l'hydratation . . . . .	39
2.2.2	Distribution radiale et nombre de coordinations . . . . .	46
2.2.3	Dynamique l'eau . . . . .	50
2.3	Discussion . . . . .	60
<b>Chapitre 3 — Perspective</b>		<b>66</b>
3.1	Forces et faiblesses de l'étude . . . . .	66
3.2	Simulation du polynorbornène fonctionnalisé . . . . .	72
<b>Conclusion</b>		<b>75</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>77</b>
<b>Annexe 1 : Détails de simulation</b>		<b>85</b>

# Liste des tableaux

1	Définitions rapportées des états de l'eau en simulation . . . . .	15
2	Équivalence des concentrations en eau . . . . .	36
3	Mise en comparaison des ordres de grandeur de quantités rencontrées . . . . .	41

# Liste des figures

1	Consommation mondiale d'électricité par source d'énergie . . . . .	2
2	Densité d'énergie versus la densité de puissance . . . . .	2
3	Fonctionnement d'une pile à dihydrogène . . . . .	4
4	Structures de membranes échangeuses de protons . . . . .	5
5	Processus physico-chimiques au sein d'une membrane en fonction . . . . .	6
6	Différences en morphologie pour le Nafion <sup>®</sup> et le SPEEK . . . . .	9
7	Mécanismes de transport d'un proton . . . . .	10
8	Énergie d'interaction CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H et H <sub>2</sub> O . . . . .	14
9	États de l'eau schématisés . . . . .	14
10	Simulation multi-échelles appliquée aux polymères perfluorés . . . . .	18
11	Génération de chaîne ayant entraîné une direction préférentielle . . . . .	22
12	Surface d'énergie potentielle en une dimension . . . . .	23
13	Choix des configurations selon la distance entre les bouts de la chaîne et l'énergie potentielle . . . . .	26
14	Équilibre mécanique . . . . .	26
15	Structure de Lewis pour le Nafion <sup>®</sup> étudié . . . . .	36
16	Boîtes de simulation pour les concentrations massiques 0,0 % et 26,1 % . . . . .	37
17	Densité en fonction de la concentration en eau . . . . .	38
18	Volume spécifique en fonction de la température pour le système $\lambda = 0$ . . . . .	40
19	Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour le système $\lambda = 0$ . . . . .	43
20	Température de transition vitreuse en fonction de la concentration en eau . . . . .	44
21	Observation de l'effet antiplastique . . . . .	45

22	Illustration du principe de la fonction de distribution radiale . . . . .	47
23	Fonction de distribution radiale pour la paire soufre-soufre . . . . .	48
24	Fonction de distribution radiale pour la paire soufre-oxygène . . . . .	49
25	Nombres de coordination intégrés à partir des figures 23 et 24 . . . . .	50
26	Proportions relatives des catégories d'eau selon la concentration . . . . .	52
27	Représentation schématique d'un déplacement quadratique moyen . . . . .	54
28	Exemple de déplacements quadratiques moyens pour $\lambda = 22,5$ à 300 K . . . . .	55
29	Coefficient de diffusion selon la concentration totale et le type d'eau . . . . .	56
30	Fonctionnement de l'autocorrélation angulaire . . . . .	57
31	Exemple d'évolution temporelle de la fonction d'autocorrélation angulaire $P_2$ pour $\lambda = 22,5$ à 300 K . . . . .	58
32	$\tau_0$ selon la concentration totale et le type d'eau . . . . .	59
33	$\beta$ selon la concentration totale et le type d'eau . . . . .	60
34	Molécule d'eau définie comme faiblement liée . . . . .	63
35	Énergies libres de liaison $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ et $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	67
36	Boîte de simulation calquant le processus physique d'hydratation . . . . .	70
37	Structures de Lewis du polynorbornène . . . . .	72
38	Polynorbornènes modifiés . . . . .	74
39	Cribblage à haut débit . . . . .	74

# Liste des acronymes et symboles

Acronyme et symboles	Définition
$\lambda$	Nombre de molécules d'eau par SO <sub>3</sub> H
CL	Couche de catalyseur
CPU	Unité centrale de traitement ( <i>Central Processing Unit</i> )
CQMF	Centre Québécois sur les matériaux fonctionnels
CRSNG	Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie
DFT	Théorie de la densité fonctionnelle
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EW	Masse équivalente
FLOPS	Nombre d'opérations par seconde sur des nombres à virgule flottante
FRQNT	Fonds de recherche nature et technologies du Québec
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GDL	Couche de diffusion pour le gaz
HF	Hartree-Fock
IEC	Capacité d'échange d'ions
LPCM	Laboratoire de physico-chimie moléculaire
MSD	Déplacement quadratique moyen
PBC	Condition limite périodique
PEM	Membrane échangeuse de protons
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RDF	Fonction de distribution radiale
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SANS	Diffusion des neutrons aux petits angles
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SPEEK	Polyétheréthercétone sulfoné
SSD	<i>Solid-state drive</i>
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
T <sub>m</sub>	Température de fusion
VMD	<i>Visual Molecular Dynamics</i>



# Introduction

L'introduction de ce mémoire se fera en précisant tout d'abord les motivations et les intérêts des piles à combustible. Ensuite, un état de l'art situera le lecteur dans le domaine où le projet est établi. Finalement, la conclusion de ce chapitre détaillera les objectifs en définissant les hypothèses de travail.

## Motivations et intérêts

La population mondiale requiert des besoins énergétiques grandissants. L'offre en énergie va de soi pour soutenir les développements des transports, télécommunications et secteurs industriels. Cette demande augmente avec les années, comme le montre la Figure 1. Nous notons par ces données la grande proportion qu'occupent les énergies fossiles. Étant donné les enjeux tels le pic pétrolier et la préservation de l'environnement, de nombreuses ressources vont dans le développement des énergies alternatives. Quelques exemples sont mis en graphique par rapport aux densités d'énergie et de puissance (par rapport à la masse de l'appareil) dans la Figure 2. Le positionnement des piles à combustible dans le schéma montre que cette technologie est capable de délivrer une grande quantité d'énergie sur de longues périodes de temps. La portabilité de la technologie est alors une force qui pourrait être exploitée dans les applications mobiles comme les transports, les télécommunications et l'aéronautique.

Le fonctionnement d'une pile à combustible typique est schématisé dans la Figure 3. Deux réactions d'oxydoréduction se produisent dans la cellule, soit les réactions d'oxydation du dihydrogène en protons et de réduction du dioxygène en eau. Le dihydrogène purifié arrive d'un système sous pression et diffuse vers l'électrode. Présentement, les métaux nobles dominent le palmarès des matériaux pour les catalyseurs tant à l'anode qu'à la cathode. Le dihydrogène

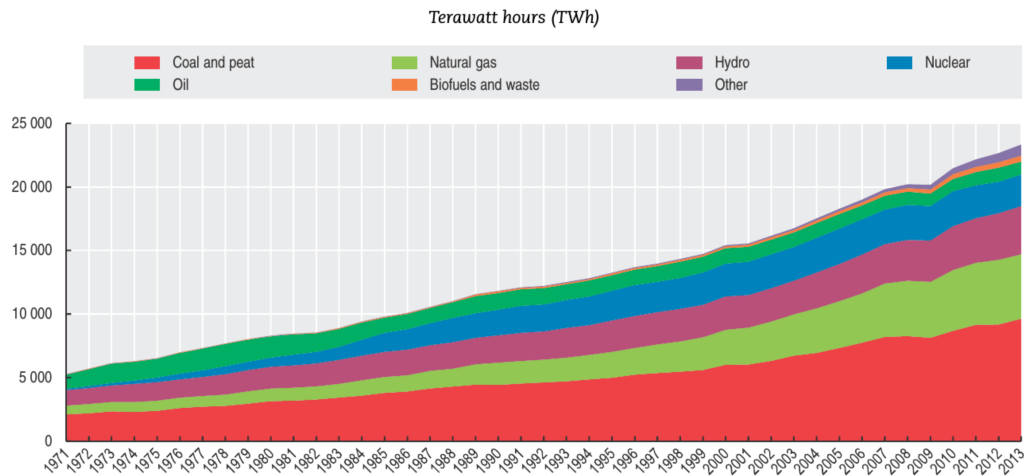


Figure 1 – Consommation mondiale d’électricité par source d’énergie (2). L’ensemble de la demande est croissante. Les énergies fossiles occupent encore à ce jour une grande proportion de l’offre en énergie.

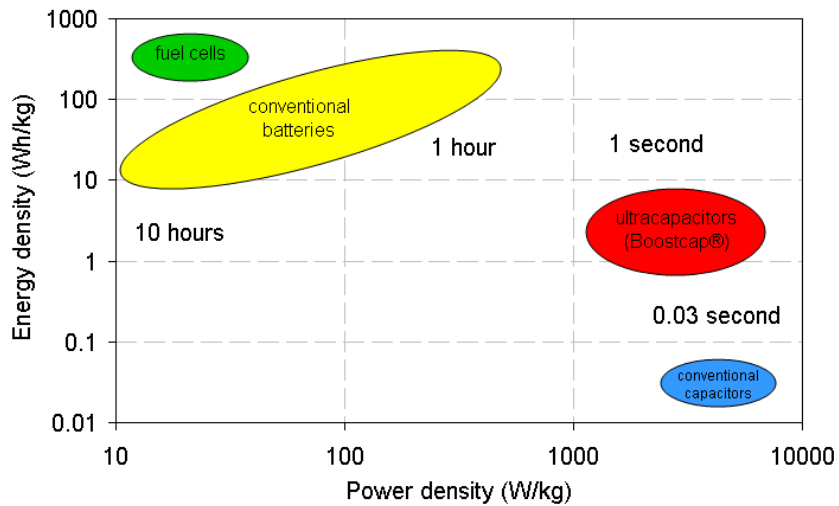


Figure 2 – Densité d’énergie versus la densité de puissance de divers dispositifs électrochimiques (3). L’endroit dans le diagramme détermine l’application dans laquelle la technologie sera utilisée. Du côté des piles à combustible, les appareils portables pourraient en bénéficier.

est alors dissocié en protons et en électrons par la demi-réaction  $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ . Les électrons traversent un circuit électrique pour terminer à la cathode où le dioxygène est réduit en eau par la demi-réaction  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . La demi-réaction à deux électrons menant au peroxyde est aussi possible, mais ce problème est abordé dans le domaine de la chimie catalytique. Par conséquent, la réaction globale s'écrit  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Le choix du couplage des réactions dictera le potentiel standard aux électrodes. Ce potentiel est relié à l'énergie standard de Gibbs par l'équation I.1, soit l'énergie potentielle maximale que nous pouvons retirer du système.

$$\Delta G = -nF\mathcal{E} \quad [\text{I.1}]$$

Où  $n$ ,  $F$  et  $\mathcal{E}$  sont respectivement le nombre d'électrons par mole de produits, le nombre de Faraday et la différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique. La thermodynamique imposera alors l'efficacité maximale de la pile par le ratio de l'énergie accessible ( $\Delta G$ ) par l'énergie totale disponible ( $\Delta H$ ). Pour la réaction du dihydrogène avec du dioxygène, l'efficacité thermodynamique est de 83%. D'autres systèmes existent et ces derniers sont catégorisés par rapport à leur électrolyte et température d'opération. En effet, selon les réactions aux électrodes, l'espèce chimique mobile sera différente et entraînera des défis différents dans l'élaboration de l'électrolyte. Le proton possède la mobilité la plus grande par rapport à toutes les autres espèces chimiques principalement à cause de sa petite taille. Les ions carbonates et oxygènes sont utilisés dans des piles fonctionnant à très haute température (le milieu conducteur est généralement composés de céramique(s)) étant donné la faible mobilité de ces ions à température pièce. Pour les applications mobiles, où l'élaboration d'un système de chauffage est non désirée, les piles à combustible utilisant une membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont courtisées.

La recherche de membranes échangeuses de protons, plus généralement appelée électrolytes polymères, est un domaine générant beaucoup d'intérêt. La conception d'une membrane idéale

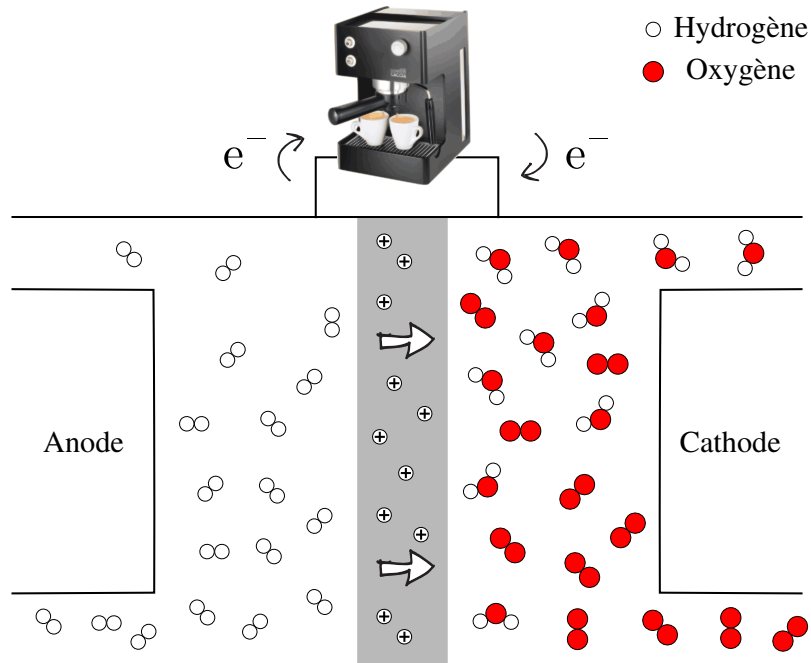


Figure 3 – Fonctionnement d’une pile à dihydrogène. À l’anode, le dihydrogène est oxydé en protons :  $\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ . Les ions traversent un électrolyte (en gris) pour aller réagir à la cathode. Sur celle-ci, le dioxygène est réduit en eau :  $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ . La réaction globale est donc  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ . Le  $\Delta G$  de la réaction étant négatif, de l’énergie peut être extrait du système pour alimenter, par exemple, une cafetière.

est un défi scientifique qui englobe la considération de multiples propriétés pour trouver un ultime compromis. Cette étude se concentrera sur la simulation des polymères électrolytes, aussi appelés aussi *ionomères*, et leur relation avec la conduction de protons.

## État de l’art et théorie

Cette section mettra l’emphase sur les concepts théoriques importants pour comprendre les impacts des chapitres suivants. La discussion englobera les matériaux qui sont utilisés présentement, la conductivité des électrolytes solides et l’état de l’art concernant le Nafion®.

## Matériaux

Les matériaux utilisés dans les membranes à électrolyte solide sont souvent des polymères. Dans les cas où la température d'opération de la cellule doit être élevée, des cristaux fondus sont utilisés comme électrolyte. Cependant, à basse température, un matériau où la mobilité intrinsèque est plus élevée qu'un cristal est indispensable. Les polymères sont alors prisés pour cette application. Ces derniers sont constitués d'une chaîne principale hydrophobe, servant à l'intégrité mécanique, et d'une chaîne latérale hydrophile, pour la conduction des espèces ioniques. La Figure 4 montre quelques structures synthétisées pour l'application dans les piles à combustible.

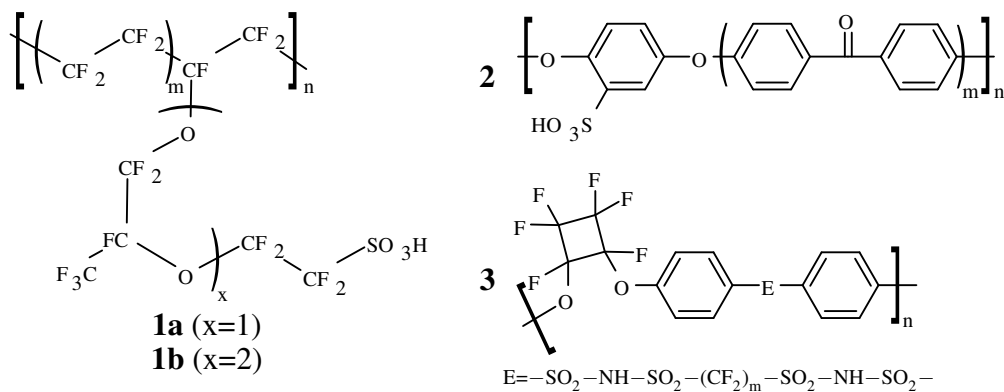


Figure 4 – Structures de membranes échangeuses de protons. **1a** Nafion<sup>®</sup>, Flemion<sup>®</sup> ; **1b** Aciplex<sup>®</sup> ; **2** SPEEK ; **3** Polyéther aromatique PFCB (4).

La recherche de nouveaux matériaux implique plusieurs propriétés cibles à respecter. En bref, les qualités d'une bonne membrane électrolyte se listent comme suit :

1. Perméable aux protons ( $H^+$ )
2. Imperméable face aux gaz (notamment  $H_2$  et  $O_2$ ) et aux combustibles (MeOH)
3. Uniformément hydratée

4. Stables thermiquement et chimiquement

5. Isolant électrique

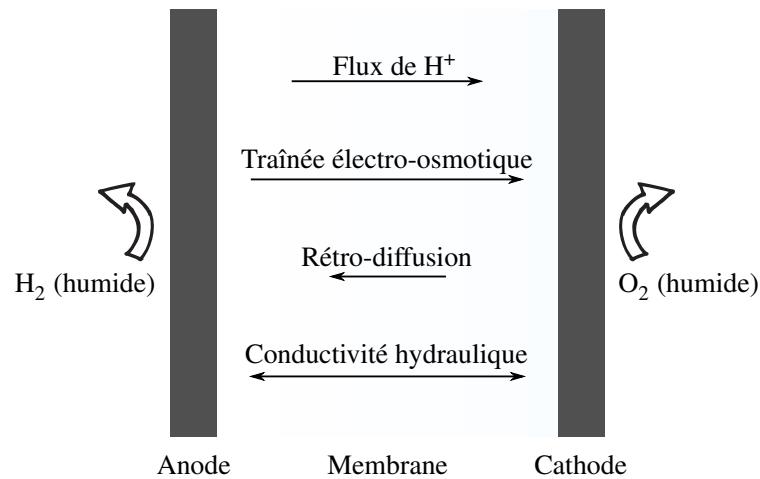
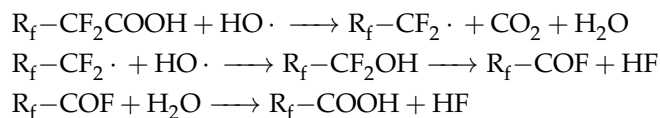


Figure 5 – Processus physico-chimiques au sein d’une membrane en fonction. Un flux net de protons va de l’anode vers la cathode. Ceci entraîne une traînée électro-osmotique de molécules d’eau vers la cathode. Étant donné la concentration supérieure en eau d’un côté de la membrane, un effet de rétro diffusion annule en partie la traînée électro-osmotique. Finalement, la conductivité hydraulique est la propriété des nanopores du Nafion<sup>®</sup> à se gorger d’eau. L’effet le plus important reste la traînée électro-osmotique, ce qui entraîne un gradient en concentration d’eau croissant de l’anode à la cathode.

La première qualité, la perméabilité aux protons, est intrinsèque à l’élaboration d’une membrane. Elle est directement reliée à la performance de celle-ci. Une conductivité faible se traduit en résistance élevée, ce qui augmente la perte d’énergie par résistance ohmique. La deuxième est aussi triviale. Le transfert de carburant de l’autre côté de la membrane empêche les électrons de la réaction de passer à travers le circuit de travail, ce qui diminue l’efficacité et ainsi limite l’apport énergétique que la pile peut fournir. La troisième qualité, l’hydratation uniforme, concerne la distribution en eau au sein de la membrane en fonction. Les principaux processus physico-chimiques sont énumérés dans la Figure 5. Un gradient de concentration en eau trop important à travers la membrane peut entraîner des problèmes au niveau de l’intégrité mécanique ou même sur la conductivité. Le quatrième élément concerne les stabilités thermique et chimique

du matériau. Comme la température d'opération visée est entre 80 °C à 90 °C, températures où les cinétiques de réaction aux électrodes sont facilitées, le polymère doit être stable du point de vue de sa  $T_g$ . Un matériau ayant une  $T_g$  basse n'est pas souhaitable dans la mesure où l'intégrité mécanique est compromise. D'un point de vue chimique, le matériau doit être résistant à l'oxydation. À la cathode, la réduction de l'oxygène provenant de l'air est la réaction qui est la plus couramment couplée à l'oxydation du combustible. De nombreux scientifiques travaillent spécifiquement sur le développement de catalyseurs pour cette réaction. L'enjeu implique le remplacement du platine par des matériaux composites. Deux mécanismes entrent en compétition ; celui à quatre électrons (voulu) et à deux électrons (indésirable). Le chemin à quatre électrons produit de l'eau par la demi-réaction  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ . Le mécanisme à deux électrons implique la production de peroxyde  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$  et est souvent plus présent que nous le voulons dans les alternatives actuelles au platine. Même une infime concentration en peroxyde peut avoir un effet non négligeable sur la membrane. La dégradation du Nafion<sup>®</sup> implique le groupement terminal COOH, implicite à la synthèse du polymère, et peut être expliqué par un mécanisme radicalaire (5).



Chaque itération de ce mécanisme résulte en la perte d'un atome de carbone. Le Nafion<sup>®</sup> est cependant considéré comme étant résistant à l'oxydation, contrairement à d'autres polymères comme le SPEEK ou le polystyrène sulfoné qui ont des atomes d'hydrogène relativement labiles. Finalement, le matériau doit être un isolant électrique pour éviter le court circuit de la pile. La principale qualité, soit la conductivité des protons, sera abordée plus en détail dans la prochaine sous-section étant donné l'importance de celle-ci pour la compréhension de ce document.

## Conductivité

La conductivité d'un matériau solide implique des notions moins triviales qu'en chimie des solutions classique. Plusieurs facteurs influencent la mobilité des protons à travers la membrane. Pour illustrer les explications subséquentes, la Figure 6 montre la différence entre le Nafion<sup>®</sup> et le SPEEK.

La morphologie est plus adaptée au transport des protons dans le Nafion<sup>®</sup> étant donné la grosseur et la percolation des canaux d'eau. Un chemin plus direct pour l'eau au sein du matériau améliore grandement la conduction des protons. Un autre facteur important est l'acidité des groupements fonctionnels. Généralement, des acides forts comme le SO<sub>3</sub>H sont utilisés pour empêcher la réassociation des protons. En dernier lieu, la quantité en eau est importante du point de vue de la conductivité. Les données de la littérature rapportent une conductivité de 0,1 S cm<sup>-1</sup> à hydratation maximale qui diminue de trois ordres de grandeur lorsque sec (6).

Il est pertinent d'expliquer les mécanismes de conduction des protons dans les électrolytes solides. Les protons se déplacent dans les canaux d'eau, qui correspondent aux nanophases hydrophiles au sein du matériau. La Figure 7 illustre les deux mécanismes possibles qu'a un proton dans le but de traverser un milieu conducteur. Le mécanisme de Grotthuss décrit la contribution où le proton saute de molécule d'eau en molécule d'eau par les liaisons hydrogène. Le mécanisme véhiculaire implique une contribution où le proton se déplace purement par transport de masse. Le mécanisme de Grotthuss, ou *proton hopping*, est beaucoup plus rapide que la contribution véhiculaire. En effet, la simulation atomistique ne permet pas nativement la description du mécanisme de Grotthuss. Comme aucun lien ne se brise ou ne se forme, la mesure du mouvement des protons est insensée. Ceci aura des implications pour la suite de l'étude.

En considérant les qualités d'une bonne membrane électrolyte solide, les polymères perfluorés trônent au sommet de l'attention dans la communauté scientifique. Un bref récapitulatif des



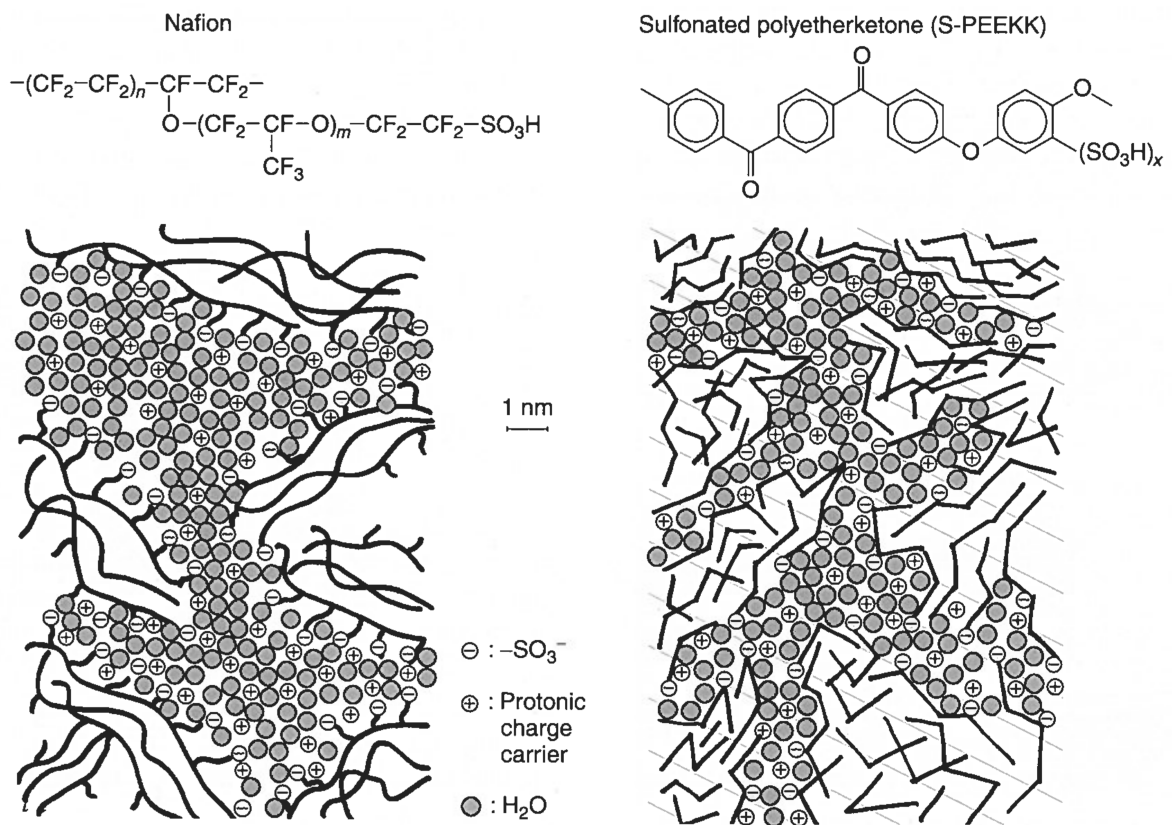


Figure 6 – Différences en morphologie pour le Nafion<sup>®</sup> et le SPEEK. Le Nafion<sup>®</sup> est un meilleur conducteur que le SPEEK. Ce fait est en majeure partie expliqué par le nombre important de culs-de-sac dans le SPEEK. La mobilité est améliorée lorsque les canaux d'eau sont larges et aboutissent en moins de petites cavités. Reproduit avec permission de Vielstich, Wolf, *et al.* Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and applications. Chichester, England Hoboken, N.J : Wiley, 2003. Copyright 2003 John Wiley and Sons.

