

Caractérisation d'un champ de forces
pour les membranes échangeuses de protons

par

Patrick Laflamme

Mémoire présenté à la Faculté des sciences en vue
de l'obtention du grade de maître en sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Janvier 2008

III-1845



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-42974-7
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-42974-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

■ ■ ■
Canada

Le 17 avril 2008

le jury a accepté le mémoire de M. Patrick Laflamme dans sa version finale.

Membres du jury

M. Armand Soldera
Directeur
Département de chimie

M. Yves Dory
Membre
Département de chimie

M. Carmel Jolicoeur
Président-rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

L'industrie de l'automobile a connu des bonds marquants lors de son évolution. Ces avancées proviennent de l'exploitation de nouveaux matériaux reliés à l'industrie de l'automobile. Ces matériaux sont issus de recherche privée ou publique, et ont été utilisés pour assurer une meilleure compétition pour le concepteur d'automobile, ou pour répondre à une contrainte économique ou environnementale. Le changement du bois vers l'acier comme matériel constituant l'ossature de la voiture est un des avancements qui a pu fournir un produit de meilleure qualité par le concepteur. Les changements nécessaires au moteur pour fonctionner avec une essence sans plomb constituent une contrainte environnementale appliquée par les gouvernements. La contrainte majeure actuelle pour l'industrie de l'automobile est sa source énergétique primaire, les produits pétroliers. Cette contrainte est à la fois économique et environnementale. Elle découle d'une demande sans cesse croissante de produits pétroliers et d'une stagnation de la production. Pour pallier cette contrainte et demeurer compétitif dans l'industrie de l'automobile, General Motors Canada a planifié de remplacer les moteurs à combustibles de ses voitures par des moteurs électriques alimentés d'abord par des piles électriques, puis, lorsque la technologie le permettra, par les piles à combustible.

Le développement de la pile à combustible est déjà enclenché par plusieurs groupes de recherche dans le monde. Plusieurs difficultés sont rapportées pour effectuer la mise en place de la pile comme source énergétique pour les voitures. Parmi ces difficultés, la membrane échangeuse de proton (PEM) utilisée actuellement n'est pas adéquate pour les besoins de durabilité, d'efficacité de transport des protons et de coût. Dans le but d'améliorer la compréhension des PEM et d'augmenter leur efficacité, un partenariat entre GM et le professeur Armand Soldera de l'université de Sherbrooke a été conclu pour la caractérisation de PEM à l'aide de la simulation.

Les caractéristiques d'une membrane échangeuse de protons sont associées à une taille spécifique du système. La conduction protonique de la membrane est une conséquence du groupement fonctionnel acide à l'échelle atomistique, de la mobilité de la chaîne polymère à l'échelle moléculaire et de la morphologie de la membrane à l'échelle mésoscopique. La caractérisation du comportement de la membrane à différentes grandeurs en fonction du temps est nécessaire pour lier l'impact que les structures atomistique, moléculaire et morphologique ont sur le fonctionnement de la pile. La finalité de la collaboration du laboratoire d'Armand Soldera et de General Motors Canada est la simulation d'une PEM de référence, le Nafion®, à différents niveaux d'approximation de calcul dans le but de guider la synthèse de nouvelles membranes plus performantes.

Le but de l'étude présentée dans ce mémoire a été la caractérisation du groupement fonctionnel acide de la chaîne pendante du Nafion® par calcul *ab initio* et calcul semi-empirique en utilisant l'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique) comme modèle. Les résultats obtenus de ce modèle sont ajustés sous forme de paramètres de champ de forces. Ces paramètres sont ensuite utilisés en simulation moléculaire pour représenter adéquatement la tête acide de la chaîne pendante du Nafion®. Ces paramètres, absents de la littérature au début du projet, ont été validés par le calcul du spectre infrarouge de la molécule d'acide triflique. Le spectre infrarouge de l'acide triflique ainsi obtenu par calcul est en accord avec le spectre infrarouge expérimental.

Les dynamiques moléculaires de l'acide seul ou possédant un rapport eau:acide de 1:1 à 6:1 utilisant les paramètres validés ont été exécutées pour obtenir les valeurs thermodynamiques à différentes températures. Ces valeurs thermodynamiques résultant de simulations moléculaires à différentes températures et apport d'eau ont été comparées aux données expérimentales.

REMERCIEMENTS

Je veux remercier le professeur Armand Soldera pour son dévouement et son enthousiasme contagieux pour la recherche fondamentale; les discussions scientifiques et autres qui ont eu un impact majeur tout au cours de ma maîtrise; son acharnement pour transmettre sa passion de l'écriture de texte avec une orthographe sans reproche; ses encouragements ainsi que sa plage de disponibilité 24 heures sur 24. Je veux surtout remercier Armand pour l'ambiance qu'il installe au laboratoire car elle fait toute la différence durant la recherche.

Des remerciements sont nécessaires pour souligner la qualité de la grande collaboration avec Wes Capehart de chez GM. La qualité de ses conseils sur les membranes des piles à combustible et les calculs *ab initio* a été très appréciée.

Je veux remercier toute l'équipe du Laboratoire Soldera. Nouredine Metatla, mon grand frère au laboratoire, pour la programmation Fortran sans laquelle le projet aurait avancé beaucoup moins rapidement. Marc-André Beaudoin qui m'a légué ses vestiges de routine sur Gromacs, l'appareillage culinaire du laboratoire et certains CDs de musique à qui je dois mon appréciation de la musique québécoise. Le support de Frédéric Perreault pour le maintien d'une forme physique passable malgré le travail de bureau. Les discussions avec Richard Vadnais sur des sujets allant de la symétrie des transitions de phases à la politique internationale. Ma famille pour leur support sans lequel je n'aurai pas poursuivi mes études dans ce domaine abstrait.

Je remercie les rapporteurs, Carmel Jolicoeur, Yves Dory et Armand Soldera pour leurs temps et leurs remarques pertinentes.

Je veux remercier ceux qui ont fourni les moyens financiers pour l'exécution de ces travaux : le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG), le Fond québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) et GM Canada.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
ABRÉVIATIONS	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES	x
INTRODUCTION	1
i.1) Développement historique de la pile à combustible.....	1
i.2) Fonctionnement de la pile au sein de la voiture	2
i.3) Les défis de la mise en marché de la pile à combustible.....	5
i.4) Les modèles morphologiques de la membrane de Nafion®.....	6
i.5) Propriétés des PEM	9
i.6) Approche philosophique.....	10
i.7) La PEM de référence : la membrane de Nafion®	12
i.8) Objectif global de GM Canada.....	15
i.8.1) La simulation multi-échelle : l'approche.....	16
i.8.2) La simulation multi-échelle : l'échelon quantique	17
i.8.3) La simulation multi-échelle : l'échelon atomistique	18
i.8.4) La simulation multi-échelle : l'échelon mésoscopique	19
i.9) Objectif de la collaboration de GM Canada et du Laboratoire Soldera	19
i.9.1) Implication de ce travail dans la cadre de la collaboration.....	20
Chapitre 1 CALCUL ÉLECTRONIQUE	21
1.1) Historique du calcul électronique	21
1.2) La mécanique quantique	22
1.2.1) L'opérateur Hamiltonien	23
1.3) Le calcul <i>ab initio</i>	24
1.3.1) Le calcul Hartree-Fock (HF)	25
1.3.2) La méthode de champ auto cohérent (SCF)	26
1.3.3) Les groupes de bases (basis set)	27

1.4) Les types de groupes de bases	28
1.4.1) Les groupes de bases à valence divisée	29
1.4.2) Les fonctions de polarisation	29
1.5) Le calcul Møller-Plesset (MPn).....	30
1.6) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
1.7) Le calcul semi-empirique	31
1.7.1) AM1	31
1.7.2) PM3	32
1.8) Les charges partielles.....	33
1.8.1) Charge model 1 (CM1).....	33
1.8.2) Charge model 2 (CM2).....	33
1.8.3) Charge model 3 (CM3).....	34
CHAPITRE 2 SIMULATION ATOMISTIQUE.....	35
2.1) Introduction	35
2.2) Traitement de l'énergie potentielle du système	35
2.3) Paramètres des champs de forces de 1 ^{ère} génération	36
2.3.1) Les paramètres intramoléculaires	37
2.3.1.1) Les liens	37
2.3.1.2) Les angles	39
2.3.1.3) Les torsions.....	40
2.3.2) Les paramètres intermoléculaires	43
2.3.2.1) Terme de van der Waals	44
2.3.2.2) Les forces coulombiennes.....	46
2.4) Paramètres des champs de forces de 2 ^e génération.....	47
2.5) Le contrôle du système	47
2.5.1) Les ensembles thermodynamiques	48
2.5.2) Les dimensions du système	49
2.5.3) Les conditions aux limite périodiques	50
2.5.4) Les délimitations des interactions intermoléculaires (cut-off)	51
2.5.5) Évolution du temps	53
Chapitre 3 RÉSULTATS et ANALYSE.....	54

3.1) Calcul électronique	54
3.1.1) Optimisation de la structure.....	56
3.1.1.1) Les liens.....	56
3.1.1.2) Les angles	58
3.1.1.3) Les torsions.....	59
3.2) Choix des paramètres de simulation atomistique	60
3.2.1) Charge partielle.....	62
3.2.2) Constante de rappel.....	63
3.2.5) Potentiel Lennard-Jones.....	66
3.3) Spectre Infrarouge	67
3.4) Calcul atomistique	68
3.5) Création des systèmes.....	69
3.5.1) Recuit simulé	70
3.5.2) Paramètre de simulation	70
3.5.3) Stabilité énergétique	71
3.5.4) Densité simulée.....	72
CONCLUSION	74
ANNEXE	77
Valeur des spectres infrarouge calculés servant à calculer l'indice de confiance	77
BIBLIOGRAPHIE	78

ABRÉVIATIONS

General Electrics : GE
Proton exchange membrane fuel cells : PEMFC
Proton exchange membrane : PEM
General Motors : GM
Acide trifluorométhanesulfonique : acide triflique
Polytétrafluoroéthylène : PTFE
Équation de Schrödinger : EdS
Hartree-Fock : HF
Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT
Calcul Møller-Plesset : MPn
Méthode de champ auto cohérent : SCF
Orbitales de type Slater : STO
Fonctions de type gaussien : GTO
Austin Model 1 : AM1
Parameterized Model 3 : PM3
Modified neglect of differential overlap : MNDO
Charge model 1 : CM1
Charge model 2 : CM2
Charge model 3 : CM3

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Liens à l'équilibre	57
Tableau 2 : Angles à l'équilibre.....	58
Tableau 3 : Angles dièdres à l'équilibre	59
Tableau 4 : Charges partielles.....	62
Tableau 5 : Constante de rappel.....	64
Tableau 6 : Constante angulaire.....	65
Tableau 7 : Constante dièdre.....	65
Tableau 8 : Paramètres de Lennard-Jones.....	66
Tableau 9 : Indice de fiabilité	68

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schéma du principe de la pile à combustible selon Grove	1
Figure 2 : Pile à combustible	5
Figure 3 : Modèle de Gierke (A) (11) (gauche) et Modèle de Litt (B) (droite)	7
Figure 4 : Lamelle polymère sans eau (A), Lamelle polymère avec eau (B)	8
Figure 5: Modèle de Gebel (15-17).....	9
Figure 6 : Structure atomistique des nouvelles membranes.....	13
Figure 7 : Représentation de la simulation multi-échelle	17
Figure 8 : Résolution d'un système par la méthode HF.....	27
Figure 9 : Potentiel liant.....	38
Figure 10 : SO_4^{-2} montrant une torsion hors norme	40
Figure 11 : Périodicité selon le coefficient n	41
Figure 12 : Distinction entre les atomes liés et non liés	44
Figure 13 : Représentation des forces de van der Waals	45
Figure 14 : Conditions aux limites périodiques en 2 dimensions (59).....	51
Figure 15 : Délimitation intermoléculaire.....	52
Figure 16 : Numérotation des atomes de l'acide triflique.....	55
Figure 17 : Comportement énergétique de l'acide triflique seul	71
Figure 18 : Densité de l'acide triflique simulée en fonction du degré d'hydratation	73

INTRODUCTION

i.1) Développement historique de la pile à combustible

Sir William Grove créa le premier prototype de pile à combustible en 1845. L'idée lui vint de l'hydrolyse de l'eau. Des travaux montraient la possibilité de séparer l'hydrogène et l'oxygène de l'eau en appliquant un courant électrique. Grove pensait qu'il était possible de faire la réaction inverse, c'est-à-dire de produire du courant électrique en recombinant l'hydrogène et l'oxygène en eau. Son prototype est schématisé très simplement à la Figure 1.

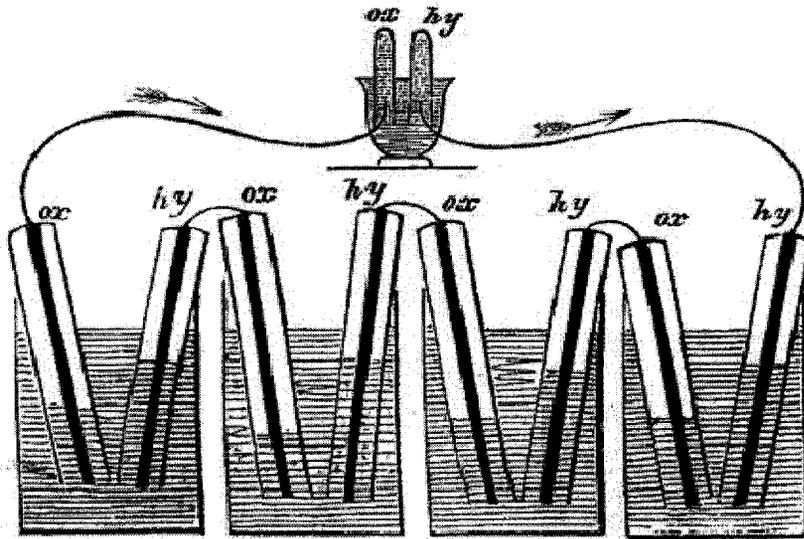


Figure 1: Schéma du principe de la pile à combustible selon Grove

Un récipient contenant de l'hydrogène est immergé dans une solution acide qui est mise en contact avec une plaque de platine. L'autre récipient, quant à lui, est rempli d'oxygène dans les mêmes conditions que le récipient d'hydrogène. Il y a alors la formation d'un courant

lorsque les deux plaques de platine sont connectées. La création du moteur à combustion interne a mis un frein à la commercialisation de la pile à combustible, et ce, jusqu'en 1950.

En 1950, la NASA désire obtenir un dispositif capable de fournir de l'électricité durant les missions spatiales. Le dispositif désiré doit alimenter des instruments électroniques de manière continue tout au long de la mission et être le plus léger possible. La pile à combustible de Grove est alors modifiée par William Thomas Grubb, de chez General Electric (GE) pour répondre au besoin de la NASA. La pile est constituée d'un polystyrène sulfoné comme électrolyte, un isolant gazeux et électrique qui conduit les ions (1). Leonard Niedrach, lui aussi de chez GE, trouve quelques années plus tard un moyen de déposer du platine à l'intérieur de l'électrolyte. Cette pile à combustible, appelé Grubb-Niedrach, créée chez GE est alors employée lors du projet spatial Gemini. La pile à combustible est par la suite remplacée par la pile alcaline lors de voyages spatiaux subséquents car la pile Grubb-Niedrach était fonctionnelle, mais possédait un temps de vie limité dû à l'instabilité de la membrane de polystyrène.

i.2) Fonctionnement de la pile au sein de la voiture

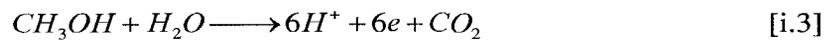
Le moteur conventionnel remplit deux fonctions dans une voiture. La première fonction est la conversion de l'énergie potentielle en chaleur lors de la combustion du carburant. La deuxième est de convertir la chaleur issue de la combustion en énergie mécanique servant à propulser la voiture. La pile électrique alcaline ou la pile à combustible sont deux candidats propices pour le remplacement de la première fonction du moteur conventionnel pour la voiture. Les deux piles possèdent comme avantage un rendement supérieur énergiquement et une réduction des bris mécaniques sur le moteur conventionnel. De plus le moteur électrique alimenté par la pile est totalement silencieux. L'atout majeur de la pile à combustible sur la pile alcaline est la grande autonomie de fonctionnement qu'elle procure. La pile alcaline est limitée par son poids à des distances de 300 km. Lorsque la pile alcaline est déchargée, une période de recharge est nécessaire si l'utilisateur désire conduire le véhicule à nouveau. La

pile à combustible a besoin d'apport constant de combustible, hydrogène ou méthanol, pour déplacer le véhicule. Son autonomie est donc directement reliée à la quantité de combustible pouvant être contenu dans le réservoir du véhicule et à la disponibilité de l'approvisionnement de ce combustible. Le ravitaillement de la pile à combustible est comparable au ravitaillement d'un moteur conventionnel, quelques minutes, et est donc beaucoup plus rapide que le temps de recharge des piles alcalines, pouvant aller jusqu'à plusieurs heures. La pile à combustible est donc le meilleur choix disponible pour le remplacement du moteur conventionnel pour des véhicules effectuant de longs trajets. Parmi les différents types de piles à combustibles, le meilleur candidat est la PEMFC (proton exchange membrane fuel cells) car ses avantages notables sont un fonctionnement à basse température et un poids faible. Par contre, beaucoup de défis doivent encore être relevés pour effectuer la mise en place de la pile à combustible pour la voiture à hydrogène (2).

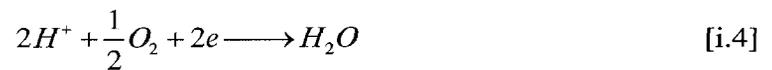
La pile à combustible est un système exploitant la transformation chimique d'un composé, le combustible, pour produire de l'énergie électrique servant à alimenter le véhicule. Les combustibles principalement utilisés pour alimenter la pile sont l'hydrogène ou le méthanol. Tout comme le moteur thermique, la pile a besoin d'un apport constant en combustible pour fonctionner. La pile est donc reliée à un réservoir contenant le combustible sous forme liquide. Contrairement au moteur conventionnel qui est limité par sa température d'opération, l'efficacité de la pile à combustible est indépendante de l'efficacité théorique du cycle de Carnot [i.1] (3), car l'énergie obtenue est issue d'une réaction électrochimique. Le cycle de Carnot définit l'efficacité de conversion énergétique, $\mathcal{E}_{réversible}$, que peut effectuer un système utilisant un transfert de chaleur, q , issu d'un différentiel de température entre, T_c qui est la température froide et T_h qui correspond à la température chaude, pour effectuer un travail maximale, w'_{max} . L'efficacité de la pile à combustible demeure sujette à des mécanismes menant à des pertes énergétiques non comprises dans le cycle de Carnot.

$$\varepsilon_{réversible} = \frac{W'_{\max}}{q} = 1 - (T_c/T_h) \quad [i.1]$$

La pile à combustible est une entité complexe composée de plusieurs composantes. Les composantes ainsi que l'ingénierie reliée à la pile seront mentionnés brièvement, ils ne sont pas inclus dans ce projet. La pile visualisée à la Figure 2 (4) peut être subdivisée en chacune de ses composantes essentielles. L'entrée de combustible, hydrogène ou méthanol liquide, se fait à partir d'un réservoir. L'oxydation de l'hydrogène se fait à l'anode, (équation [i.2]). Si le méthanol est utilisé, la combustion doit être faite en présence d'eau, (équation [i.3]) (5).