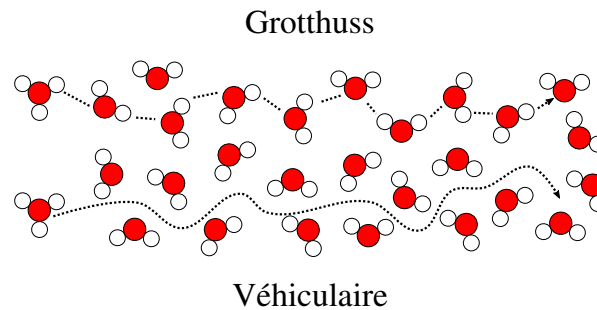


Figure 7 – Mécanismes de transport d'un proton. Le mécanisme de Grotthuss est le mécanisme où le proton saute de molécule d'eau en molécule d'eau via des ponts hydrogènes. Le mécanisme véhiculaire, plus lent, est caractérisé par le transport de masse de l'espèce ionique.

approches publiées pour étudier le Nafion<sup>®</sup> sera présenté dans la sous-section suivante.

### Polymères perfluorés

Le polymère perfluoré le plus populaire est sans aucun doute le polytétrafluoroéthylène, dont l'appellation commerciale est Teflon<sup>®</sup>. Sa version sulfonée, utilisée dans les membranes échangeuses de protons, correspond au Nafion<sup>®</sup>. Vu son efficacité inégalée, de nombreuses recherches ont été produites sur ce matériau. Le nombre d'études devient encore plus impressionnant en considérant l'ensemble des membranes électrolytes polymères perfluorés. Comme les efforts sont nombreux, cette section ne fera point justice au domaine. Cependant, les éléments importants seront relatés pour faire apprécier un petit reflet de la littérature au lecteur.

Comme point de départ, le lecteur est invité à lire le compte rendu de Mauritz *et al.* (7). L'article énumère l'ensemble des études répertoriées sur le Nafion<sup>®</sup>, en insistant sur les études expérimentales sur la morphologie, la microscopie, l'influence de l'eau et d'ions, les propriétés mécaniques et même la simulation. Commençons par un aperçu des études expérimentales sur le Nafion<sup>®</sup> pour ensuite enchaîner sur la modélisation et simulation des polymères perfluorés.

Plusieurs études se concentrent sur la distribution et la dynamique de l'eau dans le Nafion<sup>®</sup> en interprétant des résultats de SAXS, SANS et RMN (8–13). Le résultat vedette en SAXS est le

pic de diffusion large observé à  $0,15 \text{ nm}^{-1}$ , le pic ionomère. Ce pic a comme comportement de se déplacer vers un vecteur d'onde plus petit, ce qui se traduit en une distance de Bragg plus grande. Convertie en distance, cette mesure correspond à un espacement d'environ 5 nm. De nombreuses interprétations ont apparues pour tenter d'expliquer cette seule et unique pièce d'information. Des modèles comme le *cluster network* et le *sandwich-like* tentent d'expliquer la morphologie du Nafion<sup>®</sup> hydraté avec comme point commun l'attribution de la distance de 5 nm à l'espacement entre les domaines ioniques. D'autres groupes ont réalisé des mesures de conductivité et de spectroscopie diélectrique (6, 14–19). En courant continu, la conductivité du Nafion<sup>®</sup> est la meilleure parmi les électrolytes solides ( $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ ). En courant alternatif, les mesures d'impédance montrent trois types de relaxations :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ces relaxations sont associées à la dynamique des mouvements du polymère. La relaxation  $\gamma$  se produit à très basse température, soit  $-100 \text{ °C}$  et est associée aux mouvements de la chaîne principale à courte portée. La transition  $\beta$  se produit à environ  $120 \text{ °C}$  et correspond à la relaxation de la chaîne principale proche des domaines ioniques. Finalement, la transition  $\alpha$  décrit le mouvement de la chaîne principale à longue portée (activation vers  $130 \text{ °C}$ - $140 \text{ °C}$ ). Les transitions  $\alpha$  et  $\gamma$  ne sont pas affectés par la prise en eau. Néanmoins, la transition  $\beta$  est affectée par l'eau et diminue à environ  $-60 \text{ °C}$  lorsque l'activité en eau est maximale (14). Les mesures DSC ont montré les propriétés thermiques des polymères hydratés (20–23). Les  $T_m$  et  $T_g$  sont les événements étudiés, en plus du point de fusion pour l'eau. Finalement, des membranes ont été étudiées sous l'effet de traction à plusieurs températures et taux d'humidité pour en retirer les propriétés mécaniques (24–26).

Du côté computationnel, le Nafion<sup>®</sup> a été modélisé sur plusieurs ordres de grandeur (voir section 1.1 pour une description de la simulation multi échelles). À très petite échelle, des études quantiques ont cerné le mécanisme de déprotonation des groupements sulfoniques (27–30). L'approche d'une molécule d'eau ainsi que l'interaction avec le  $\text{SO}_3\text{H}$  a été visualisée grâce à des méthodes DFT. À l'échelle atomique, de nombreuses études ont abordé des caractéristiques

telles la structure à l'échelle du nanomètre, le comportement de l'eau, le potentiel chimique ainsi que des propriétés mécaniques (31–39). À l'échelle mésoscopique, c'est surtout la structure des canaux d'eau au sein d'une membrane de Nafion<sup>®</sup>, à l'équilibre et sous traction, qui a été représentée (40–43).

Un des effets rencontrés lors des manipulations avec le Nafion<sup>®</sup> est l'antiplastification à bas taux d'hydratation (26, 44–47). L'insertion de petites molécules dans un matériau polymère résulte généralement en l'abaissement de la température de transition vitreuse. Ce fait peut être expliqué par la théorie du volume libre qui, en résumé, indique que l'augmentation du volume accessible aux chaînes polymériques abaisse la température de transition. Cependant, à faible concentration en eau (entre une et quatre molécules d'eau par groupements d'acide sulfonique), le Nafion<sup>®</sup> durcit car les chaînes sont sujettes à une perte de flexibilité (correspondant à une augmentation de la  $T_g$ ). L'explication rapportée dans la littérature de ce phénomène est le pontage des groupements d'acide sulfonique et des ions hydronium ( $H_3O^+$ ) via un réseau de ponts hydrogène (24, 48, 49).

## **États de l'eau**

La sous-section précédente a relaté sommairement les études publiées sur le Nafion<sup>®</sup>. Celle-ci sera plus proche de la programmation principale de ce mémoire de maîtrise. Les états de l'eau seront introduits ainsi qu'un aperçu de l'histoire derrière ce sujet.

L'eau, tout dépendamment de sa position dans une matrice de polymères, n'est pas équivalente. Par équivalence, nous faisons référence à la dynamique de chaque molécule. Ce concept a déjà été exploré pour des biomolécules, comme les protéines ou la cellulose (50). En effet, en fonction de l'interaction de cette petite molécule avec des groupements fonctionnels hydrophiles ou hydrophobes, sa dynamique peut changer de façon drastique, affectant les propriétés du mélange. La Figure 8 montre un exemple d'énergie potentielle en fonction de la distance entre une molécule d'eau et un groupement  $SO_3H$ . Il est alors convenable de penser que l'attraction

engendrée influe sur la dynamique de la molécule d'eau.

De nombreuses études expérimentales font mention des états de l'eau dans des polymères perfluorés. Kim *et al.* ont, en 2003, effectué des expériences DSC et RMN sur des membranes de Nafion® et de BPSH (*disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers*). Les mesures de calorimétrie différentielles à balayages présentées dans cette étude ont permis de quantifier les  $T_g$  en fonction de l'hydratation de la membrane. Vers 0 °C, un pic étroit montre la fusion de l'eau dite normale, c'est-à-dire qui n'est pas affectée par le polymère avec lequel elle est mélangée. Un pic évasé de -20 °C jusqu'à 10 °C décrit de l'eau qui a la capacité de geler, mais avec un comportement non trivial. Le reste de l'eau, quantifiable par le calcul de chaleur de fusion manquante, est associé à une eau qui n'a pas la capacité de geler. Des mesures quantitatives de chacun de ces états n'étant pas possibles en DSC (problème de précision), la RMN a été employée. La quantification des états est alors possible grâce à la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound, qui relie les temps de relaxations en RMN avec les dynamiques des molécules sondes (51).

Lu *et al.* ont publié deux études en 2008 et 2010 relatant des expériences d'impédance électrique sur des polymères perfluorés (17, 52). En changeant la fréquence du changement de polarisation des électrodes, la constante diélectrique complexe  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$  est mesurée. De ces mesures en fonction de la fréquence (par rapport au changement de polarisation des électrodes), des temps de relaxation sont déduits et ces derniers permettent d'identifier la dynamique de chacun des états de l'eau. D'autres groupes se spécialisent dans la technique RMN  $^1\text{H}$  pour cerner les subtilités des états de l'eau (13, 53). Le point commun des études citées est la mesure du temps de relaxation  $T_1$ . De ces mesures, des coefficients de diffusion ainsi que des énergies d'activation ont été rapportés.

En simulation, selon les connaissances de l'auteur, deux groupes ont travaillé sur les états de l'eau (34–36). Les études sont semblables au sens que les informations offertes sont similaires. En bref, les paramètres des champs de forces, des fonctions de distribution radiale ainsi que

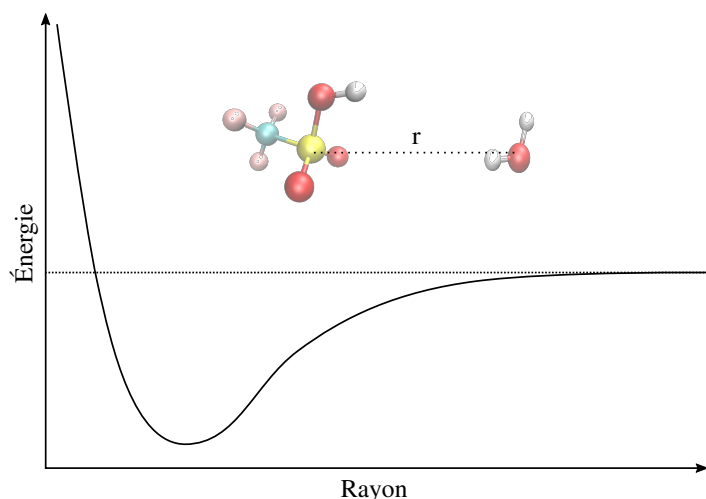


Figure 8 – Énergie d'interaction  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'attraction d'un groupement acide sulfonique avec l'eau est en majeure partie expliquée par la contribution électrostatique. Les atomes ayant des charges partielles élevées (ou formelles dans le cas de l'acide déprotoné) augmentent de beaucoup la contribution électrostatique  $E_{charge} = \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r}$ .

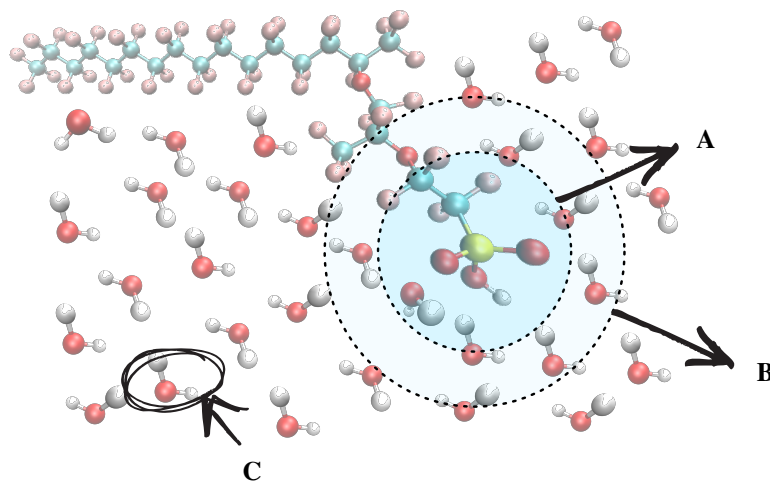


Figure 9 – États de l'eau schématisés. **A** Eau liée **B** Eau faiblement liée **C** Eau libre. Les atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, de fluor et de soufre sont respectivement colorés en blanc, turquoise, rouge, rose et jaune. Un monomère est représenté avec une chaîne latérale correspondant au Nafion<sup>®</sup> 117. Le comportement des états sera différent en raison de la distance par rapport à un groupement  $\text{SO}_3\text{H}$ .

des déplacements quadratiques moyens sont rapportés. Les définitions des états de l'eau sont tabulées dans le Tableau 1. Malgré la similitude des définitions, les pourcentages d'eau selon la concentration en eau changent drastiquement. Un dérivé de la définition de Urata *et al.* a été utilisé étant donné que cette étude se compare à l'expérimental, ce qui n'est pas le cas pour sa consœur. En effet, les définitions de Devanathan *et al.* surestime de 60% la proportion d'eau libre.

Tableau 1 – Définitions rapportées des états de l'eau en simulation

État	Urata <i>et al.</i> (2005)	Devanathan <i>et al.</i> (2007)
Eau liée	Interagit avec un S à moins de 0,45 nm	Interagit avec un S à moins de 0,43 nm
Eau libre	Interagit seulement avec H <sub>2</sub> O à moins de 0,60 nm	Interagit avec 4 H <sub>2</sub> O à moins de 0,40 nm
Eau faiblement liée	Autres	Autres

Ceci conclut les études répertoriées dans la littérature abordant les états de l'eau. Les outils nécessaires à la compréhension de ce document ont été introduits.

## Objectifs et hypothèses

Pour les buts de la recherche, ceux-ci seront expliqués dans cette section. Les objectifs seront subdivisés en catégorie, soit à court, moyen et long termes.

À court terme, la première tâche a consisté à simuler la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du Nafion<sup>®</sup> en fonction de sa prise en eau. Cette simulation a permis de procéder au protocole de relaxation pour enlever les tensions dans les chaînes nécessairement présentes depuis la création des configurations initiales. L'ensemble du protocole résulte en la génération de configurations à plusieurs températures, ce qui est utile pour la suite. De plus, la  $T_g$ , une propriété qui est étudiée dans le groupe de recherche peut être utilisée pour évaluer la validité des configurations choisies.

Si les températures de transitions vitreuse calculées correspondent à celles tirées du laboratoire, d'autres études peuvent être entamées. Sinon, la construction (c'est-à-dire la préparation et le choix) des configurations initiales devra être revue et corrigée. L'hypothèse de travail a été que l'eau agirait comme plastifiant au sein de la matrice de polymères. La  $T_g$  diminuerait donc avec la concentration en eau.

L'atteinte de la condition précédente nous projette dans le moyen terme. La dynamique de l'eau a été étudiée pour les systèmes hydratés. Plus précisément, les états de l'eau ont été quantifiés et leur dynamique respective a été sondée. La dynamique dans son ensemble a été divisée en deux contributions : translationnelle et rotationnelle. L'eau libre, qui est définie comme de l'eau n'ayant pas d'attraction particulière avec un groupement sulfonique, serait la plus mobile. L'eau la moins mobile serait attribuée à l'eau liée. La rotation serait d'autant plus affectée que la translation de par les interactions avec les groupements acide sulfonique. En effet, l'attraction électrostatique n'empêche pas les molécules d'eau de se déplacer au sein d'une couche d'hydratation. Cependant, le dipôle de la molécule d'eau subit l'attraction de la charge de  $\text{SO}_3^-$ , ce qui limite sa réorientation dans l'espace.

Finalement, l'objectif à long terme concerne le transfert des connaissances vers l'exploration de nouveaux matériaux. Ce sujet fait explicitement l'objet de la section 3.2.



# Chapitre 1

## Méthodologie

Le chapitre précédent avait pour but de cadrer l'étude dans le portrait scientifique actuel. L'établissement des objectifs étant fait, la description de la méthode se situe ici dans la suite logique de ce mémoire. Ce chapitre se consacre donc à un large descriptif de la simulation multi-échelles des polymères.

### 1.1 Simulation multi-échelles

L'emploi d'ordinateurs en science comporte plusieurs avantages. En effet, la puissance de calcul augmente chaque année avec le développement de la microélectronique. Par exemple, la tête d'affiche de la compagnie Nvidia en matière de carte graphique est présentement la *Nvidia Geforce 1080*. En comparaison avec sa prédécesseuse, elle est caractérisée par une puissance de calcul de 9 TFLOPS, ce qui est une augmentation d'un facteur 2 par rapport à l'année 2015 (54). Plus encore, cette carte graphique peut effectuer le même travail qu'un superordinateur datant du début des années 2000. Le *FLoating-point Operations Per Second* (FLOPS) est l'unité de mesure de la performance informatique, qui est calculée grâce à l'équation 1.1 (55).

$$\text{Performance (FLOPS)} = \text{Instructions par cycle} \times \text{Fréquence} \quad [1.1]$$

Où les instructions par cycle et la fréquence font référence aux caractéristiques d'un CPU. Comme la quantité et l'efficacité des transistors que nous pouvons introduire sur les circuits

intégrés s'améliorent chaque année, la performance des systèmes informatiques grandit dans le même sens (56). L'utilisation des ordinateurs en parallèle à l'expérience de laboratoire classique gagne assurément en popularité. C'est dans ce contexte, c'est-à-dire dans une étude computationnelle avec une conscience expérimentale, que la simulation s'installe.

L'outil de prédilection utilisé au sein du Laboratoire de physico-chimie moléculaire (LPCM) est sans nul doute la simulation multi-échelles. Le principe appliqué aux polymères perfluorés est montré dans la Figure 10 où une chaîne polymérique est dessinée en fonction du détail que nous considérons selon chaque méthode de calcul.

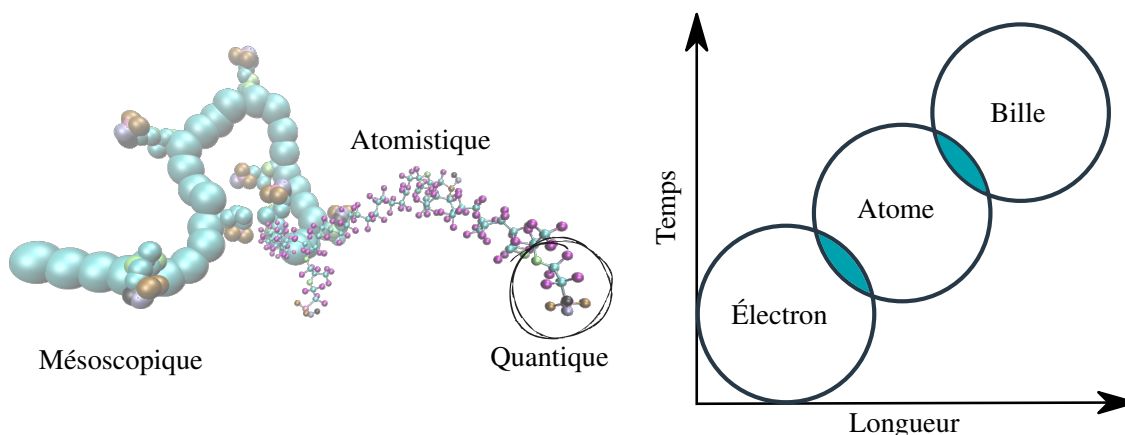


Figure 10 – Simulation multi-échelles appliquées aux polymères perfluorés. À l'échelle quantique, quelques centaines d'électrons sont considérés. En atomistique, la taille des systèmes augmente et des milliers d'atomes sont simulés. À l'échelle mésoscopique, la matière est décrite selon le partitionnement choisi.

En d'autres mots, cette figure illustre les différentes échelles qui doivent être considérées. Chaque échelle sera caractérisée par une taille et un ensemble de règles ou, dans le vocabulaire d'Heisenberg dans *Le Manuscrit de 1942*, nous devons considérer différentes régions de la réalité délimitées par leurs connexions nomologiques (57). Pour de petits systèmes de quelques atomes au plus, les calculs quantiques peuvent nous donner une grande quantité d'informations pertinentes. En grossissant le système, les méthodes actuelles deviennent rapidement surchargées et obsolètes. L'atomistique prend alors la relève en considérant l'interaction électronique

comme un paramètre empirique. Les liaisons sont approximés par des ressorts (caractérisés par des équations simples). Les paramètres de ces équations sont pris en considération dans des champs de forces sous forme de tableaux auxquelles l'utilisateur se réfère lors de la création d'une boîte de simulation. Cependant, la description de chaque atome d'un système peut ne pas être pertinente dans certains cas. Pour les besoins plus précis où les systèmes à l'étude doivent être grands et que les échelles de temps étudiées doivent être plus longues, la simulation mésoscopique est utilisée. Il existe plusieurs méthodes, autant plus âgées qu'émergentes, présentement disponibles. Celles-ci seront brièvement discutées dans la section 1.1.3.

Comme les méthodes de calculs employées couvrant la durée des études rapportées dans ce mémoire sont conventionnelles, le lecteur sera dirigé vers des sources complètes décrivant leurs aspects techniques. En effet, une panoplie de mémoires de maîtrise, thèses de doctorat ainsi que plusieurs manuels d'utilisation de codes de chimie computationnelle expliquent en détail les principaux concepts. Seules seront indiquées les notions nécessaires pour une lecture avisée du reste du document.

### 1.1.1 Niveau quantique

Du côté des calculs quantiques, la résolution de l'équation 1.2 (équation de Schrödinger) est centrale. L'équation présentée est celle qui intéresse la communauté en simulation quantique, soit celle indépendante du temps.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [1.2]$$

Où  $\hat{H}$ ,  $E$  et  $\psi$  sont respectivement l'Hamiltonien du système, l'énergie associée et la fonction d'onde. En résolvant celle-ci pour de petits systèmes (tels que montrés sur la Figure 10), les orbitales atomiques et les propriétés en lien avec l'électron sont accessibles. Par exemple, des données telles le spectre infrarouge, le pKa, le potentiel d'ionisation et bien d'autres peuvent être

déterminées. Une littérature abondante décrit en détail les innombrables méthodes développées en calculs quantiques. Par souci de concision, les livres préférés de l'auteur sont mis en référence (58, 59). Tout bon livre de chimie quantique incorpore une section plus ou moins détaillée sur les méthodes quantiques de base telles la Hartree-Fock (HF) et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

### 1.1.2 Niveau atomistique

Tel que mentionné lors de l'introduction de la présente section, les calculs quantiques peuvent devenir inadaptés par la quantité de détails devant être traités et la nature du problème rencontré. Les méthodes atomistiques apparaissent alors pertinentes pour déterminer des propriétés reliées à l'atome. Comme mentionné dans la section État de l'art et théorie, la température de transition vitreuse, le potentiel chimique et les contraintes mécaniques sont des propriétés calculables. Dans cette approche, l'équation 1.3 (deuxième loi de Newton) est intégrée dans le but d'animer le système.

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad [1.3]$$

$$v(t) = a\Delta t + v_0 \quad [1.4]$$

$$x(t) = \frac{1}{2}a\Delta t^2 + v_0\Delta t + x_0 \quad [1.5]$$

Où  $\vec{F}$ ,  $m$ ,  $\vec{a}$ ,  $v$ ,  $x$  et  $t$  sont respectivement la force, la masse, l'accélération, la vitesse et la position d'une particule ainsi que le temps. Chaque atome représente une masse dans l'espace qui est soumise à plusieurs forces. Ces forces proviennent des liaisons à d'autres atomes, dont les restrictions de longueur de liens, d'angles de valence et d'angles dièdres. De plus, les atomes non liés ont une influence par l'entremise des forces de Van der Waals et des interactions coulombiennes. La magnitude de ces forces sont sauvegardées dans des champs de forces sous forme d'équations et de coefficients. Maintes thèses internes au département développent en

mots et en images la théorie et les significations physiques derrière les champs de forces (60, 61). De plus, les manuels de DL\_POLY et LAMMPS, deux codes de dynamique moléculaire très utilisés, énumèrent de façon exhaustive tous les détails de la simulation atomistique (62, 63).

### 1.1.3 Niveau mésoscopique

À un certain niveau de détails, la description atomistique des systèmes devient superfétatoire. Les méthodes mésoscopiques entrent alors en jeu. L'ensemble comprend les méthodes de dynamique dissipative (DPD), théorie de la densité fonctionnelle (DFT) (en analogie aux méthodes quantiques, les positions des atomes sont transformées en densité), dynamique moléculaire discrète (DMD), dynamique de Langevin, etc. En comparaison aux méthodes décrites dans les sous-sections précédentes, l'équation 1.6 (équation de Langevin) ou l'une de ses dérivées gouverne le mouvement du système.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a \frac{dx}{dt} + X \quad [1.6]$$

Où  $x$ ,  $m$ ,  $\mu$ ,  $a$ ,  $t$  et  $X$  sont respectivement la position selon l'axe  $x$ , la viscosité du fluide, la masse et le rayon de la particule sujette au mouvement brownien, le temps et une force complémentaire. La plus populaire de ces méthodes réside en la DPD, très bien décrite dans le mémoire de maîtrise de Samuel Palato (64).

## 1.2 Simulation de la matière molle

La section précédente a été écrite pour diriger le lecteur vers des écrits fiables expliquant la simulation à plusieurs niveaux de la matière. Lors de cette section, nous nous arrêterons sur les défis particuliers à la simulation de matière molle par rapport à la modélisation en général. De plus, cette section se focalisera surtout au niveau atomistique, abordé dans la sous-section 1.1.2.

### 1.2.1 Défis rencontrés

Le fait de modéliser la matière amorphe comporte des défis inévitables. Lors de la génération de chaîne polymérique, l'arrangement dans l'espace est dicté en majeure partie par une composante aléatoire. Combiné au fait que les systèmes sont très petits (taille d'environ  $27 \text{ nm}^3$ ), le système créé possède la plupart du temps une certaine direction préférentielle (illustrée sur la Figure 11).

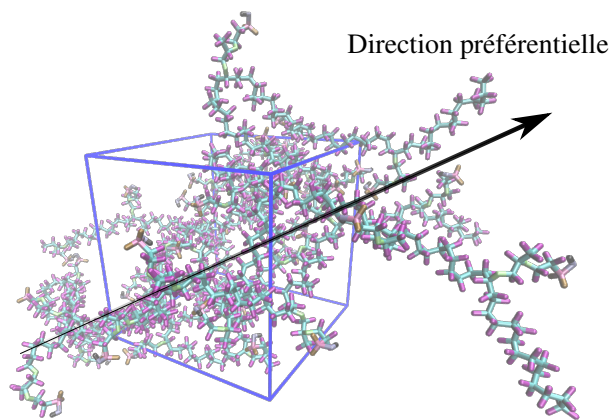


Figure 11 – Génération de chaîne ayant entraîné une direction préférentielle. Il est raisonnable de penser que l'étirement de la chaîne selon l'axe préférentielle serait plus facile que dans une direction perpendiculaire. Le système est alors anisotrope.