L'anode est constituée de platine sur un support de carbone déposé sur l'électrolyte. L'énergie provenant de la pile est produite par le transport des électrons issus de l'oxydation à l'anode vers la cathode passant par le circuit électrique. L'hydrogène oxydé traverse la membrane électrolyte jusqu'à la cathode sous forme de proton. L'électrolyte a comme rôle le transport des protons ainsi que l'isolation électronique entre l'anode et la cathode. La réaction de réduction à l'anode se produit à l'air ambiant, (équation [i.4]).



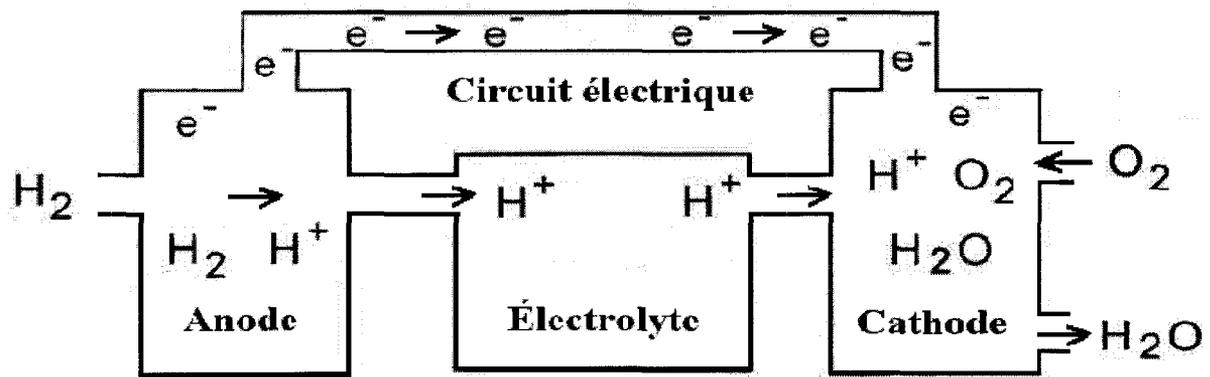


Figure 2 : Pile à combustible

i.3) Les défis de la mise en marché de la pile à combustible

La mise en marché de la voiture fonctionnant à l'hydrogène sera possible lorsque certaines conditions seront remplies pour garantir la rentabilité de l'opération. Une de ces conditions concerne le catalyseur. Le fonctionnement de la PEMFC s'effectue aux alentours de $80^{\circ}C$. Dans ce régime de température, l'oxydation de l'hydrogène est très lente. L'accélération de la réaction est faite par l'addition d'un catalyseur à l'anode. Le seul catalyseur permettant un rendement suffisant pour le fonctionnement d'une voiture à cette température est un catalyseur à base de platine. Le coût du platine représente un grand facteur limitant pour la production de la pile à grande échelle. La diminution de la quantité de platine constituant le catalyseur ou la création d'un catalyseur moins coûteux sont les voies envisagées pour rendre la PEM (polyelectrolyte membrane) rentable. Un autre point à améliorer est le stockage de l'hydrogène. Le volume d'hydrogène gazeux requis pour se déplacer est beaucoup trop grand pour permettre une certaine autonomie à la voiture. L'autonomie recherchée est de 700 km par réservoir. Trois solutions sont envisageables pour le stockage de l'hydrogène : l'hydrogène comprimé, l'hydrogène liquéfié et l'hydrogène capturé sous forme d'hydrure par des nanotubes de carbone.

Depuis le développement de la membrane de Nafion® par la compagnie Dupont en 1960, aucune amélioration notable n'a été apportée au système de PEMFC. La membrane de Nafion® est depuis la PEM la plus étudiée (6). La capacité de transport protonique, la morphologie ainsi que son comportement physique à différents taux d'hydratation demeurent toutefois inexplicables. Trois modèles tentent de rendre compte du comportement macroscopique de la membrane de Nafion®. Chronologiquement, il y a les modèles de Gierke(7), celui de Litt(8) et Gebel(9). Tous ces modèles traitent de deux phases constituant la membrane, une amorphe et l'autre cristalline. La phase cristalline est associée à la chaîne principale du polymère composant la membrane de Nafion®. Cette chaîne principale est comparable à une chaîne de Téflon. La phase amorphe de la membrane de Nafion® est constituée de la chaîne pendante qui crée des défauts dans la structure cristalline de Téflon.

i.4) Les modèles morphologiques de la membrane de Nafion®

Le modèle de Gierke, montré à la Figure 3 (A), représente un ensemble d'agrégats ioniques et d'eau entourant le polymère (7). L'étude par diffraction de rayons-X à grands angles de la membrane Nafion® ainsi que de son homologue non hydrolysé, forme SO_2F de l'acide, montre un pic intense cristallin avec un halo amorphe. Le gonflement de la membrane est expliqué par un réseau de pores qui augmente de volume en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Son modèle explique bien les spectres de rayons-X aux petits angles et prédit le coefficient de diffusion de l'hydroxyde de sodium dans la membrane.

Le modèle de Litt pour la membrane de Nafion®(8), illustré à la Figure 3 (B)(10), consiste en une structure laminaire et découle d'une interprétation de la formation des cristaux du polymère de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Lors de la cristallisation du polymère, la morphologie cristalline est de type sphérolite. La structure de ces sphérolites est constituée de lamelles de chaînes polymères cristallisés. Ces lamelles sont constituées par une chaîne de téflon, représentées par un trait à la Figure 4 (A) et (B). La formation des lamelles se fait par le repliement de la chaîne sur elle-même ce qui engendre l'exclusion de groupements non

crystallisable, dans ce cas la chaîne pendante. Les phases cristallines du polymère agissent comme point de réticulation physique dans le polymère.

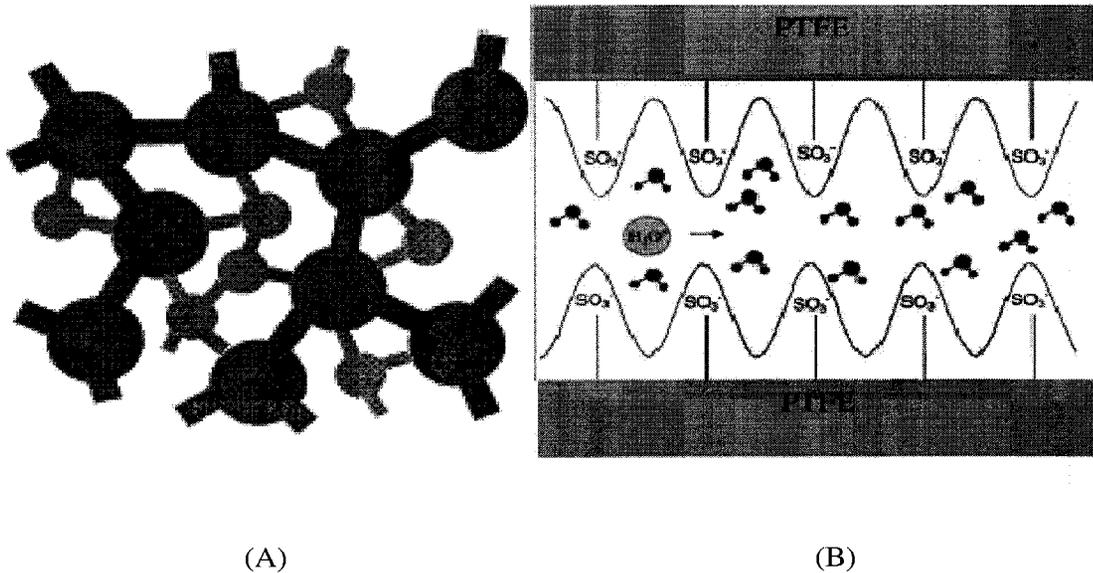


Figure 3 : Modèle de Gierke (A) (11) (gauche) et Modèle de Litt (B) (droite) (12)

Selon Litt, le polymère de téflon sulfoné se conforme au comportement de la cristallisation de polymère sous forme laminaire en pointant les groupements acides n'entrant pas dans la formation du cristal à l'extérieur de la membrane. Lors d'addition d'eau, les lamelles du modèle de Litt s'espacent selon une certaine dimension pour accommoder l'eau qui se concentre dans les régions possédant une densité forte en têtes acides, Figure 4 (B). L'espacement des lamelles se traduit par une augmentation du volume lors de l'ajout de molécules d'eau pour des membranes possédant peu de groupements acides par chaîne, 944 à 1200 équivalents par poids. Cette augmentation de volume est décrite adéquatement par le modèle de Litt. De plus, la chute rapide du module de cisaillement expérimental (13),(14) lors de l'ajout d'eau dans la membrane est conforme au modèle de Litt, ce qui n'est pas le cas pour le modèle de Gierke.

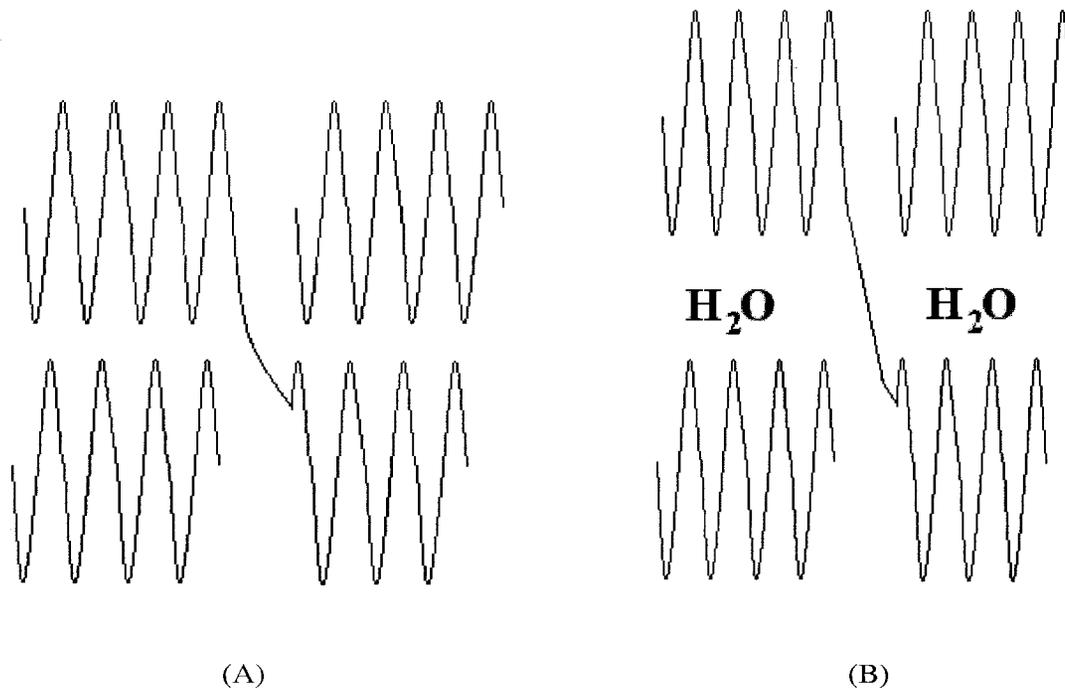


Figure 4 : Lamelle polymère sans eau (A), Lamelle polymère avec eau (B)

Le modèle de Gebel pour la membrane de Nafion®(9), illustré à la Figure 5, représente l'enlacement de chaînes polymériques sous forme de cylindres. Cet enlacement oriente le groupement acide pendant vers l'extérieur du cylindre. Ces formes cylindriques adoptées par le polymère de Nafion® sont observées par rayons-X aux petits angles lors de l'hydratation et de l'étirement de la membrane. La structure de la membrane sans contrainte est postulée comme étant une structure cubique provenant de la relaxation des cylindres lors de l'étirement. Le modèle de Gebel est applicable lors de l'hydratation de la membrane pour expliquer le niveau minimum de percolation nécessaire à l'obtention de canaux de conduction protonique au sein de la membrane de Nafion®. Le rapport entre le nombre de groupements acides par agrégats est respecté par le modèle de Gebel. Chacun de ces modèles est utilisé pour représenter la membrane de Nafion® à divers degrés de mouillage. Par contre, aucune entente sur les différents modèles n'existe à ce jour. L'élucidation du comportement morphologique de la membrane de Nafion® lors de l'hydratation est

essentielle à la conception de nouvelles membranes plus performantes et moins coûteuses. La prédiction du comportement morphologique de ces nouvelles membranes passe par la compréhension de la structure moléculaire du polymère et de son interaction avec son entourage nanoscopique, microscopique et mésoscopique.

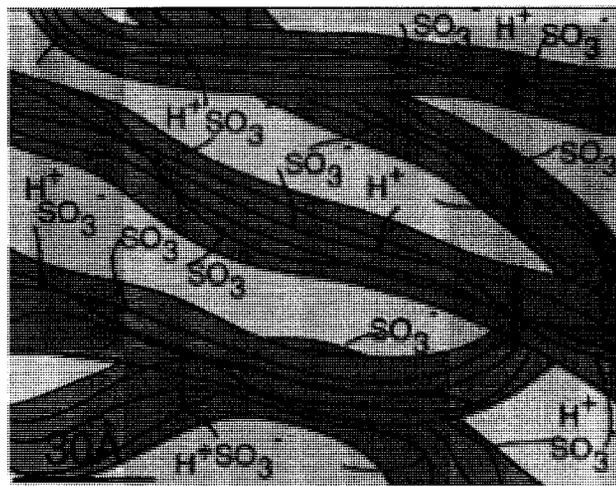


Figure 5: Modèle de Gebel (15-17)

i.5) Propriétés des PEM

Les propriétés physiques et chimiques des PEM sont associées en grande partie à leurs structures moléculaires. Ces quelques liens entre la structure moléculaire et les propriétés recherchées pour l'électrolyte se retrouvent parmi les PEM les plus récentes, quelques-unes sont illustrées à la Figure 6 (18-20). Ces PEM partagent des caractéristiques structurales marquantes. Un groupement acide est attaché à la chaîne principale de chacune de ces PEM. Cet acide possède un pKa très faible, et sa présence est nécessaire pour le transport de protons rapide et efficace. La stabilité de la base conjuguée est le facteur déterminant de la contribution de l'acide au transport de protons. Ces raisons font en sorte que le groupement acide sulfonique, un des plus forts groupements acides connus, agit comme transporteur de protons pour tous ces nouveaux composés. La structure moléculaire des PEM ne doit pas être

réactive, car les conditions d'opération de la pile soumettent la membrane à des conditions extrêmes. Des chaînes principales très stables sont utilisées pour leur passivité en milieu réactionnel. La stabilité de ces chaînes est due au caractère covalent des liens carbone fluore, pour les membranes composées de chaînes alkyles fluorées, ou à la rigidité des structures polycycliques aromatiques.

Les propriétés physiques ne proviennent pas toutes de la structure moléculaire de la PEM. Un ensemble de plusieurs molécules est nécessaire pour caractériser certaines de ces propriétés qui sont cruciales pour le fonctionnement adéquat de la PEM. La capacité mécanique de la membrane est l'une de ces propriétés physiques qui jouent un rôle essentiel au sein de la pile. La membrane subit un différentiel de pression lors de son utilisation car un des côtés subit la pression atmosphérique contact et l'autre est exposé à une pression de 4 à 5 atmosphères d'hydrogène. De plus, des cycles de mouillage et de séchage se produisent lors de l'opération de la pile dus à la formation d'eau et au gradient créé par le transport des protons. Ces cycles ont pour effet de gonfler et de contracter la membrane. Une rupture d'une des 400 membranes constituant la pile engendre une coupure complète de la production d'électricité et provoque l'arrêt du véhicule. D'autres propriétés physiques comme la conductivité protonique ou l'affinité à l'eau sont reliées à la morphologie et/ou à la composition moléculaire de la membrane. Ces propriétés désirées font partie des objectifs à atteindre lors de la conception de nouvelles membranes. Un lien entre la morphologie et la conception moléculaire n'est pas évident à ce point et demeure un sujet de controverse dans la littérature (21-25).

i.6) Approche philosophique

Les systèmes de différentes tailles sont gérés par différentes contraintes. Les systèmes macroscopiques obéissent aux lois de la physique classique alors que les systèmes microscopiques suivent les lois de la physique quantique. Une zone floue apparaît pour des systèmes possédant des dimensions de l'ordre du micron. À cette taille, certaines des

propriétés du système sont régies par la physique classique alors que d'autres sont régies par la physique quantique. Une branche de la science s'applique à clarifier la transition entre les systèmes macroscopiques et microscopiques. Cette transition entre la physique classique et la physique quantique serait impossible selon certains scientifiques, soit Laughlin et ses collaborateurs (24). L'argument principal que propose Laughlin est l'incapacité de décrire une propriété macroscopique à partir de premiers principes. En d'autres termes, l'étude et la compréhension d'une propriété macroscopique peuvent seulement s'effectuer sur une échelle de temps et d'espace macroscopiques. Il en est de même pour les propriétés microscopiques. Pour d'autres, Lehn et collaborateurs (21), l'approche réductionniste (top down), séparation d'une propriété collective en propriété individuelle, et son inverse (bottom up), addition de propriétés individuelles résultant en l'obtention d'une propriété collective, sont des outils scientifiques qui sont indispensables à une meilleure compréhension des propriétés d'ensemble. Lehn propose qu'une compréhension complète de l'échelle microscopique serait en mesure d'expliquer le comportement des propriétés macroscopiques. Donc, lorsque le comportement de chaque individu microscopique est connu, l'addition de chacun de ces comportements donnerait forcément le comportement macroscopique général. En utilisant cette approche, Lehn affirme que le lien de cause à effet entre ces deux échelles de grandeurs serait alors possible.

La caractérisation de matériaux par simulation atomistique appliquée à la membrane de Nafion® fait intrinsèquement partie du débat. Les propriétés physiques recherchées lors de la caractérisation de la membrane sont macroscopiques : densité, conductivité, potentiel chimique et autres. Ces propriétés macroscopiques sont utilisées par la suite par les ingénieurs pour concevoir une pile fonctionnelle pour un véhicule. Par contre, les dimensions spatiales et temporelles lors des simulations atomistiques sont microscopiques, soit quelques atomes à plusieurs centaines de molécules sur une période de plusieurs nanosecondes. Le lien entre la propriété macroscopique recherchée par l'ingénieur et la propriété microscopique issue de la simulation atomistique est le travail du simulateur. Pour faire le pont entre ces deux mondes une méthode est promue au laboratoire Soldera. Cette méthode est appelée

l'approche multi-échelle et est discutée au point i.8.1. Elle fait le rapprochement entre les concepts de Laughlin et les concepts de Lehn en utilisant conjointement la simulation, l'expérimentation et la théorie. Le volet comprenant la théorie et la simulation est couvert au laboratoire Soldera. Le volet expérimental est issu de la très grande documentation accessible sur la membrane de Nafion® et sur l'expertise des collaborateurs chez GM.

i.7) La PEM de référence : la membrane de Nafion®

Historiquement, la première membrane fonctionnelle pour les piles à combustible est la membrane de Nafion®. Étant la première membrane efficace, une grande quantité de données est disponible dans la littérature (chapitre 1). Les membranes compétitrices, Dow et Aciplex®-S, font parties d'études comparatives avec le Nafion® pour situer leurs efficacités dans le fonctionnement de la PEM (6, 26-27). L'efficacité de ces PEM est comparée selon la densité de courant, la conductivité protonique, le potentiel de la cellule en fonction de la densité de courant, la durée de vie, l'épaisseur, le poids équivalent en fonction du nombre de groupements acides (poids équivalent) et la quantité d'eau opérationnelle à différentes températures et différentes pressions d'hydrogène, d'oxygène ou d'air. Ces caractéristiques déterminantes ont été étudiées pour des membranes compétitrices similaires au niveau moléculaire au polymère de Nafion®, Dow et Aciplex®-S, Figure 6.

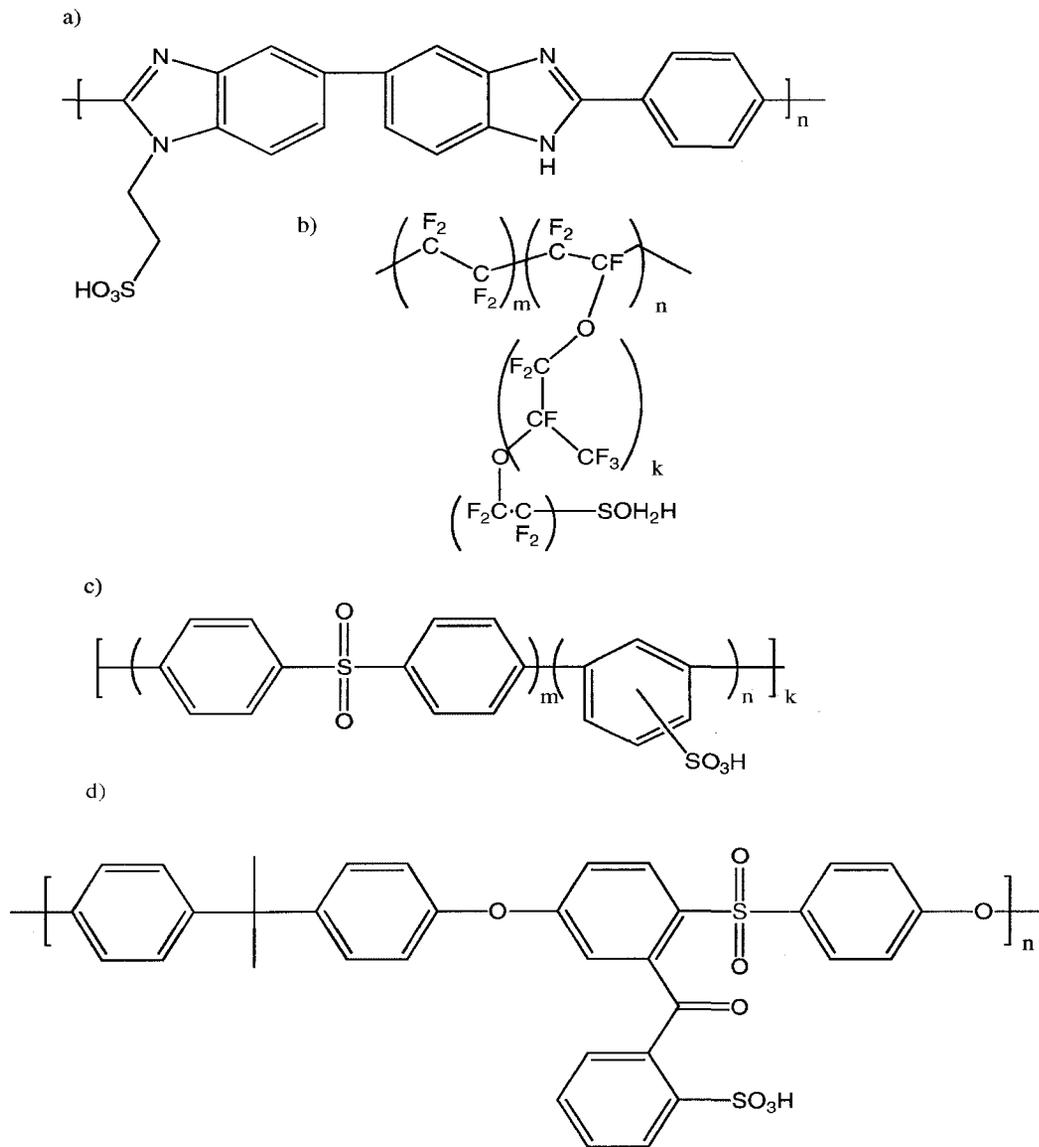


Figure 6 : Structure atomistique des nouvelles membranes

a) sulfopropyl poly(benzimidazole),

b) Nafion® (k=1 m=1), Dow (k=0 m=1), Aciplex®-S (n =0-2 m=1-2,5),

c) poly(arylene-co-arylene sulfone), sulfoné d) polysulfone sulfophénylé

Ces études ont apporté une meilleure compréhension des comportements microscopiques et macroscopiques de la membrane Nafion® (28). La membrane Dow possède une chaîne pendante plus courte que l'Aciplex®-S qui est elle-même moins grande que le polymère de Nafion®. Ce changement de structure a pour impact de diminuer le poids équivalent et joue un rôle important sur la quantité d'eau pouvant être absorbée. Une relation inversement proportionnelle entre le poids équivalent et la quantité d'eau peut être établie. Lors de l'opération de la pile, la membrane Dow contient 54 % d'eau pour un poids équivalent de 800, la membrane Aciplex®-S a 43 % d'eau pour un poids équivalent de 1000 et la membrane de Nafion® a 34 % d'eau pour 1100. Ce pourcentage d'eau dans la membrane est déterminant pour la conductivité protonique. En effet, la conductivité protonique de Dow est meilleure que celle d'Aciplex®-S qui est supérieure à la membrane de Nafion®. Une diminution de la longueur du bras pendant de la structure microscopique a un effet positif sur le rendement de la pile. Par contre, le potentiel de la pile pour des densités allant de 0 à 1600 mA.cm⁻² est comparable pour les trois membranes. Ce résultat surprenant dénote une incapacité de prévoir le comportement macroscopique d'un système avec uniquement la structure moléculaire d'un composé en accord selon le principe d'émergence de Laughlin.

Historiquement, l'augmentation de la conductivité protonique de la membrane de Nafion® a été effectuée grâce à une diminution de l'épaisseur de la membrane. Plus la membrane est mince, moins la résistance au transfert de protons est grande. Des films d'une épaisseur de 50 µm possédant des résistances très faibles ont été développés. Les propriétés de ces films n'étaient pas concluantes; ce qui a été attribué à l'apparition de points de rupture lors de l'opération de la pile ainsi qu'à l'augmentation de la perméabilité gazeuse de la membrane à cette épaisseur (29). Un échange gazeux entre les deux compartiments donne lieu à un court-circuit de la pile. Le court-circuit est causé par la réaction du combustible et du comburant à l'intérieur de l'électrolyte. Ces courts-circuits réduisent l'efficacité de la pile, l'énergie issue des réactions au sein de l'électrolyte ne participe pas à la production d'électricité, et peut provoquer une rupture de la membrane. Les conclusions de l'étude stipulent que les

propriétés mécaniques de la membrane de Nafion® ne permettent pas de diminuer la membrane à des dimensions inférieures à 100 µm sans diminuer l'efficacité de la pile à combustible (29). Pour les membranes concurrentes telles que celles de Dow et d'Aciplex®-S, l'épaisseur des membranes doit être supérieure à cette valeur, car leurs propriétés mécaniques sont inférieures à la membrane de Nafion®. La résistance mécanique de ces membranes est liée étroitement à la morphologie du mélange polymère et eau. Un contrôle morphologique de la membrane par la composition moléculaire de la chaîne polymère est la solution recherchée par l'industrie automobile. Ce type de solution implique une compréhension fondamentale au niveau mésoscopique des PEM. Un besoin d'innovation industriel crée une collaboration où l'entreprise privée et la recherche universitaire ont un même objectif : la compréhension d'un phénomène au niveau fondamental.

i.8) Objectif global de GM Canada

L'industrie de l'automobile est dans une période cruciale de son évolution (30). Selon le plan de GM, l'amélioration de la voiture pour les décennies à venir se tourne vers la science des matériaux. Que ce soit pour les piles à combustible, les alliages constituant la structure de la voiture ou le type de carburant, les matériaux disponibles présentement sont à la limite de leurs utilisations. Un exemple dans l'industrie concerne les panneaux latéraux de la voiture. Pour obtenir un panneau plus résistant deux choix s'offre au concepteur automobile : l'amélioration de l'ingénierie relié au panneau en élaborant une conception qui améliore les capacités physiques du matériau ou la synthèse de nouveaux matériaux qui outrepasseront les capacités physiques du matériau présentement utilisé. Le développement de nouveaux matériaux entrant dans sa construction d'automobile est crucial et orientera la composition de la future voiture. Sur l'aspect énergétique, GM entrevoit deux possibilités : la PEM et la pile alcaline.

Dans la planification faite par GM, la pile alcaline sera utilisée comme plan à court terme comme source d'énergie conjointement au moteur conventionnel. La PEM remplacera le moteur conventionnel à moyen et à long terme lorsque la technologie sera profitable. Pour

atteindre les critères de son plan, GM subventionne des projets privés et publiques dont le but est le développement de nouvelles PEM pour mettre en marché la voiture à hydrogène fonctionnant avec une PEMFC. Parmi ses projets publics, GM Canada emploie une équipe de chimistes organiciens qui ont pour but la synthèse de nouvelles membranes. Les synthèses de ces nouveaux composés se font selon une stratégie basée sur des résultats expérimentaux, tels que ceux décrits précédemment. Toutefois, afin d'obtenir un polymère détenant les propriétés optimales pour son utilisation en tant que PEM, les chimistes doivent synthétiser de nombreux composés. L'appel à cette technique d'essai-erreurs est dû au manque d'une connaissance approfondie de la morphologie de la membrane de référence. Une telle compréhension de la morphologie de la membrane de Nafion® serait un atout précieux pour la prédiction des propriétés désirées. Ces propriétés sont difficiles à caractériser, car elles peuvent se retrouver à plusieurs niveaux de longueurs : unité de répétition, enchevêtrement des chaînes polymères, longueur de Kuhn, interactions à courtes et longues portées... La simulation multi-échelle est donc la technique par excellence pour caractériser les propriétés morphologiques de la membrane de Nafion® à l'échelle du nano, du micro et du mésoscopique. Les résultats issus de la simulation multi-échelle auront comme but de guider la synthèse de nouveaux composés.

i.8.1) La simulation multi-échelle : l'approche

La simulation multi-échelle (31-33), Figure 7, est une technique de simulation utilisée pour l'étude de matériaux à diverses échelles de temps et de longueurs. L'information obtenue à un échelon est transmise au niveau supérieur sous forme de paramètres. Cette interconnexion intime entre les divers échelons procure une exploration efficace des configurations accessibles au système, l'espace de phase. Une exploration de cette envergure serait impossible en n'utilisant qu'un seul niveau d'approximation. L'approche multi-échelle a été appliquée en partie, de l'échelon gros grains à l'échelon mésoscopique, mais jamais dans sa totalité à des mélanges polymères/solvant (34,35).

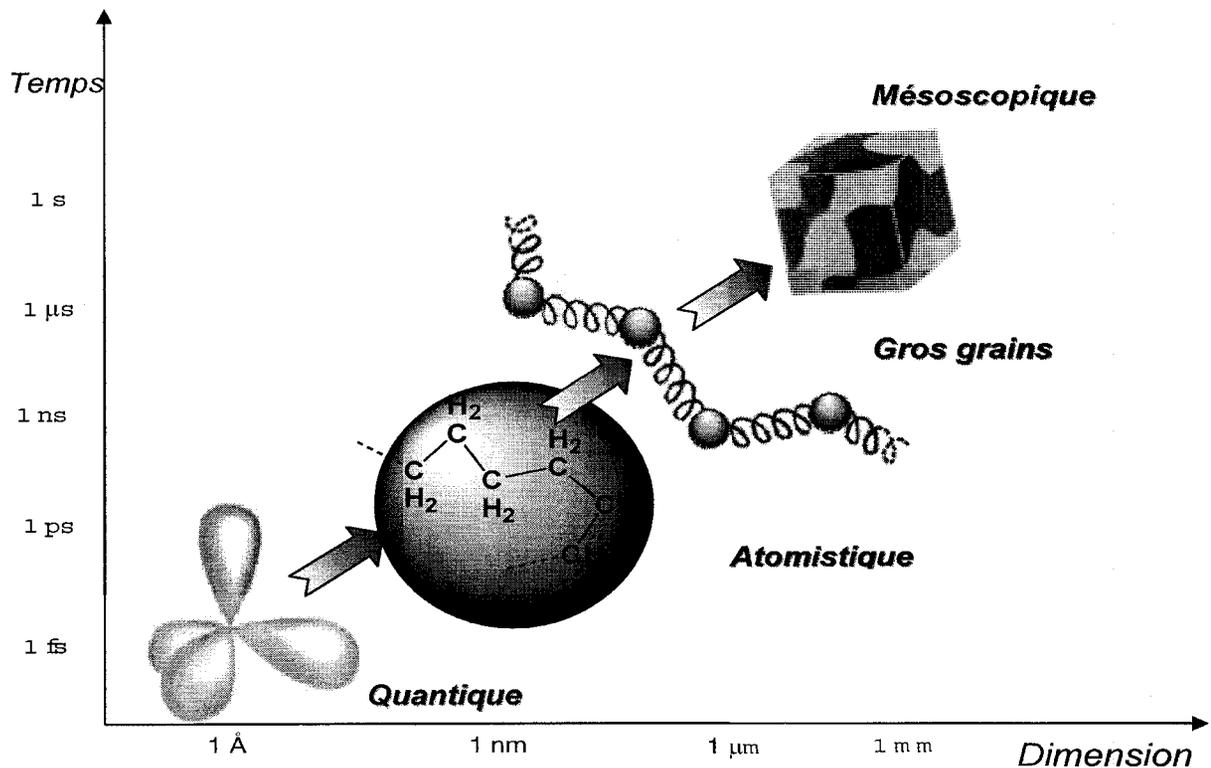


Figure 7 : Représentation de la simulation multi-échelle

i.8.2) La simulation multi-échelle : l'échelon quantique

Suivant l'approche de la simulation multi-échelle exposée dans ce mémoire, l'échelon quantique est utilisé pour l'obtention de deux séries de données. Son premier rôle est de quantifier l'acidité de la membrane (36). Une approximation est effectuée, ceci pour des raisons de puissance de calcul. Cette approximation est la représentation du caractère acide de la membrane par la tête acide uniquement. L'environnement chimique, les groupements fonctionnels constituant la membrane de Nafion® ainsi que les membranes compétitrices et l'arrangement spatial de ces groupements sont étudiés en fonction du degré d'hydratation de chaque tête acide. Les informations pouvant être extraites de ces simulations sont la

constante d'acidité, l'énergie libre d'hydratation, le spectre infrarouge simulé et la structure de solvation de chacun des groupements fonctionnels que l'on retrouve dans les membranes. Le second rôle de l'échelon quantique consiste à déterminer les paramètres qui seront utilisés au degré supérieur d'approximation : la simulation atomistique. Ces paramètres représentent les interactions intramoléculaires et intermoléculaires des différents groupements fonctionnels présents au sein de la molécule étudiée. Ces paramètres atomistiques sont des approximations du comportement électronique des atomes constituant chaque groupement fonctionnel.

i.8.3) La simulation multi-échelle : l'échelon atomistique

La simulation atomistique est le pivot central de la simulation multi-échelle utilisée au laboratoire Soldera. Cette technique fait le lien entre la structure moléculaire d'un composé et le comportement de cette molécule avec son environnement immédiat. La dimension de cet environnement simulé est nanoscopique. La dynamique d'une dizaine de milliers d'atomes peut être déterminée à partir de logiciels de simulation commerciaux ou « open source ». Cette quantité d'atomes est de loin inférieure à celle requise pour simuler l'environnement complet d'un polymère solide. La représentation du système relève des caractéristiques du polymère à étudier et est choisie par le scientifique. Le choix des diverses représentations du système, appelées configurations, est justifié par l'information théorique ou expérimentale disponible sur le système. Les propriétés principalement étudiées pour les PEM sont la conductivité protonique, l'interaction de molécules d'eau avec le polymère ainsi que la distribution de concentration de l'eau autour des groupements acides, éthers ou chaînes alcanes fluorées. Les résultats obtenus par simulation atomistique dépendent fortement de l'approximation du comportement électronique issu de la simulation quantique. Un des résultats anticipé lors de travaux futurs est la détermination du paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ_{FH}), paramètre qualifiant l'affinité entre deux composés. Une valeur précise du paramètre χ_{FH} déterminée à l'échelle de la simulation atomistique est de prime importance lors de la simulation mésoscopique.

i.8.4) La simulation multi-échelle : l'échelon mésoscopique

Les logiciels disponibles pour faire l'étude à l'échelon mésoscopique ont été développés pour déterminer la morphologie des polymères et mélanges liquides. La morphologie obtenue par les logiciels renseigne l'utilisateur sur la rigidité et la résistance d'un composé polymère. Pour obtenir la morphologie caractéristique d'un ou plusieurs composés, des temps de relaxation doivent être de l'ordre de la microseconde et les dimensions simulées doivent être de l'ordre du micromètre. Des approximations sur les calculs d'interactions interatomiques sont prises pour atteindre cet ordre de grandeur spatial et temporel. Les interactions entre les différentes chaînes du polymère ou les différentes molécules de liquides sont décrites par le paramètre d'interaction de Flory-Huggin, χ_{FH} . Le paramètre χ_{FH} peut être conceptualisé comme étant une moyenne des interactions intermoléculaires et intramoléculaires d'un regroupement d'atomes constituant une partie du polymère ou plusieurs molécules de liquides. La taille de chaque regroupement d'atomes est déterminée à l'étape de « gros grains » (31,33). Cette étape consiste à assigner une valeur au paramètre χ_{FH} pour chaque type de regroupement d'atomes. La taille de chaque regroupement d'atomes définit la longueur de la simulation. La taille est une variable utilisée pour obtenir un temps de simulation raisonnable. Plus le regroupement est grand, plus le temps de simulation peut être grand. Le désavantage majeur d'avoir un regroupement d'atomes très grand est la perte d'information interne sur le regroupement lui-même. La simulation mésoscopique est une technique très jeune qui demande encore beaucoup de développement pour être appliquée à des systèmes aussi complexe que PEM.

i.9) Objectif de la collaboration de GM Canada et du Laboratoire Soldera

La collaboration du Laboratoire Soldera avec GM Canada a pour objectif de démontrer la validité de l'approche multi-échelle à un système polymère/eau à des fins de recherches fondamentales à applications industrielles. Pour accomplir cette étude, l'approche multi-

échelle utilise la membrane de Nafion® hydratée comme modèle. Le choix de la membrane de Nafion® dans le cadre de ce projet est justifié pour ses qualités de membrane de référence au niveau des PEM ainsi que pour sa complexité aux divers niveaux d'approximation utilisés par la méthode. Étant une référence dans le domaine des PEM, plusieurs des paramètres obtenus lors de la simulation de la membrane Nafion® seront comparés avec les données expérimentales disponibles. Cette approche comparative entre la simulation, la théorie et l'expérience entre dans l'optique de promouvoir éventuellement un guide pour la synthèse de nouvelles membranes plus performantes que la membrane de Nafion®. Le but de mes travaux est de promouvoir les moyens d'obtenir les paramètres d'interaction (χ_{FH}) des PEM par simulation atomistique, ce qui *in fine* va permettre de réaliser les objectifs de la collaboration à long terme avec GM Canada en utilisant la simulation mésoscopique.

i.9.1) Implication de ce travail dans la cadre de la collaboration

Les paramètres prenant en compte la particularité du polymère de Nafion® et de l'eau pour effectuer des simulations à l'échelon atomistique ne sont pas disponibles. L'échelon atomistique étant la pierre angulaire de la simulation multi-échelle, ces paramètres sont essentiels à la démonstration de cette approche pour un mélange polymère/solvant. La création de ces paramètres a été effectuée à l'échelon quantique par l'utilisation de techniques *ab initio* et semi-empirique (chapitre 2). Une vérification comparative avec l'expérience a ensuite été effectuée avec les propriétés physiques du polymère Nafion® issues de la littérature. La validation de ces paramètres de simulation a été faite par calcul empirique du spectre infrarouge de la tête acide. Ces paramètres validés ont été inclus à l'échelon atomistique et la simulation atomistique (chapitre 3) d'un mélange d'eau et d'acide triflique (Acide trifluorométhanesulfonique) a été utilisée pour vérifier les limites du modèle utilisé pour représenter la membrane polymère (chapitre 4). Finalement, les paramètres pour effectuer la simulation atomistique du polymère de Nafion® sont disponibles et fonctionnels. De plus, la méthode de caractérisation est applicable pour tout nouveau groupement fonctionnel non caractérisé au sein des champs de forces actuels.