Par conséquent, une certaine anisotropie est présente. Ceci ne devrait pas être le cas, car un matériau amorphe possède des propriétés isotropes. Le solide amorphe est alors caractérisé par un état symétrique. La Figure 11 montre clairement que ce système n'est pas isotrope. Pour remédier à la situation, plusieurs configurations doivent être générées. La moyenne de ces configurations sera alors beaucoup plus isotrope que ses parties individuelles. Deux possibilités s'offrent à nous pour générer plusieurs configurations : laisser le polymère bouger dans le temps ou créer plusieurs systèmes. Ce fait mène à un autre problème. La dynamique moléculaire est une méthode très localisée dans l'espace des configurations. En fait, les petits temps simulés,

de l'ordre de la nanoseconde, ne sont tout simplement pas assez longs pour permettre une exploration exhaustive de l'espace des configurations. Un moyen pour contrer cette difficulté est d'effectuer des recuits simulés. Dans ces conditions, chaque configuration de départ est chauffée et peut explorer une plus grande surface de l'espace des phases. La Figure 12 affiche une surface d'énergie potentielle : la droite pointillée représente l'énergie accessible à haute température, où le polymère peut surmonter les barrières énergétiques pour changer de configurations. Ces configurations seront toutefois proches de celle de départ (le petit ordre de grandeur des temps simulés reste en cause). Lorsque refroidi à basse température (l'énergie accessible est représentée par un trait ligné), le polymère ne peut vaincre les barrières d'énergie et reste dans un puits de potentiel.

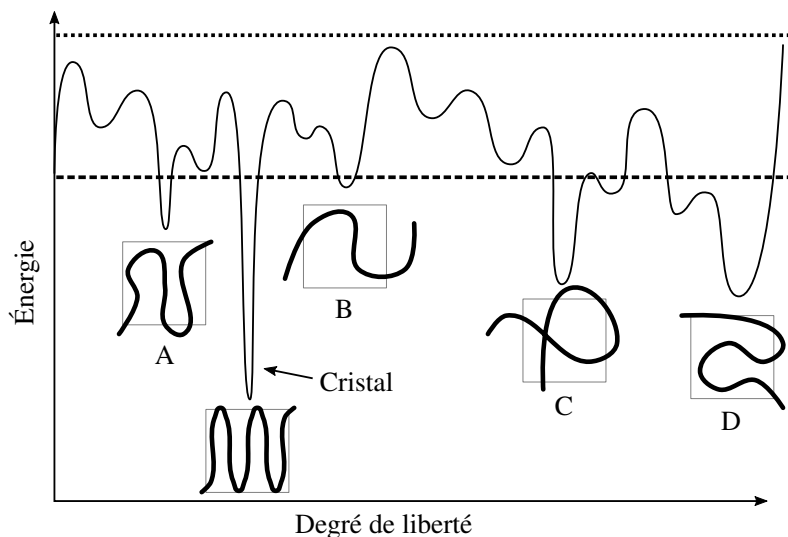


Figure 12 – Surface d'énergie potentielle en une dimension. L'énergie du cristal est inférieure aux configurations amorphes. La courbe pointillée représente l'énergie accessible à haute température. Si les échelles de temps sont raisonnables, le système peut alors changer de configuration. À basse température, où l'énergie thermique est représentée en traits, le polymère restera dans un minimum de la surface d'énergie potentielle.

Alors, en combinant le recuit simulé et plusieurs configurations de départ, le matériau amorphe est modélisé. Dans la Figure 12, les propriétés des configurations A, B, C et D seraient moyen-

nées. Ceci requiert, par rapport à un cristal dont la configuration est spécifique, des ressources temporelles (temps de calcul) et physiques (espace de stockage de données informatiques) plus élevées. Même en opérant avec une procédure rigoureuse, une exploration suffisante de l'espace des configurations ne peut être faite. En effet, en connaissant la maille élémentaire, le cristal est simplement modélisé avec l'application des conditions limites périodiques sur les positions des atomes dans la maille élémentaire. La validation de tous les efforts est admise lorsque des propriétés extraites du système sont comparées à des valeurs connues. C'est à partir de ce moment que nous pouvons juger de la justesse des systèmes simulés par rapport à la réalité.

Un autre aspect à laquelle les numériciens font face reste la paramétrisation des systèmes. Comment décrire adéquatement les interactions non-liantes et liantes au sein du polymère ? Prenons en exemple l'interaction la plus facile à visualiser pour montrer l'étendue du problème : le lien entre deux atomes. Selon la documentation du code LAMMPS, cette interaction liante peut être mise en forme mathématiquement par plusieurs modèles (63).

$$E_{lien} = K(r - r_0)^2 \quad [1.7]$$

$$E_{lien} = K_2(r - r_0)^2 + K_3(r - r_0)^3 + K_4(r - r_0)^4 \quad [1.8]$$

$$E_{lien} = D \left[ 1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 \quad [1.9]$$

Où  $K_i$ ,  $r$ ,  $r_0$ ,  $D$  et  $\alpha$  représentent respectivement la constante d'énergie du terme  $i$ , le rayon entre deux particules, la distance d'équilibre entre deux particules, la profondeur du puits de potentiel entre les deux atomes et la largeur de ce même puits. Seulement quelques modèles sont présentés : quadratique, quartique et de Morse. Plus encore, la littérature regorge de modèles différents et tout autant de paramètres s'insérant dans ces équations. Comme certains paramètres sont spécifiques à quelques systèmes ou aux calculs d'une propriété, le choix de ces derniers est très important. Ces paramètres sont sauvegardés dans des tableaux de paramètres appelées *champs de forces*. Notons en particulier les champs de forces *charmm22* (65) et *amber* (66),



reconnus pour leur emploi dans la modélisation de protéines et systèmes biologiques. Pour les polymères du domaine des matériaux, *cff93* (67) et *compass* (68) sont des choix logiques dans plusieurs situations. Pour clore l'exemple, la discussion s'est faite pour l'énergie des liaisons, mais l'auteur tient à préciser que le casse-tête s'étale pour tous les autres types de liaisons (Van der Waals, électrostatiques, angles de valence, angles dièdres), d'où la prolifération des champs de forces.

### 1.2.2 Faits saillants de notre procédure

La procédure employée répond aux besoins émis lors de la sous-section 1.2.1. En fait, l'ensemble du protocole développé sert à résoudre les problèmes d'échantillonnage de l'espace des configurations et d'équilibre thermodynamique. De ce fait, la modélisation de notre matériau devient plus représentative par rapport à l'expérience. Les propriétés sont alors calculées dans un cadre plus rigoureux. Les détails du protocole sont décrits dans la référence (69).

**Génération des configurations** Une composante aléatoire lors de la génération de configurations est utilisée systématiquement lors de toute étude computationnelle en chimie des polymères. Cette composante est primordiale dans le sens que la surface d'énergie potentielle, comme illustrée à la Figure 12, doit être explorée pour représenter le plus adéquatement possible la phase amorphe. En d'autres mots, la génération aléatoire fait en sorte que les configurations se retrouvent dans plusieurs minima de l'espace des configurations. La moyenne des propriétés qui sont associées à toutes ces configurations représente notre matériau amorphe. Cependant, la probabilité d'obtenir un minimum par rapport à un autre n'est pas la même. Donc, pour obtenir les configurations les plus probables, ce qui nous rapproche du matériau existant, des critères sont appliqués méthodiquement lors du choix des configurations. Ces derniers sont résumés dans la Figure 13.

En premier lieu, un nombre (8) de configurations est généré. L'application des critères ramène à

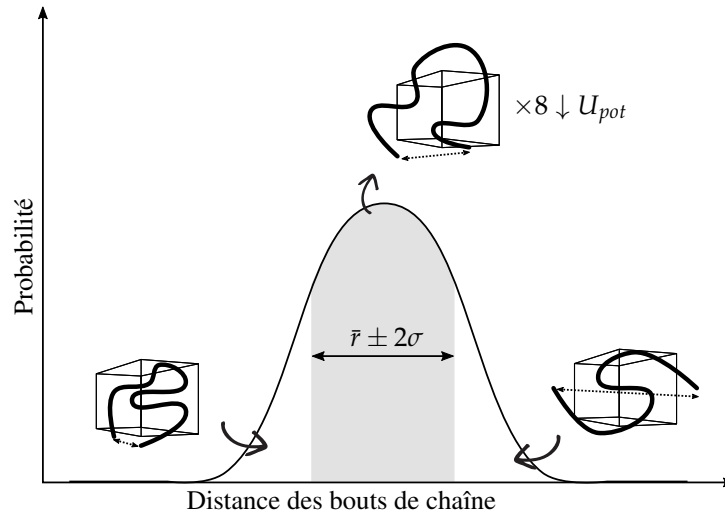


Figure 13 – Choix des configurations selon la distance entre les bouts de la chaîne et l'énergie potentielle. Une courbe de type cloche est observée lorsque la distance entre les bouts de chaîne est comptabilisée pour un nombre élevé de configurations. Les configurations présentant les énergies potentielles les plus basses et possédant une distance entre les bouts de chaîne dans la moyenne sont choisies.

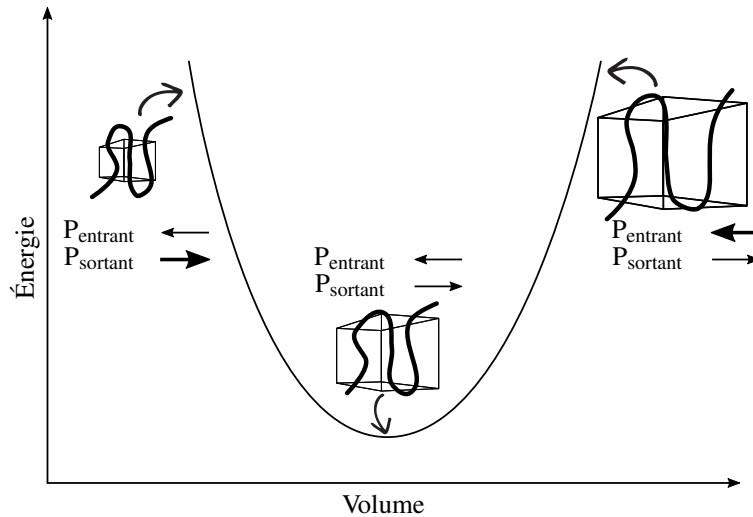


Figure 14 – Équilibre mécanique. Lorsque la boîte est trop grande, la pression entrante n'est pas compensée par la pression qu'exerce le polymère sur le milieu. Le contraire est aussi vrai lorsque la boîte de simulation est trop petite. La configuration où l'énergie est minimale est celle où les pressions sont équilibrées. Une courbe de type quadratique est observable pour de petites déformations.

8 configurations dont l'ensemble sera analysé. En fait, le premier critère est la distance entre les extrémités de chaîne. Les configurations, dont cette distance se retrouve entre  $\bar{r} \pm 2\sigma$ , sont sélectionnées. Par la suite, comme deuxième critère, huit configurations présentant les plus basses énergies potentielles  $U_{pot}$  sont choisies.

**Équilibre mécanique** L'équilibre thermodynamique est un aspect important en simulation. Celui-ci doit être atteint, sans quoi la validité et la reproductibilité des propriétés macroscopiques calculées peuvent être affectées négativement. Dans le cas d'un matériau amorphe, la thermodynamique nous oblige à utiliser le terme *métastable*. Cependant, l'échelle de temps de conversion vers la phase la plus stable (cristal) est extrêmement, voir infiniment, lente. Nous en ferons alors abstraction et considérerons l'atteinte d'un équilibre thermodynamique pour la phase amorphe. Cet équilibre comporte plusieurs composantes : l'équilibre matériel, thermique, radiatif et mécanique (70). L'équilibre matériel est atteint assez facilement. Les conditions limites périodiques (PBC) ciblent précisément cette problématique. En bref, lorsqu'un atome sort de la boîte de simulation, ce dernier rentre du côté opposé. En plus qu'aucune réaction chimique se produit, aucun atome n'est perdu ; ceci nous place en situation d'équilibre matériel au sens de la simulation. Il est à noter que cette définition n'implique pas directement l'équilibre entre deux systèmes en contact où les potentiels chimiques  $\mu$  sont identiques. Conceptuellement, nous pouvons considérer les PBC comme étant une procédure mathématique pour que la boîte de simulation soit en équilibre avec son environnement. Pour l'équilibre thermique, le thermostat utilisé est celui de Nosé-Hoover, dont l'Hamiltonien est présenté dans l'équation 1.10 (71).

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \phi(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s \quad [1.10]$$

Où  $p_i$ ,  $m_i$ ,  $s$ ,  $p_s$ ,  $Q$ ,  $g$ ,  $k$  et  $T$  sont respectivement la quantité de mouvement de l'espèce  $i$ , la masse de l'espèce  $i$ , un degré de liberté pour le bain thermique, la quantité de mouvement associée à  $s$ , un paramètre avec des dimensions d'énergie · temps<sup>2</sup> (se comporte comme une

masse pour  $s$ ), le nombre total de degrés de liberté du système, la constante de Boltzmann et la température externe. Avec ceci, nous pouvons affirmer que les vitesses des atomes du système suivent la distribution des vitesses de Maxwell pour la température voulue. En dernier, le principe d'atteinte de l'équilibre mécanique est présenté dans la Figure 14. Les temps en simulation permettent l'atteinte d'un équilibre en température, mais les barostats actuels requièrent des temps beaucoup trop longs pour justifier leur utilisation. La plupart du temps, la pression simulée ne suffit pas à elle seule pour atteindre un équilibre mécanique. Pour cette raison, ce dernier ingrédient est préparé grâce à la variation du volume de la boîte de simulation. Une courbe d'énergie en fonction du volume est tracée et l'observation d'une quadratique est supposée (loi de Hooke). La suite de la procédure s'accomplit avec la configuration présentant le minimum en énergie potentielle selon le volume. Cette configuration exhibe un minimum en énergie, car les contraintes *dans* la boîte sont équilibrées par les contraintes infligées *sur* la boîte. En ayant un système plus près de l'équilibre thermodynamique, les propriétés calculées selon différentes configurations sont reproductibles.

### 1.3 Erreurs

Dans une étude computationnelle, la signification physique des valeurs calculées se doit d'être argumentée. En effet, un scientifique numéricien doit convaincre ses pairs que ses résultats, obtenus à l'aide de signaux électriques passant dans une matrice de silicium semi-conducteur, ont une réelle application dans notre monde. Pourtant, la discussion sur les déviations standards est souvent omise. Bien que leur origine diffère, des erreurs sur la mesure sont présentes tout comme en chimie expérimentale. Lors de cette section, nous appréhenderons l'origine des erreurs systématiques et aléatoires.

### 1.3.1 Erreurs systématiques

Référons-nous en premier lieu à la définition de l'erreur systématique provenant d'un livre de chimie analytique employé dans l'enseignement au baccalauréat (72).

*« Les erreurs systématiques ont une valeur définie, on peut leur attribuer une origine et elles sont du même ordre de grandeur pour une série de mesures effectuées de la même manière. Les erreurs systématiques sont caractérisées par un biais de la technique de mesure. ».*

L'extrait précédent mentionne qu'une source identifiable induit ce type d'erreur. Lors d'une expérience, ces sources sont généralement subdivisées en trois composantes : les *erreurs instrumentales*, les *erreurs dues à la méthode* et les *erreurs personnelles*. Chacune de ces catégories sera discutée lors des prochains paragraphes.

**Erreurs instrumentales** L'instrumentation utilisée lors de cette étude est évidemment les systèmes informatiques. Cependant, nous pouvons préciser l'appareillage de mesure comme étant le code que nous employons pour obtenir nos données. En fait, les données de sortie d'une dynamique moléculaire sont les positions dans l'espace et les vitesses de tous les atomes en fonction du temps. Ces positions sont enregistrées la plupart du temps dans un fichier au format texte (lisibles par l'homme) ou binaire (convertissable par la suite par un programme approprié). Pour l'analyse de données, il est alors pertinent d'utiliser des scripts ou programmes informatiques qui traiteront le grand volume de données. Outre les erreurs aléatoires qui seront discutées plus tard dans la sous-section 1.3.2, des erreurs systématiques peuvent être induites si des précautions ne sont pas prises. En informatique, les nombres sont entreposés sous forme de *bit*. Une série de 0 et de 1, compréhensible par la machine, est manipulée pour nous renvoyer des résultats sous forme de *Floating point number (float)* ou, en français, nombre à virgule flottante. L'avantage d'utiliser ces nombres est leur grand domaine accessible ( $-2^{31}$  à  $2^{31}$ ); en

contrepartie, la précision de ces nombres laisse à désirer. Considérons le code suivant.

```
1 |     #include <iostream>    // Pour l'affichage des données grâce à cout
2 |     int main ()
3 |     {
4 |         float a = 1.0 / 3.0;
5 |         std::cout << a*3.0 - 1.0 << std::endl; // 1/3 * 3 - 1 devrait
   |     ↪ donner le résultat 0
6 |         return 0;
7 |     }
```

La fraction  $\frac{1}{3}$  est entreposée dans la variable  $a$ . En faisant l'opération  $a * 3 - 1$ , nous nous attendons à un nombre de sortie égal à 0. Mais ceci n'est pas le cas.

2.98023e-08

En fait, les *float* ont une précision d'environ sept décimales. De ce fait, tout ce qui est au-delà de 8 décimales n'est plus significatif. Lors de la définition de  $\frac{1}{3}$  en base 10, cette fraction est convertie en 0.3333... jusqu'à la précision limite, ce qui, en soi, n'est pas exact. Une façon de contourner le problème est d'utiliser les nombres *doubles*, qui ont une précision supérieure (environ 14-15 décimales) mais qui prend jusqu'à deux fois plus de mémoire sur certains ordinateurs. Dans notre cas, nous ne nous attardons pas à des précisions extrêmes. En effet, la variance sur les propriétés des configurations générées de nos polymères sera plus grande de beaucoup d'ordres de grandeur, ce qui laisse ce type d'erreur systématique non prédominant pour notre étude. Des alternatives se développent afin d'augmenter la précision pour certaines applications informatiques, comme les nombres *unum* (73).

**Erreurs dues à la méthode** Lors d'une étude computationnelle, les erreurs dues à la méthode sont les plus importantes. Les biais rencontrés sont les plus souvent attribués aux modèles et à leurs approximations. En fait, l'erreur absolue comparativement à la valeur expérimentale (ou valeur vraie) existe en majeure partie à cause des modèles utilisés. Il est alors primordial de

balancer, d'un côté, la description d'un système et de l'autre, les ressources computationnelles disponibles.

Parmi ces erreurs nous retrouvons la méthode employée pour la création et la relaxation de systèmes simulés. L'atteinte de l'équilibre mécanique en est un bel exemple propre au laboratoire LPCM. Nous avons vu que l'équilibre thermodynamique doit considérer l'aspect mécanique, sans quoi la mesure de propriétés telles que le module d'élasticité isostatique (en anglais : *bulk modulus*) devient inadéquate. Les valeurs calculées montrent systématiquement des valeurs plus faibles que les modules expérimentaux si l'équilibre mécanique n'est pas atteint (74). La discussion étant déjà faite dans la sous-section 1.2.2, la présente explication sera écourtée ici.

Un deuxième facteur plus important consiste en la paramétrisation. Comme la simulation est une méthode empirique, le choix des paramètres est une étape cruciale. Comme mentionné lors de la sous-section 1.1.2, ces paramètres sont regroupés dans des champs de forces. Si la paramétrisation fait défaut, une erreur systématique sera observée. En effet, un champ de forces inadapté entraînera des configurations fausses lors de l'équilibration du système. Alors, comme ces derniers ne correspondent pas aux observations expérimentales, les chances que les propriétés macroscopiques calculées soient valides tiennent du hasard.

**Erreurs personnelles** Les erreurs personnelles demeurent inhérentes à tout travail informatique. En simulation, nous sommes le plus souvent contraints à des erreurs concernant la programmation de fonctions. Un simple caractère dans un code peut ne pas renvoyer d'erreur lors de la compilation, mais enlever l'essentiel du sens physique que l'on accorde au calcul. Pour illustrer ces propos, référons-nous au code suivant.

```
1 |     #include <iostream>      // Pour l'affichage des données grâce à cout
2 |     #include <vector>       // Importation des tableaux dynamiques
3 |     int main ()
4 |     {
5 |         std::vector<bool> variable {1,0,0,1}; // Définition d'un tableau
   |     → dynamique
```

```

6         // Boucle passant à travers chaque élément du tableau
7         for(unsigned int i = 0; i < variable.size(); i++)
8         {
9             if(variable[i] == 1) // Si la valeur du tableau à l'index i
→ égal à 1,
10            {
11                // le contenu est affiché
→ contenu
12                std::cout << variable[i] << std::endl; // Affichage du
13            }
14            return 0;
15        }

```

Le programme précédent passe à travers chaque élément du tableau dynamique créé (soit 1, 0, 0 puis 1). À chaque fois qu'il rencontre un 1 (détecté grâce au `if` de la ligne 11), le programme affiche la valeur. Nous espérons alors un flux de sortie de ce type.

```

1
1

```

Remplaçons la ligne 11 du précédent code par cette ligne `if(variable[i] = 1)`. Seulement un seul caractère '=' est manquant. La compilation ne posera pas de problème. Cependant, ce sont ces données qui en sortiront.

```

1
1
1
1

```

Ce qui n'est pas souhaitable pour l'application que nous voulons. En fait, la différence vient que l'opérateur de comparaison en C++ est composé de deux caractères '='. Un seul '=' est un opérateur d'affectation. Comme l'affectation ne peut pas être fautive, cette dernière se produit en changeant chaque élément du tableau en 1. La condition `if` est vérifiée et le nouvel élément du tableau est affiché. Pour de plus amples informations, voir tout bon livre de programmation en C++, comme (75).



Le principe est présent pour tous les genres de calculs. Par exemple, si nous voulons sélectionner seulement une partie des molécules d'eau du système, une partie de la chaîne principale de notre polymère ou bien un type d'atomes précis, une attention particulière doit être portée pour éviter de produire des résultats non-pertinents. Un autre aperçu d'erreurs personnelles en simulation est souvent en lien avec les unités. Un exemple pertinent est la gestion de l'énergie dans le code de LAMMPS (63). L'option *real* donne des énergies en kcal mol<sup>-1</sup>. Il est alors raisonnable de penser que l'énergie calculée est une propriété intensive. Cependant, des essais ont montré que cette propriété est extensive. Donc, lors de la conversion de données avec des unités d'énergie, il faut tenir compte du nombre d'espèces présentes dans la boîte de simulation (quatre polymères résultent une énergie quatre fois plus grande qu'un seul). En général, ces types d'erreurs peuvent facilement être éliminés en comparant les données calculées avec les ordres de grandeur des données provenant de l'expérimental.

### 1.3.2 Erreurs aléatoires

Tout comme la section sur les erreurs systématiques, référons-nous à la définition du même livre de chimie analytique (72).

*« Des erreurs aléatoires, ou indéterminées, apparaissent lorsqu'un système de mesure est poussé à son maximum de sensibilité. Ce type d'erreur est causé par les nombreux paramètres incontrôlables qui font inévitablement partie de toute mesure physique ou chimique. ».*

Comme les ordinateurs sont des systèmes physiques, ils sont enclins aux erreurs. Les informations sont entreposées sur des disques durs ou bien, plus récemment, sur des *solid-state drive* (SSD). Du côté des disques durs, la tête détecte la magnétisation d'une partie du disque tournant pour lire un 0 ou un 1. Cette magnétisation peut changer avec le temps ou bien selon les conditions (attention aux aimants !) pour corrompre des données. Le même principe peut se

produire dans le traitement des données à l'intérieur du CPU ou de la mémoire. Heureusement, ces erreurs sont souvent détectées et corrigées au fur et à mesure de leur apparition au sein de l'ordinateur. Plus les ressources informatiques sont sollicitées (en temps et en quantité de données), plus des erreurs de ce type ont des chances de se faufiler jusque dans nos résultats. Un exemple pertinent est dans le calcul de trajectoire balistique (la dynamique moléculaire fait le même travail sur des molécules avec l'intégrateur de Verlet). En intégrant sur de grands pas, le calcul est empreint d'une grande erreur (proportionnelle au pas à la puissance quatre ou, en symboles mathématiques  $o(\Delta t^4)$ ). En réduisant le pas, l'erreur est diminuée jusqu'au point où le temps de calcul fait en sorte que le cumul d'erreur d'arrondissement devient non important.

Un autre élément important quant aux erreurs aléatoires en informatique est le domaine de nombre dans lequel les calculs se produisent. Quel élément réunit l'accident d'Ariane 5 (76), le *glitch* pour avoir un pokémon niveau 100 avant le gymnase de Brock (77) et le calcul d'un grand nombre ? Le premier événement, survenu le 4 juin 1996, est lié à la destruction d'un satellite peu de temps après le décollage. Un problème de logiciel aurait causé cette catastrophe : une vitesse horizontale trop grande n'a pas pu être bien gérée par le système de guidage de la fusée, programmé en 16-bit. Le deuxième fait référence à une faille dans les jeux originaux de pokémon sur la plateforme *Nintendo® Gameboy*. L'expérience d'un pokémon est entreposée dans une variable 24-bit qui ne peut être négative. Certains *Pokémon*, comme *Gengar*, peuvent avoir une expérience négative au niveau 1, ce qui est faussement interprété comme un nombre très grand. Au prochain gain d'expérience, le pokémon monte alors du niveau 1 à 100. Pour le troisième exemple, revenons à un contexte scientifique, plus proche au laboratoire. Imaginons le calcul de moyenne d'un grand nombre. Si la somme des composantes individuelles dépasse la valeur maximale déterminée, l'ordinateur renvoie une valeur qui n'a plus aucun sens. De ce fait, le choix des unités ou de l'algorithme employé peut être déterminant dans certains cas.

# Chapitre 2

## Résultats

Les écrits précédents ont établi la base des motivations, les finalités visées ainsi que la description de la méthodologie pour y parvenir. Lors de ce chapitre, les résultats seront d'abord présentés et commentés, pour ensuite être discutés dans un cadre plus général en répondant aux objectifs. Une section préliminaire introduira quelques caractéristiques du système étudié avant d'entrer dans le vif du sujet. Les résultats sur la  $T_g$  seront la substance pour la première partie, suivie des données recueillies sur la dynamique des états de l'eau.

### 2.1 Préliminaires

La structure du Nafion<sup>®</sup> modélisé est illustrée dans la Figure 15. Les détails techniques des simulations sont énumérés en annexe. L'ionomère est composé d'une chaîne d'espacement de sept unités de tétrafluoroéthylène et de la plus courte chaîne latérale possible. La masse équivalente, traduit de l'anglais *equivalent weight*, équivaut à la masse de polymère par mole de  $\text{SO}_3\text{H}$  et a été calculée à  $1148 \text{ g mol}^{-1}$ . Cette masse correspond au produit le plus rencontré commercialement, le Nafion<sup>®</sup> 117. L'inverse de cette quantité correspond à la capacité d'échange ionique (IEC de l'anglais *Ion-exchange capacity*) donné en  $\text{mol g}^{-1}$ .