Chapitre 1

CALCUL ÉLECTRONIQUE

Le calcul électronique, calculs *ab initio* ou semi-empirique, entrant dans le cadre de cette maîtrise, a été utilisé en tant qu'outil pour le développement et la validation des paramètres de champ de forces. Ce chapitre résume les principes de base de ces techniques pour permettre une lecture plus appropriée de ce mémoire. Ce chapitre est basé sur les références (37-40) ainsi que les notes de cours de chimie quantique et chimie quantique avancée.

1.1) Historique du calcul électronique

En 1900, Planck démontre que la lumière émise par un corps noir possède des valeurs discrètes ou des valeurs quantifiées. Quelques années plus tard, Einstein explique l'effet photoélectrique, qui résulte aussi de la quantification de l'énergie. Plusieurs autres expériences traitant d'interactions de la matière à de petites échelles, plus petites que le microscopique, sont soulignées comme possédant un comportement quantique. La solution proposée pour ces différentes expériences est la résolution de ces systèmes par un développement mathématique issu de la mécanique ondulatoire. Deux raisons principales ont poussé les scientifiques de l'époque à ce choix : la forme mathématique développée pour traiter les ondes et la théorie de de Broglie. Une onde traitée par la mécanique ondulatoire se décompose en une superposition de fonctions sinus ou cosinus. Chacune de ces fonctions est irréductible et se propage selon une fréquence qui lui est propre. De son côté, de Broglie décrit la dualité onde corpuscule en proposant que chaque corps possède une fonction qui lui est propre. L'électron, qui se décrit comme une onde ou une particule selon la technique d'acquisition utilisée, peut donc être traité par mécanique ondulatoire où chaque niveau d'énergie est représenté par une fonction ondulatoire propre. La mécanique ondulatoire appliquée à la description du comportement électronique des atomes est appelée mécanique quantique.

1.2) La mécanique quantique

La résolution de l'EdS peut être étudiée de manière analytique pour des systèmes ne possédant qu'un seul électron. Pour résoudre un système à plusieurs électrons, certaines approximations doivent être prises. Ces approximations ne sont pas systématiques. Le scientifique modélisateur doit connaître les limites du système pour poser des approximations adéquates au système qu'il veut traiter, car ces approximations auront des conséquences sur l'analyse des résultats obtenus. La mécanique quantique repose sur l'équation de Schrödinger (EdS). Dans le cas du traitement envisagé dans cette étude, seule l'EdS va être regardée. On ne parle donc que d'états stationnaires.

L'EdS indépendante du temps est utilisée pour résoudre les systèmes quantiques. L'EdS indépendante du temps, (équation [1.1]), est constituée d'un opérateur H , l'Hamiltonien, d'une fonction Ψ , la fonction d'onde et de la valeur propre de l'opération E , l'énergie du système.

$$H\Psi = E\Psi \quad [1.1]$$

L'EdS est dite discrète, car elle est composée d'une fonction propre, Ψ , et d'une valeur propre, E . Le choix de prendre une fonction d'onde pour Ψ dans l'EdS est dû à la nature de l'électron, car la fonction Ψ englobe les caractéristiques connues de l'électron. La fonction Ψ est continue, car la position de l'électron n'est pas connue, mais une valeur reliée à la probabilité de trouver l'électron doit être rattachée à tous les points du système pour respecter la probabilité de trouver l'électron en toutes les positions possibles du système. Ce facteur de probabilité est relié à la conception du modèle probabilistique. Ψ doit pouvoir se normaliser, puisque la fonction doit représenter un seul électron dans le système. Ψ ne possède qu'une seule valeur en tout point, l'électron ne pouvant pas se retrouver à deux endroits à la fois. Ψ est une fonction antisymétrique, car l'électron, un fermion, possède un spin de $\pm\frac{1}{2}$. Cette spécificité empêche deux électrons possédant une même valeur de spin d'occuper la même

orbitale moléculaire. Alors que le comportement de l'électron est défini par une fonction d'onde, l'interaction de l'électron avec le système est représentée par l'opérateur Hamiltonien.

1.2.1) L'opérateur Hamiltonien

H doit englober toutes les énergies associées à l'électron. Ces termes énergétiques sont l'énergie cinétique de l'électron, l'énergie cinétique du proton, l'interaction de l'électron avec les autres électrons et les protons du système et l'interaction entre protons. L'opérateur H est représenté dans l'équation [1.2] où les particules sont les électrons et les protons, q la charge, m la masse et r_{ij} la distance entre les particules ij .

$$H = - \sum_i^{\text{particules}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^{\text{particules}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad [1.2]$$

Le premier terme de H est l'énergie cinétique de la particule. Le deuxième terme est l'interaction spécifique de chaque particule avec son environnement. Ce terme est dû à la charge des particules, appelé forces de Coulomb. Une interaction entre deux particules de même signe augmentera la valeur de H alors qu'une réduction est associée à une interaction de particules ne possédant pas le même signe. Le terme ∇ est l'opérateur Laplacien agissant sur la particule i. Le Laplacien s'écrit sous la forme de l'équation [1.3] et décrit le déplacement de la particule i dans l'espace.

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad [1.3]$$

La forme de H à l'équation [1.2] n'est pas la forme couramment utilisée par les principaux programmes de calculs. La corrélation, interdépendance entre les particules, entre les protons et les électrons est négligée. Cette approximation dite de Born-Oppenheimer, peut être

effectuée, car le proton possède une masse grandement supérieure à l'électron. Cette différence de masse a pour effet une grande différence d'énergie cinétique entre le proton et l'électron. La différence de vitesse entre le proton et l'électron a pour conséquence une relaxation quasi instantanée des électrons face au déplacement des protons dans le système. La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est alors simplifiée en séparant la corrélation entre les électrons et les protons. Cette simplification est applicable du fait de la prise en compte de l'approximation de Born-Oppenheimer à l'EdS, (équation [1.4]).

$$H = - \sum_i^{\text{électrons}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{protons}} \sum_j^{\text{électrons}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{\text{électrons}} \frac{1}{r_{ij}} \quad [1.4]$$

Le premier terme contient le Laplacien de l'équation [1.4] qui est le même que l'équation [1.3] et décrit le mouvement cinétique des électrons du système. Le deuxième terme de l'équation décrit l'attraction des électrons avec les protons du système. Le dernier terme définit la répulsion entre les électrons. La répulsion des protons entre eux n'est pas incluse dans H, mais elle est prise en compte sous forme de surface de potentiel. H, (équation [1.4]), est utilisé dans l'équation [1.1] pour donner l'équation [1.5] et mène à la résolution de l'EdS une fois la fonction d'onde trouvée. Les méthodes de calcul *ab initio* et semi-empirique sont les méthodes utilisées pour résoudre ce type de système.

$$\int \Psi^* H \Psi = E \quad [1.5]$$

1.3) Le calcul *ab initio*

Le calcul *ab initio*, signifiant « du commencement » en latin, est utilisé pour calculer la structure et certaines propriétés physiques d'une molécule ou d'un petit groupe de molécules à partir de la seule connaissance des constantes universelles. Obtenir un résultat physique exact, structure optimisée d'une molécule par exemple, de premiers principes est possible

pour des systèmes possédant un seul électron, tel l'atome d'hydrogène, H_2^+ ou He^+ . Des approximations doivent être prises en compte pour calculer des systèmes à plusieurs électrons. De ces différentes approximations découlent les diverses techniques de calculs utilisées en chimie théorique. Parmi ces techniques de calculs *ab initio*, le calcul Hartree-Fock (HF), la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory (DFT)) et le calcul Møller-Plesset (MPn) sont les techniques de calcul électronique les plus utilisées dans la littérature.

1.3.1 Le calcul Hartree-Fock (HF)

Pour un système à plusieurs électrons, la représentation des électrons est faite par la construction d'orbitales moléculaires. Pour la méthode de calcul HF, les orbitales moléculaires sont issues de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques calculées analytiquement dans le cas de l'hydrogène. Ces orbitales atomiques ont comme avantages d'être orthogonales et résolues exactement, ce qui facilite leur utilisation. Ψ s'écrit comme une combinaison pondérée, coefficient a , des orbitales atomiques de l'hydrogène φ de l'équation [1.6]. Le nombre de combinaisons linéaires (basis set), N , est choisi par l'utilisateur lors du calcul.

$$\Psi = \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i \quad [1.6]$$

La corrélation électron-électron n'est pas prise en compte de façon exacte par la méthode HF. L'influence qu'un électron subit de son environnement électronique n'est pas calculée directement, car la charge de chaque électron dans l'espace est intégrée sur sa probabilité positionnelle. Cette probabilité donne la densité électronique de chaque électron. Donc, l'interaction qu'un électron subit dans la méthode de calcul HF est moyennée par la densité électronique de tous les autres électrons du système. La résolution de l'EdS pour obtenir

l'énergie du système par la méthode HF se fait par la méthode de champ auto-cohérent (self-consistent field (SCF)).

1.3.2) La méthode de champ auto cohérent (SCF)

La résolution de l'EdS par la méthode de calcul HF se fait par la SCF. La SCF est décrite dans la Figure 8, tirée de (37). La résolution de l'EdS se fait par étapes subséquentes. L'utilisateur construit la structure moléculaire dans un système de coordonnées cartésiennes ou en matrice Z. La matrice Z positionne les atomes de la molécule selon les liens, angles et torsion en utilisant un atome comme origine du système. Une fois la géométrie initiale du système établie l'utilisateur choisit un groupe de base pour représenter les fonctions d'onde des électrons. Après ce choix l'utilisateur ne possède plus d'impact sur le déroulement du procédé d'optimisation du système car la résolution de l'EdS suit la routine illustrée à la Figure 8. Le programme calcule la densité électronique initiale du système puis résout l'équation HF pour le système. La création des orbitales moléculaires à partir des valeurs issues de l'équation de HF donne une nouvelle densité électronique au système. La nouvelle densité électronique est comparée à la densité électronique initiale selon certains critères de comparaison. Si la nouvelle densité ne remplit pas les critères de comparaison, le programme recommence la résolution de HF dans le but d'obtenir d'autres coefficients a , équation [1.6]. Si la nouvelle densité électronique respecte les critères de comparaison, le programme évalue si la nouvelle géométrie du système est optimisée en comparant l'énergie obtenue de cette géométrie à la structure précédente. Si aucune amélioration géométrique n'est possible, l'optimisation est arrêtée et le programme signale un échec de l'optimisation. Si la géométrie du système nécessite une optimisation, le programme vérifie si les critères de convergence énergétique sont atteints. Ces critères sont déterminés par l'utilisateur ou par la méthode de calcul et sont reliés à la variance de l'énergie entre deux cycles d'optimisation. Si ces critères de convergences sont atteints, le programme donne la structure optimisée à l'utilisateur. Sinon, le programme choisit une nouvelle structure géométrique dictée selon un algorithme et la boucle de calcul recommence.

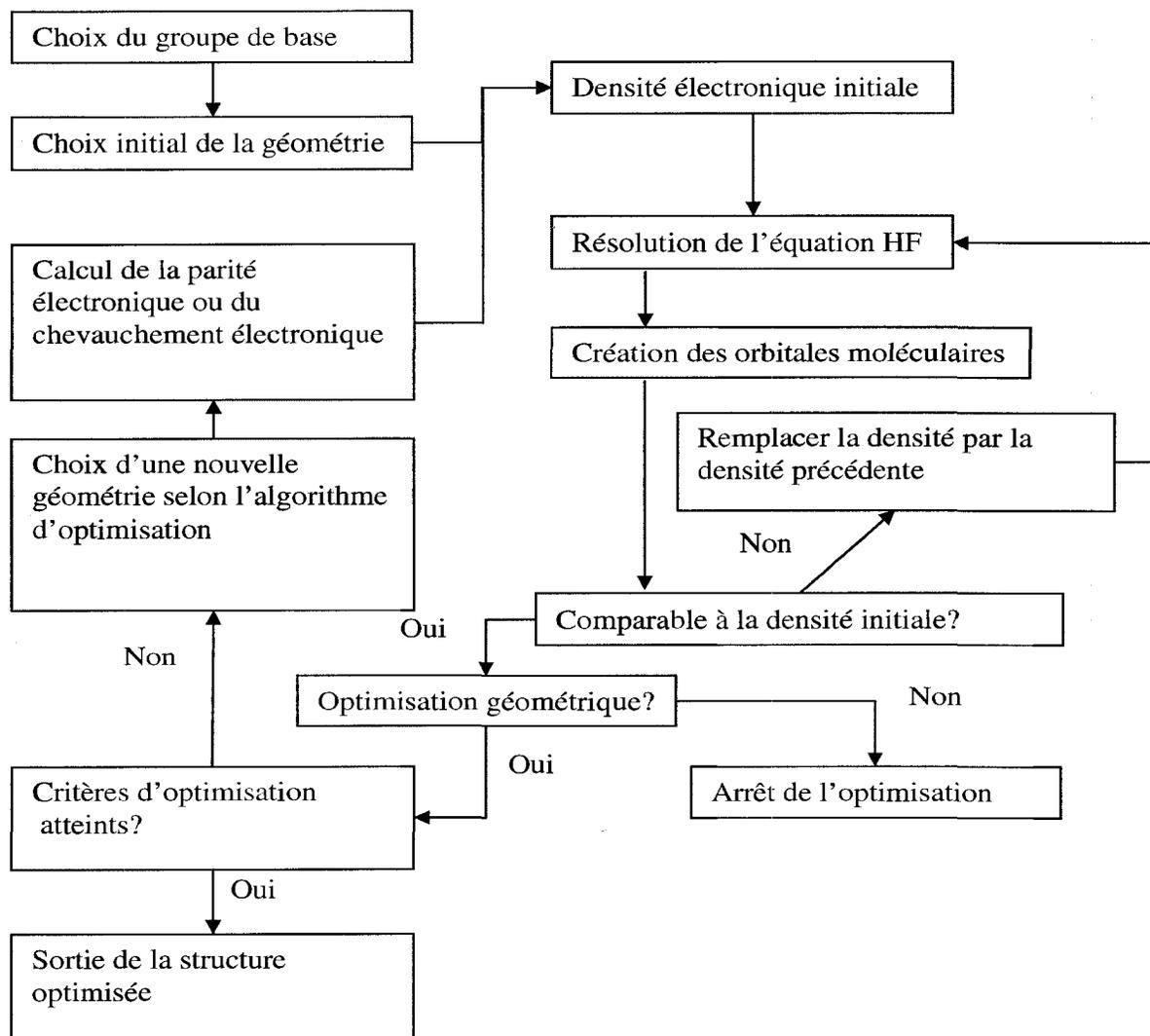


Figure 8 : Résolution d'un système par la méthode HF

1.3.3) Les groupes de bases (basis set)

Les groupes de bases sont des fonctions mathématiques qui représentent les fonctions d'ondes pour les orbitales moléculaires. Ces fonctions d'ondes étaient résolues sous forme d'orbitales de type Slater (Slater type orbital (STO)). Les STO sont des fonctions qui sont ajustées aux orbitales atomiques issues des orbitales de l'hydrogène. Les STO définissent

bien les géométries des orbitales moléculaires. Toutefois, les STO demandent de longs temps de calcul. Pour pallier ce défaut, les STO sont remplacées par des fonctions de type gaussien (gaussian type orbital (GTO)). Ces GTO possèdent comme avantages une implémentation plus facile et une amélioration de la rapidité de la résolution du calcul que les STO. Par contre, les GTO présentent une divergence de géométrie. Dans le but de résoudre cette divergence, plusieurs GTO pondérées sont utilisées pour reproduire la forme géométrique des STO. Les GTO pondérées sont appelées gaussiennes primitives. La combinaison linéaire de plusieurs primitives donne une fonction de bases contractées. Une contraction de 3 gaussiennes primitives pour la représentation d'une STO est appelée STO-3G.

1.4) Les types de groupes de bases

Le groupe de bases STO-3G est connu sous le nom de simple zêta. Chacune des primitives est représentée par une fonction gaussienne. Chaque gaussienne peut être divisée à son tour en plusieurs autres gaussiennes pour mieux représenter les STO. Si chaque gaussienne primitive est divisée en deux gaussiennes, ce groupe de bases est appelé double zêta. Le groupe de bases triple zêta, trois gaussiennes pour chaque gaussienne primitive, est la plus grande décontraction utilisée pour le calcul électronique. L'utilisation d'un groupe de bases plus décontracté n'est pas synonyme d'une meilleure représentation du système. La résolution du système électronique étant une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes, une gaussienne contractée seule peut représenter le système si elle possède un coefficient a proche de un, (équation [1.6]). La représentation des orbitales de cœur, orbitales comprenant les électrons non liants de l'atome, et des orbitales de valence, orbitales comprenant les électrons liants de l'atome, est traitée de façon différente pour représenter la forme du lien chimique. Ce type de représentation double, une pour les orbitales de cœur et une pour les orbitales de valence, est appelé groupe de bases à valences divisées (split-valence basis sets).

1.4.1) Les groupes de bases à valence divisée

Une nomenclature est associée aux groupes de bases à valence divisée pour identifier le nombre de gaussiennes assignées aux orbitales de valences et aux orbitales de cœur. Ces groupes de bases sont 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G et 6-311G. Le premier chiffre de l'expression correspond au nombre de gaussiennes primitives contractées utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les chiffres après le tiret correspondent aux nombres de gaussiennes primitives associées à la représentation des orbitales de valences. Le nombre de chiffres désigne le nombre de fonctions zêta utilisées. Donc, pour le groupe de bases à valence divisée 6-311G, il y a 6 gaussiennes primitives contractées pour chaque orbitale de cœur et 3 gaussiennes primitives décontractées en fonction triple zêta pour chaque orbitale de valence. Les orbitales atomiques de l'hydrogène, utilisées par les groupes de bases à valence divisée lors du calcul électronique, représentent bien la distribution électronique pour des systèmes simples tels des atomes seuls. Pour des systèmes plus complexes, une meilleure distribution électronique est obtenue en ajoutant des fonctions de polarisation aux groupes de bases.

1.4.2) Les fonctions de polarisation

Les fonctions de polarisation sont cruciales pour obtenir une géométrie réaliste des groupements fonctionnels tels les sulfoxides. La polarisation d'une orbitale atomique se fait par l'addition d'une orbitale représentant une fonction plus diffuse. Pour les atomes d'hydrogène et d'hélium, l'addition d'une orbitale p à toutes les orbitales atomiques constitue la fonction de polarisation. La fonction de polarisation pour les atomes de la deuxième rangée a la forme d'une orbitale d. Le programme de calcul Gaussian 2003 (41) permet d'ajouter des orbitales de polarisation aux atomes de la première rangée du tableau périodique, en sélectionnant l'option p, indépendamment de la polarisation des atomes de la deuxième rangée, option d. Dans la littérature l'addition de fonction de polarisation pour les atomes de la deuxième rangée est notée par l'ajout d'une étoile, *, au groupe de bases

sélectionné. L'ajout de fonction de polarisation pour les éléments de la première rangée et de la deuxième rangée se fait conjointement. Ce groupe de bases est dit étoile étoile, **, et deux astérisques sont ajoutés à la fin du groupe de bases, 6-31G**.