Plusieurs systèmes hydratés ont été créés. L'unité de mesure de concentration rencontrée en simulation est  $\lambda$ , soit le ratio molaire d'eau par rapport au nombre de moles de groupement  $\text{SO}_3\text{H}$ . Le Tableau 2 affiche les conversions en concentrations massiques, quantités plus intuitives par rapport aux mesures rapportées en science expérimentale. De plus, ce tableau montre l'état

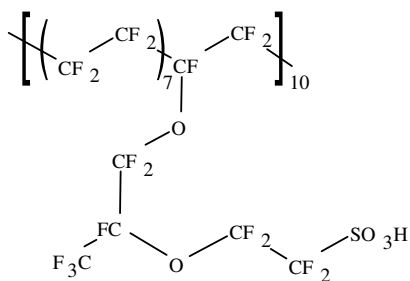


Figure 15 – Structure de Lewis pour le Nafion<sup>®</sup> étudié. Le polymère est représenté par dix monomères. Chaque monomère est composé d'un bloc d'espacement de sept unités de tétrafluoroéthylène et d'une unité comportant la chaîne latérale hydrophile.

des groupements acides en fonction de la quantité d'eau. Ces états sont basés sur des calculs déjà rapportés dans la littérature (27, 30). Les conclusions principales de ces études relatent que la première déprotonation (dans le cas d'un environnement chimique où deux SO<sub>3</sub>H sont présents) survient au moment où le polymère contient une molécule d'eau et demi par groupement d'acide sulfonique. La deuxième déprotonation se produit lorsque que trois molécules d'eau sont disponibles par groupements d'acide sulfonique. Une autre conclusion de ces papiers est l'abaissement du pKa SO<sub>3</sub>H lorsque deux groupements sont proches l'un de l'autre.

Tableau 2 – Équivalence des concentrations en eau

$\lambda$	Nombre de molécules H <sub>2</sub> O	Concentration massique %(kg/kg)	État de l'acide
0	0	0,00	SO <sub>3</sub> H
1	40	1,54	SO <sub>3</sub> H
3	120	4,50	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
5	200	7,28	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
7	280	9,90	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
9	360	12,4	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
11	440	14,7	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
14,5	580	18,5	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
22,5	900	26,1	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

La Figure 16 montre des images VMD (78) de deux systèmes d'ionomères hydratés. Le polymère y est représenté avec l'eau. La surface en bleu opaque reproduit les poches d'eau résidant au sein de la matrice amorphe. En augmentant la quantité d'eau, une simple inspection visuelle de tous les systèmes montre l'augmentation en taille des canaux d'eau.

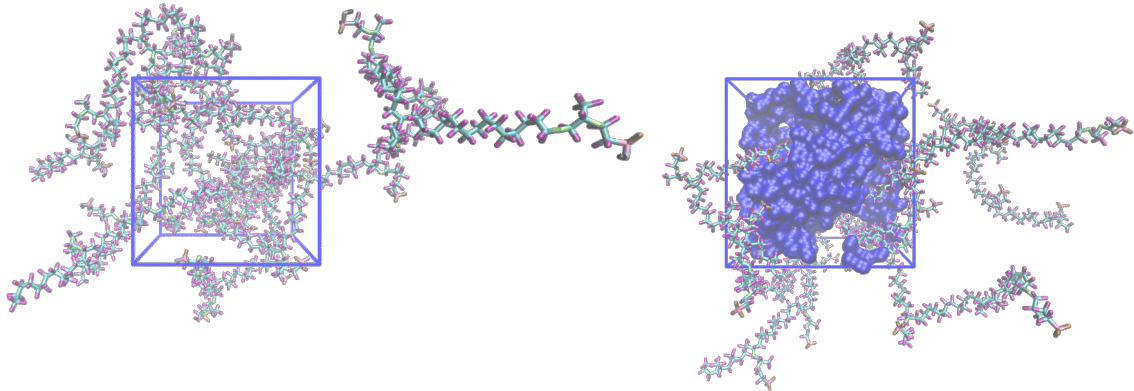


Figure 16 – Boîtes de simulation pour les concentrations massiques 0,0 % et 26,1 %. Le polymère y est représenté par le style *licorice*. L'eau est dessinée en surface bleue.

De même, la densité diminue, ce que met en graphique la Figure 17. Le comportement à basse concentration est principalement dû au changement d'état du polymère en passant de 1,56 % à 4,50 %. Effectivement, des études de calculs quantiques ont montré que le polymère est dans un état protoné à  $\lambda < 3$  et déprotoné à  $\lambda \geq 3$  (27, 30). Cette affirmation est à nuancer, car la réalité correspond à une hétérogénéité des systèmes. Nous reviendrons sur ce point lors de la section 3.1.

Les boîtes de simulation entrent alors dans le processus d'équilibration. En fait, la création de boîtes de simulation entraîne intrinsèquement des tensions dans les liens, angles de valence et angles dièdres. Pour remédier à la situation, des recuits simulés sont effectués. La première étape consiste à chauffer les systèmes inertes à haute température (environ 600 K) à un rythme de 50 K par 200 ps. Chaque configuration à haute température a ensuite été refroidie jusqu'à 50 K à un rythme similaire. C'est à ce moment que l'équilibre mécanique des boîtes de simulation a

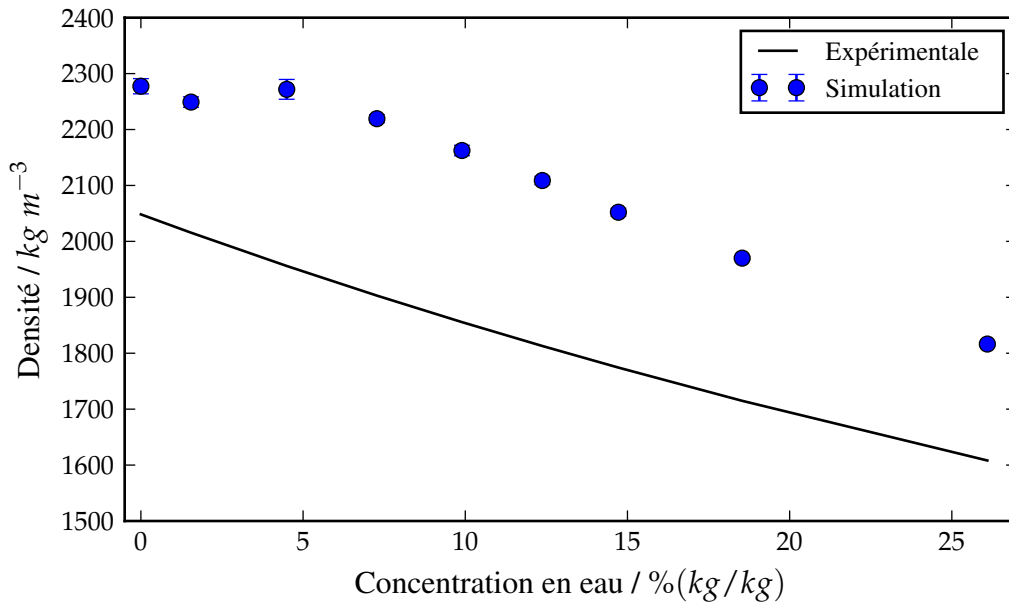


Figure 17 – Densité en fonction de la concentration en eau. Les tendances des valeurs expérimentales (15) et des valeurs simulées sont semblables. L'erreur relative entre les valeurs calculées et mesurées se situe à environ 10%. L'écart n'est pas ajusté car les densités obtenues respectent la procédure d'équilibre mécanique. À faible concentration, l'ajout d'eau améliore les interactions électrostatiques entre les grappes ioniques. À fortes concentrations, l'eau écrante les interactions électrostatiques et la densité diminue avec la prise en eau.

été forcé. La justification de cet élément est décrite dans la sous-section 1.2.2. Par la suite, un autre chauffage identique au premier se produit. Finalement, un dernier refroidissement permet de recueillir les dynamiques pertinentes pour l'analyse de données. Durant ce deuxième cycle, Le rythme de refroidissement est plus lent, de l'ordre de 20 K par 1 ns.

## 2.2 Présentation des résultats

La section précédente portait sur quelques détails à tenir en compte pour la suite de l'étude. Cette portion, analogue à la caractérisation de nos systèmes, introduit la présentation des résultats. En

premier lieu, l'investigation concernera l'identification de la température de transition vitreuse. Le calcul de cette propriété est une des spécialités du laboratoire LPCM (69). Alors, cette dernière agira comme étape de validation pour les résultats subséquents. Par la suite, des fonctions de distribution radiale seront présentées. Ces dernières donnent des informations structurales sur les boîtes de simulation. Finalement, les données sur la dynamique de l'eau au sein du Nafion<sup>®</sup> seront présentées. Il est à noter que les valeurs rapportées au sein de ce chapitre proviennent d'une moyenne de calculs sur huit configurations. En d'autres mots, le calcul d'une propriété a été effectué en parallèle sur plusieurs systèmes indépendants. Les erreurs sont alors associées à la racine de la variance corrigée pour l'ensemble de données.

### 2.2.1 Transition vitreuse en fonction de l'hydratation

La mesure de la transition vitreuse ( $T_g$ ) est effectuée de plusieurs façons. Nous verrons lors de cette section les méthodes employées pour déterminer une valeur de température pour cette transition. Une manière robuste consiste à mettre en graphique le volume spécifique  $V_s(T) = \frac{1}{\rho(T)}$ , où  $\rho$  est la densité du système, en fonction de la température. La Figure 18 montre le volume spécifique du système  $\lambda = 0$  lors d'une descente en température (les flèches montrent le sens de l'acquisition des données).

L'accord avec les valeurs expérimentales est mauvaise. L'écart en absolu a été expliqué auparavant avec les différences de densité. Le fait que le Nafion<sup>®</sup> étudié gagne en densité en diminuant la température en dessous de 350 K n'est pas expliqué par les auteurs (79). Le fait que les  $T_g$ s issues de ces mesures sont satisfaisantes en comparaison avec les mesures expérimentales permet la suite des procédures. De plus, il n'y a pas de comparaison possible avec des mesures plus récentes. À haute température, le volume décroît en diminuant la température jusqu'à un changement de pente. Ce changement est marqué par la zone grise (500 K). Cette modification de la pente est faite de façon continue tout au long de la zone mise en avant-plan (360 K-500 K). À basse température, des degrés de liberté, surtout liés aux rotations autour des angles dièdres

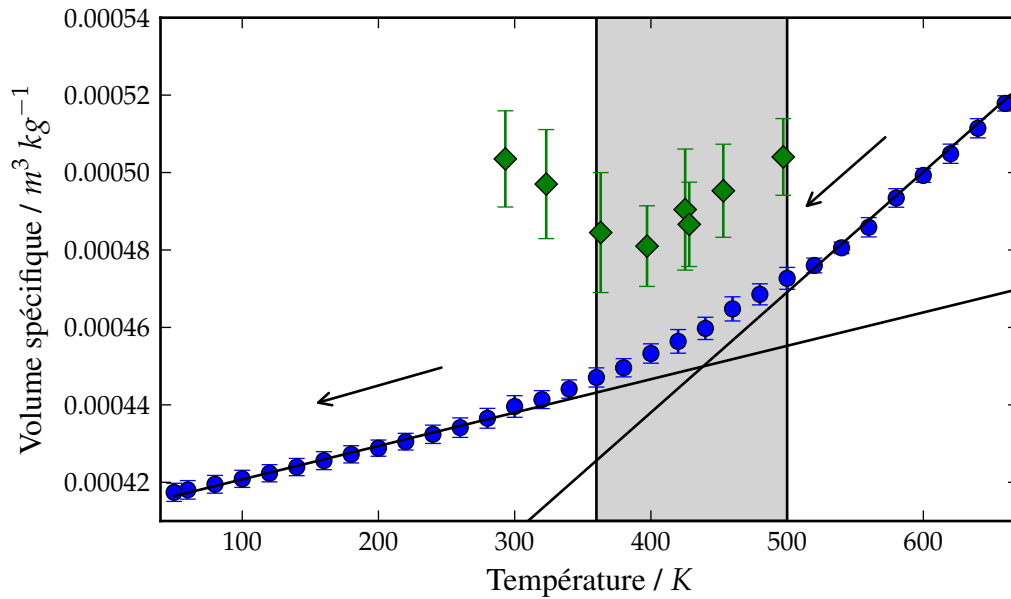


Figure 18 – Volume spécifique en fonction de la température pour le système  $\lambda = 0$ . Les valeurs expérimentales (79) disponibles sont représentées en losanges verts. Les flèches représentent le sens du balayage en température. À haute température, la décroissance suit une droite. Dans la zone grise, le changement de pente se produit de façon graduelle. À basse température, un nouveau régime linéaire avec une pente moins abrupte est présent.

de la chaîne principale, sont gelés. Le volume spécifique diminue par conséquent de façon moins abrupte qu'à haute température. Remarquons que, durant la transition, les écarts types sont en général plus élevés que leurs valeurs homologues à basse température. Cet effet est subtil pour la mesure du  $V_s$ , mais pour d'autres propriétés (comme le coefficient d'expansion thermique), ce dernier est flagrant. En effet, la variance parmi les configurations amène une variation plus importante de la propriété calculée. Un repliement de bout de chaîne peut rigidifier une partie du système d'une configuration, mais qui n'est pas forcément présent dans une autre. L'enchevêtrement de cette partie résulte en une diminution du changement de volume par rapport à un bout de chaîne libre. En d'autres termes, le « dégel » des degrés de liberté ne se produit pas à la même température pour tous les systèmes (analogue à plusieurs nanodomains



dans un matériau). Pour obtenir une valeur de température pour la transition vitreuse, deux droites sont tracées avant et après le changement de pente. Comme montré sur la Figure 18, l'intersection des deux droites nous donne alors une valeur de transition. Dans le cas du système  $\lambda = 0$ , la valeur trouvée se situe dans les environs de 420 K ou 147 °C. Cette température se situe dans le centre de la zone de transition marquée en gris. La zone en gris représente la plage de température sur laquelle la transition vitreuse se produit. Expérimentalement, la plage observée est généralement de l'ordre de quelques degrés (environ 4 K lors d'une dilatométrie du polyéthylène) (80). En simulation, nous observons, en contrepartie, une plage de température beaucoup plus grande (pouvant aller jusqu'à 150 K). Cette différence est principalement due à la petitesse des systèmes étudiés et aux grandes vitesses de refroidissement. Quelques exemples sont montrés dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Mise en comparaison des ordres de grandeur de quantités rencontrées

Élément	Expérimental	Simulation
Nombre de particules	$> 10^{23}$	$10^3 - 10^5$
Vitesse de refroidissement / K min <sup>-1</sup>	$10^{-2} - 10^1$	$10^9 - 10^{10}$

Malgré la robustesse déjà établie de la mesure de la température de transition vitreuse via le volume spécifique (69, 81, 82), d'autres quantités physiques peuvent être mises en relation avec la température. Les transitions sont souvent plus subtiles et moins nettes. Par ailleurs, regardons l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$ . Ce coefficient est calculé grâce à l'équation 2.1, ou plus précisément avec son équivalent dérivé du principe des fluctuations (équation 2.2). L'emploi de cette astuce est judicieux, car l'atteinte de la limite thermodynamique  $n \rightarrow \infty$  n'est pas possible en simulation. Les points calculés grâce à l'équation 2.1 sont tout de même représentés dans la Figure 19.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \quad [2.1]$$

$$\alpha = \frac{1}{kT^2 \langle V \rangle} [\langle UV \rangle - \langle U \rangle \langle V \rangle] \quad [2.2]$$

Où  $V$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $n$ ,  $k$ ,  $U$  et  $\langle i \rangle$  représentent respectivement le volume, la température, la pression, le nombre de moles, la constante de Boltzmann, l'énergie interne et la moyenne de la propriété  $i$  sur l'ensemble de la dynamique. Les données pour le système sec sont présentées dans la Figure 19, où la zone marquée en grise est la même que dans la Figure 18. Les valeurs à 360 K et 380 K se situent respectivement à  $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et  $(3,2 \pm 0,9) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Du côté expérimental, les valeurs rapportées, pour 353 K et 373 K, sont de  $(1,47 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et  $(2,98 \pm 0,25) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Les valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui est conforme. Les écarts peuvent être expliqués par le modèle utilisé par cette simulation ; le Nafion<sup>®</sup> est habituellement retrouvé sous forme semi-cristalline et non complètement amorphe. Les valeurs tirées de la Figure 18 (grâce à l'équation 2.1) sont aussi représentées en comparaison avec les valeurs calculés grâce à la méthode des fluctuations. Ces dernières sont en concordantes, mais les variations moins grandes et la facilité d'implémentation de la méthode des fluctuations poussent l'auteur à cibler cette procédure pour déduire les coefficient d'expansion thermique isotherme. La Figure 19 montre que le coefficient de dilatation thermique augmente avec la température. À l'état vitreux, le coefficient de dilatation reste à peu près constant. Arrivé à la température de transition, ce dernier augmente (ainsi que leur écart-type respectif). À l'état caoutchouteux, un autre plateau serait visible si l'échantillonnage s'était prolongé à plus haute température. En effet, dans la Figure 19, le 2<sup>e</sup> plateau est discret (trois points visibles). Le graphique de  $\alpha(T)$  d'un polymère avec une  $T_g$  plus basse montre un plateau discernable à haute température, comme montré avec le polyéthylène (83). De plus, la transition semble s'étendre sur une plus grande plage de température par rapport aux données de volumes spécifiques étant donné que la zone grise ne la couvre pas entièrement.

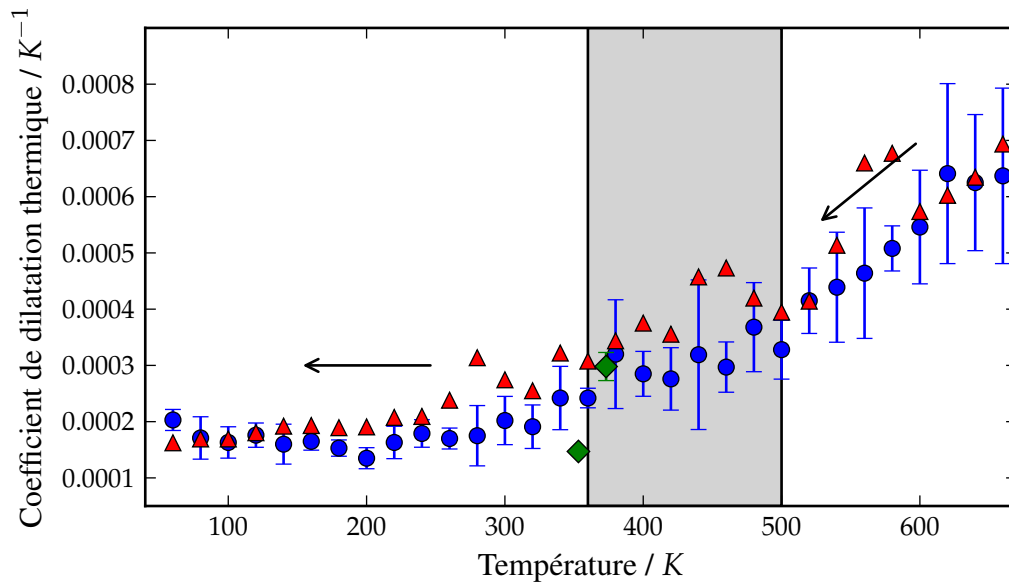


Figure 19 – Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour le système  $\lambda = 0$ . Les valeurs expérimentales (79) disponibles sont représentées en losanges verts. Les valeurs en triangles rouges représentent les  $\alpha$  calculés à partir de la Figure 18. Les flèches représentent le sens du balayage des données. À haute température le début d'un plateau est discernable malgré les grandes variances. Le coefficient d'expansion thermique diminue avec le gel de degrés de liberté dans le polymère (rotation autour des angles dièdres). À basse température, un plateau évident est visible.

Le volume spécifique a alors été utilisé pour trouver les transitions des autres systèmes. Les résultats des  $T_g$  en fonction de la concentration en eau sont présentés dans la Figure 20. Ce graphique est l'objet principal d'un article publié par le groupe (1). Il est à noter que les températures de transition reportées pour le Nafion<sup>®</sup> sec, comme mentionné lors de l'état de l'art, vont d'environ de 100 °C à 162 °C (7, 11, 14, 16, 20–22, 24, 37, 84, 85). En comparaison avec les données de ce mémoire, les valeurs expérimentales correspondraient, dans le graphique, à un taux d'hydratation entre 2 et 5%. La valeur du Nafion<sup>®</sup> sans eau est par conséquent un peu plus élevée que la valeur moyenne des expériences rapportées.

La publication rapportant la valeur la plus près de notre  $T_g$  simulée a été publiée en 2003

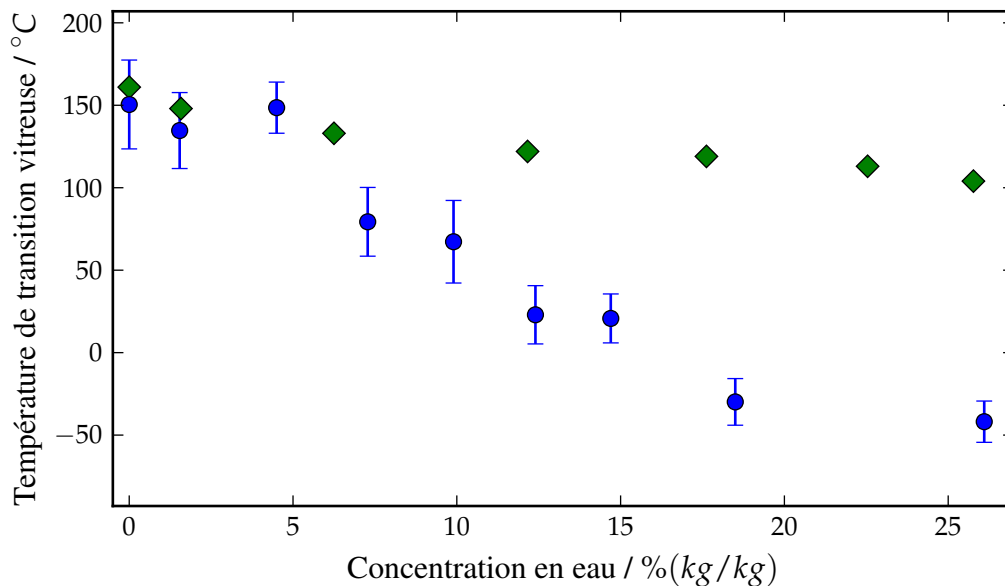


Figure 20 – Température de transition vitreuse en fonction de la concentration en eau. Les points expérimentaux sont représentés en losanges verts (21). À faible concentration, un effet antiplastique est observé. À forte concentration, l'eau plastifie le Nafion<sup>®</sup>. Une interprétation des résultats sera proposée dans la section 2.3.

(21). Kim *et al.* ont mesuré une transition vitreuse pour le Nafion<sup>®</sup> sec à 160 °C. À faible concentration massique, un effet anti-plastique est observé tout comme en expérimental (46, 47). Le plateau est suffisant pour argumenter sur ce fait ; cependant, d'autres calculs ont été faits pour appuyer cette affirmation (Figure 21).

Le point en à concentration 1,54% se situe plus haut sur le graphique si le système est complètement déprotoné. Les deux situations extrêmes étant représentées, soit complètement protoné ou déprotoné, il est raisonnable de mentionner qu'une déprotonation partielle augmenterait la  $T_g$  dans une moindre mesure qu'une déprotonation complète. La courbe de la  $T_g$  passerait alors par un maximum. Ceci est expliqué par le fait que les interactions électrostatiques entre les domaines ioniques sont plus grandes, ce qui augmente la  $T_g$ . En d'autres mots, l'eau à faible concentration rigidifie les zones caractéristiques de la relaxation  $\beta$ , rigidifiant ainsi le matériau

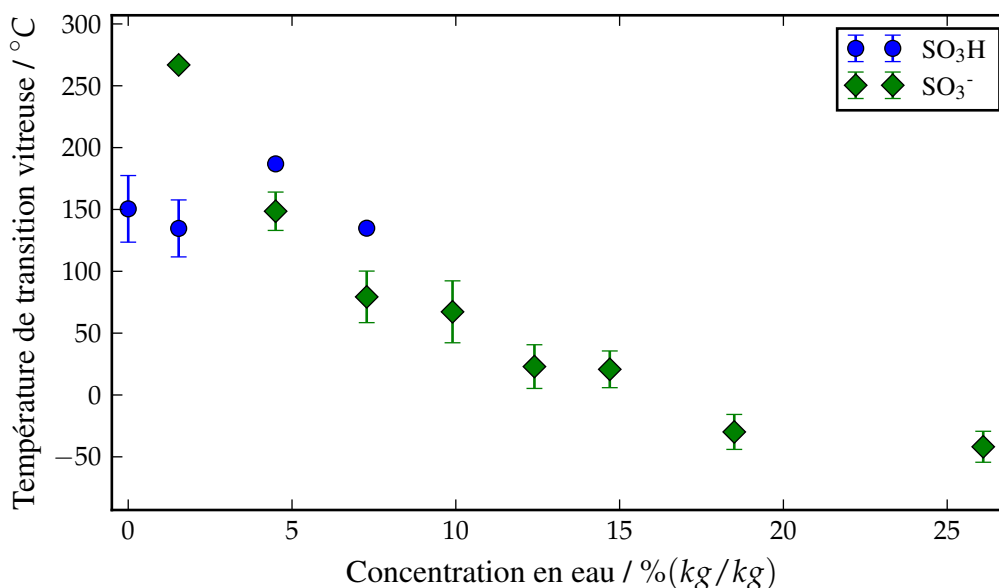


Figure 21 – Observation de l’effet antiplastique. Le changement d’état de  $\text{SO}_3\text{H}$  à  $\text{SO}_3^-$  augmente la  $T_g$  pour les concentrations de 0% et 1.54%. Pour 4,50% et 7,28%, le passage de  $\text{SO}_3^-$  à  $\text{SO}_3\text{H}$  augmente la  $T_g$ . Comme le matériau sec est sous forme  $\text{SO}_3\text{H}$ , la  $T_g$  en fonction de la concentration en eau devrait passer par un maximum.

et augmentant la température où il devient mou. À plus haute concentration, l’eau agit plutôt comme un plastifiant. L’augmentation du volume libre qu’apporte l’eau abaisse drastiquement la  $T_g$  jusqu’à  $-50\text{ °C}$  à 26,1 %. D’autres mesures ont été faites par le groupe de Kim *et al.* sur le Nafion<sup>®</sup> 1135 en augmentant la quantité d’eau à l’intérieur de la membrane (21). Pour obtenir le matériau à différentes hydratation, les auteurs ont placé environ 10 mg de Nafion<sup>®</sup> commercial à l’intérieur d’une chambre humide à  $30\text{ °C}$ - $50\text{ °C}$  pendant une journée complète. Cependant, aucun détail n’est mentionné sur la mesure de la fraction volumique d’eau dans la membrane. La  $T_g$  mesurée à 30% en concentration massique se situe à  $110\text{ °C}$ . Leurs valeurs décroissent de façon moins abrupte que celles de ce mémoire. Un élément expliquant cette disparité serait la pluralité de transitions dans le Nafion<sup>®</sup>. La transition vitreuse de ce matériau hydraté se situe sur une plage très large en température. De ce fait, la détermination de la  $T_g$  en DSC n’est pas

triviale car la "marche" caractéristique pour identifier cette transition est étirée sur plusieurs degrés. Une discussion sera avancée dans la section 2.3.

### 2.2.2 Distribution radiale et nombre de coordinations

La sous-section précédente avait comme objectif d'introduire les résultats par rapport à la simulation de  $T_g$ . Celle-ci présentera des données concernant la structure des membranes simulées. Des fonctions de distribution radiale (RDF) ainsi que des nombres de coordinations entre atomes seront montrés. Le principe est schématisé dans la Figure 22. En abscisse, la distance entre les particules est indiquée, le plus souvent, en nm. En ordonnée, la fonction de distribution radiale est proportionnelle à la probabilité de rencontrer un type de particule donnée à une distance  $r$ . Dans un cristal, les pics dans le graphique de RDF sont fins et bien définis de par la nature périodique du matériau. Dans la matière amorphe, les pics sont souvent plus évasés et moins bien définis. En plus, la RDF tend vers une valeur limite (proche de 1, car la quantité est normalisée par rapport à sa densité) à grande distance. Comme les boîtes de simulation sont amorphes, les RDF ressembleront plus au dernier cas abordé.