1.5) Le calcul Møller-Plesset (MPn)

La méthode de calcul MPn, où n est un entier, est une méthode perturbative qui apporte une correction à la méthode de calcul HF pour tenir compte de la corrélation électron-électron dans le système. La méthode de calcul MP1 est identique à la méthode HF, car elle ne comporte pas de terme de correction. La méthode MP2 ajoute un terme de perturbation à l'Hamiltonien dépendant des états doublets excités possibles du système. La méthode de calcul MP3 ajoute à la méthode MP2 une correction par l'addition d'états triplets excités à l'énergie électronique. La méthode de calcul MP4 est la correction maximale acceptable en comparant la validité de l'énergie électronique du système obtenue au temps de calcul associé à l'ajout des termes de correction. La méthode de calcul MP2 est la méthode la plus utilisée parmi les MPn car elle donne une amélioration notable aux résultats extraits de la méthode de calcul HF en gardant une demande en ressources acceptable. Un désavantage notable de la méthode MPn est l'irrégularité de la réponse énergétique selon le type de système simulé.

1.6) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La méthode de calcul HF apporte certaines approximations lors de la résolution de l'EdS dans le but de rendre l'équation solvable pour un système à plusieurs électrons. La DFT remplace le comportement ondulatoire de l'électron dans la théorie HF par une fonction qui est dépendante de la densité électronique du système. Cette théorie ne contient pas d'approximation, c'est une solution exacte du système. Malheureusement, le terme d'échange-corrélation entre électrons en fonction de la densité électronique est inconnu. Ce

terme d'échange corrélation électronique introduit des approximations dans la résolution du système par la DFT. Les diverses fonctionnelles disponibles, (LDA, BLYP, B3LYP), pour trouver la géométrie et l'énergie du système par les logiciels de calculs sont différentes fonctions mathématiques représentant le terme d'échange corrélation entre les électrons.

Le temps de calcul requis par DFT est reconnu pour être inférieur à celui utilisé avec la méthode de calcul HF pour un même groupe de bases. Par contre, les propriétés calculées par DFT ne sont pas nécessairement meilleures que la méthode de calcul HF. Les propriétés dépendantes de la densité électronique seront mieux décrites par DFT, cependant les propriétés venant de la superposition de fonctions ondulatoires seront plus exactes par HF.

1.7) Le calcul semi-empirique

Les calculs *ab initio* ont comme désavantage d'utiliser énormément de ressources informatiques et de temps. Pour diminuer le temps de calcul, des paramètres expérimentaux sont introduits afin d'éliminer certaines parties de calcul utilisées lors de la résolution de l'EdS par la méthode de calcul HF. Ces techniques de calcul sont appelées calcul semi-empirique. Les paramètres expérimentaux introduits dans les calculs sont issus d'acquisitions expérimentales. Ces paramètres sont dépendants de l'instrumentation ainsi que des conditions employées lors de l'acquisition. Deux de ces méthodes ont été utilisées dans le cadre de ce travail, Austin Model 1 (AM1) et Parameterized Model 3 (PM3). Ces méthodes sont issues de la méthode MNDO (modified neglect of differential overlap) qui introduit dans la méthode HF des paramètres calculés et expérimentaux. MNDO substitue le nuage électronique par un multipôle classique.

1.7.1) AM1

La méthode de calcul AM1 est une amélioration de la méthode MNDO. La méthode MNDO est reconnue pour prédire une mauvaise géométrie et une énergie fautive pour les liens

hydrogènes. L'amélioration apportée par la méthode AM1 consiste en l'ajout de termes de répulsion entre deux noyaux. Ces termes sont caractérisés par étape. Ce type de caractérisation consiste à obtenir un terme de répulsion en fonction d'un noyau A, exemple oxygène, et d'un noyau B, exemple carbone. La méthode AM1 est spécifique aux molécules organiques du fait de sa grande robustesse. En effet, la diversité des atomes composant les groupements fonctionnels à la base de la chimie organique est grande. La méthode de calcul AM1 est incluse dans plusieurs logiciels scientifiques qui ne sont pas conçus pour la simulation, telle CHEM 3D. La vitesse d'exécution de la méthode permet à l'utilisateur de CHEM 3D d'obtenir une approximation raisonnable de la structure en trois dimensions rapidement avec des ressources informatiques minimales.

1.7.2) PM3

La méthode de calcul PM3 ressemble grandement à la méthode de calcul AM1 pour ce qui est de l'introduction de termes expérimentaux. Contrairement à la méthode AM1, qui caractérise les termes énergétiques par étape, PM3 effectue une caractérisation des termes de répulsion des noyaux simultanément sur un grand échantillonnage de molécules organiques. La caractérisation simultanée réduit les erreurs cumulatives générées durant une caractérisation par étape. Par contre, les valeurs des paramètres caractérisés simultanément dépendent des molécules organiques durant l'échantillonnage. Le nombre de molécules utilisées lors de l'échantillonnage affecte les résultats d'énergie et de géométrie pour les calculs subséquents utilisant ces paramètres issus lors de la caractérisation. Le nombre de molécules modèles étant limité, une inconstance de la réponse énergétique et géométrique est rapportée pour certains composés. Les calculs PM3 valides sont les calculs ne sortant pas du cadre des molécules organiques possédant des groupements fonctionnels exotiques.

1.8) Les charges partielles

Les charges des atomes ont un grand impact sur toutes les méthodes de calcul. Elles sont à l'origine du potentiel électrique du système. Plusieurs types de charges partielles, charge associée à un atome n'étant pas un entier, ont été développés pour les méthodes de calculs. Ces charges partielles possèdent une origine purement mathématique, car elles représentent une distribution statique du potentiel électrostatique de la molécule.

1.8.1) Charge model 1 (CM1)

Les charges issues de la méthode CM1 proviennent de l'intuition chimique des créateurs de la routine. La routine assigne une charge partielle initiale à chaque atome selon son type d'hybridation, son type d'atome et ses voisins directs. Une optimisation par la méthode de calcul est ensuite initiée et les charges partielles sont modifiées en fonction de l'énergie du système et de la géométrie adoptée lors de la résolution. La méthode CM1 est utilisée parce que l'exécution du calcul est très rapide. Un grand échantillonnage fait sur des molécules organiques prouve une très grande robustesse de la technique en obtenant une faible erreur sur les charges partielles obtenues (42). Dans le cadre de ma maîtrise, le type de charges partielles CM1 associé à la méthode de calcul AM1 ou PM3 est utilisé pour attribuer les charges partielles aux atomes utilisés pour le champ de forces OPLS-AA (optimised potential for liquid simulation-all atoms). Ces méthodes de calcul sont effectuées à partir du programme de simulation BOSS (43). Ce programme possède une routine efficace pour caractériser les charges partielles de molécules solvatées dans l'eau.

1.8.2) Charge model 2 (CM2)

La méthode CM2, appelée aussi méthode de charges de Mulliken, attribut une valeur de base empirique aux atomes du système tout comme la méthode d'assignation de charge de type

CM1. Par contre, une étape supplémentaire est ajoutée à la technique de caractérisation de charge de type CM1. Cette étape a pour but de modifier la charge partielle assignée initialement à chaque atome en partitionnant la contribution des fonctions d'onde électroniques de chaque atome. Lors de l'optimisation, le terme empirique assigné initialement devient de plus en plus négligeable. La contribution des orbitales moléculaires et atomistiques change la charge partielle de chaque atome pour représenter la géométrie de la molécule ainsi que la participation de l'atome à un groupement fonctionnel. Ce type de répartition de charge est utile pour l'étude de la variation de la charge partielle des atomes selon l'orientation spatiale de la molécule. Les charges partielles de type Mulliken sont reconnues pour être très sensibles aux variations de changement de groupe de base pour un même calcul. Dans le cadre de ma maîtrise, les charges partielles de type CM2 sont utilisées à partir de la méthode de calcul HF et DFT comme point de repère pour le choix des valeurs des charges partielles des atomes dans le champ de forces OPLS-AA.

1.8.3) Charge model 3 (CM3)

Les charges partielles de type CM3 (44) sont obtenues à partir d'observables expérimentaux. Le modèle CM3 inclut les charges partielles de type ESP (Electrostatic potentiel), CHELPG (Charge from electrostatic potentiels using a grid based methode) et RESP (Restrained electrostatic potential). Une routine de calcul est disponible au sein du le programme GAUSSIAN pour les types de charges ESP et CHELPG. Le modèle RESP consiste en la correction du potentiel électrostatique par une contrainte sur le modèle ESP. Les charges partielles de type ESP, CM3A, et CM3 utilisant AM1 ont été calculées dans le cadre de cette maîtrise. Les charges de types CM3P sont reconnues pour exprimer une mauvaise répartition du potentiel électrostatique pour des systèmes possédant un soufre ou un phosphore (42). Comme l'essence de ce travail est de caractériser un système possédant un soufre cette méthode n'a pas été retenue.

CHAPITRE 2

SIMULATION ATOMISTIQUE

2.1) Introduction

La simulation peut se définir comme une méthode d'étude ou un type d'essai qui consiste à substituer complètement ou en partie un dispositif ou son environnement par un modèle physique ou mathématique pour obtenir des résultats comparable à l'expérience. Pour un chimiste, le dispositif ou l'environnement consiste en différentes molécules qui agissent comme un solvant et d'autres qui agissent comme un soluté. Chacune de ces molécules est composée d'un ensemble d'atomes. L'arrangement spatial de ces atomes résulte en une réactivité spécifique à ce regroupement, un groupement fonctionnel. Cet arrangement spatial est décrit par un modèle physique ou mathématique appelé champ de forces. Ce champ de forces caractérise l'énergie potentielle d'un système simulé pour un ensemble de coordonnées atomistiques statiques. L'environnement du système est géré par un ensemble thermodynamique avec un bain barostaté, pour la pression, et un bain thermostaté, pour la température.

2.2) Traitement de l'énergie potentielle du système

Le champ de forces est composé de divers paramètres qui représentent l'énergie potentielle totale du système. Toutes les forces composant l'énergie potentielle du système doivent être incluses dans le champ de forces. L'énergie potentielle totale du système est divisée en énergies potentielles intermoléculaires et intramoléculaires, (équation [2.1]).

$$U_{totale} = U_{intramoléculaire} + U_{intermoléculaire} \quad [2.1]$$

Ces énergies potentielles, intramoléculaires ou intermoléculaires, sont à leur tour divisées en divers paramètres reflétant un degré d'approximation nécessaire pour l'exécution de la simulation de dynamique moléculaire. Ces nombreuses différences au niveau des approximations donnent naissance à plusieurs champs de forces. Ceux-ci peuvent être regroupés en deux catégories. Les champs de forces de première génération, qui sont composés de termes énergétiques dits simples. Les champs de forces OPLS (45-49), CHARMM (50), DREIDING (51) et GROMOS (52,53) font partie des champs de forces de 1^{ère} génération. Ceux composés de paramètres croisés, termes exprimant l'interdépendance de plusieurs interactions, sont appelés de 2^e génération. PCFF et COMPASS sont deux de ces champs de forces.

2.3) Paramètres des champs de forces de 1^{ère} génération

Les champs de forces de 1^{ère} génération, comme leurs noms l'indiquent, sont les premiers à avoir vu le jour. Ces champs de forces misent sur une facilité et une rapidité d'exécution. Pour ce faire, une caractérisation exhaustive de l'environnement de chaque type d'atome simulé doit avoir lieu. La caractérisation de chaque type d'atome associe des termes énergétiques en fonction de la participation de l'atome à un groupement fonctionnel. Donc, un champ de forces doit contenir plusieurs paramètres pour un seul atome. Ces paramètres sont fonction de l'environnement chimique dans lequel l'atome se trouve. Par exemple, le carbone possède des paramètres différents pour les carbones hybridés sp^3 , sp^2 , et sp . Il y a donc une grande liste de types d'atomes non caractérisés pour différents environnements chimiques, malgré la grande quantité de types d'atomes déjà disponible pour la simulation. Ce nombre étant de plus d'un millier de type d'atomes disponible pour certains champs de forces de 1^{ère} génération.

2.3.1) Les paramètres intramoléculaires

Les paramètres d'un champ de forces de 1^{ère} génération sont dits simples, car ils représentent chacun un potentiel unique. Les paramètres intramoléculaires sont composés des termes de à liens, angles et torsions, (équation [2.2]).

$$U_{totale} = U_{lien} + U_{angle} + U_{torsion} \quad [2.2]$$

2.3.1.1) Les liens

Un lien chimique est constitué d'un partage de deux électrons entre des atomes. La rigidité de ce lien ou sa force dépend du recouvrement des orbitales électroniques des deux électrons établissant le lien chimique. Un bon recouvrement se fait lorsque l'orientation et la grosseur des orbitales atomiques sont identiques. Par exemple, les liens chimiques entre les éléments de la 2^e rangée du tableau périodique, tels le carbone, l'azote et l'oxygène, donnent lieu à des liens forts. Un mauvais recouvrement géométrique des orbitales atomiques donne un lien faible. Les liens covalents entre les éléments de différentes rangées du tableau périodique ont tendance à être faible. Lors d'une vibration, il y aura rupture de lien si la distance interatomique dépasse la limite de recouvrement électronique.

La distance entre deux atomes lors d'une simulation atomistique est décrite par un potentiel énergétique. Ce potentiel est représenté sous deux types de formes mathématiques en simulation atomistique, Figure 9. Le potentiel de Morse, (équation [2.3]), représentée par la courbe pleine, rend compte du bris de liaison entre les deux atomes lors de l'étirement du lien chimique. La valeur de D_{AB} est l'énergie de dissociation du lien entre l'atome A et l'atome B. Le terme α est une constante d'ajustement à la courbe expérimentale ou à la courbe simulée exprimant la largeur du puits. La longueur du lien à l'équilibre est représentée par

$r_{AB,eq}$ et la distance entre l'atome A et l'atome B durant la simulation est représentée par r_{AB} . Ce type de potentiel est utilisé pour des temps de simulation très courts pour des systèmes où le bris de liaison est réversible.

$$U_{lienAB} = D_{AB} (1 - e^{-\alpha_{AB}(r_{AB} - r_{AB,eq})})^2 \quad [2.3]$$

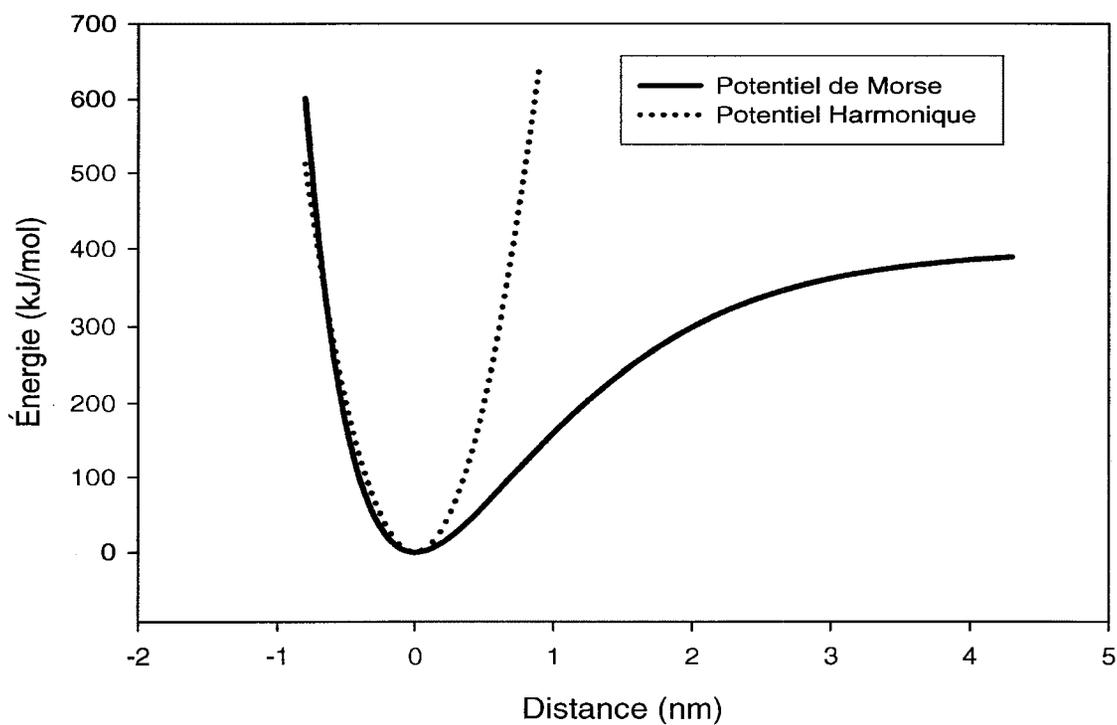


Figure 9 : Potentiel liant

Le potentiel harmonique, (équation [2.4]), représentée par la ligne pointillée à la Figure 9, est valide dans un domaine très court d'élongation de lien, il ne permet pas le bris de lien entre

deux atomes. L'énergie potentielle du lien augmente rapidement lorsque le lien s'éloigne de la valeur d'équilibre. La constante k_{AB} représente la rigidité du lien chimique entre l'atome A et l'atome B. Plus la valeur de k_{AB} est élevée, plus le lien est rigide et plus le puits de potentiel est fermé.

$$U_{lienAB} = \frac{1}{2} k_{AB} (r_{AB} - r_{AB,eq})^2 \quad [2.4]$$

L'application du potentiel harmonique est valide pour des simulations où les conditions expérimentales simulées ne permettent pas un éloignement suffisant des valeurs d'équilibre des liens. L'application du potentiel harmonique pour les champs de forces atomistiques se limite à des plages de températures et de pressions restreintes. Des problématiques marquantes de la simulation atomistique sont la cristallisation de l'eau à 0°C et à pression ambiante ainsi que la vaporisation de l'eau. Ces problématiques sont réglées en partie par l'ajout de paramètres valides dans une plage de température et de pression donnée (54-57).

Les propriétés étudiées pour le polymère de Nafion® ou son modèle, l'acide triflique, dans les conditions expérimentales d'opération de la pile, 75 à 120°C, ne permettent pas la dégradation moléculaire du polymère. L'emploi du potentiel harmonique est justifié dans ces conditions expérimentales pour simuler les liens entre les atomes. Il faut souligner que le transfert de proton et la déprotonation de la tête acide ne peuvent pas avoir lieu avec l'emploi du potentiel harmonique utilisé pour l'eau, TIP3P. Ce choix est justifié lors de la discussion des conditions limites périodiques du système.

2.3.1.2) Les angles

Les angles sont décrits par l'équation [2.5]. Ce potentiel est de type harmonique. La constante k représente la rigidité de l'angle. Le terme θ_{ABC} est l'angle d'équilibre entre les

atomes A, B et C. La forme du potentiel angulaire est semblable à la forme du potentiel liant et possède donc les mêmes limitations.

$$U_{angleABC} = \frac{1}{2} k_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC,eq})^2 \quad [2.5]$$

2.3.1.3) Les torsions

Les torsions ou angles dièdres en chimie sont associés à quatre atomes liés consécutivement. Une torsion pour un champ de forces peut être associée à tout ensemble de quatre atomes liés ou non. Par exemple, un terme de torsion est associé entre les atomes 2, 1, 3 et 4 de la molécule à la Figure 10.

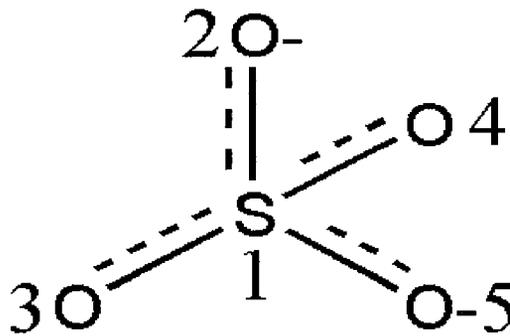


Figure 10 : SO_4^{-2} montrant une torsion hors norme

L'énergie d'une torsion pour les champs de forces comme OPLS et GROMOSS est divisée en deux parties. La première partie de cette division représente la répulsion ou l'attraction entre les atomes 1 et 4 sous forme de potentiels intermoléculaires et est discutée à la section 2.3.2.1) Terme de van der Waals. La deuxième partie correspond à un terme intramoléculaire et dépend de la rotation périodique de l'angle dièdre autour des atomes 2 et 3. Ce mouvement

périodique rotatif de la torsion est représenté par deux types de fonctions mathématiques. Une de ces fonctions est une série de Fourier formée de cosinus, (équation [2.6]).

$$U_{dih} = V_n * ((-1)^{1+n} + \cos(n\phi)) \quad [2.6]$$

La forme générale de la série de Fourier est pratique pour visualiser l'impact de chaque coefficient, V_n , sur la période. L'addition des coefficients V_n donne la valeur maximale de la fonction dièdre. La Figure 11 montre l'impact de la variation du paramètre n , la période, pour un V_n associé d'une valeur unitaire. Le paramètre n est fonction du type de torsion à représenter.

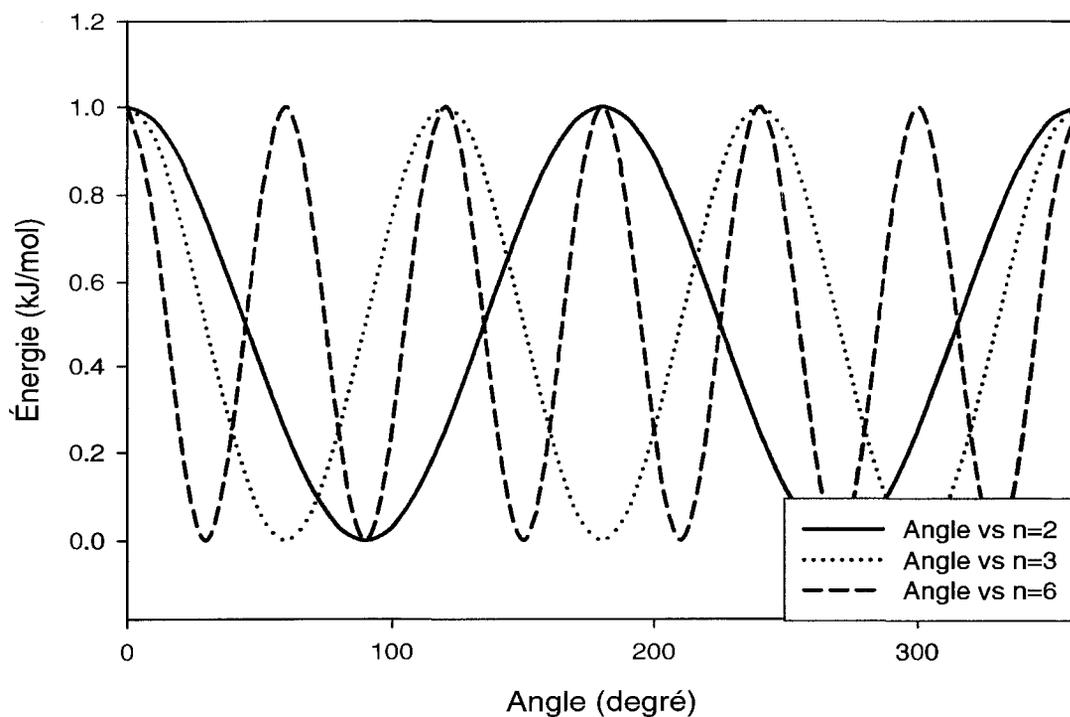


Figure 11 : Périodicité selon le coefficient n

La forme utilisée par les programmes de simulation atomistique se limite à quatre coefficients, (équation [2.7]). Ces coefficients décrivent les mouvements dièdres associés aux molécules organiques utilisées lors de simulation atomistique. Ces mouvements sont associés à une période de 360° , pour $n=1$, 180° , $n=2$, 120° , où $n=3$ et 90° , où $n=4$. Par exemple, le terme dominant pour les torsions assignées à des carbones sp^3 correspond à une valeur de 3 pour n . Pour des torsions assignées à des carbones doublement liés ou aromatiques, le terme n a pour valeur 2. Pour empêcher une torsion d'avoir lieu, V_1 est très élevé. Cette fonction est utilisée par le programme de calcul BOSS (58).

$$U_{dih} = V_1(1 + \cos \phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1 + \cos 3\phi) + V_4(1 - \cos 4\phi) \quad [2.7]$$

La deuxième fonction à être utilisée pour représenter le comportement dièdre est la fonction de Ryckaert-Bellemans, (équation [2.8]). Cette équation est utilisée par le programme de calcul GROMACS.

$$U_{dih} = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\phi))^n \quad [2.8]$$

Une équivalence de terme entre la fonction Ryckaert-Bellemans et la série de Fourier est donnée ci-dessous, (équation [2.9]). Cette équivalence est utilisée lors de la conversion des paramètres de torsion issus des calculs électroniques sous forme de série de Fourier vers les termes de torsion utilisés pour la dynamique atomistique par le programme de calcul GROMACS.

Des termes de torsions particuliers peuvent être ajoutés pour restreindre le mouvement de torsions de certains groupes fonctionnels. Ce type de torsion est appelé torsion impropre. Parmi ces groupes, plusieurs ont comme particularité de posséder un système conjugué. Un

cycle benzénique possède des torsions impropres pour décrire la rigidité de la forme plane du cycle.

$$\begin{aligned}
 C_0 &= V_0 + V_2 + \frac{1}{2}(V_1 + V_3) \\
 C_1 &= \frac{1}{2}(3V_3 - V_1) \\
 C_2 &= -V_2 \\
 C_3 &= -2V_3 \\
 C_4 &= 0 \\
 C_5 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

2.3.2) Les paramètres intermoléculaires

Le potentiel intermoléculaire est calculé pour tous les atomes non liés. La Figure 12 illustre les conditions pour que deux atomes soient considérés comme non liés. L'atome 1 et l'atome 6 ne sont pas liés chimiquement par un lien, un angle ou une torsion. Ils sont donc considérés par le champ de forces comme non liés. Les atomes 1 et 5 font partie de la même molécule, par contre ils ne sont pas désignés par une torsion car ils sont à une distance de plus de quatre atomes consécutifs. Ils sont alors considérés comme non liés, (équation [2.10]). Les atomes 1 et 4 sont caractérisés par un paramètre d'interaction de torsion. L'énergie potentielle associée pour ces deux atomes est divisée en énergie de torsion et en énergie intermoléculaire. Ce type d'interaction est aussi appelé interaction 1-4. Les atomes interagissant par un lien ou un angle avec leurs voisins ne sont pas considérés dans le potentiel intermoléculaire.

Le calcul de l'énergie intermoléculaire ou l'énergie non liante est la partie du calcul dynamique la plus coûteuse en ressource informatique. Le temps de calcul associé au potentiel intermoléculaire croît selon N^2 , où N est le nombre d'atomes dans le système. Plusieurs approximations sont prises pour diminuer le temps alloué au calcul de ces termes

énergétiques. Ces approximations sont discutées au point 2.5.4) Les délimitations des interactions intermoléculaires (cut-off) et sont nécessaires pour exécuter des simulations sur de grandes dimensions de temps et d'espace.

$$U_{\text{intermoléculaire}} = \begin{cases} 0 & \text{pour tous 1-2 1-3} \\ \frac{1}{2} U_{\text{intermoléculaire}} & \text{pour tous 1-4} \\ 1 U_{\text{intermoléculaire}} & \text{pour tous autres} \end{cases} \quad [2.10]$$

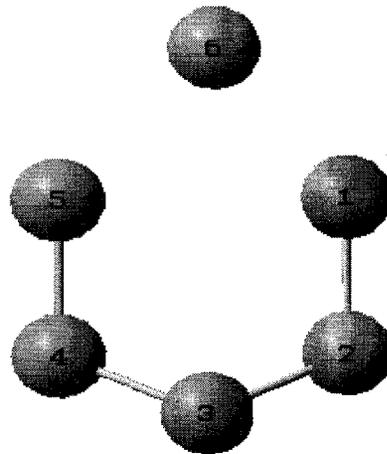


Figure 12 : Distinction entre les atomes liés et non liés

2.3.2.1) Terme de van der Waals

Les forces de van der Waals proviennent des interactions électroniques entre des atomes non liés. Plus précisément, le recouvrement des fonctions d'ondes des électrons pour deux atomes non liés, effet attractif, et l'interpénétration des nuages électroniques de ces deux atomes, effet répulsif, sont appelés forces de dispersion ou forces de van der Waals. Ces deux effets, attractif et répulsif, sont inclus dans les champs de forces sous plusieurs formes. Une de ces

formes est le potentiel de sphère rigide, en ligne continue, et le potentiel de Lennard-Jones, en pointillé, qui sont illustrés à la Figure 13.

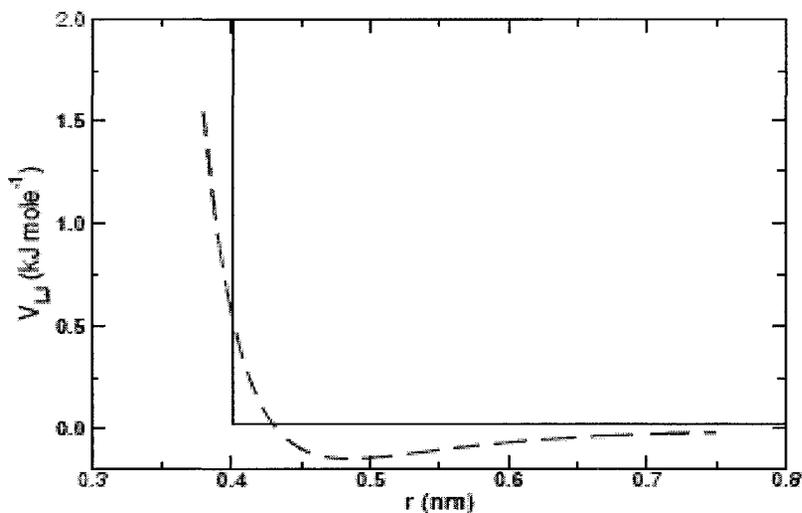


Figure 13 : Représentation des forces de van der Waals

Le potentiel de sphère rigide est un potentiel qui a été utilisé depuis les débuts de la simulation. Il est encore utilisé pour des simulations où l'utilisateur juge l'influence des multipôles négligeables. L'énergie potentielle, entre un atome A et un atome B, est traitée par le programme de simulation comme étant infinie à une distance fixe. Cette distance est la distance à laquelle les nuages électroniques des deux atomes entrent en contact. Au-dessus de cette valeur, l'énergie potentielle est considérée comme nulle. Ce type de représentation est souvent imagé comme des boules de billard en mouvement sur une table.

La forme générale du potentiel de Lennard-Jones, (équation [2.11]), comprend un terme répulsif, terme à l'exposant douze, et un terme attractif, terme à l'exposant six. La partie attractive est dérivé des forces dispersives et possède donc une signification physique. L'exposant du terme répulsif du potentiel de Lennard-Jones ne possède pas réellement de signification physique. Cette forme générale est issue d'un ajustement d'une fonction

mathématique au comportement énergétique calculé par simulation. Le besoin de réduire la demande en ressource informatique favorise un exposant de valeur douze pour le terme de répulsion. En effet, le terme de répulsion, le terme en exposant 12, est la multiplication du terme d'attraction par lui-même.

$$U_{LJ}(r_{AB}) = \frac{C_{AB}^{(12)}}{r_{AB}^{(12)}} - \frac{C_{AB}^{(6)}}{r_{AB}^{(6)}} \quad [2.11]$$

Le potentiel de Lennard-Jones est le plus souvent exprimé sous la forme de l'équation [2.12]. Cette forme possède comme avantage de donner un sens physique aux termes de l'équation. La constante ε est la profondeur du puits de potentiel. La valeur de σ représente la distance entre les deux atomes à laquelle l'énergie potentielle est nulle.

$$U_{LJ}(r_{AB}) = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] \quad [2.12]$$

2.3.2.2) Les forces coulombiennes

Les forces coulombiennes représentent l'interaction entre les charges partielles des atomes non liés, (équation [2.13]). Le signe de la charge partielle de l'atome A et de celle de l'atome B est conservé. Cette conservation de signe assure une répulsion entre les charges de même signe et une attraction entre les atomes de signe opposé. ε_{AB} est la permittivité du milieu et r_{AB} est la distance entre l'atome A et l'atome B.

$$U_{coulombique} = \frac{q_A q_B}{\varepsilon_{AB} r_{AB}} \quad [2.13]$$

2.4) Paramètres des champs de forces de 2^e génération

Les champs de forces de 2^e génération possèdent des termes supplémentaires à ceux de la 1^{re} génération. Ces termes, appelés termes croisés, expriment un couplage entre les différentes interactions atomiques. Les angles-torsions, angles-liens et liens-torsions sont des exemples de termes croisés. Le nombre de types d'atomes dans un champ de forces de 2^e génération est moins élevé que pour un champ de forces de 1^{ère} génération, car le caractère de l'atome est exprimé en fonction de ses voisins. Par contre, le nombre de paramètres attachés à chaque type d'atomes est très imposant. La création de paramètres pour un tel champ de forces est très demandant en ressource informatique.

L'avantage du champ de forces de 2^e génération est une grande cessibilité des termes génériques pour des molécules comportant des groupements fonctionnels non caractérisés, car l'adaptation de la géométrie des groupements fonctionnels est faite par comparaison avec les groupements caractérisés précédemment. Le désavantage majeur est l'attribution d'une mauvaise géométrie au groupement fonctionnel non caractérisé. L'avantage majeur du champ de forces de 1^{ère} génération est la possibilité de créer les paramètres manquants à partir de ressources informatiques restreintes. Par contre, il n'est pas possible d'effectuer une simulation pour un composé possédant des groupements fonctionnels non caractérisés. En résumé, un champ de forces de 2^e génération consacre beaucoup d'effort sur la caractérisation de l'environnement des atomes et le champ de forces de 1^{ère} génération se concentre sur la caractérisation des atomes dans leurs environnements. Outre la plus grande transférabilité aucune évidence n'est disponible à ce jour de la supériorité des champs de forces de 2^e génération sur ceux de la 1^{re} génération.

2.5) Le contrôle du système

Le contrôle du système, en simulation atomistique, englobe toutes les implications nécessaires au traitement du système sur un ordre d'échelle de plusieurs nanomètres à un peu

moins d'un micromètre. Ce contrôle passe par les ensembles thermodynamiques qui sont utilisés pour faire la gestion du système lors de l'expérience. Les ensembles NPT et NVT sont les ensembles qui ont été utilisés. Des thermostats et barostats sont utilisés avec ces ensembles pour maintenir la pression ou la température constantes tout au long de l'expérience. Le système simulé possède des dimensions réelles et occupe un volume défini par les paramètres du champ de forces choisi. Pour étudier un système dans le volume, les effets de bord ne doivent pas être pris en compte. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées à cet effet.

2.5.1) Les ensembles thermodynamiques

Les propriétés d'un système macroscopique sont décrites par des principes établis empiriquement. Le principe zéro de la thermodynamique introduit la notion d'équilibre thermique. Le premier principe décrit la conservation d'énergie pour un système par la notion d'énergie interne. Le deuxième principe introduit la notion d'irréversibilité d'une transformation qualifiée par le terme entropie. De fait de ce principe, lorsqu'un système isolé effectue une transformation, l'entropie de ce système augmente ou reste constante. Le troisième principe attribue une valeur non nulle à l'entropie pour un système lors de l'approche du zéro absolu en température. Pour respecter les principes de thermodynamique lors de la simulation d'un nombre restreint de molécules, des outils ont été développés. Ces outils introduits par Gibbs sont les ensembles thermodynamique. Ces ensembles représentent le comportement statistique des molécules sous des contraintes macroscopiques en accord avec les principes de thermodynamiques.

L'ensemble NVT, où le nombre de particules, le volume et la température sont maintenus constants, utilise un thermostat pour garder une stabilité thermique. Le bain thermostaté agit comme l'environnement entourant le système. Plusieurs thermostats sont fournis par les programmes de simulation atomistique. Ces thermostats ont comme fonction de garder la température du système constante en augmentant ou en diminuant la vitesse des atomes

dans le système. Le thermostat qui a été utilisé est celui de Nose-Hoover qui agit comme un bain thermique sur l'ensemble du système. La température du système est ajustée sur un intervalle de temps par une augmentation des vitesses des atomes qui se traduit par une augmentation de l'énergie cinétique du système. L'intervalle de temps utilisé pour ajuster la température doit être plus grand que les fluctuations thermiques du système. Si le temps est plus court, la correction thermique apportée par le bain sera trop abrupte et le système restera hors équilibre tout au long de la simulation. L'ensemble NVT a été utilisé pour minimiser et équilibrer l'énergie du système entre les dynamiques à NPT.

L'ensemble NPT, où le nombre de particules, la pression et la température sont maintenus constants, utilise un thermostat pour garder la stabilité thermique et un barostat pour maintenir la pression constante. Le thermostat utilisé lors des calculs de dynamique moléculaire pour l'ensemble NPT est le même que lors des calculs ayant recours à l'ensemble NVT. Le barostat utilisé lors des dynamiques atomistiques est le barostat de Parinello-Rahman. Ce barostat agit sur le système en appliquant une pression constante sur toutes les faces de la boîte. La force exercée par le barostat dépend de la compressibilité du système. La pression prédéfinie par l'utilisateur est ajustée par une variation du volume. L'ensemble NPT a été utilisé pour la collecte de données statistiques lors des dynamiques atomistiques.

2.5.2) Les dimensions du système

Lors de la création du système, le type de molécules ainsi que leur nombre sont définis par l'utilisateur. Une densité initiale est fournie pour le composé ou le mélange. L'utilisateur doit connaître la densité du composé simulé ou approximer cette valeur à l'aide de composés ou de mélanges similaires connus. Un certain nombre de configurations sont créés en respectant le nombre de molécules et la densité choisie. Le nombre de configurations devient important pour la simulation de molécules possédant un grand poids moléculaire comme les polymères. En effet pour des systèmes de petites molécules, l'équilibre thermodynamique est atteint

rapidement lors de la dynamique ou lors de l'application d'un recuit simulé. Par contre, l'exploration de l'espace des phases pour de grandes molécules est beaucoup plus difficile à faire lors de recuit simulé ou de dynamique. Un grand échantillonnage de configurations permet de déterminer les configurations représentant le mieux un système à l'équilibre dans les conditions expérimentales voulant être simulées.

La forme du système est choisie par l'utilisateur. Une forme cubique ou rectangulaire est généralement utilisée pour des systèmes utilisant les conditions aux limites périodiques. La forme sphérique est appliquée pour simuler la solvation de molécules organiques ou de protéines dans une gouttelette de solvant. Cette géométrie est particulièrement bien adaptée à la solvation de grandes molécules seules dans un solvant car le point central de la simulation est assigné au centre de masse de la grande molécule lors de la dynamique. De cette façon, l'étude de la dynamique de solvation est orientée sur l'interaction des molécules de solvant et leurs déplacements autour du soluté. Les géométries des groupes de symétrie sont disponibles pour la simulation de systèmes cristallins. La forme cubique est la forme géométrique choisie pour la simulation des mélanges et des composés purs. L'appellation « boîte » vient de la forme cubique du système.