Les Figures 23 et 24 montrent les RDFs des atomes de soufre et d'oxygène. Les fonctions de distribution radiale sont calculées grâce à l'équation 2.3.

$$g(r) = \frac{\langle n(r \pm dr/2) \rangle}{4\pi r^2 \rho dr} \quad [2.3]$$

Où  $g(r)$ ,  $n(r \pm dr/2)$  et  $\rho$  représentent respectivement la fonction de distribution radiale, le nombre de particule dans un volume sphérique entre les rayons  $r$  et  $r \pm dr/2$  et la densité des particules considérées. La première examine la relation soufre - soufre. Les deux plus faibles concentrations présentent un seul pic évasé centré sur 0,50 nm. À 4,50 %, l'intensité du pic à 0,50 nm double et un épaulement à 6,675 nm apparaît. Un réarrangement de structure se produit entre l'état protoné et l'état déprotoné. Les domaines ioniques se rapprochent en bénéficiant

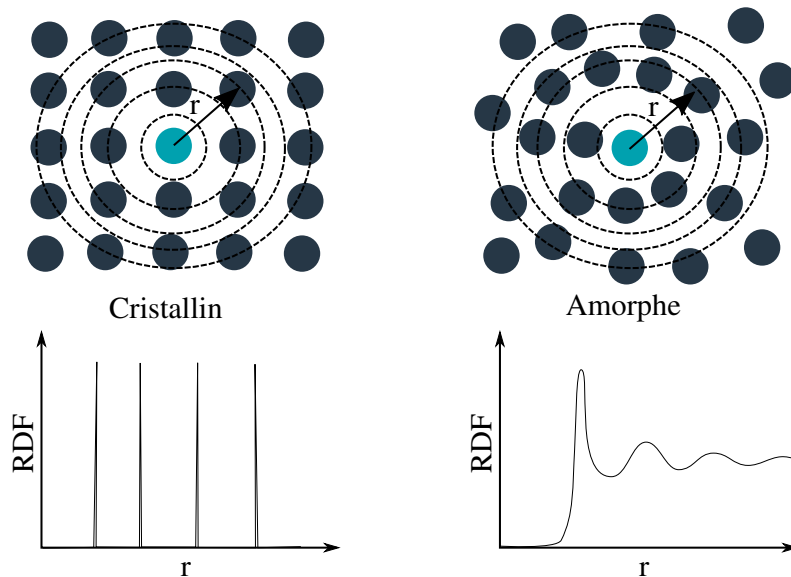


Figure 22 – Illustration du principe de la fonction de distribution radiale. Respectivement à gauche et à droite, les résultats d'un calcul RDF pour un cristal et un matériau amorphe sont représentés. Le premier est caractérisé par des pics fins et bien définis. Le RDF d'un matériau amorphe est quant à lui reconnaissable par un pic bien défini à petite distance, suivi par des maximums évasés et décroissant en intensité.

d'une meilleure interaction avec les molécules d'eau supplémentaires. Le comportement suivant pour les autres concentrations est concordant avec le gonflement des membranes avec la prise en eau.

Quant à la Figure 24, la paire soufre - oxygène est révélée. En bref, un pic centré à 0,33 nm et ayant un épaulement diminue en intensité en augmentant la concentration massique d'eau dans la membrane simulée. Ce premier pic, utile pour les études subséquentes, définit la première couche d'hydratation (eau liée, *vide infra*) de l'eau sur le groupement  $\text{SO}_3^-$ . Le deuxième pic, situé à 0,60 nm, définit la deuxième couche et possède le même comportement avec la concentration en eau que le pic de la première couche d'hydratation. L'intensité de  $g_{\text{O-O}}(r)$  diminue en augmentant la concentration en eau car le  $n(r \pm dr/2)$  augmente moins rapidement que le  $\rho$  avec la concentration (équation 2.3). À faible concentration, l'eau se situe surtout près

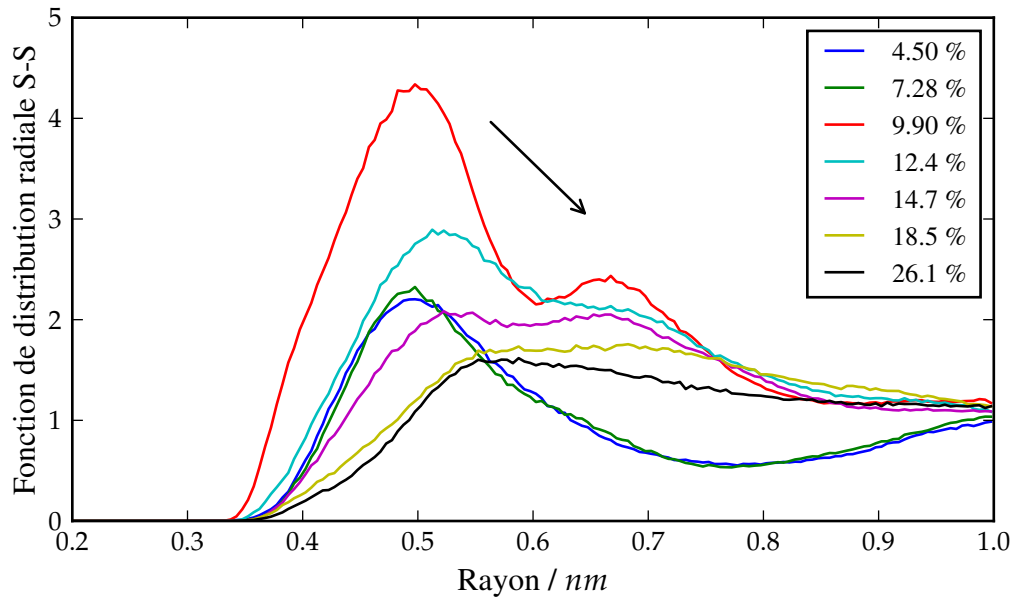


Figure 23 – Fonction de distribution radiale pour la paire soufre-soufre. À faible concentration, un seul pic est visible à 0,50 nm. À 4,50 %, un réarrangement structural survient et un deuxième pic apparaît. Les groupements sulfoniques se rapprochent de sorte que deux  $\text{SO}_3\text{H}$  se retrouvent à proximité l’une de l’autre. En augmentant la concentration, les données corrélient le gonflement de la membrane.

des groupements  $\text{SO}_3^-$ . À plus forte concentration, elle se distribue de manière plus uniforme au sein de la boîte de simulation.

À partir des Figures 23 et 24, il est possible d’extraire d’autres informations en intégrant les courbes. Le premier nombre de coordinations est intégré de  $r_0$  à  $r_1$ , respectivement la distance initiale et finale de la première couche d’hydratation, grâce à l’équation 2.4.

$$n_1 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{r_0}^{r_1} g(r) \rho r^2 dr \quad [2.4]$$

Où  $r$ ,  $g(r)$  et  $\rho$  sont respectivement la distance, la fonction de distribution radiale et la densité du système. Les aires intégrées sont présentées dans la Figure 25 pour toutes les concentrations



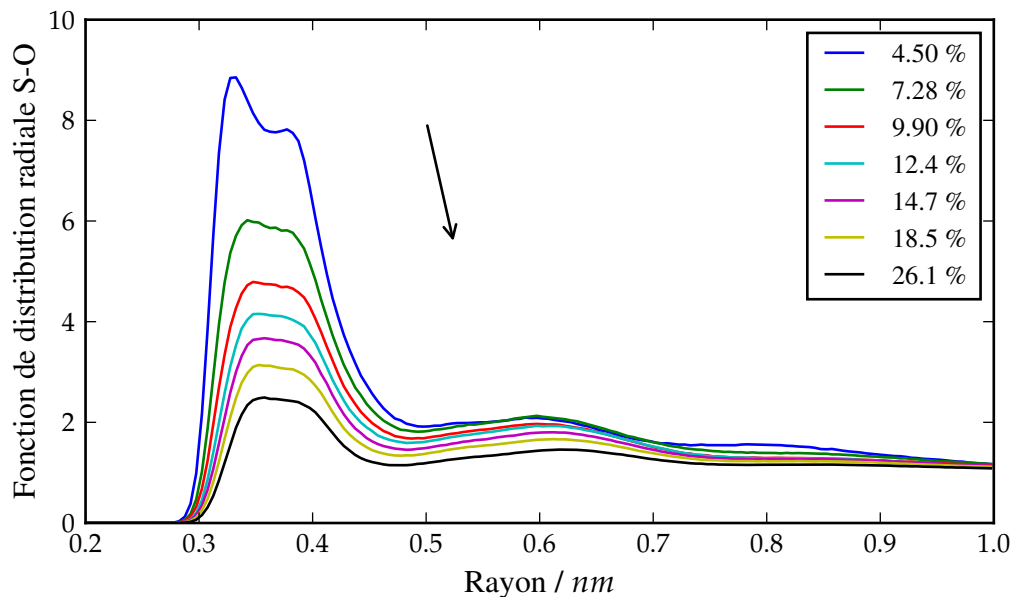


Figure 24 – Fonction de distribution radiale pour la paire soufre-oxygène. L'information primordiale de ce graphique est la distance 0,48 nm définie comme distance maximale pour l'eau liée. Cette distance correspond au rayon maximal de la première couche d'hydratation d'un groupement sulfonique par l'eau.

en eau. Commentons tout d'abord la courbe S-S qui a un comportement qui peut être associé à la  $T_g$  en fonction du taux d'hydratation (Figure 20). La  $T_g$  suit la même tendance : plus il y a d'atomes de soufre près l'un de l'autre, plus les domaines ioniques interagissent et rigidifient le matériau. Même si les  $SO_3^-$  sont chargés négativement (devraient donc se repousser), l'eau sous forme  $H_2O$  et  $H_3O^+$  favorise les interactions entre les domaines ioniques. À haute concentration, le nombre de coordinations S-S diminue. Ce fait concorde avec le gonflement des membranes ; la densité diminue et la séparation des domaines ioniques augmente. Le nombre de coordination S-O, qui augmente avec la concentration en eau, appuie cette attestation. Les interactions électrostatiques attirent un grand nombre de molécules d'eau dans un rayon assez restreint de 0,475 nm selon la Figure 24.

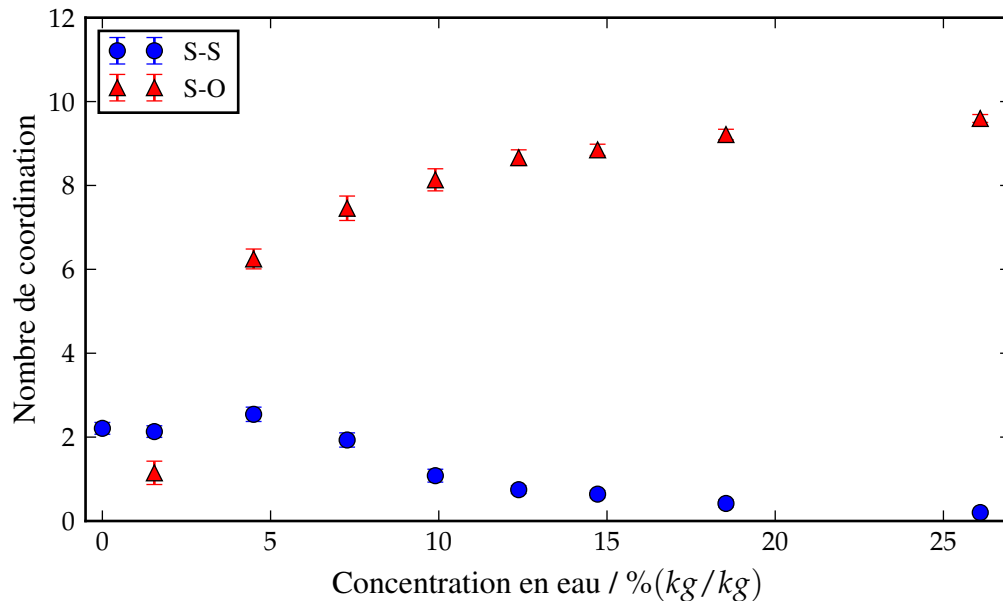


Figure 25 – Nombres de coordination intégrés à partir des figures 23 et 24. La courbe S-S a la même tendance que la  $T_g$  en fonction de l’hydratation. Les interactions entre les domaines ioniques jouent un rôle important dans la rigidité du matériau. Pour la courbe S-O, plus de molécules d’eau se retrouvent dans la proximité d’un groupement acide lorsque la prise en eau augmente.

### 2.2.3 Dynamique l’eau

L’information rapportée jusqu’à ces lignes a concerné la  $T_g$ , les RDFs et les nombres de coordination calculés selon la concentration en eau. Ces mesures, qui ont déjà été plus ou moins abordées dans d’autres études computationnelles, ont servi à vérifier la validité de nos systèmes par analyse comparative. Comme les systèmes modélisés sont viables, de nouvelles données peuvent être extraites de ces dynamiques. Parmi l’information supplémentaire accessible, la dynamique de l’eau peut être sondée. Étant donné que la simulation a accès à ces détails microscopiques, cette dynamique sera alors mesurée sur les différents types d’eau. Cette partie de l’étude constitue en la nouveauté apportée dans la communauté scientifique. Quelques études ont gratté le sujet sans pour autant plonger dans les détails (34–36).

L'eau au sein de la membrane n'a pas un comportement identique en tout point. En fait, en DSC, seulement une fraction de l'eau gèle au refroidissement (sous la température de fusion). Le restant, sous présomption, reste sous forme liquide. Des expériences d'impédance électrique, de RMN et de FTIR ont aussi été conduites pour finalement révéler de multiples états de l'eau (13). L'importance de quantifier les états de l'eau au sein d'une membrane se divise en deux points. Du côté fondamental, comprendre les différents comportements de l'eau dans un ionomère inclut des défis encore non relevés dans la communauté scientifique. Selon le regard industriel, la prédiction des quantités des états de l'eau est intéressante au sens que la conduction protonique est assujettie à ces quantités. Un polymère ayant une plus grande proportion d'eau libre, donc mobile, aura une conduction protonique plus élevée à taux d'hydratation constant (86, 87). Les expériences menées jusqu'à ce jour souffrent d'un manque d'informations et de résolution spatiale. C'est pourquoi des études en simulation émergent pour tenter d'apporter des indices de réponses à la question.

Les définitions des états de l'eau en simulation ont été inspirées de la référence (34). En bref, les molécules d'eau à l'intérieur d'un rayon de 0,47 nm (distance de la première couche d'hydratation des groupements sulfoniques) ont été définies comme étant liées. Les molécules d'eau à l'extérieur de ce critère et ayant seulement des molécules d'eau voisines dans un rayon de 0,45 nm ont été considérées comme libres. Le restant des molécules ont été identifiées comme « faiblement liées ». Étant donné l'ordre de grandeur expérimental du coefficient de diffusion de l'eau, qui se situe à environ  $2,299 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , les molécules se déplacent sur une grande distance par rapport aux chaînes polymériques (88). Pour une nanoseconde, une molécule d'eau parcourt environ 1 nm (par rapport à une boîte de simulation avec des arêtes de 3 nm). Par rapport à nos définitions, ceci est problématique, car chaque molécule d'eau peut occuper plusieurs états au courant de la simulation. Alors, un procédé pour remédier partiellement au problème a été développé. Pour chaque cliché d'une dynamique, l'état de chaque molécule d'eau a été identifié. Le classement de ces molécules selon leur ordre d'apparition dans chaque état a

été effectué. Ensuite, les dix molécules d'eau se retrouvant le plus souvent dans l'état  $i$  (liée, faiblement liée, libre) ont été choisies pour l'analyse des données de dynamique (selon l'état correspondant). Leurs proportions en fonction de la concentration en eau sont montrées dans la Figure 26. Les données ont été comparées à l'article où les définitions ont été inspirées (34). Les données concordent malgré quelques petites différences probablement dues aux définitions non identiques de l'eau. Les définitions considérées sont alors figées et la suite de l'étude a alors utilisé ces spécifications pour catégoriser les molécules d'eau des différents environnements chimiques. La présentation de résultats mettra en valeur les différences dans les dynamiques de l'eau en fonction de leur environnement chimique. La dynamique dans son ensemble a été divisée en contributions translationnelle et rotationnelle.

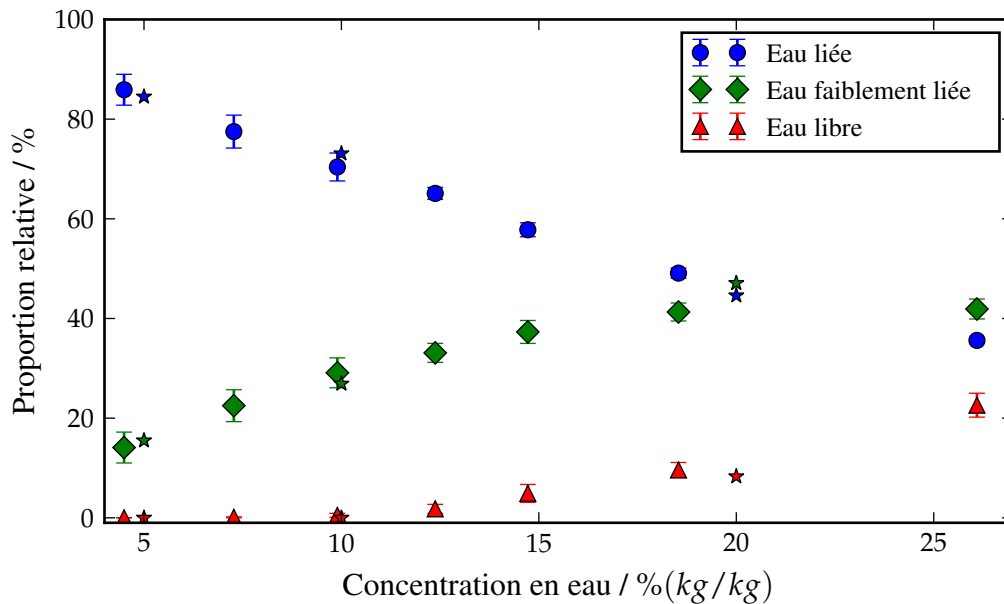


Figure 26 – Proportion relative des types d'eau selon la concentration. Les valeurs tirées de (34) sont présentées sous forme d'étoiles. L'eau liée diminue en proportion en augmentant la prise d'eau. L'eau faiblement liée atteint une asymptote et la fraction d'eau libre augmente à forte concentration.

## Translation

Pour étudier le déplacement en translation, le déplacement quadratique moyen a été utilisé. L'équation 2.5 présente le principe et la Figure 27 montre un exemple de données recueillies.

$$\text{MSD} \equiv \langle (x(\Delta t) - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x(\Delta t) - x_0)^2 \quad [2.5]$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle (x(\Delta t) - x_0)^2 \rangle = 6D \quad [2.6]$$

Où  $x(\Delta t)$ ,  $x_0$ ,  $N$  et  $D$  représentent respectivement la position de la particule au temps  $t$ , la position de référence, le nombre de particules et le coefficient de diffusion. Plus la molécule est mobile, plus le MSD aura une valeur grande. Aux temps courts, le MSD est proportionnel à  $t^2$  (régime balistique). Ce régime correspond à une particule qui se meut sans toucher à une autre particule. À temps moyen, les données sont corrélées à  $t^\alpha$ , où  $\alpha$  est un nombre entre 0 et 1. Ce domaine fait référence au régime de cage, où la particule est emprisonnée dans une région limitée par d'autres particules. À plus grand temps, le régime diffusif indique que la pente du MSD est directement proportionnelle au coefficient de diffusion (équation 2.6). Ce dernier peut être mesuré en laboratoire par différente méthode, notamment par une technique appelée *pulsed magnetic field gradient* (PMFG) RMN (88) ou par marquage isotopique (89, 90).

La Figure 28 montre un exemple de données recueillies pour le déplacement quadratique moyen. Les valeurs pour l'eau liée, l'eau faiblement liée et l'eau libre y sont affichées. Une inspection visuelle de ce type de graphique montre que le régime diffusif est atteint très rapidement au cours de la simulation (quelques centaines de picosecondes sont nécessaires) pour l'eau libre. Pour l'eau liée et faiblement liée, l'atteinte du régime diffusif n'est pas triviale car une diffusion anormale peut être présente (le MSD est alors proportionnel à  $t^\alpha$ , où  $\alpha$  est une fraction) (91–93). Malgré ce fait, les coefficients de diffusion ont été évalués grâce à des régressions linéaires et les corrélations se sont avérées bonnes. La Figure 29 montre les résultats obtenus.

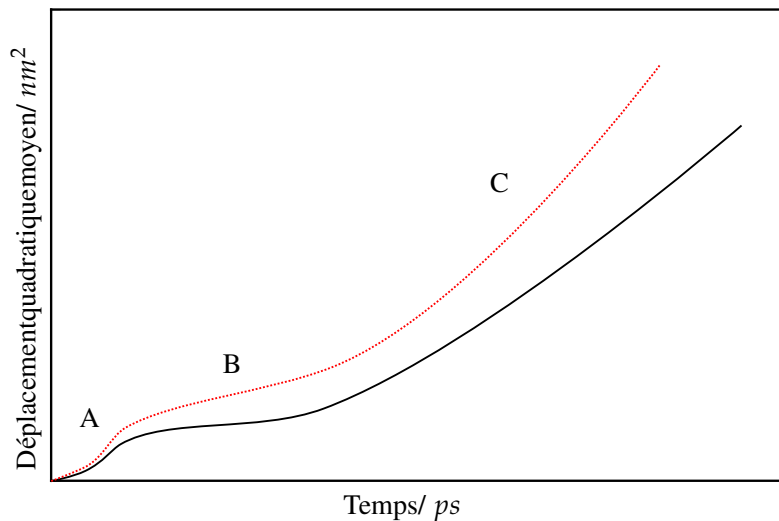


Figure 27 – Représentation schématique d'un déplacement quadratique moyen. La courbe en rouge pointillée montre une particule plus mobile que la courbe en noire. **A** Régime balistique ( $\propto t^2$ ) **B** Régime de cage ( $\propto t^\alpha$  où  $0 < \alpha < 1$ ) **C** Régime diffusif ( $\propto t^1$ ).

L'ordre de grandeur des données est en accord avec les coefficients déjà rapportés ; les mesures répertoriées vont de  $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  (94). Comme ces valeurs couvrent trois ordres de grandeur, seulement la valeur pour l'eau libre est montrée sur la Figure 29. La tendance générale indique que le coefficient de diffusion augmente avec l'ajout d'eau. De plus, la mobilité suit cet ordre croissant : faiblement liée < liée < libre. Plus concrètement, l'eau possède une faible mobilité à basse concentration. Les domaines ioniques sont isolés et les molécules d'eau y sont contraintes. Entre 10% et 13% en concentration massique, les courbes se croisent indiquant un changement dans la configuration des domaines ioniques. À haute concentration (plus grande que 15% en fraction massique), l'ordre des courbes demeure la même jusqu'à la fin. Par ailleurs, l'eau libre a un coefficient de diffusion de  $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , ce qui est très près de la valeur expérimentale ( $2,29 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) de son auto-diffusion (88). De plus amples interprétations seront discutées *vide infra*.

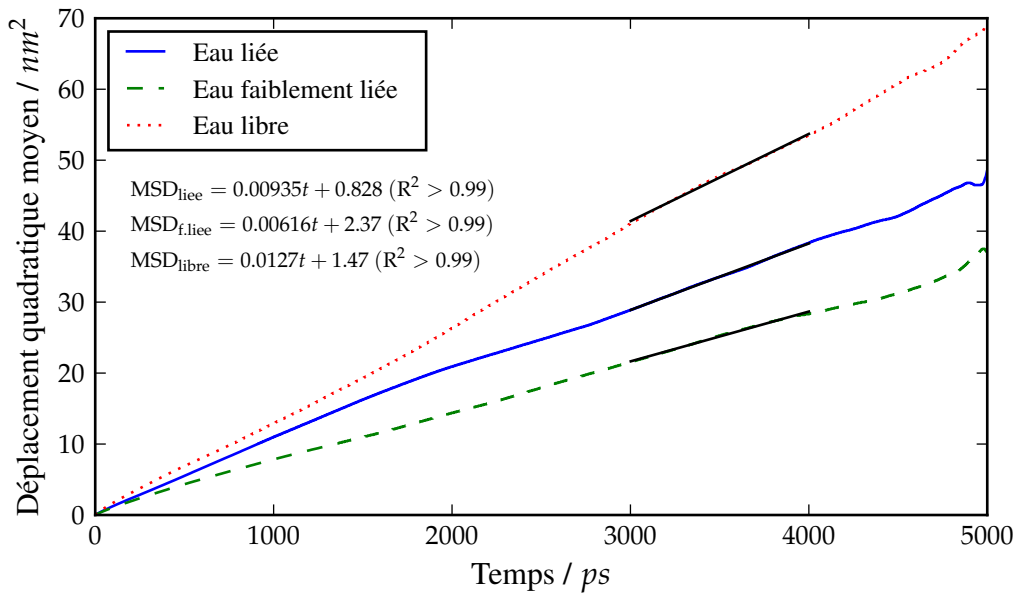


Figure 28 – Exemple de déplacements quadratiques moyens pour  $\lambda = 22,5$  à 300 K. Les courbes des différents environnements chimiques de l'eau sont bien distinctes. Les coefficients de diffusion peuvent alors être calculés en faisant une régression linéaire aux temps longs, soit de 3000 ps à 4000 ps. Les données aux temps courts sont écartées pour s'assurer d'être dans le régime diffusif. Les données aux extrémités sont aussi écartées étant donné que les moyennes sont moins fiables (moins de données d'autocorrélation).