2.5.3) Les conditions aux limite périodiques

Les conditions aux limites périodiques permettent la simulation d'un système dans le volume, car la boîte est répliquée dans l'espace autour de la boîte originale, Figure 14 représente une vue de deux dimensions de ces conditions. La molécule centrale est la molécule originale du système. La boîte centrale contient tout le système à simuler. Les autres molécules sont des répliques de cette molécule originale et ces molécules ne font pas partie de la simulation, elles sont présentes comme aide visuelle. Lors de la dynamique, un atome sortant par un côté est transféré automatiquement de l'autre côté de la boîte. De cette façon, le nombre de molécules dans le système demeure constant tout au long de la simulation.

2.5.4) Les délimitations des interactions intermoléculaires (cut-off)

La diminution de la demande en ressource informatique est une préoccupation d'envergure en simulation atomistique. L'instauration de délimitations pour les interactions intermoléculaires, cut-off, est un moyen d'arriver à cet objectif. Les cut-off limitent la distance à laquelle une interaction intermoléculaire est comptabilisée. La distance utilisée comme valeur de cut-off varie entre 8 à 10 Å et plusieurs types de cut-off existent.

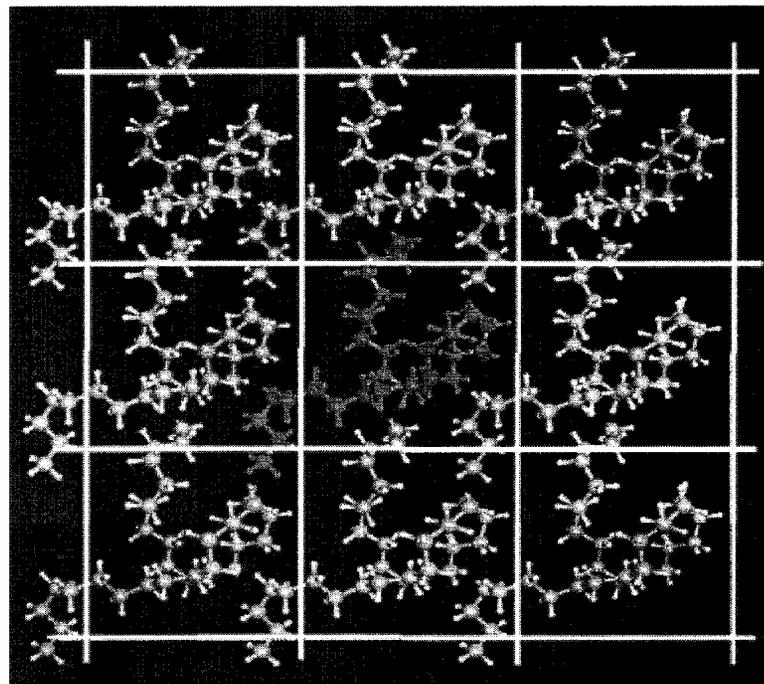


Figure 14 : Conditions aux limites périodiques en 2 dimensions (59)

Le plus simple cut-off est la délimitation par atome (atom based). Ce type de cut-off inclut tout atome à l'intérieur de la distance de délimitation dans l'énergie potentielle intermoléculaire. Ceux excédant cette distance sont exclus du potentiel. À la Figure 15, l'atome i interagit avec l'image de j et l'atome en gris de la molécule a . Les atomes en noir

de la molécule a sont exclus de l'énergie potentielle intermoléculaire avec l'atome i . Cette méthode de délimitation a comme avantage un temps rapide de calcul. Le désavantage de la technique vient de l'exclusion des atomes en noir de la molécule a . Selon leur répartition de charge, l'atome gris peut être perçu comme étant chargé alors que l'ensemble de la molécule entière est neutre.

Par contre, si toute la molécule a est intégrée dans le calcul de l'énergie du potentiel pour la même distance de cut-off, l'atome i percevrait la molécule a comme étant neutre. Cette méthode de calcul s'appelle le groupe de charge (charge group). Chaque groupe d'atomes se fait attribuer un groupe de charge au début de la simulation dont la somme des charges est généralement neutre. Lors du calcul du potentiel intermoléculaire, chaque groupe complet est considéré si un seul de ses atomes est inclu à l'intérieur de la distance de délimitation.

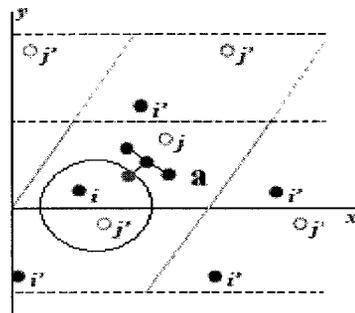


Figure 15 : Délimitation intermoléculaire

La méthode demandant le plus de ressource informatique est la méthode de sommation d'Ewald. Cette méthode est applicable seulement pour un système utilisant les conditions aux limites périodiques. En théorie, la méthode de sommation de Ewald est la somme complète des interactions intermoléculaires sur un volume infini. En pratique la somme est arrêtée par un critère de convergence. Un moyen d'accélérer le calcul est d'assigner chaque charge dans un quadrillage. Une transformée de Fourier est appliquée sur le système quadrillé pour

obtenir les forces exercées sur chacun des atomes. Ce type de calcul, appelé Particule Mesh Ewald, est une méthode de sommation plus rapide que la technique d'Ewald. La méthode de Particule Mesh Ewald est la méthode utilisée pour les calculs de dynamiques atomistiques.

2.5.5) Évolution du temps

La progression des atomes dans le temps pour la dynamique atomistique suit les lois de la physique classique. L'intégrateur choisi le plus couramment utilisé est l'intégrateur de Verlet leapfrog, (équation [2.14]).

$$\begin{aligned}
 r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2 a(t)}{2} \\
 a(t + \Delta t) &= \frac{f(t + \Delta t)}{m} \\
 v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{1}{2} \Delta t [a(t) + a(t + \Delta t)]
 \end{aligned}
 \tag{2.14}$$

Durant la simulation, la position de l'atome r au temps $t + \Delta t$ dépend de sa position avant l'incrément de temps, $r(t)$, sa vitesse, $v(t)$, et son accélération, $a(t)$. Le temps d'incrément Δt , dépend de la fréquence la plus rapide dans le système. La fréquence la plus rapide en simulation atomistique est celle de la vibration C-H qui s'effectue en 10 femtosecondes (fs). Pour décrire le mouvement de l'élongation C-H, le pas d'intégration est de 1 fs. Pour des systèmes utilisant un champ de forces qui regroupe les atomes en sous-unité, champ de forces utilisant les atomes unis (United Atoms), le pas d'intégration peut être augmenté à 2 fs.

Chapitre 3

RÉSULTATS et ANALYSE

3.1) Calcul électronique

Le calcul électronique constitue la base de la paramétrisation du champ de forces OPLS-AA pour les groupements fonctionnels. Une procédure de caractérisation du champ de forces a été établie avec le programme de calcul Gaussian 2003 pour les angles et les liens. Cette procédure est semblable à la procédure utilisée par Jorgensen (60,61). Les paramètres de torsion et les charges partielles sont déterminés conjointement par le logiciel Gaussian 2003 et BOSS. Un ajustement itératif est effectué lors de la validation des paramètres. Cette validation est confirmée par la comparaison du spectre infrarouge expérimental avec le spectre calculé.

Le champ de forces OPLS-AA a été créé pour simuler des molécules en solution aqueuse. La caractérisation des paramètres de torsion, d'angle et de lien est obtenue à partir de l'utilisation du groupe de bases 6-31G* suivant la méthode de calcul HF. Les charges partielles et les termes de Lennard-Jones de AMBER ont d'abord été utilisés pour représenter le potentiel coulombien. Ces charges partielles ont été remplacées par des charges partielles de types CM1A (62) et CM1P développées par Jorgensen. Ce type de charges partielles permet à l'utilisateur une modification rapide du champ de forces selon le type de groupement fonctionnel à simuler. Pour améliorer la robustesse des charges CM1A et CM1P, une correction empirique est effectuée sur les charges partielles brutes obtenues. Un facteur d'ajustement de 1,14 est utilisé pour les CM1A et 1,08 pour les charges CM1P. Ces facteurs de correction découlent d'une meilleure représentation du dipôle pour un échantillon de 50 molécules organiques en solution dans l'eau. Les charges partielles de types CM3A et CM3P sont en développement par le groupe de Jorgensen, cependant la routine d'ajustement des charges est inférieure en qualité et en robustesse aux résultats obtenus avec les charges

partielles de type CM1. Le spectre infrarouge expérimental est utilisé par la suite pour réajuster les paramètres intramoléculaires suite au changement de charges. La validation finale est faite par ajustement des paramètres intermoléculaires. Les paramètres intermoléculaires ont un impact direct sur la densité obtenue pour les mélanges et les systèmes purs par calcul. La densité initiale des molécules simulées seules et/ou en solution aqueuse est déterminée à partir de la densité expérimentale.

La structure choisie pour le calcul électronique est l'acide triflique, Figure 16, dans le but de caractériser le groupement acide sulfonique intervenant dans le Nafion®. Ce groupement acide a déjà été caractérisé sous sa forme déprotonée (63). La caractérisation de l'acide non déprotoné est essentielle pour l'étude du comportement des membranes utilisant le groupement acide sulfonique comme groupement transporteur de protons. Ce groupement acide est reconnu pour ne pas se dissocier si la quantité d'eau par acide est inférieure à un ratio de quatre molécules d'eau par tête acide (64). Cette stabilité doit se refléter lors des simulations de PEM peu hydratées pour comprendre l'influence de la tête acide sur le transfert de protons (65).

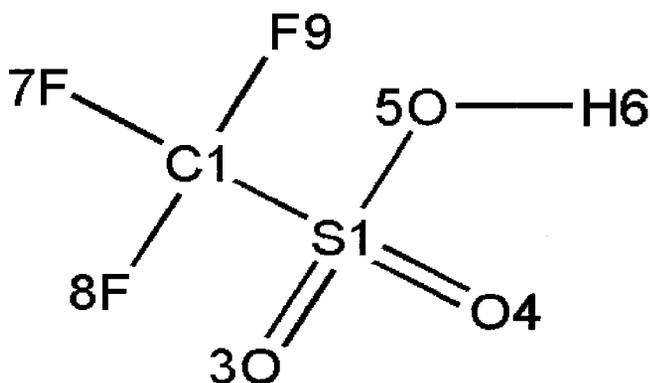


Figure 16 : Numérotation des atomes de l'acide triflique

Lorsque l'application de la procédure à ce groupement fonctionnel est réussie, le développement des autres groupements fonctionnels nécessaires à la simulation atomistique des PEM sera effectué. Par exemple, pour la simulation atomistique de la membrane du Nafion®, la caractérisation de l'éther fluoré est nécessaire. La procédure est appliquée par la suite pour les autres PEM de référence, Dow et Aciplex®, pour étudier leurs propriétés physiques par simulation atomistique. La propriété physique désirée par la simulation atomistique est le paramètre χ_{FH} des PEM en fonction de l'hydratation. Le paramètre χ_{FH} sera par la suite utilisé pour l'étude du comportement mésoscopique de ces membranes.

3.1.1) Optimisation de la structure

L'optimisation de la molécule est essentielle pour déterminer les valeurs d'équilibre des angles, liens et torsions de la molécule. Les calculs électroniques utilisant HF et MP2 sont disponibles dans la littérature (66). Le calcul électronique par DFT/B3LYP a été ajouté pour fournir des valeurs de comparaison. La Figure 16 montre la numérotation utilisée pour identifier les atomes. La symétrie de la molécule d'acide triflique est du groupe C_1 déterminée par la spectroscopie infrarouge (66). La géométrie optimisée de l'acide est difficile à atteindre, car la molécule présente deux minima globaux et un minimum de transition. Les minima globaux sont dus à la stabilisation du proton vers l'un ou l'autre des oxygènes sur le soufre. On est en présence de la géométrie du minimum de transition lorsque le proton est équidistant entre les oxygènes.

3.1.1.1) Les liens

Le Tableau 1 contient les liens à l'équilibre pour les groupes de bases 6-31G* et 6-31G** pour différentes méthodes de calcul. Les données expérimentales (66) sont utilisées pour comparer l'exactitude de ces méthodes. Les distances expérimentales ont été obtenues par

diffraction des rayons-X. Par contre, la position du proton n'est pas disponible par cette technique d'analyse.

Tableau 1 : Liens à l'équilibre

	HF *.* 6-31G*	HF *.* 6-31G**	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31G**	MP2 *.* 6-31G *	MP2 *.* 6-31G**	Exp (66)
Lien	Å	Å	Å	Å	Å	Å	Å
1C-2S	1,816	1,816	1,816	1,816	1,833	1,833	1,832
2S-5O	1,571	1,568	1,571	1,568	1,622	1,621	1,557
2S-3O	1,410	1,410	1,410	1,410	1,445	1,445	1,417
2S-4O	1,418	1,418	1,418	1,418	1,453	1,452	1,417
1C-7F	1,305	1,305	1,304	1,304	1,334	1,334	1,330
1C-8F	1,304	1,304	1,304	1,304	1,331	1,331	1,330
1C-9F	1,310	1,310	1,310	1,310	1,338	1,338	1,330
6H-5O	0,956	0,951	0,956	0,951	0,981	0,972	-
6H-4O	3,193	3,188	3,193	3,188	3,257	3,247	-
6H-3O	2,417	2,418	2,418	2,418	2,452	2,447	-

L'ajout d'une orbitale diffuse à l'hydrogène n'apporte pas d'amélioration significative sur la précision des résultats pour toutes les méthodes de calcul présentées. Cet ajout aurait un plus grand impact pour des groupements pouvant effectuer des ponts hydrogènes, car l'acide triflique possède seulement un hydrogène qui est fortement lié à l'oxygène qui le supporte. La distance du lien 1C-2S est trop courte par rapport à la valeur expérimentale pour les méthodes de HF et DFT/B3LYP de 0,016 Å. La méthode MP2 est exacte sur cette distance interatomique. La grandeur du lien reliant l'atome de soufre avec les oxygènes est mieux représentée par les groupes de bases 6-31G* par les méthodes HF et DFT/B3LYP. Une différence sur la troisième décimale est observée entre la valeur calculée et l'expérimentale. La méthode de calcul MP2 surestime la valeur de ces liens au niveau de la deuxième décimale. La longueur d'équilibre pour les liens C-F est moins bien décrite par HF et

DFT/B3LYP. Cependant ce terme sera extrait du champ de forces déjà existant car une caractérisation exhaustive des alcanes fluorés a été effectuée pour le champ de forces OPLS-AA (48).

3.1.1.2) Les angles

Les valeurs d'angles à l'équilibre, Tableau 2, sont quasi identiques pour toutes les méthodes de calculs utilisées. La valeur de l'angle HO-S-C, 5O-2S-1C, est inférieure à la valeur expérimentale. Cette valeur a comme impact une surévaluation des angles O-S-C de la molécule.

Tableau 2 : Angles à l'équilibre

	HF 6-31G*	HF 6-31G**	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31G**	MP2 6-31G *	MP2 6-31G**	Exp (66)
Angle	degré	degré	degré	degré	degré	degré	degré
5O-2S-1C	99,4	99,4	99,4	99,4	98,5	98,5	102,3
4O-2S-1C	107,4	107,3	107,4	107,4	107,3	107,3	105,3
3O-2S-1C	107,2	107,2	107,2	107,2	107,0	107,0	105,3
7F-2S-1C	108,8	108,8	108,8	108,8	108,6	108,6	110,3
8F-2S-1C	110,1	110,1	110,1	110,1	110,2	110,2	110,3
9F-2S-1C	109,2	109,2	109,2	109,2	109,2	109,2	110,3
2S-5O-6H	110,9	111,2	110,9	111,2	108,1	108,0	

L'angle 9F-2S-1C est plus court que l'expérimental dû à l'interaction électrostatique avec le proton. L'angle 8F-2S-1C est l'angle le plus proche de la valeur expérimentale. Cet angle est

utilisé pour la détermination de la force de rappel angulaire pour le groupement F-S-C dans le champ de forces.

3.1.1.3) Les torsions

Les méthodes HF et DFT/B3LYP donnent les mêmes valeurs d'angle dièdre lors de l'utilisation du même groupe de base, Tableau 3. Aucune différence notable n'est à remarquer par l'ajout d'une orbitale diffuse sur l'hydrogène avec la méthode de calcul MP2. L'ajout d'une orbitale diffuse aux méthodes HF et DFT/B3LYP augmente les valeurs de la torsion 6H-5O-2S-1C de un degré et diminue l'angle dièdre 6H-5O-2S-3O également de un degré.

Tableau 3 : Angles dièdres à l'équilibre

	HF 6-31G*	HF 6-31G**	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31G**	MP2 6-31G *	MP2 6-31G**
Angle dièdre	degré	degré	degré	degré	degré	degré
5O-2S-1C-4O	112,8	112,9	112,8	112,9	111,6	111,6
4O-2S-1C-3O	134,3	134,2	134,3	134,2	135,6	135,6
5O-2S-1C-7F	177,7	177,7	177,5	177,6	178,2	178,2
7F-1C-2S-8F	120,4	120,4	120,4	120,4	120,3	120,3
8F-1C-2S-9F	120,1	120,1	120,1	120,1	120,4	120,4
6H-5O-2S-1C	98,8	99,7	98,8	99,7	97,6	97,6
6H-5O-2S-3O	13,1	12,2	13,0	12,2	13,7	13,7

3.2) Choix des paramètres de simulation atomistique

Les paramètres de champ de forces ont été déterminés pour les méthodes de calcul HF et DFT/B3LYP en utilisant le groupe de base 6-31G*. La technique de calcul MP2 a été éliminée n'apportant pas d'amélioration notable pour les valeurs à l'équilibre. De plus, les calculs par la méthode MP2 donnent une valeur plus précise que les méthodes de HF et DFT/B3LYP seulement pour les paramètres concernant le lien C-S. Comme l'application de la procédure à des groupements fonctionnels futurs se fera sur des groupements comprenant d'autres types d'atomes que le soufre, la méthode de calcul MP2 n'est pas retenue.

L'ajout d'une orbitale diffuse pour l'hydrogène n'ajoute pas une meilleure précision aux divers paramètres d'équilibre. De plus, le groupe de base 6-31G*, même groupe de base que lors de la création du champ de forces, diminue la sommation d'erreurs avec les autres paramètres déjà existant pour le champ de forces. La sommation d'erreurs provient de la forme de l'ajustement du potentiel énergétique sous forme de paramètre. Ce type d'erreurs disparaîtrait si le potentiel énergétique issu du calcul électronique était utilisé directement dans le champ de forces. L'utilisation de paramètres d'ajustement dans le champ de forces résulte en une erreur inhérente à la formation du champ de forces. Heureusement, ce type d'erreur a tendance à s'annuler par l'utilisation du même groupe de base lors de la création de tous les paramètres requis pour exécuter les simulations.

Les charges partielles des atomes sont fixées pour que chaque groupe fonctionnel soit neutre. La neutralité de chaque groupe fonctionnel est importante pour l'utilisation de la délimitation de groupe de charge lors du calcul de l'énergie interatomique. La tête acide de l'acide triflique, comprenant les 3 atomes d'oxygène, l'atome d'hydrogène et l'atome de soufre, constituera un groupe de charge. Un remaniement de leurs charges partielles aura lieu pour conserver la neutralité de ce groupe de charge. Ce remaniement des charges partielles est nécessaire pour permettre la cessibilité des paramètres du groupe acide aux autres PEM.