## Rotation

Pour la dynamique de rotation, le deuxième polynôme de Legendre est calculé grâce à l'équation 2.7. Un exemple de données types est aussi montré dans la Figure 30.

$$P_2 = \frac{3\langle \cos^2(\theta(\Delta t)) \rangle - 1}{2} \quad [2.7]$$

Où  $\theta(t)$  représente l'angle entre le dipôle d'une molécule d'eau à l'intervalle de temps  $\Delta t$ . La fonction  $P_2$  est une mesure de la réorientation de la molécule. Plus elle effectue des rotations dans l'espace, plus la valeur du  $P_2$  sera petite jusqu'au moment où le mouvement est décorrélé

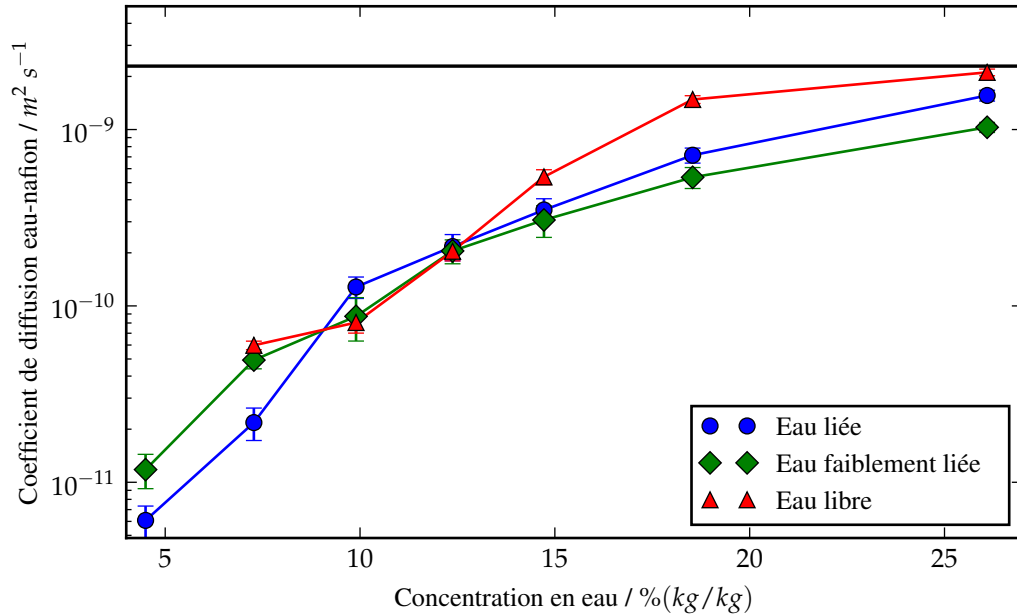


Figure 29 – Coefficient de diffusion selon la concentration totale et le type d’eau. La ligne noire représente la valeur expérimentale pour l’auto-diffusion de l’eau (88). À faible concentration, les grappes ioniques sont isolées et l’eau liée domine. Dans le milieu du graphique, une certaine transition se produit et les coefficients de diffusion deviennent équivalents. À forte concentration, l’eau libre se démarque. La concentration correspond au moment où les grappes ioniques percolent complètement (entre  $9 > \lambda > 11$ , ou entre 12,4% et 14,7% en fraction massique). L’eau faiblement liée est de l’eau confinée au sein de la matrice hydrophobe (voir discussion dans la section 2.3).

avec le temps, c’est-à-dire  $P_2 \rightarrow 0$ . En d’autres mots, la moyenne de  $\cos^2 \theta$  en coordonnées sphériques est égale à  $1/3$ . Un exemple de résultats pour le système  $\lambda = 22.5$  (26,1% en concentration massique) à 300 K est présenté dans la Figure 31.

La fonction  $P_2$  peut être ajustée par une exponentielle étirée (la fonction 2.8 a été utilisée la première fois en 1854 par Kohlraush) (95).



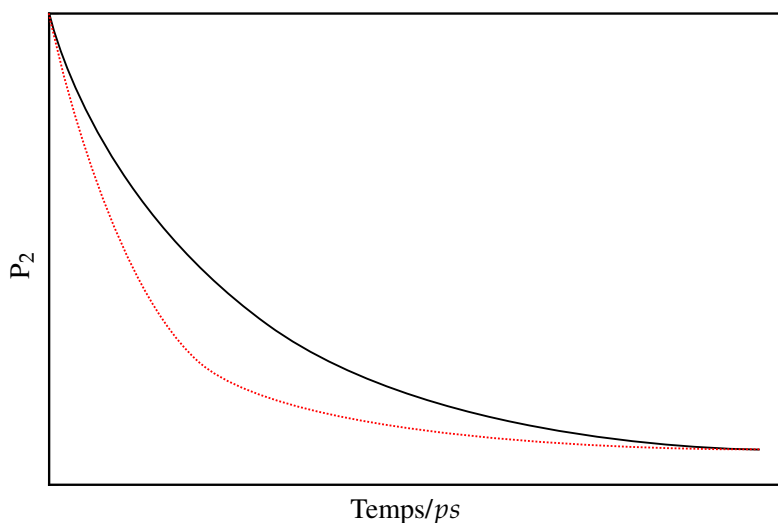


Figure 30 – Fonctionnement de l'autocorrélation angulaire. Aux temps courts, l'angle entre deux vecteurs tend vers 0.  $\cos^2 \theta$  s'approche de 1. Aux temps longs, où la réorientation est décorrélée par rapport à la configuration de départ, la moyenne du polynôme vaut 0. En effet, la moyenne de  $\cos^2 \theta$  sur tous les angles mène à  $1/3$ , ce qui annule le polynôme. La courbe en rouge pointillée montre une particule plus mobile que la courbe en noire.

$$f(t) = Ae^{\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} + B \quad [2.8]$$

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_0}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad [2.9]$$

Cette dernière est souvent utilisée pour décrire la relaxation de systèmes polymériques et/ou viscoélastiques, où la fonction exponentielle seule ne décrit pas adéquatement les résultats. Cette fonction a été utilisée pour représenter les résultats fonction d'autocorrélation angulaires et la justification de ce choix sera argumentée dans la section 2.3. La procédure d'ajustement est décrite dans la référence (96). En résumé, les courbes sont normalisées et seulement deux paramètres sont accessibles ( $\beta$  et  $\tau$ ).  $\tau$  exprime le temps de relaxation et est donné en unité de temps. Physiquement, le temps de relaxation peut avoir plusieurs significations tout dépendamment de la mesure expérimentale (temps pour une molécule pour effectuer 1 rad,  $360^\circ$  ou

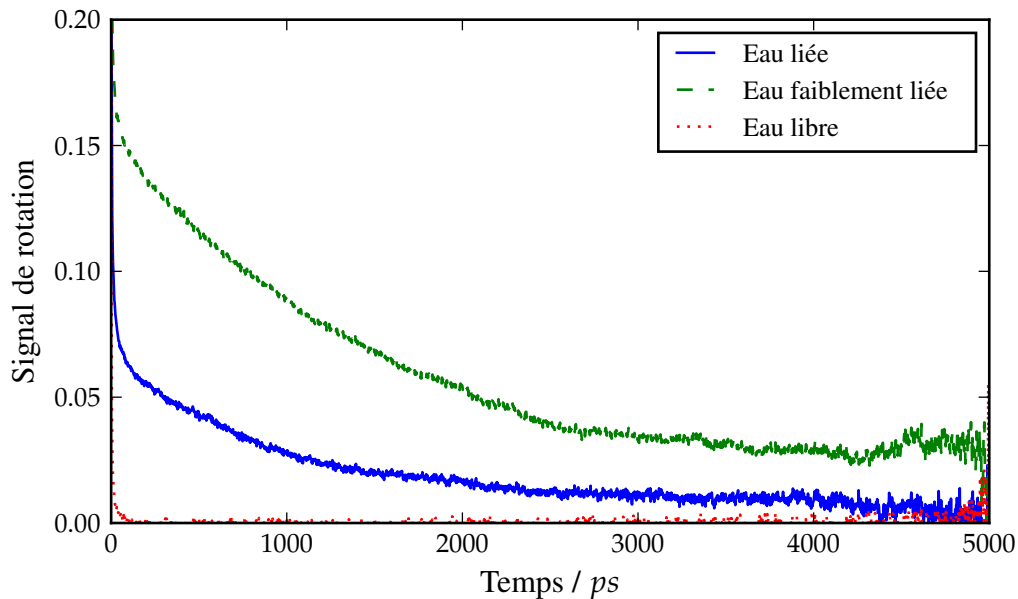


Figure 31 – Exemple d'évolution temporelle de la fonction d'autocorrélation angulaire  $P_2$  pour  $\lambda = 22,5$  à 300 K. Tout comme en translation, les courbes appartenant à différents environnements chimiques de l'eau sont bien distinctes. La fonction exponentielle étirée a été utilisée pour décrire les courbes. Deux paramètres en sont extraits, le  $\tau_0$  et le  $\beta$  représentant respectivement le temps de décorrélation et la déviation d'une exponentielle simple ( $0 \leq \beta \leq 1$ ). Les ajustements ne sont pas montrés directement sur le graphique car ceux-ci sont faits sur des courbes différentes (une procédure de normalisation doit être faite préalablement).

bien un quart de tour). Dans notre cas,  $\tau_0$  représente le temps nécessaire pour que la molécule « oublie » la configuration de départ en se réorientant. Pour obtenir des valeurs fiables de  $\tau_0$ , nous faisons alors une moyenne de ce paramètre sur un ensemble de particules considérées.  $\langle \tau \rangle$ , relié aux  $\tau_0$  et  $\beta$ , signifie la moyenne temporelle pondérée des temps de relaxation pour une distribution continue de processus (équation 2.9). L'interprétation de l'exposant  $\beta$ , sans unité, a une signification physique plus ambiguë. Nous considérons alors le  $\beta$  comme une déviation de l'exponentielle pure.

Les résultats des ajustements sont présentés dans les Figures 32 et 33. Nous observons alors la même tendance qu'en translation. En termes de mobilité ( $\tau_0$ ), l'eau faiblement liée, liée et

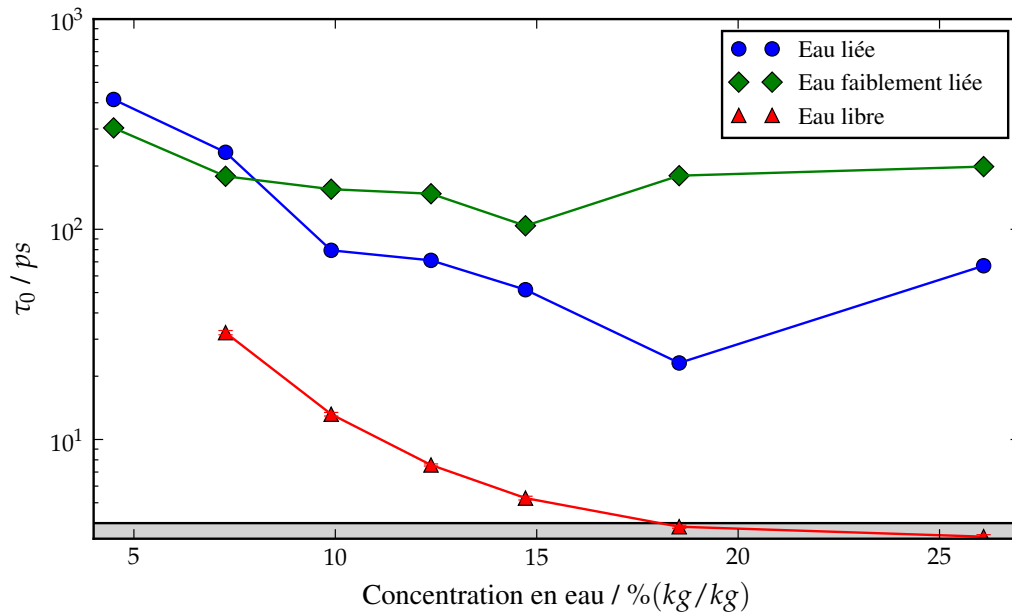


Figure 32 –  $\tau_0$  selon la concentration totale et le type d'eau. Le domaine de valeurs expérimentales (selon la technique de mesure) pour l'eau dans l'eau est montrée par le rectangle gris (97). Les mêmes conclusions générales peuvent être retirées des résultats d'inter-diffusion issus du déplacement quadratique moyen où la mobilité augmente avec la concentration en eau. Les résultats pour l'eau faiblement liée seront discuté dans la section 2.3.

libre vont en ordre croissant. De plus, l'eau faiblement liée semble avoir un temps de relaxation constant selon la température, ce qui corréle l'hypothèse que celle-ci est de l'eau confinée dans la matrice perfluorée. L'eau liée, tout en ayant un temps de relaxation plus long d'un ordre de grandeur que l'homologue libre, décroît avec l'ajout d'eau dans la membrane. Ceci est de même pour l'eau libre. Par ailleurs, cette eau libre a un  $\tau_0$  de 3,4 ps pour le système le plus hydraté. Les données expérimentales, pour l'eau seule, montrent des temps de relaxation de l'ordre de quelques picosecondes aux alentours de la température pièce (97–101). Les données calculées pour l'eau libre sont alors concordantes avec les données en RMN  $^1\text{H}$ . Pour le paramètre  $\beta$ , les valeurs se situent entre 0,4 et 0,6 ; la relaxation a une dynamique plus complexe qu'une exponentielle simple. Cette quantité reste cependant relativement constante avec l'ajout d'eau,

ce qui nous permet de comparer les  $\tau_0$  entre eux. Une discussion plus approfondie sur la signification de ces résultats se fera dans la prochaine section.

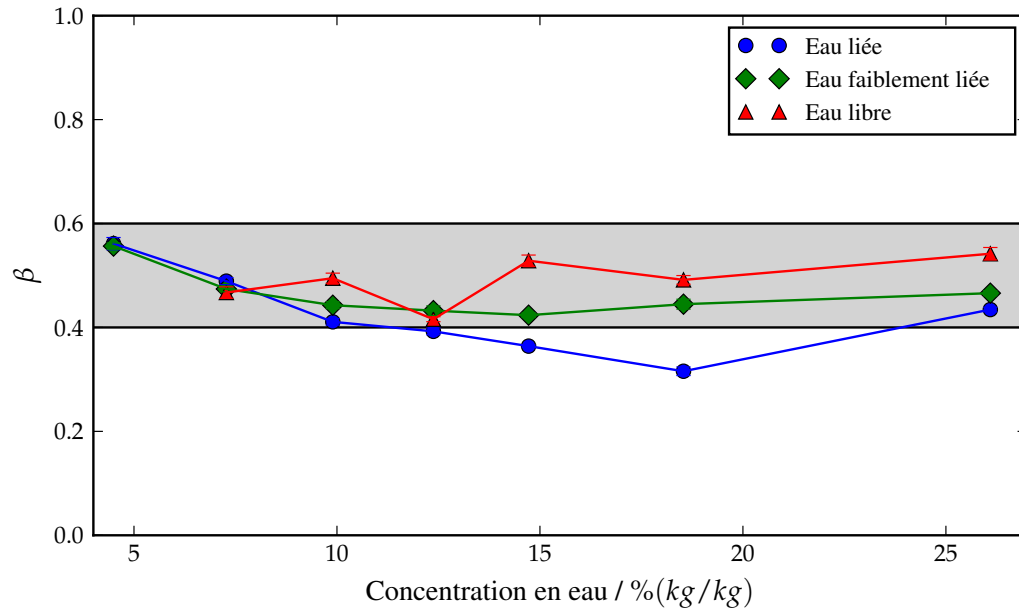


Figure 33 –  $\beta$  selon la concentration totale et le type d'eau. Des valeurs expérimentales ne sont pas disponibles pour ces quantités. Le rectangle en gris représente le domaine de valeurs obtenus en simulation pour des protéines (93). Ce paramètre est environ constant selon la concentration en eau et son état, ce qui nous permet de comparer les  $\tau_0$  entre eux.

## 2.3 Discussion

La présentation des résultats ayant été faite, la discussion de ces derniers fera l'objet de cette section. Les propriétés simulées telles que la  $T_g$  ainsi que la dynamique de l'eau sont les plus importantes.

**Transition vitreuse** La sous-section 2.2.1 avait comme substance la transition vitreuse des systèmes simulés en fonction de l'hydratation. La simulation de la transition vitreuse est

une expertise du laboratoire LPCM. Alors, cette propriété a été utilisée comme validation pour évaluer nos systèmes. L'hypothèse de départ a été que la  $T_g$  diminue en fonction de la concentration en eau. L'eau, petite molécule, a été suspectée d'agir comme plastifiant. La Figure 20 montre les résultats de la transition vitreuse en fonction de la prise en eau. En bref, la  $T_g$  calculée va d'environ  $140\text{ °C}$  à  $-50\text{ °C}$  en fonction de la concentration en eau. Comme il a déjà été mentionné, les résultats expérimentaux concordent avec les données calculées à basse concentration, mais pas à forte prise d'eau. Nous sommes contraints à comparer les résultats de (21) avec ceux de ce mémoire car cette étude est la seule qui relate la  $T_g$  en fonction de l'hydratation sur une vaste gamme de concentration en eau. Les mesures de Kim *et al.* sont d'environ  $130\text{ °C}$  à 25% de concentration en eau (21). La déviation, très grande ( $180\text{ °C}$ ), peut être expliquée par la large transition vitreuse du Nafion<sup>®</sup>. En effet, la transition vitreuse s'étale de  $55\text{ °C}$  à  $130\text{ °C}$  (102). Kim *et al.* ne spécifie pas la procédure d'identification de leur  $T_g$ , c'est-à-dire à quel changement de température considèrent-ils la  $T_g$  (début, milieu, fin de la transition en DSC) ? Une partie de l'écart entre nos valeurs et les leurs sont attribuables à cet élément. Une autre cause pour expliquer les écart est les mécanisme de relaxation présents dans le Nafion<sup>®</sup>. Les transitions dans le Nafion<sup>®</sup> sont multiples : les transitions  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ainsi que le point de fusion (11). La transition  $\alpha$  est associée aux mouvements des chaînes principales et secondaires à longue portée. Elle se produit aux environs de  $140\text{ °C}$  et reste constante avec l'ajout d'eau. Pour la relaxation  $\beta$ , le mouvement des chaînes secondaires dans la vicinity des grappes ioniques est attribué à ce phénomène. Selon Page *et al.*, c'est cette transition qui doit être attribuée à la  $T_g$  du Nafion<sup>®</sup> (11). Celle-ci survient aux environs de  $120\text{ °C}$  et décroît fortement jusqu'à  $-60\text{ °C}$  à taux d'hydratation maximale (14). La transition  $\gamma$ , de son côté, est associée aux mouvements à courte portée de la chaîne principale et se produit à très basse température de  $-100\text{ °C}$ . En simulation, nous pouvons poser l'hypothèse que le calcul de la  $T_g$  par dilatométrie simulée peut être comparé avec des expériences relatant la relaxation  $\beta$  (pour laquelle la littérature est anémique). Kim *et al.* aurait montré des résultats en lien avec la relaxation  $\alpha$ . De ce fait, les déviations des résultats calculés sont expliquées.

Un phénomène à faible concentration a été introduit lors de la présentation des résultats. Le plateau visible à moins de 5% est dû à un effet antiplastique de l'eau. Malgré l'observation antérieure de ce fait, quelques précisions peuvent être apportées. En premier lieu, le simple fait d'avoir un plateau montrant l'antiplastification est justifié. En effet, les interactions entre les domaines ioniques augmentent en élevant le degré de déprotonation. Comme notre modèle dicte que le Nafion<sup>®</sup> est complètement protoné de  $0 \leq \lambda < 3$ . Nous pouvons alors émettre l'hypothèse, en considérant la Figure 21, qu'un taux de déprotonation non nul à  $\lambda = 1$  augmenterait les interactions ioniques et, de ce fait, la  $T_g$ . À ce moment, un maximum de  $T_g$  serait clairement discernable et l'argumentaire serait complet. Cependant, trouver un modèle fidèle aux observations expérimentales n'est pas une tâche aisée.

Cette partie des résultats a fait l'objet d'un article invité (1). D'autres analyses ont pu être faites comme l'analyse de la dynamique de l'eau discutée dans la prochaine partie.

**Dynamique des états de l'eau** La sous-section 2.2.3 a fait état des données sur la dynamique de l'eau. Les mouvements translationnels et rotationnels ont été étudiés. L'hypothèse formulée indiquait que la mobilité pour les deux contributions irait dans cet ordre croissant : eau liée, faiblement liée et libre. En étant proches d'un groupement chargé, les molécules d'eau seraient plus restreintes dans leur mouvement vu les interactions électrostatiques. Pour l'eau libre, cette dernière se comporterait tout comme l'eau normale. L'eau faiblement liée serait un état intermédiaire aux deux autres états. Après avoir quantifié chaque état pour les différents systèmes, la dynamique en fonction de ces états a été sondée. Les résultats principaux sont illustrés dans les Figures 29, 32 et 33. La discussion subséquente fera l'objet, en premier lieu, de la dynamique en translation pour ensuite aborder la réorientation.

Pour la translation, les coefficients de diffusion augmentent avec la concentration en eau. Ceci concorde avec la théorie de la percolation au sein du Nafion<sup>®</sup>, où il existe une quasi-percolation à  $\lambda = 4$  et une percolation plus importante à  $\lambda = 9$  (17, 103). Trois régimes sont visibles pour la

diffusion de l'eau selon son environnement chimique. À faible concentration, l'eau liée domine et les coefficients sont de deux ordres de grandeur inférieurs aux valeurs maximales calculées, soit celle à haute teneur en eau. Les grappes ioniques sont isolées et l'eau au centre de ces domaines est considérée comme étant faiblement liée. À concentration moyenne, les domaines augmentent en volume et l'eau libre commence à apparaître. L'eau au sein de ces domaines est à peu près équivalente en lien avec leur coefficient calculé. À forte concentration, l'eau libre se démarque en comparaison avec les deux autres états. Loin des groupements sulfoniques, l'eau libre possède une mobilité plus grande d'un facteur de trois demis par rapport à l'état lié. L'eau faiblement liée, ne répondant pas à l'hypothèse formulée, est de l'eau trappée dans la matrice hydrophobe. La Figure 34 met en image cette affirmation.

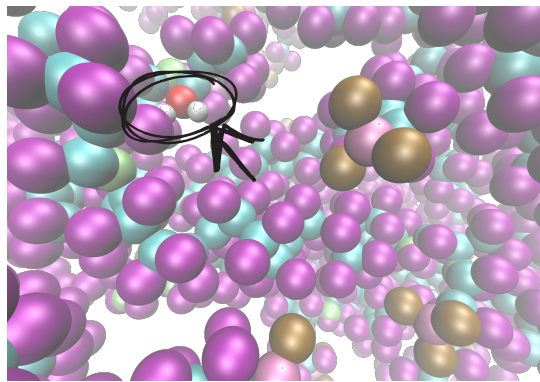


Figure 34 – Molécule d'eau définie comme faiblement liée. Les carbones, fluors, les éthers, les sulfures et les oxygènes sulfoniques sont représentés respectivement en turquoise, violet, vert, rose et marron. La molécule d'eau entourée est confinée dans une partie hydrophobe. La cavité a été probablement formée pendant que les atomes de soufre façonnent les domaines ioniques (lors du repliement des chaînes latérales).

Du côté de la rotation, les résultats sont d'autant plus intéressants. Comme mentionné précédemment, les  $\tau_0$  calculés sont du bon ordre de grandeur par rapport aux expériences (97–101). Cet ordre de grandeur se situe approximativement dans les picosecondes. À partir de ces mesures, nous pouvons corréliser les mêmes observations qu'en translation. Par ailleurs, l'effet des groupements sulfoniques se fait sentir de manière plus importante qu'en translation. Le  $\tau_0$  à

concentration maximale pour l'eau libre est vingt fois plus élevées que l'état lié. Un argument de plus est apporté pour identifier l'eau faiblement liée comme étant trappé dans la matrice hydrophobe. Le taux de la relaxation est relativement constant avec l'ajout d'eau. Comme l'eau peuple les domaines ioniques, les propriétés de la matrice hydrophobe sont moins affectées par la prise d'eau. Outre le  $\tau_0$ , le  $\beta$  est un autre paramètre calculé. Ils se situent entre 0,45 et 0,55, ce qui correspond à des valeurs déjà rapportées pour l'eau absorbée dans des protéines (93). L'interprétation de ce paramètre reste encore sujette à discussion dans la littérature. Nous pouvons le décrire comme le paramètre qui quantifie la déviation de la normalité (étant une exponentielle simple ou plus communément appelée la relaxation de Debye). Dans notre cas, une déviation plus importante serait corrélée à une interaction électrostatique plus forte avec les groupements sulfoniques.  $\beta$  diminue donc pour l'eau liée, ce qui est le cas dans la Figure 33. L'eau libre possède ainsi le  $\beta$  le plus élevé. De ce fait, la diminution de ce paramètre entraîne un temps de relaxation moyen  $\langle \tau \rangle$  plus élevé (voir équation 2.9).

Où  $\Gamma$  est la fonction gamma, une généralisation de la fonction factorielle. Le temps de relaxation caractéristique du système serait alors la moyenne d'une distribution de temps de relaxation qui s'étire plus le  $\beta$  d'approche de 0. La fonction exponentielle étirée est alors attribuée à une somme continue de relaxations exponentielles (104). Le choix de cette fonction par rapport à une somme discrète de fonctions exponentielles classiques  $f(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots$  se justifie avec la physique du système étudié. Dans notre cas, trois états de l'eau sont définis, mais rien n'indique de ces états sont strictement trois compartiments. La transition entre ces états limites se ferait de façon continue. En d'autres mots, en raison d'une rapide interconversion des molécules d'eau entre les différents environnements chimiques, leur dynamique de relaxation est une moyenne pondérée des divers mécanismes de relaxation.

La dynamique des états de l'eau ayant été mesurée et corrélée à l'expérience, nous pouvons affirmer que la catégorisation des environnements chimiques de l'eau est adéquate (surtout pour l'eau libre). Certes, des ajustements seront nécessaires pour mieux corrélés avec les mesures



expérimentales. En effet, le changement de la distance magique de 0,47 nm change les résultats de façon non négligeable. Cependant, d'autres polymères connus, comme le SPEEK, pourront être simulés pour amener plus de données de comparaison. Ceci aura une implication au niveau des applications (voir section 3.2).

# Chapitre 3

## Perspective

Les chapitres précédents ont fait l'objet respectivement de la théorie, du positionnement de l'étude par rapport à la littérature, de la méthode employée et des résultats obtenus. Ce court chapitre se concentrera sur les perspectives liées au projet. Tout d'abord, les forces et les faiblesses de cette étude seront débattues. Toutes les études, computationnelles ou non, comportent des points forts à valoriser et des points faibles à expliquer. Cette sous-section s'adressera au lecteur en pointant divers éléments étant ou pouvant être problématiques. Finalement, un aspect jusqu'à maintenant négligé, soit la simulation de polynorbornènes fonctionnalisés, sera résumé afin de promouvoir une avenue future d'un projet plus ambitieux.

### 3.1 Forces et faiblesses de l'étude

Les modèles employés en simulation sont en perpétuelle discussion. Ces modèles comportent toujours des approximations et le choix de ces derniers dicte les propriétés accessibles par calcul. Pour cette étude, les approximations utilisées, outre celles implicites à l'utilisation de la simulation atomistique, sont au niveau de la définition du système et lors de l'ajout de l'eau. De façon plus explicite, la définition du système à faible concentration d'eau peut être inappropriée. En effet, le modèle utilisé impose qu'à la concentration  $\lambda < 3$ , où  $\lambda$  est la quantité d'eau par  $\text{SO}_3\text{H}$ , tous les groupements acides restent protonés. À  $\lambda \geq 3$ , ces derniers sont considérés comme tous ionisés sous la forme  $\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$ . Il serait raisonnable de penser que la membrane s'ionise de façon graduelle et non de manière abrupte. En effet, selon les calculs

quantiques, un groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  devrait être ionisé à  $\lambda = 1,5$  (voir Figure 35), où  $\lambda$  est le nombre de molécules d'eau par groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  (30). Les propriétés calculées dans cette région peuvent être influencées par ce défaut. Comme dans la Figure 20, l'antiplastification serait mieux représentée par un modèle prenant en compte ce fait. Une quantité plus importante de points dans cette région, entre  $\lambda = 0,5$  et  $3,5$ , avec un ratio de déprotonation progressif serait une piste de solution facile à explorer. À partir de  $\lambda = 3$ , l'altération des résultats par ce défaut du modèle devient moins importante.

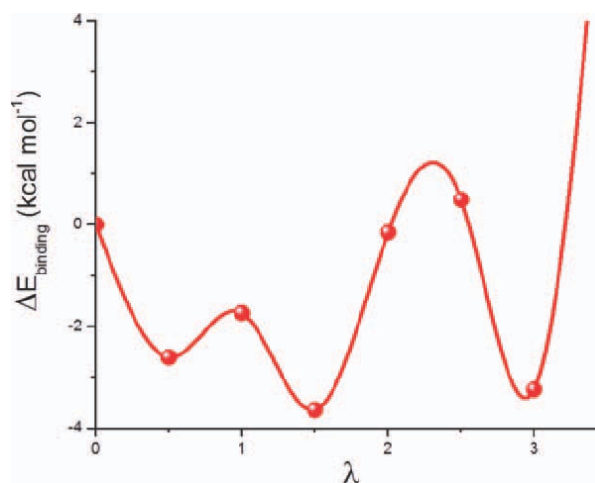


Figure 35 – Énergies libres de liaison  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (tirées de (30)). L'énergie de liaison calculée (B3LYP 6-31+G(d,p)) est mis en fonction du nombre de molécules d'eau  $\lambda$ . Les minima à 1,5 et 3 sont les endroits où il y a déprotonation d'un groupement d'acide sulfonique dans un système qui en contient deux.

Plus encore, la définition du système se situe au niveau de la description des molécules d'eau. Des modèles comme SPC, SPC/E ainsi que TIP3P ont déjà fait leurs preuves (105). Le champ de forces *pcff*, non adapté aux petites molécules comme  $\text{H}_2\text{O}$ , est plutôt paramétrisé pour la modélisation de macromolécules. L'utilisation d'un modèle d'eau plus rigoureux n'a pas été considérée, car l'implémentation dans le code LAMMPS a échoué. Au moment de la modélisation, les coefficients non-liants n'étaient pas compatibles entre les champs de forces de première et deuxième génération. En d'autres mots, les algorithmes de calcul des interactions entre

atomes non-liés par un lien formel était incompatible dans le code de dynamique moléculaire. À l'heure actuelle, ce défaut de fonctionnalité est probablement réglé et la construction de ce genre de systèmes serait possible. La définition des états de ces molécules d'eau est aussi un aspect à considérer. Dans la sous-section 2.2.3, le processus de sélection a été résumé. Dix molécules d'eau ont été choisies pour recueillir les données sur chaque état. Ces dernières étaient celles qui restaient le plus longtemps dans leur état respectif au courant de la simulation. Comme la majorité des molécules d'eau ont été ignorées, de l'information pertinente manque. Le développement d'un protocole d'analyse de données plus complet est un sujet à explorer pour l'avenir.

Un autre élément à considérer est le processus d'ajout des molécules d'eau dans les membranes simulées. L'ajout s'est fait de façon aléatoire, tout en prenant soin de placer les  $\text{H}_3\text{O}^+$  près de leur groupement  $\text{SO}_3^-$  respectif. De cette façon, il existe une probabilité non-nulle qu'une molécule d'eau se retrouve dans une *cavité* entourée de la chaîne principale hydrophobe. Ceci est faiblement probable, voir impossible, lors de l'hydratation de membranes de Nafion® (à faible prise d'eau). Est-ce que de l'eau dans la partie hydrophobe change la physique du système au point d'invalider les résultats ? Par exemple, une poche d'eau au sein d'une région exclusivement hydrophobe peut plastifier localement le polymère. Si cet effet est non négligeable, la  $T_g$  déterminée serait plus basse que si cette poche d'eau était absente. Toutefois, la réponse à cette question est encore indéterminée. Avec les ressources computationnelles d'aujourd'hui, il est possible de simuler l'insertion d'eau dans la membrane en respectant un processus physique. L'idée vient d'Aziz Ghoufi, maître de conférence à l'Institut Physique de Rennes (IPR), où elle a déjà été appliquée dans l'étude de membranes de polyamide (106). La Figure 36 montre ce protocole. Dans l'ensemble, un polymère est créé dans une boîte en trois dimensions ayant les conditions limites périodiques appliquées dans les directions x et y (non en z). Après un processus de relaxation, des boîtes de molécules d'eau sont ajoutées de part et d'autre de la membrane sur les surfaces normales à la direction z. Les boîtes sont soumises à des pressions

pour faire entrer les molécules d'eau à l'intérieur de la membrane jusqu'à un taux d'hydratation voulu. Par la suite, un algorithme permet de répertorier les molécules près des groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  et simuler leur déprotonation selon des critères de positionnement (distance  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ , angle entre les dipôles). De ce fait, il serait peu probable que des molécules d'eau se retrouvent coincées dans une matrice hydrophobe. Si ce fait se produit quand même, un processus physique et non-stochastique aura entraîné cette configuration.

Pour éliminer ces problèmes, il existe des les méthodes *Empirical Valence Bond* (EVB) et *ab initio Molecular Dynamics* (AIMD) qui sont très robustes, mais beaucoup plus coûteuses en ressources computationnelles.(107, 108) En résumé, les méthodes EVB décrivent aussi les interactions par des paramètres déjà établis comme en simulation atomistique mais ajoute la possibilité de briser des liaisons. Ce fait ajoute en complexité aux algorithmes et à la quantité de paramètres gérés. Les méthodes AIMD, quant à elles, calcul l'évolution temporelle de systèmes en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Toutes les interactions sont considérées de par l'utilisation de la mécanique quantique. Appliquées aux Nafion<sup>®</sup>, ces méthodes traitent de systèmes simplifiés ayant un faible taux d'hydratation (109).

Par la suite, cette étude, notamment décrite comme ayant des défauts, comporte des forces par rapport à ses semblables. Les paragraphes suivants préciseront sur celles-ci en lien avec les études conventionnelles et computationnelles.

Tout d'abord, l'aspect expérimental manque d'outils et de modèles théoriques pour expliquer complètement le comportement de l'eau au sein des polymères perfluorés. La plupart des expérimentations ont été relatées dans la section État de l'art. Un simple survol des problématiques rencontrées sera retracé. Les expériences en DSC ne permettent pas d'avoir la résolution nécessaire pour déterminer précisément les états de l'eau à travers la membrane d'ionomères. Le premier balayage en température montre trois transitions telles que la relaxation des chaînes principales, des domaines ioniques ainsi que la fusion des domaines cristallins. Lorsque la membrane est hydratée, la fusion de l'eau (pic large) est aussi visible. La quantité d'informations

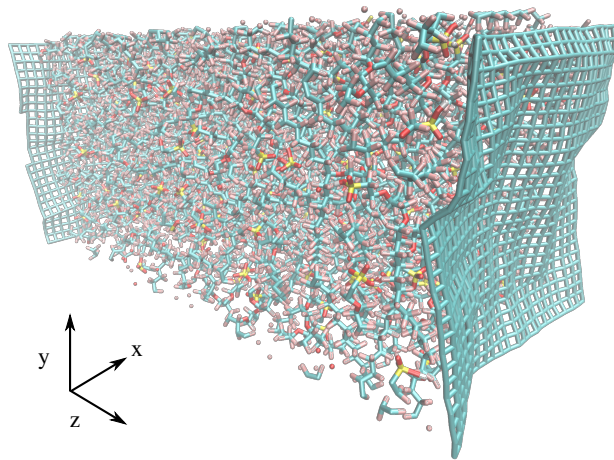


Figure 36 – Boîte de simulation calquant le processus physique d’hydratation. Pour équilibrer le système, une pression est appliquée d’une part et d’autres. Lors de l’ajout de l’eau, des boîtes d’eau seront placées de chaque côté de la membrane et une pression entamera le processus d’hydratation.

est alors insuffisante pour améliorer les modèles existants quant à la théorie des polymères perfluorés. Des méthodes plus sophistiquées sont alors explorées comme la relaxation diélectrique. Cependant, les expériences actuelles ne sont pas en mesure de cerner l’origine physique des différents états de l’eau. Par exemple, le papier de Z. Lu *et al.* mentionne l’incapacité de leur méthode de confirmer que l’eau fortement liée est une phase amorphe ou une phase superfroide (52). De plus, l’eau faiblement liée est une eau interfaciale ou une couche de molécules qui hydratent une surface hydrophobe ? Les résultats concordent avec toutes les hypothèses avancées par les expérimentateurs, ce qui fait persister une incertitude.

Avec la croissance des ressources computationnelles, la simulation et l’expérience seront de plus en plus utilisées conjointement dans l’avenir pour résoudre ce genre de question. En effet, le niveau de détails en simulation permet la confirmation ou la réfutation d’une explication expérimentale. La communauté scientifique autour des calculs scientifiques ne fait que grandir, ce qui optimise de jour en jour les méthodes. Traiter la simulation comme une expérience est alors un outil puissant, ce qui explique la quantité de groupes de recherche intéressés par la

simulation d'ionomères. Comparée à ses « compétitrices » (34, 36), cette étude possède des points forts dignes de mention. En premier lieu, l'atteinte de l'équilibre mécanique est l'aspect vedette du laboratoire. Comme expliqué dans la sous-section 1.2.2, les données calculées de systèmes hors-équilibre sont difficilement dignes de confiance. Les précédentes sources ne faisant pas état de l'équilibre mécanique, un élément manque à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. De plus, les simulations mentionnées ne font état que de temps simulés très courts (de l'ordre de la picoseconde). L'exploration de l'espace des configurations peut alors être insuffisante. Il est alors convenable d'augmenter les temps de simulation pour obtenir un ensemble statistique approprié. Comparés à S. Urata *et al.* et R. Devanathan *et al.*, les temps de simulation de ce présent travail sont plus élevés ( $\approx 5$  ns), ce qui a généré un nombre de 10 000 configurations exploitables versus quelques milliers. De plus, cette échelle de temps n'est pas atteignable pour les méthodes EVB et AIMD décrite ci-haut.

Finalement, ce mémoire couvre les premiers résultats concernant la dynamique des états de l'eau à des temps de l'ordre de la nanoseconde. De nombreuses études expérimentales en ont fait état, mais peu d'articles en simulation se confrontent au problème. Par ailleurs, tant la diffusion que la rotation sont sondées. Une corrélation avec l'efficacité de la membrane est établie, ce qui donne un attrait important à la simulation pour le criblage de molécules. Implémenter un protocole pour sélectionner un polymère plutôt qu'un autre est une finalité souhaitée, car les propriétés macroscopiques d'un matériau sont intimement reliées à sa structure primaire (structure / proportion des monomères utilisés). Comme il en existe une infinité, un chimiste en synthèse peut alors être réceptif aux conseils de chercheurs en chimie computationnelle pour diriger sa recherche. Ce genre d'interaction est connue dans le domaine pharmaceutique pour la découverte de nouveaux médicaments. La synthèse de nouveaux matériaux pour les membranes à électrolytes solides en bénéficierait grandement. Un exemple de polymère potentiel, le polynorbornène, sera présenté (*vide infra*).

### 3.2 Simulation du polynorbornène fonctionnalisé

Comme mentionné dans l'introduction, plusieurs défauts freinent les ardeurs de l'industrie pour une commercialisation agressive des piles à combustible. Parmi ces désavantages, l'utilisation du Nafion<sup>®</sup> en fait partie. Ce dernier, coûteux, peu efficace en étant déshydraté et perméable aux combustibles (ex. : méthanol) est ciblé par beaucoup d'études. Des efforts sont entrepris pour confectionner des polymères électrolytes à base de polynorbornène (110). Le polynorbornène, montré dans la Figure 37, non fonctionnalisé n'est pas conducteur et ne peut pas être employé comme électrolyte à l'heure actuelle. Cependant, sa haute  $T_g$  et sa stabilité chimique sont impressionnantes et prometteuses pour l'application visée (111). Une grande stabilité thermique est souhaitée dans le but d'augmenter la température d'opération des cellules électrochimiques. Les réactions aux électrodes seraient donc accélérées, améliorant le courant maximal de sortie de la pile.

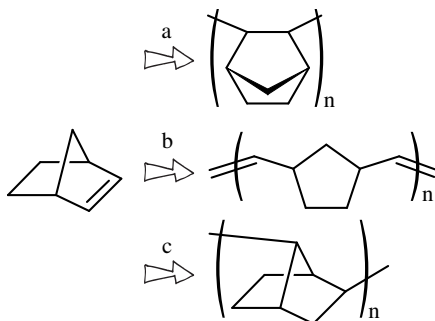


Figure 37 – Structures de Lewis du polynorbornène obtenu par polymérisation du norbornène. a) Polymérisation vinylique b) Polymérisation par ouverture de cycle c) Polymérisation cationique ou radicalaire. La polymérisation vinylique est celle d'intérêt pour l'élaboration de nouvelles membranes.

Des investissements sont faits pour tenter de fonctionnaliser le polymère avec des fonctions acides (notamment  $\text{SO}_3\text{H}$ ). Pour obtenir une bonne membrane, nous avons vu que l'enjeu est beaucoup plus complexe. La simulation intervient à ce niveau. Le chapitre 2 a montré la corréla-



tion entre l'eau normale et la performance des membranes. Une simulation atomistique est alors adéquate pour sonder l'efficacité de fonctions potentielles greffées sur le polynorbornène. Quelle est la fonction la plus efficace entre  $-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-\text{SO}_3\text{H}$  ou  $-(\text{CH}_2)_6-\text{SO}_3\text{H}$ ? À quel pourcentage de fonctionnarisation le matériau est-il optimal? Peut-on former un film avec le matériau, ou, en d'autres termes, sa  $T_g$  est-elle trop haute? Toutes ces questions ne peuvent pas être répondues pour l'instant par l'expérience mais pourraient être appréhendées par une étude computationnelle.

Par exemple, l'exploration de la famille des polymères du norbornène ouvre la voie à de nombreuses possibilités (voir Figure 38). L'efficacité de ces matériaux, s'ils sont synthétisables, est encore non-mesurée. Comme nous l'avons précédemment abordé, la conductivité est dépendante de la proportion en eau libre dans le matériau. De ce fait, la quantification des pourcentages d'eau libre est une propriété utile. D'un autre côté la  $T_g$  est une propriété importante quant à la mise en forme de la membrane. Un criblage à haut débit, de l'anglais *High Screening Throughput*, pourrait être instauré pour l'élaboration des membranes ionomères. Ce type d'applications est déjà implémenté dans les industries pharmaceutiques pour la recherche de nouveaux médicaments. En résumé, le pourcentage d'eau libre serait mis en fonction de la température de transition vitreuse (voir Figure 39). Une zone idéale serait identifiée en fonction des deux paramètres mentionnés, et les points se situant dans cette zone seraient des matériaux à haut intérêt. Des composés jusqu'à maintenant inexistantes pourraient devenir le centre de nouveaux projets et ainsi mener à des piles plus performantes.

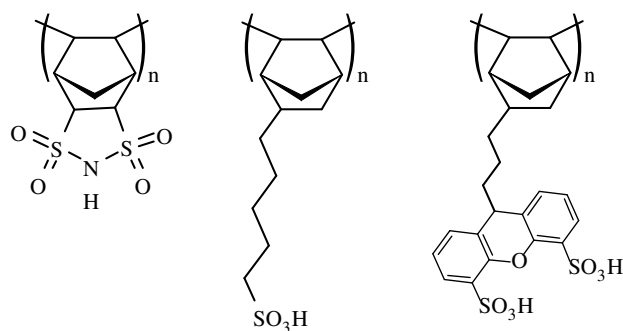


Figure 38 – Polynorbornènes modifiés. Modifications possibles pour transformer le polynorbornène, non-perméable aux protons, en membrane électrolyte solide.

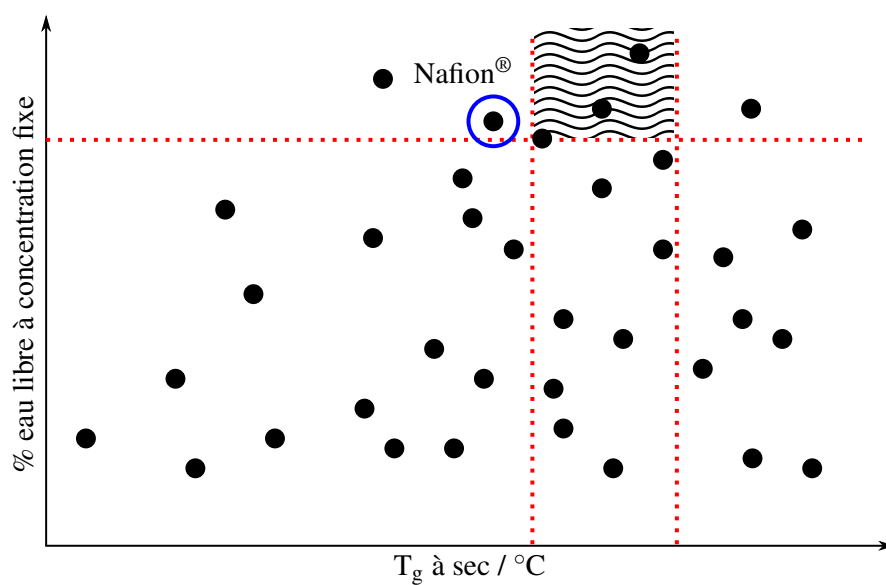


Figure 39 – Criblage à haut débit (*High Screening Throughput*) pour l'élaboration de nouvelles membranes ionomères. Les droites rouges pointillées représentent des balises empiriques. Ces balises se recoupent pour former une zone, représentée en vagues, où les meilleures membranes potentielles se retrouveraient. Chaque point de ce graphique représente un polymère qui est caractérisé par une  $T_g$  et un taux d'eau libre.

# Conclusion

La recherche de sources d'énergie alternative est un enjeu d'actualité. C'est dans ce contexte que cette étude prend place. Les piles à combustible émergent comme technologie où la portabilité est un élément important. Pour l'instant, le Nafion<sup>®</sup> est le plus utilisé dans ces piles comme électrolyte solide. Étant donné son coût élevé et sa stabilité thermique limitée, la recherche pour d'autres matériaux est stimulée. Cependant, il est pertinent de connaître le comportement du polymère et de l'eau qu'il contient dans différentes situations. Les deux objectifs de départ ont été de calculer la  $T_g$  du Nafion<sup>®</sup> à plusieurs taux d'hydratation ainsi que d'étudier la dynamique locale des états de l'eau. La  $T_g$  permet d'évaluer la validité des systèmes. Le second objectif a comme impact d'apporter de nouvelles connaissances aux questions ouvertes sur les états de l'eau. De plus, la quantification des états peut être pertinente dans des applications comme le criblage de nouveaux matériaux. Pour apporter des réponses aux buts mentionnés, la simulation atomistique est un outil de choix.

Le chapitre 1 a précisé les méthodes en chimie computationnelle. La simulation multi-échelles, les défis de la simulation de la matière molle ainsi qu'une discussion sur les erreurs ont été introduites. Du côté de la simulation multi-échelles, nous avons abordé les calculs quantiques, atomistiques et les méthodes mésoscopiques. La modélisation de la matière comporte des aspects importants à considérer tels que : le traitement de plusieurs configurations et l'équilibre mécanique. Finalement, une description de la provenance des erreurs a été introduite. Les erreurs les plus importantes ont été identifiées comme celles résultant du modèle employé en simulation atomistique et l'hétérogénéité des systèmes.

Le chapitre 2 a élaboré sur les résultats obtenus ainsi que leurs significations physiques. Les températures de transitions vitreuses ont été calculées et discutées dans le chapitre 2. Un effet antiplastique a été observé à basse concentration. À haute concentration, l'eau agit comme un

plastifiant et la  $T_g$  est diminuée. Les résultats ont été comparés à la littérature à des fins de validation. Cette étape étant faite, les calculs subséquents ont pu être accomplis. Les autres données pertinentes de ce mémoire portent sur la dynamique des états de l'eau. Par rapport aux groupements fonctionnels ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), une corrélation a été établie entre le mouvement de l'eau et son interaction avec l'acide. Les mesures pour l'eau liée ont révélé que celle-ci est plus lente que l'eau libre. L'eau faiblement liée a été identifiée comme étant trappée dans la matrice, ce qui serait à considérer pour des études futures.

Finalement, le chapitre 3 conceptualise les perspectives futures en énumérant les forces et faiblesses de cette étude pour ensuite décrire la simulation du polynorbornène fonctionnalisé, une finalité souhaitée. Des applications ont été proposées comme le criblage à haut débit qui serait une avenue intéressante quant à la prédiction de nouveaux matériaux. Au niveau universitaire, des collaborations avec des chimistes de synthèse pourront être faites. Au niveau fondamental et appliqué, cette étude a des impacts sur l'élaboration de nouveaux matériaux pour application dans les piles à combustible.

# Bibliographie

- [1] A. Fleury, F. Godey, P. Laflamme, A. Ghoufi et A. Soldera. Is Fine-Grained Simulation Able to Propose New Polyelectrolyte Membranes ? *Fuel Cells* **16**(6), 675–681 (2016). doi:10.1002/fuce.201600002.
- [2] Oecd factbook 2015-2016, (2016). <http://dx.doi.org/10.1787/factbook-2015-en> [En ligne ; accédée le 27/09/2016].
- [3] S. Miret. Storage wars : Batteries vs supercapacitors, (2013). <http://berc.berkeley.edu/storage-wars-batteries-vs-supercapacitors> [En ligne ; accédée le 27/09/2016].
- [4] L. A. Ford, D. D. DesMarteau et D. W. Smith. Perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic polyethers : Synthesis and characterization of new sulfonimide containing monomers and fluoropolymers. *Journal of Fluorine Chemistry* **126**(4), 653–660 (2005). doi:10.1016/j.jfluchem.2005.02.007.
- [5] Dennis E. Curtin, Robert D. Lousenberg, Timothy J. Henry, Paul C. Tangeman et Monica E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources* **131**(1-2), 41–48 (2004). doi:10.1016/j.jpowsour.2004.01.023.
- [6] Xuemei Wu, Xiaowen Wang, Gaohong He et Jay Benziger. Differences in water sorption and proton conductivity between Nafion and SPEEK. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **49**(20), 1437–1445 (2011). doi:10.1002/polb.22326.
- [7] Kenneth A Mauritz et Robert B Moore. State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews* **104**(10), 4535–4585 (2004). doi:10.1021/cr0207123.
- [8] P J James, J A Elliott, J McMaster, J M Newton, A M S Elliott, S Hanna et M J Miles. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. *Journal of Materials Science* **35**(20), 5111–5119 (2000). doi:10.1023/A:1004891917643.
- [9] H. G. Haubold, Th Vad, H. Jungbluth et P. Hiller. Nano structure of NAFION : A SAXS study. *Electrochimica Acta* **46**(10-11), 1559–1563 (2001). doi:10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
- [10] G Gebel et O Diat. Neutron and x-ray scattering : Suitable tools for studying ionomer membranes. *Fuel Cells* **5**(2), 261–276 (2005). doi:10.1002/fuce.200400080.
- [11] Kirt A. Page, Kevin M. Cable et Robert B. Moore. Molecular origins of the thermal transitions and dynamic mechanical relaxations in perfluorosulfonate ionomers. *Macromolecules* **38**(15), 6472–6484 (2005). doi:10.1021/ma0503559.
- [12] Chia Hung Ma, T. Leon Yu, Hsiu Li Lin, Yu Ting Huang, Yi Ling Chen, U. Ser Jeng, Ying Huang Lai et Ya Sen Sun. Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting. *Polymer* **50**(7), 1764–1777 (2009). doi:10.1016/j.polymer.2009.01.060.
- [13] Radu Fechete, Dan E. Demco, Xiaomin Zhu, Walter Tillmann et Martin Möller. Water states and dynamics in perfluorinated ionomer membranes by 1H one- and two-dimensional NMR spectroscopy, relaxometry, and diffusometry. *Chemical Physics Letters* **597**, 6–15 (2014). doi:10.1016/j.cplett.2014.02.024.

- [14] Swee Chye Yeo et al. Eisenberg. Physical Properties and Supermolecular Structure of Perfluorinated Ion-Containing (Nafion) Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **21**(4), 875–898 (1977). doi:10.1002/app.1977.070210401.
- [15] David R Morris et Xiaodong Sun. Water-Sorption and Transport Properties of Nafion 117H. *Journal of Applied Polymer Science* **50**, 1445–1452 (1993).
- [16] Shawn J. Osborn, Mohammad K. Hassan, Gilles M. Divoux, David W. Rhoades, Kenneth A. Mauritz et Robert B. Moore. Glass transition temperature of perfluorosulfonic acid ionomers. *Macromolecules* **40**(10), 3886–3890 (2007). doi:10.1021/ma062029e.
- [17] Zijie Lu, Georgios Polizos, Digby D. Macdonald et E. Manias. State of Water in Perfluorosulfonic Ionomer (Nafion 117) Proton Exchange Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **155**(2), B163 (2008). doi:10.1149/1.2815444.
- [18] W. Ensing, J. Hunger, N. Ottosson et H. J. Bakker. On the orientational mobility of water molecules in proton and sodium terminated nafion membranes. *Journal of Physical Chemistry C* **117**(25), 12930–12935 (2013). doi:10.1021/jp312623p.
- [19] B. R. Matos, E. I. Santiago, J. F. Q. Rey et F. C. Fonseca. Origin of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations of Nafion. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics and Soft Matter Physics* **89**(5), 1–7 (2014). doi:10.1103/PhysRevE.89.052601.
- [20] S. H. de Almeida et Y. Kawano. Thermal Behavior of Nafion Membrane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **58**, 569–577 (1999).
- [21] Yu Seung Kim, Limin Dong, Michael A. Hickner, Thomas E. Glass, Vernon Webb et James E. McGrath. State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (nafion) and its effect on physical and electrochemical properties. *Macromolecules* **36**(17), 6281–6285 (2003). doi:10.1021/ma0301451.
- [22] Ho Young Jung et Jung Won Kim. Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). *International Journal of Hydrogen Energy* **37**(17), 12580–12585 (2012). doi:10.1016/j.ijhydene.2012.05.121.
- [23] B. Mecheri, V. Felice, Z. Zhang, A. D'Epifanio, S. Licoccia et A. C. Tavares. DSC and DVS investigation of water mobility in Nafion/zeolite composite membranes for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry C* **116**(39), 20820–20829 (2012). doi:10.1021/jp301762h.
- [24] F. Bauer, S. Denneker et M. Willert-Porada. Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion 117 polymer electrolyte membrane. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **43**(7), 786–795 (2005). doi:10.1002/polb.20367.
- [25] M. Barclay Satterfield, Paul W. Majsztrik, Hitoshi Ota, Jay B. Benziger et Andrew B. Bocarsly. Mechanical Properties of Nafion and Titania / Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **44**, 2327–2345 (2006). doi:10.1002/polb.
- [26] Kirt A. Page, Jae Wook Shin, Scott A. Eastman, Brandon W. Rowe, Sangcheol Kim, Ahmet Kusoglu, Kevin G. Yager et Gery R. Stafford. In Situ Method for Measuring the Mechanical Properties of Nafion Thin Films during Hydration Cycles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**(32), 17874–17883 (2015). doi:10.1021/acsami.5b04080.

- [27] S J Paddison et J A Elliott. Molecular Modeling of the short-side-chain perfluorosulfonic acid membrane. *Journal of Physical Chemistry A* **109**(33), 7583–7593 (2005). doi:Doi 10.1021/Jp0524734.
- [28] Kritsana Sagarik, Mayuree Phonyiem, Charoensak Lao-ngam et Sermsiri Chaiwongwattana. Mechanisms of proton transfer in Nafion : elementary reactions at the sulfonic acid groups. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **10**(15), 2098–2112 (2008). doi:10.1039/b718480h.
- [29] Patrick Laflamme, Alexandre Beaudoin, Thomas Chapaton, Claude Spino et Armand Soldera. Simulated infrared spectra of triflic acid during proton dissociation. *Journal of Computational Chemistry* **33**(12), 1190–1196 (2012). doi:10.1002/jcc.22950.
- [30] Patrick Laflamme, Alexandre Beaudoin, Thomas Chapaton, Claude Spino et Armand Soldera. Molecular modeling assisted design of new monomers utilized in fuel cell proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **401-402**, 56–60 (2012). doi:10.1016/j.memsci.2012.01.027.
- [31] B. Nick et U. W. Suter. Solubility of water in polymers-atomistic simulations. *Computational and Theoretical Polymer Science* **11**(1), 49–55 (2000). doi:10.1016/S1089-3156(99)00061-6.
- [32] E. Spohr. Molecular Dynamics Simulations of Proton Transfer in a Model Nafion Pore. *Molecular Simulation* **30**(2-3), 107–115 (2004). doi:10.1080/0892702301000152208.
- [33] Seung Soon Jang, Valeria Molinero, C Tahir et William A Goddard III. Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations : Effect of Monomeric Sequence. *The journal of physical chemistry. B* **108**(10), 3149–3157 (2004). doi:10.1021/jp036842c.
- [34] Shingo Urata, Jun Irisawa, Akira Takada, Wataru Shinoda, Seiji Tsuzuki et Masuhiro Mikami. Molecular dynamics simulation of swollen membrane of perfluorinated ionomer. *Journal of Physical Chemistry B* **109**(9), 4269–4278 (2005). doi:10.1021/jp046434o.
- [35] R Devanathan, A Venkatnathan et M Dupuis. Atomistic Simulation of Nafion Membrane : 1 . Effect of Hydration on Membrane Nanostructure. *Journal Of Physical Chemistry B* **111**, 8069–8079 (2007). doi:10.1021/jp0726992.
- [36] R Devanathan, A Venkatnathan et M Dupuis. Atomistic Simulation of Nafion Membrane . 2 . Dynamics of Water Molecules and Hydronium Ions. *Journal Of Physical Chemistry B* **111**, 13006–13013 (2007). doi:10.1021/jp0761057.
- [37] M. Ozmaian et R. Naghdabadi. Molecular dynamics simulation study of glass transition in hydrated Nafion. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **52**(13), 907–915 (2014). doi:10.1002/polb.23508.
- [38] Masoumeh Ozmaian et Reza Naghdabadi. Modeling and simulation of the water gradient within a Nafion membrane. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **16**(7), 3173–86 (2014). doi:10.1039/c3cp54015d.
- [39] Masoumeh Ozmaian et Reza Naghdabadi. Properties of Nafion Under Uniaxial Loading at Different Temperatures : A Molecular Dynamics Study. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **54**(8), 806–813 (2015). doi:10.1080/03602559.2014.974192.
- [40] Dmitrii A. Mologin, Pavel G. Khalatur et Alexei R. Khokhlov. Structural organization of water-containing Nafion : A cellular-automaton-based simulation. *Macromolecular Theory and Simulations* **11**(5), 587–607 (2002). doi:10.1002/1521-3919(20020601)11:5<587::AID-MATS587>3.0.CO;2-P.

- [41] James T. Wescott, Yue Qi, Lalitha Subramanian et T. Weston Capehart. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes. *The Journal of Chemical Physics* **124**(13), 134702 (2006). doi:10.1063/1.2177649.
- [42] Elshad Allahyarov et Philip L. Taylor. Simulation study of the correlation between structure and conductivity in stretched Nafion. *Journal of Physical Chemistry B* **113**(3), 610–617 (2009). doi:10.1021/jp8047746.
- [43] Chen Wang et Stephen J. Paddison. Mesoscale modeling of hydrated morphologies of sulfonated polysulfone ionomers. *Soft Matter* **10**(6), 819–830 (2014). doi:10.1039/C3SM52330F.
- [44] Paul W Majsztrik, Andrew B Bocarsly et Jay B Benziger. Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep. *Macromolecules* **41**, 9849–9862 (2008).
- [45] Qiao Zhao, Paul Majsztrik et Jay Benziger. Diffusion and interfacial transport of water in Nafion. *Journal of Physical Chemistry B* **115**(12), 2717–2727 (2011). doi:10.1021/jp1112125.
- [46] Shudipto K. Dishari et Michael a. Hickner. Antiplasticization and water uptake of nafion thin films. *ACS Macro Letters* **1**(2), 291–295 (2012). doi:10.1021/mz200169a.
- [47] Shudipto K. Dishari et Michael A. Hickner. Confinement and proton transfer in nafion thin films. *Macromolecules* **46**(2), 413–421 (2013). doi:10.1021/ma3011137.
- [48] M. Laporta, M. Pegoraro et L. Zanderighi. Perfluorosulfonated membrane (Nafion) : FT-IR study of the state of water with increasing humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**(19), 4619–4628 (1999). doi:10.1039/a904460d.
- [49] Mina Roussenova, Mathieu Murith, Ashraf Alam et Job Ubbink. Plasticization, antiplasticization, and molecular packing in amorphous carbohydrate-glycerol matrices. *Biomacromolecules* **11**(12), 3237–3247 (2010). doi:10.1021/bm1005068.
- [50] Leila Dehabadi, Inimfon A. Udoetok et Lee D. Wilson. Macromolecular hydration phenomena. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2016). doi:10.1007/s10973-016-5673-6.
- [51] N. Bloembergen, E. M. Purcell et R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.* **73**, 679–712 (1948). doi:10.1103/PhysRev.73.679.
- [52] Zijie Lu, Polizos Georgios, Manias Evangelos et Digby Macdonald. State of Water in Perfluorosulfonic Ionomer (Nafion) Proton Exchange Membranes. *ECS Transactions* **28**(30), 81–89 (2010).
- [53] Jun Hee Han, Kyu Won Lee, G. W. Jeon, Cheol Eui Lee, W. K. Park et E. H. Choi. 1H nuclear magnetic resonance study of hydrated water dynamics in perfluorosulfonic acid ionomer Nafion. *Applied Physics Letters* **106**(2), 4–7 (2015). doi:10.1063/1.4905602.
- [54] Twitter officiel de nvidia @nvidia. <https://twitter.com/nvidia/status/728771223522410496>. [En ligne ; accédée le 19/07/2016].
- [55] P. Gepner et M.F. Kowalik. Multi-Core Processors : New Way to Achieve High System Performance. *International Symposium on Parallel Computing in Electrical Engineering (PARELEC'06)* , 0–4 (2006). doi:10.1109/PARELEC.2006.54.



- [56] G E Moore. Cramming more components onto integrated circuits (Reprinted from Electronics, pg 114-117, April 19, 1965). *Proceedings Of The Ieee* **86**(1), 82–85 (1998). doi:10.1109/N-SSC.2006.4785860.
- [57] Werner Heisenberg. *Le Manuscrit de 1942*. Allia, 16, Rue Charlemagne, Paris IV, (2010). Traduit de l'allemand par Catherine Chevalley.
- [58] Christopher Cramer. *Essentials of computational chemistry : theories and models*. Wiley, Chichester, West Sussex, England Hoboken, NJ, (2004).
- [59] David Young. *Computational chemistry : a practical guide for applying techniques to real world problems*. Wiley, New York, (2001).
- [60] N. Metatla. *Approche atomistique de la transition vitreuse au sein de polymères vinyliques stéréoréguliers*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, (2013).
- [61] P. Laflamme. *Caractérisation et conception de mélanges polymère/eau pour application aux piles à combustible utilisant une membrane polymère comme électrolyte*. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, (2012).
- [62] I.T. Todorov et W. Smith. *The DL\_POLY\_4 User Manual*. STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD Cheshire, England, United Kingdom, (2015).
- [63] S. Plimpton, A. Thompson et P. Crozier. *LAMMPS Documentation*. Sandia.gov, (2016). <http://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html>.
- [64] S. Palato. *La simulation mésoscopique par dynamique dissipative*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, (2013).
- [65] A D MacKerell, D Bashford, M Bellott, R L Dunbrack, J D Evanseck, M J Field, S Fischer, J Gao, H Guo, S Ha, D Joseph-McCarthy, L Kuchnir, K Kuczera, F T K Lau, C Mattos, S Michnick, T Ngo, D T Nguyen, B Prodhom, W E Reiher, Benoît Roux, M Schlenkrich, Jeremy C Smith, R Stote, J Straub, M Watanabe, J Wiorcikiewicz-Kuczera, D Yin et Martin Karplus. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. *Journal of Physical Chemistry B* **102**(18), 3586–3616 (1998). doi:10.1021/jp973084f.
- [66] Wendy D. Cornell, Piotr Cieplak, Christopher I. Bayly, Ian R. Gould, Kenneth M. Merz, David M. Ferguson, David C. Spellmeyer, Thomas Fox, James W. Caldwell et Peter A. Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society* **117**(19), 5179–5197 (1995). doi:10.1021/ja00124a002.
- [67] Huai Sun, Stephen J Mumby, Jon R Maple et Arnold T Hagler. An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates. *Journal of the American Chemical Society* **116**(3), 2978–2987 (1994). doi:10.1021/ja00086a030.
- [68] H Sun. COMPASS : An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *Journal of Physical Chemistry B* **5647**(98), 7338–7364 (1998). doi:10.1021/jp980939v.
- [69] N. Metatla et a. Soldera. Computation of densities, bulk moduli and glass transition temperatures of vinylic polymers from atomistic simulation. *Molecular Simulation* **32**(14), 1187–1193 (2006). doi:10.1080/08927020601059901.

- [70] Ira Levine. *Physical chemistry*. McGraw-Hill, Boston, (2009).
- [71] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics* **81**(1), 511–519 (1984). doi:10.1063/1.447334.
- [72] Douglas A. Skoog, Donald M. West et F. James Holler. *Chimie analytique*. De Boeck Universite, Paris Bruxelles, (1997).
- [73] Walter Tichy. The end of (numeric) error : An interview with john l. gustafson. *Ubiquity* **2016**(April), 1 :1–1 :14 (2016). doi:10.1145/2913029.
- [74] Nouredine Metatla et Armand Soldera. Effect of the molar volume on the elastic properties of vinylic polymers : A static molecular modeling approach. *Macromolecular Theory and Simulations* **20**(4), 266–274 (2011). doi:10.1002/mats.201000088.
- [75] Joe Francis. *Guide to scientific computing in C++* Springer, London New York, (2012).
- [76] Ariane 5. when the software bug becomes physical. <http://turingsman.net/my-blog-list/142-ariane-5>. [En ligne ; accédée le 9/08/2016].
- [77] Grow to level 100 instantly. <https://www.ocf.berkeley.edu/~jdonald/pokemon/level100.html>. [En ligne ; accédée le 9/08/2016].
- [78] William Humphrey, Andrew Dalke et Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **14**, 33–38 (1996).
- [79] T Takamatsu et a Eisenberg. Density and Expansion Coefficients of Nafion. *J. App. Poly. Sci.* **24**, 2221–2235 (1979). doi:10.1002/app.1979.070241102.
- [80] Bernhard Wunderlich. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, (2005).
- [81] Armand Soldera et Nouredine Metatla. Glass transition of polymers : Atomistic simulation versus experiments. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **74**(6), 1–6 (2006). doi:10.1103/PhysRevE.74.061803.
- [82] Armand Soldera. Atomistic simulations of vinyl polymers. *Molecular Simulation* **38**(8-9), 762–771 (2012). doi:10.1080/08927022.2012.677536.
- [83] F. Godey, A. Fleury, A. Ghoufi et A. Soldera. The extent of the glass transition from fine-grained simulation revealing an overcrank effect. soumis.
- [84] Kirt A. Page, Forrest A. Landis, Alan K. Phillips et Robert B. Moore. SAXS analysis of the thermal relaxation of anisotropic morphologies in oriented Nafion membranes. *Macromolecules* **39**(11), 3939–3946 (2006). doi:10.1021/ma052359j.
- [85] Carla Heitner-Wirguin. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes : Structure, properties and applications. *J. Memb. Sci.* **120**(1), 1–33 (1996). doi:10.1016/0376-7388(96)00155-X.
- [86] TimothyJ Peckham, Yunsong Yang et Steven Holdcroft. Proton Exchange Membranes. Dans *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Green Chemistry and Chemical Engineering. CRC Press (2009).

- [87] S Jessie Lue et Song-jiang J Shieh. Water states in perfluorosulfonic acid membranes using differential scanning calorimetry. *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics* **48**(December 2014), 114–127 (2009). doi:10.1080/00222340802561649.
- [88] Manfred Holz, Stefan R. Heil et Antonio Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate <sup>1</sup>H NMR PFG measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(20), 4740–4742 (2000). doi:10.1039/b005319h.
- [89] R Mills. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45.deg. *Journal of Physical Chemistry* **77**(5), 685–688 (1973). doi:10.1021/j100624a025.
- [90] Allan J Easteal, William E Price et Lawrence A Woolf. Diaphragm Cell for High-temperature Diffusion Measurements Tracer Diffusion Coefficients for Water to 363 K. *Furuday Trans. I* **85**(5), 1091–1097 (1989). doi:10.1039/f19898501091.
- [91] Anna Bizzarri et Salvatore Cannistraro. Molecular dynamics simulation evidence of anomalous diffusion of protein hydration water. *Physical Review E* **53**(4), R3040–R3043 (1996). doi:10.1103/PhysRevE.53.R3040.
- [92] Roger Abseher, Hellfried Schreiber et Othmar Steinhauser. The Influence of a Protein on Water Dynamics in Its Vicinity Investigated by Molecular Dynamics Simulation. *Proteins : Structure, Function and Genetics* **378**(25), 366–378 (1996).
- [93] Anna Rita Bizzarri et Salvatore Cannistraro. Molecular dynamics of water at the protein-solvent interface. *Journal of Physical Chemistry B* **106**(26), 6617–6633 (2002). doi:10.1021/jp020100m.
- [94] Daniel T Hallinan et Yossef a Elabd. Diffusion of Water in Nafion Using Time-Resolved Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *J. Phys. Chem B* **113**, 4257–4266 (2009).
- [95] R. Kohlrausch. Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche. *Annalen der Physik* **167**(2), 179–214 (1854). doi:10.1002/andp.18541670203.
- [96] Ronald K June, John P Cunningham et David P Fyhrie. A Novel Method for Curvefitting the Stretched Exponential Function to Experimental Data. *Biomedical engineering research* **2**(4), 153–158 (2013). doi:10.5963/BER0204001.
- [97] Damien Laage et James T Hynes. On the molecular mechanism of water reorientation. *The journal of physical chemistry. B* **112**(45), 14230–14242 (2008). doi:10.1021/jp805217u.
- [98] Paul Madden et Daniel Kivelson. A Consistent Molecular Treatment of Dielectric Phenomena. *Advances in Chemical Physics* **56**, 467–566 (1984). doi:10.1002/9780470142806.
- [99] A Wallqvist et B J Berne. Effective Potentials For Liquid Water Using Polarizable And Nonpolarizable Models. *Journal of Physical Chemistry* **97**(51), 13841–13851 (1993). doi:10.1021/j100153a066.
- [100] C Ronne, L Thrane, P O Astrand, A Wallqvist, K V Mikkelsen et S R Keiding. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *Journal Of Chemical Physics* **107**(14), 5319–5331 (1996). doi:10.1063/1.474242.
- [101] Biman Bagchi. Water dynamics in the hydration layer around proteins and micelles. *Chemical Reviews* **105**(9), 3197–3219 (2005). doi:10.1021/cr020661+.

- [102] T Xie. Tunable polymer multi-shape memory effect. *Nature* **464**(7286), 267–270 (2010). doi:10.1038/nature08863.
- [103] Kouros Malek, Michael Eikerling, Qianpu Wang, Zhongsheng Liu, Shoko Otsuka, Ken Akizuki et Mitsutaka Abe. Nanophase segregation and water dynamics in hydrated Nafion : Molecular modeling and experimental validation. *Journal of Chemical Physics* **129**(20), 1–11 (2008). doi:10.1063/1.3000641.
- [104] D. C. Johnston. Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **74**(18), 1–7 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.184430.
- [105] Pekka Mark et Lennart Nilsson. Structure and Dynamics of the TIP3P , SPC , and SPC / E Water Models at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry A* **105**(43), 9954–9960 (2001). doi:10.1021/jp003020w.
- [106] Minxia Ding, Anthony Szymczyk et Aziz Ghoufi. Hydration of a polyamide reverse-osmosis membrane. *Journal of Membrane Science* **501**, 248–253 (2016). doi:10.1016/j.memsci.2015.12.036.
- [107] Dominik Marx et Jürg Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics : Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, (2009).
- [108] Arieh Warshel et Jan Florián. *The Empirical Valence Bond (EVB) Method*. John Wiley & Sons, Ltd (2002).
- [109] Michael Eikerling, Alexei A. Kornyshev et Eckhard Spohr. *Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes : Water and Structure in Charge*, 15–54. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008).
- [110] Jean Christophe Daigle, Vincent Dube-Savoie, Ana C. Tavares et Jerome P. Claverie. Copolymers of ethylene and sulfonated norbornene for proton exchange membranes. *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry* **51**(12), 2669–2676 (2013). doi:10.1002/pola.26656.
- [111] Thomas F. A. Haselwander, Walter Heitz, Stefan A. Krügel et Joachim H. Wendorff. Polynorbornene : synthesis, properties and simulations. *Macromolecular Chemistry and Physics* **197**(10), 3435–3453 (1996). doi:10.1002/macp.1996.021971029.
- [112] P. Laflamme. *Caractérisation d'un champ de forces pour les membranes échangeuses de protons*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, (2008).
- [113] Abdalnour Y. Toukmaji et John a. Board. Ewald summation techniques in perspective : a survey. *Computer Physics Communications* **95**(2-3), 73–92 (1996). doi:10.1016/0010-4655(96)00016-1.

# Annexe 1 : Détails de simulation

Par souci de concision, les détails superflus de simulation n'ont pas été mentionnés explicitement. Cette annexe remédiera à la situation.

## Champ de forces

Le champ de forces de deuxième génération *pcff* a été utilisé. Ce dernier est basé sur *cff93* (67). Ce champ de forces est dit de deuxième génération, car des paramètres à trois atomes (*lien-lien*, *lien-angle*) et à quatre atomes (*lien-torsion*, *angle-torsion*, *angle-angle-torsion* et *lien-lien-1,3*) ont été ajoutés. Ces paramètres ne seront pas discutés lors de cette section, car leur signification physique est ambiguë. En plus, les paramètres plus spécifiques aux polymères perfluorés ont été extraits du mémoire de maîtrise de Patrick Laflamme (112). Les fonctions sulfoniques et sulfonates ont été couvertes lors du mémoire cité. Pour l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ , les paramètres ont été extraits du champs de force *pcff*. Les paramètres des liens entre les versions protonées et déprotonées du Nafion<sup>®</sup> sont identiques. Le déplacement d'un atome d'hydrogène de  $\text{SO}_3\text{H}$  à  $\text{H}_2\text{O}$  pour former  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  a affecté les charges partielles des oxygènes correspondants (112).

## Interactions non liantes

Pour les interactions non liantes, ces dernières sont gérées selon deux façons. Un rayon *cutoff*  $r_c$  est défini : il délimite les interactions non liantes à courte et longue portée. Les deux sous-sections suivantes décriront celles à courte portée. La sous-section subséquente traitera des interactions à longue portée.

## Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont traitées à l'aide du potentiel 6/9 de Lennard-Jones, montré dans l'équation suivante.

$$E_{vdw} = \epsilon \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_c$$

Où  $\epsilon$  et  $\sigma$  sont respectivement la profondeur du puits de potentiel et la position d'équilibre du puits entre deux particules identiques. Pour obtenir les  $\epsilon$  et  $\sigma$  entre deux espèces différentes  $i$  et  $j$ , les équations suivantes ont été utilisées (*mixing rules*).

$$\epsilon = 2\sigma_i^3 \sigma_j^3 \frac{\sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}$$
$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2}}$$

## Forces coulombiennes

Pour les forces coulombiennes, l'équation suivante calcule l'énergie due aux charges partielles et formelles.

$$E_{charge} = \frac{Cq_i q_j}{\epsilon r} \quad r < r_c$$

Où  $C$ ,  $q_{i,j}$  et  $\epsilon$  sont respectivement une constante de conversion d'énergie, la charge de l'espèce  $i, j$  et la constante diélectrique du milieu.

## Longue portée

Dans le code *LAMMPS*, le mot clé *kpspace* invoque l'algorithme utilisé pour apporter les corrections non liantes à  $r > r_c$ . Le style *pppm* a été utilisé, qui veut dire *particle-particle particle-mesh solver* (113). Cet algorithme est basé en quelque sorte sur le plus connu *particle-mesh Ewald technique* utilisé dans les codes d'AMBER et de CHARMM. En bref, une interpolation est effectuée dans l'espace réciproque pour effectuer le calcul. Cet algorithme est souvent le meilleur pour les polymères, car le temps de calcul augmente dans la proportion de  $N \log N$  de particules, ce qui est moindre que par les méthodes traditionnelles.

## Interactions liantes

Comme mentionné précédemment, les termes de deuxième ordre ne seront pas discutés ici. La discussion sera brève : le lecteur est invité à consulter le manuel de lammps pour en connaître davantage (63).

## Liaisons

Les liaisons du polymère défini dans *pcff* sont exprimés par des équations quartiques. Pour les paramètres des  $\text{SO}_3\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , les équations sont quadratiques.

$$E_l = K_2(r - r_0)^2 + K_3(r - r_0)^3 + K_4(r - r_0)^4$$

$$E_l = K(r - r_0)^2$$

Où  $K_i$  et  $r_0$  sont les constantes d'énergie de l'ordre  $i$  et la position du minimum d'énergie, respectivement.

## Angles

Comme pour les liaisons, les angles du polymère définis dans *pcff* sont exprimés par des équations quartiques. Pour les paramètres des SO<sub>3</sub>H et H<sub>2</sub>O, les équations sont quadratiques.

$$E_a = K_2(\theta - \theta_0)^2 + K_3(\theta - \theta_0)^3 + K_4(\theta - \theta_0)^4$$
$$E_a = K(\theta - \theta_0)^2$$

Où  $K_i$  et  $\theta_0$  sont les constantes d'énergie de l'ordre  $i$  et l'angle au minimum d'énergie, respectivement.

## Dièdres

Les dièdres du polymère définis dans *pcff* sont exprimés par des équations de *class2*. Pour les paramètres du SO<sub>3</sub>H, les équations sont semblables au style *opls*.

$$E_d = \sum_{i=1}^3 K_i [1 - \cos(n\phi - \phi_0)]$$
$$E_d = \frac{1}{2}K_1 [1 + \cos \phi] + \frac{1}{2}K_2 [1 - \cos 2\phi] + \frac{1}{2}K_3 [1 + \cos 3\phi] + \frac{1}{2}K_4 [1 - \cos 4\phi]$$

Où  $K_i$  et  $\phi_0$  sont respectivement les constantes d'énergie de l'ordre  $i$  et l'angle dièdre aux minimums d'énergie.

## Dièdres hors plan

Les dièdres hors plan du polymère défini dans *pcff* sont exprimés par des équations de *class2*. Cependant, il n'existe pas de définition qui correspond aux systèmes perfluorinés étudiés. Ces



interactions sont plus pertinentes lorsque des cycles aromatiques ou des parties rigides entrent en jeu.

$$E_i = K \left[ \frac{\chi_{ijkl} + \chi_{kili} + \chi_{ljik}}{3} - \chi_0 \right]^2$$

Où  $K$  et  $\chi_{ijkl}$  sont respectivement la constante d'énergie et l'angle hors plan moyen entre les atomes  $i, j, k$  et  $l$ .

### Exemple de script de dynamique

Un fichier d'exemple de dynamique est montré ci-bas.

```

1      #!/bin/bash
2      # Script "06.Dyn.sh" to use with LAMMPS15
3      #
4      # @author: Alexandre Fleury
5      # @version: 02.00 (23 june 2016)
6      # @purpose: Do NPT dynamic of systems (from a temperature to another
→ temperature).
7      # *****
8      # *           Modules           *
9      # *****
10     module purge
11     module load intel64/12.1.3.293 openmpi_intel64/1.6.2
→ fft64/3.3_openmpi lammmps64/2015Feb
12     # *****
13     # *           Variables           *
14     # *****
15     # -- Input/Output files --
16     input='lambda_05'
17     # -- Physical parameters --
18     timestep=1.0
19     tempas=100.0
20     stepsNPT=5000
21     # -- Loop parameters --
22     tempStart=240
23     tempLast=360
24     tempStep=120
25     # -- Output --
26     timestepOut=500

```

```

27 timestepRes=1000000
28 thermoOut='step temp press density vol lx ly lz ebond eangle edihed
↪ eimp emol evdwl etail ecolu elong epair pe ke etotal'
29 dumpOut='id mol type q xu yu zu vx vy vz'
30 # *****
31 # *                Loop                *
32 # *****
33 while [[ $tempStart -le $tempLast ]]
34 do
35 # ----- Init Section -----
36 echo 'include '$input'.in.init' > script.in
37 # ----- Atom Definition Section -----
38 echo 'read_restart '$input'_'$tempStart'.nptrest' >> script.in
39 # ----- Settings Section -----
40 echo 'include '$input'.in.settings' >> script.in
41 # ----- Run Section -----
42 # -- Declare time step for normal MD --
43 echo 'timestep '$timestep >> script.in
44 # -- Output options --
45 echo 'thermo '$timestepOut >> script.in
46 echo 'thermo_style custom '$thermoOut >> script.in
47 echo 'thermo_modify line multi flush yes' >> script.in
48 echo 'dump dump1 all custom '$timestepOut $input'_'$tempStart'.dump
↪ '$dumpOut >> script.in
49 echo 'dump_modify dump1 pad 10 sort id' >> script.in
50 echo 'restart '$timestepRes $input'_'$tempStart'*.rest' >> script.in
51 # -- Fixes NPT--
52 echo 'fix fxnpt all npt temp '$tempStart $tempStart $temppas' iso 1.0
↪ 1.0 1000.0 drag 1.0' >> script.in
53 # -- Run NPT --
54 echo 'run '$stepsNPT >> script.in
55 echo 'write_data '$input'_'$tempStart'.nptdata' >> script.in
56 echo 'clear' >> script.in
57 # choose mpi-tasks per node *** there are 8 cores/node (MS) - 24
↪ cores/node (MP2)
58 export ppn=24
59 # Set the maximum number of threads per mpi task (8 for MS and 24 for
↪ MP2)
60 export OMP_NUM_THREADS=[24/$ppn]
61 # Usually for more performance indicates the number of cores per
↪ process
62 export rmaps_base_cpus_per_proc=$OMP_NUM_THREADS
63 # start the application
64 mpiexec -n [PBS_NUM_NODES*ppn] -npernode $ppn lmp_MS -in script.in
↪ -log lammps15_$tempStart.log
65 tempStart=$(( $tempStart + $tempStep ))
66 done

```