Les termes des paramètres développés dans le cadre de cette maîtrise ne peuvent être comparés avec des paramètres provenant d'autres champs de forces directement. Ces termes sont comparés par les résultats obtenus suite à leurs utilisations dans leur champ de forces respectif lors de la simulation atomistique. La caractérisation du groupement acide sulfonique a été faite pour un champ de forces de 2^e génération, pcff, et pour un champ de force de 1^{ère} génération, cvff (63). L'auteur reconnaît que les deux champs de forces développés causent des erreurs pour le lien S=O lors de l'analyse infrarouge simulée. L'approche utilisée pour la caractérisation de ces champs de forces est la génération de paramètres par une juxtaposition de caractères génériques. Cette approche est valable pour des groupements fonctionnels similaires. Lors de l'utilisation de paramètres génériques, les paramètres utilisés étaient ceux du sulfoxyde qui sont très différents de l'acide sulfonique. Cette approche est la cause majeure de la divergence avec le spectre expérimental.

Initialement, la compréhension du transport de protons pour une membrane complètement hydratée a été mise de l'avant (67-72). Par contre, la caractérisation convenable de l'acide protoné a été mise de côté. Présentement, la fabrication de PEM à faible hydratation ou sans eau est considérée. Ces PEM seraient supérieures mécaniquement aux membranes actuelles, car l'insertion de l'eau dans la membrane ne causerait pas une diminution des propriétés mécaniques. Par contre, la conduction protonique des membranes est très faible sans mouillage de la membrane. Une caractérisation du groupement acide non dissocié pour comprendre le transport de protons à faible hydratation devient alors primordiale pour concevoir une PEM fonctionnant sans être hydratée. De plus, la combinaison des paramètres de la forme acide ainsi que de la forme déprotonée permet la simulation atomistique avec un potentiel de Morse pour simuler le bris de lien.

La DFT/B3LYP est la méthode de calcul qui a été utilisée pour définir les paramètres de simulation atomistiques. Ce choix repose sur la description par calcul électronique du groupement acide ainsi que sur le groupement éther fluoré disponible dans la littérature (73-75) pour une partie de la chaîne de Nafion®. De plus, la méthode de calcul DFT/B3LYP est

reconnue pour être beaucoup plus rapide que la méthode de calcul HF pour un niveau de précision similaire. Cet avantage est un point majeur, car la technique sera utilisée ultérieurement pour caractériser les différents environnements chimiques des PEM.

3.2.1) Charge partielle

Le choix des charges partielles est la première étape de la caractérisation du champ de forces car un tel choix possède un impact direct sur les paramètres de torsions. La charge partielle est le terme ayant le plus d'impact sur la détermination des autres paramètres. Les valeurs de charges partielles pour les atomes constituant l'acide trifluoré sont présentées au Tableau 4.

Tableau 4 : Charges partielles

Type d'atome	HF Mulliken	B3LYP Mulliken	CM1A	CM1P	HF ESP	B3LYP ESP	Utilisé
1C	0,844	0,610	0,066	0,179	0,366	0,764	0,360
2S	1,558	1,137	1,384	1,829	1,150	1,114	1,390
3O	-0,626	-0,462	-0,471	-0,666	-0,572	-0,541	-0,600
4O	-0,587	-0,462	-0,417	-0,666	-0,549	-0,521	-0,600
5O	-0,751	-0,630	-0,648	-0,743	-0,497	-0,641	-0,720
6H	0,516	0,455	0,529	0,550	0,478	0,485	1,008
7F	-0,328	-0,213	-0,130	-0,161	-0,146	-0,194	-0,120
8F	-0,311	-0,222	-0,130	-0,161	-0,118	-0,218	-0,120
9F	-0,314	-0,213	-0,130	-0,161	-0,113	-0,226	-0,120

La valeur des charges partielles du carbone et du fluore pour le groupement CF_3 sont issus directement du champ de forces OPLS. Le valeur de la charge partielle utilisée pour les fluores sont de -0,120. Le choix de cette valeur est justifié par l'utilisation de la

caractérisation exhaustive des perfluoroalkanes (48) effectuée par Jorgensen pour le champ de forces OPLS. La charge partielle du carbone est ajustée à 0,360 pour conserver la neutralité du groupe de charge CF_3 qui sera utilisé lors de la simulation atomistique. La charge partielle de l'hydrogène est ajustée à la valeur d'un proton acide à 1,008. Cette valeur est très supérieure aux valeurs calculées par les différentes méthodes de calcul. Par contre, l'attribution de cette charge partielle est nécessaire pour la complémentarité des nouveaux paramètres de champ de forces de ce travail avec les paramètres de Lennard-Jones existant pour le champ de forces OPLS. La charge partielle du soufre, 1,390, respecte la valeur calculée par le type de charge CM1A. Le groupement fonctionnel SO_3H est déterminé comme un groupe de charge. Les valeurs des charges partielles pour les oxygènes sont ajustées en fonction de la valeur du soufre et de l'hydrogène pour conserver la neutralité du groupe de charge. Une plus grande électronégativité est assignée à l'oxygène lié au proton de l'acide.

3.2.2) Constante de rappel

Les constantes formant les divers termes intermoléculaires calculés sont données au Tableau 5 (constantes de rappel), au Tableau 6 (constantes angulaires) et au Tableau 7 (constantes de torsion). Ces termes ne sont pas présents dans la littérature pour des champs de forces de 1^{ère} génération. Ces valeurs sont issues de la méthode de calcul HF, DFT/B3LYP ainsi que les paramètres du champ de forces Dreiding, champ de forces de 1^{ère} génération. Les paramètres de Dreiding sont ajoutés au tableau à titre comparatif car ce champ de forces utilise des valeurs fixes pour tous ces termes intramoléculaires. La seule constante de raideur disponible pour comparer les paramètres de l'acide triflique et le champ de forces OPLS-AA est le paramètre caractérisant le lien C-F qui est de 420 (kcal/mol Å^2). Cette valeur est tirée de la caractérisation des perfluoroalkanes(48) effectuée par Jorgensen. L'écart entre la valeur calculée par DFT/B3LYP et le paramètre issu du champ de forces OPLS-AA est faible, contrairement à la valeur issue de la méthode de calcul HF et celle utilisée par le champ de forces Dreiding. La validation de ces paramètres est faite au point 3.3) Spectre Infrarouge.

Tableau 5 : Constante de rappel

	HF 6-31G*	DFT/B3LYP 6-31G* (Utilisé)	Dreiding
Lien	kcal/mol Å ²	kcal/mol Å ²	kcal/mol Å ²
C-S	313,61	643,23	700,00
S-O	896,79	712,31	1400,00
S-OH	399,26	321,62	700,00
O-H	770,61	587,97	700,00
C-F	522,69	399,48	700,00

Un alcane possédant un angle C-C-C est caractérisé par un paramètre de 60 kcal/mol degré² dans le champ de forces OPLS-AA. Cet angle est considéré comme flexible. Un angle non flexible possède une constante angulaire de 100 kcal/mol degré² associé à l'angle C-C-C d'un ester. Les angles associés à l'acide triflique sont très rigides. Les approximations du champ de forces Dreiding sont justes pour tous les angles excepté l'angle S-O-H. Cet angle est considéré comme un des plus important pour la tête acide, car c'est lui qui dirige la formation de pont hydrogène avec l'eau. Ce même angle donne suite à la dissociation de l'acide (74). Les paramètres obtenus par DFT/B3LYP apportent une meilleure caractérisation de cet angle.

Les constantes dièdres sont présentées au Tableau 7. Il est important de rappeler que ces paramètres ne tiennent pas en compte les charges partielles des atomes effectuant la torsion lors de la rotation. La somme des termes pour une même torsion donne une valeur faible de 2 à 3 kcal/mol pour toutes les torsions. Une énergie de 2 à 3 kcal/mol est facilement disponible pour des systèmes évoluant dans une gamme de températures et de pressions où l'eau est liquide. Par conséquence, ce type de torsion est facilement disponible pour toute la durée de

la simulation. Ces paramètres sont en accord avec la caractérisation du bras pendent du Nafion® disponible dans la littérature (74).

Tableau 6 : Constante angulaire

	HF 6-31G*	DFT/B3LYP 6-31G* (Utilisé)	Dreiding
Angle	kcal/mol degré ²	kcal/mol degré ²	kcal/mol degré ²
F-C-S	128,52	75,02	100,00
F-C-F	94,56	108,81	100,00
C-S-O	100,82	76,80	100,00
C-S-OH	131,29	109,47	100,00
S-O-H	48,458	38,828	100,00
O-S-O	135,81	106,61	100,00

Tableau 7 : Constante dièdre

	F-C-S-O	C-S-O-H	H-O-S-O
Torsion	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
V ₀	2,80	-4,13	6,50
V ₁	11,90	-7,50	4,50
V ₂	2,70	15,50	-9,40
V ₃	-16,00	-5,00	-7,20

3.2.5) Potentiel Lennard-Jones

Les termes du potentiel de Lennard-Jones utilisés pour tous les atomes simulés sont issus de paramètres similaires du champ de forces OPLS-AA. La création de deux champs de forces provient d'une différence de potentiel pour l'hydrogène. Les paramètres de Lennard-Jones pour le proton de OPLS 1 sont rattachés à un proton faiblement lié à caractère ionique. Un proton dans OPLS 1 n'occupe pas d'espace physique. Cette assignation a pour but de permettre la simulation de ponts hydrogènes. Un proton fortement lié est associé aux paramètres de Lennard-Jones de OPLS 2. Le champ de forces OPLS 2 est testé pour une application à basse hydratation lorsque la quantité de molécule d'eau est inférieure à quatre par tête acide.

Le choix des autres paramètres a été fait par comparaison avec l'environnement chimique des paramètres disponibles. Le soufre et les oxygènes sont identiques au soufre et aux oxygènes utilisés pour le diméthylxyde et le sulfoxyde. Les valeurs pour les atomes de carbone et de fluore sont issues des valeurs pour les perfluoroalcanes (48).

Tableau 8 : Paramètres de Lennard-Jones

Type d'atome	OPLS 1 (Utilisé)		OPLS 2	
	σ	ϵ	σ	ϵ
C	$3,50 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-1}$	$3,50 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-1}$
S	$3,56 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^0$	$3,56 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^0$
O	$2,93 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^0$	$2,93 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^0$
OH	$2,96 \cdot 10^{-1}$	$7,11 \cdot 10^{-1}$	$2,96 \cdot 10^{-1}$	$7,11 \cdot 10^{-1}$
H	$0,00 \cdot 10^0$	$0,00 \cdot 10^0$	$2,50 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$
F	$2,95 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$	$2,95 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$

3.3) Spectre Infrarouge

Le spectre infrarouge simulé permet de connaître la qualité des paramètres attribués à la molécule d'étude. Si le spectre simulé est comparable avec le spectre réel, la caractérisation des paramètres intramoléculaires est considérée comme étant juste. Le programme BOSS a été utilisé pour effectuer les spectres infrarouge simulés pour le champ de forces OPLS modifié avec les paramètres ci-dessus et le spectre infrarouge par calcul semi-empirique AM1. Malheureusement, le programme BOSS ne calcule pas les intensités des pics mais seulement leurs positions. Un spectre infrarouge calculé par la méthode de calcul DFT/B3LYP en utilisant le groupe de base 6-31G** et le programme Gaussian 2003 a aussi été effectué. Pour comparer les différents spectres obtenus, un indice de confiance, (équation [3.1]), a été calculé pour les spectres infrarouge issus des divers programmes et le spectre expérimental (66).

$$\sigma = \left(\frac{\sum (\text{calculé} - \text{expérience})^2}{(\text{expérience})^2} \right)^{0.5} * 100\% \quad [3.1]$$

Cet indice représente la fiabilité des paramètres du champ de forces développés pour l'acide triflique, Tableau 9. Le meilleur indice est un indice nul, car les valeurs calculée et expérimentales sont identiques. L'indice de fiabilité de 8% obtenu par la méthode de calcul DFT est le meilleur. La situation contraire aurait été étonnante car le spectre infrarouge est construit à partir d'un calcul électronique précis. Par contre, la valeur pour le champ de forces OPLS développée pour l'acide triflique donne un indice de fiabilité de 11% très proche de cette valeur. Malgré toutes les approximations pour les charges partielles et les termes harmoniques la différence n'est que de 3%. L'utilisation de la méthode de calcul AM1 demeure la valeur la moins fiable, soit un indice de 21%. Les valeurs d'indice de fiabilité indiquent qu'une caractérisation spécifique pour un groupement fonctionnel est

beaucoup plus souhaitable qu'une juxtaposition de paramètres génériques. C'est ce qui explique notre choix de technique pour l'identification de paramètres de champ de forces.

Tableau 9 : Indice de fiabilité

Indice de fiabilité	σ
DFT/B3LYP 6-31g**	8 %
OPLS développé pour l'acide triflique	11 %
AM1	21 %

3.4) Calcul atomistique

La caractérisation du champ de forces pour le groupement de l'acide sulfonique a pour but de simuler le polymère de Nafion® à faible hydratation. La validation du champ de forces est faite à partir de la dynamique atomistique de l'acide triflique à différents degrés d'hydratation. Ces simulations de mélanges acide/eau valident les paramètres intermoléculaires de l'acide, par la densité et la stabilité énergétique du champ de forces OPLS à différentes températures.

Le terme λ est utilisé pour désigner le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de groupements acides du polymère Nafion®. Cette notation est appliquée ici pour le rapport eau:acide triflique dans le système. Des configurations de $\lambda=0$ à 6 ont été créées pour l'acide triflique afin de déterminer la stabilité du système à différentes températures. Le type

de caractère utilisé pour l'eau est le TIP3P (56,57,76). Le caractère TIP3P possède le meilleur comportement pour simuler l'eau dans un domaine de 273 K à 373 K.

3.5) Création des systèmes

Les résultats obtenus en simulation atomistique dépendent de l'échantillonnage des systèmes à simuler. Un moyen d'obtenir un échantillon représentatif d'un système réel est de créer des configurations à l'aide de valeurs expérimentales. De ces configurations, certaines sont choisies selon certains critères. Les simulations ont lieu sur ces configurations. Pour l'acide triflique, trente configurations ont été créées à partir de la densité expérimentale, 1.66g/cm^3 . Toutes ces configurations subissent une minimisation énergétique grossière pour éliminer un recouvrement interatomique effectué lors de la création des boîtes. La minimisation énergétique s'effectue par un changement géométrique de la configuration. Ce recouvrement a pour effet d'augmenter drastiquement l'énergie intermoléculaire du système et représente un artefact de l'algorithme de la création des configurations. Une étape de sélection déterminant les configurations à utiliser lors des dynamiques atomistiques subséquentes a lieu selon des critères propres aux systèmes à simuler. Cette étape de sélection est faite pour limiter l'espace de phase à des systèmes réalistes et fait recours aux valeurs expérimentales. Dans le cas de petites molécules, comme un mélange acide triflique et eau, la limitation de l'espace de phase est faite à partir de critères énergétiques. Pour des systèmes plus complexe, comme pour le cas des polymères (77), le rayon de giration, la capacité calorifique ou la compressibilité sont des données expérimentales utilisées pour sélectionner les configurations retenues pour les simulations. Pour l'acide triflique, l'eau et les mélanges, les cinq configurations les moins énergétiques ont été sélectionnées pour poursuivre les simulations.

3.5.1) Recuit simulé

Les propriétés physiques recherchées pour les mélanges d'acide et d'eau sont issues de systèmes à l'équilibre. Dans le but d'avoir un système à l'équilibre, un recuit simulé est effectué sur chacune des configurations. Le recuit consiste en une montée rapide en température suivie d'une descente lente pour permettre au système d'atteindre son état d'équilibre. La température de départ pour le recuit simulé est de 298K et la température finale est de 428K. Les incréments sont de 10K. À chaque intervalle, la température est gardée fixe durant 100 picosecondes (ps). La descente est initiée à 428K jusqu'à 268K par incréments de 10K. L'intervalle de temps où la température est gardée fixe est plus long, soit de 200 ps. Cette méthode donne de meilleurs résultats et est plus rapide pour les systèmes de polymères et les systèmes de petites molécules que la technique de Hoffman (78). Cette dernière consiste à réduire les paramètres de Lennard-Jones puis de les augmenter jusqu'à l'obtention des structures à l'équilibre.

3.5.2) Paramètre de simulation

Une simulation atomistique est faite sur chacune des configurations à 268K, 278K, 298K, 323K, 348K, 368K et 378K. L'équilibre au point de transition de l'eau liquide vers la phase vapeur ou la phase solide pour les conditions de simulations ne peuvent être atteints avec les temps de simulations disponibles. Les fluctuations ayant lieu dans ces conditions sont la cause de l'exemption des températures de 273 K et 373 K pour les simulations des systèmes. Le barostat Parrinello-Rahman et le thermostat Nose-Hoover sont utilisés pour maintenir la configuration à la température simulée et à une atmosphère. La collecte de données statistiques est faite durant les derniers 200 ps à chaque ps.

3.5.3) Stabilité énergétique

Le système est testé sur une variété de températures et de taux d'hydratation. La stabilité à différent taux d'hydratation est importante pour assurer la validité des données statistiques obtenues pour les propriétés chimiques dans un domaine d'hydratation de $\lambda=0$ à 6 ainsi que le choix des paramètres intermoléculaires. L'énergie de torsion en fonction de la température reste constante. Le comportement énergétique de la torsion est bien représenté dans le système car l'acide triflique possède déjà l'énergie disponible pour effectuer tous ces mouvements de torsion à 268 K. L'augmentation de la température augmente linéairement la contribution des paramètres de lien et d'angle au stockage d'énergie, Figure 17.

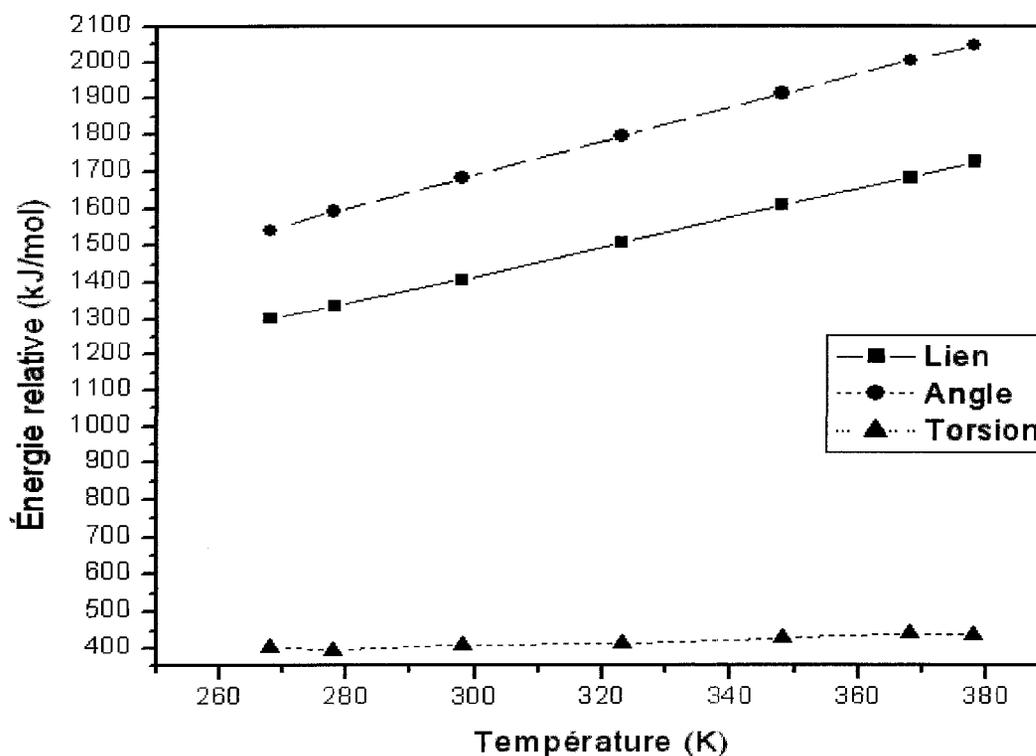


Figure 17 : Comportement énergétique de l'acide triflique seul

3.5.4) Densité simulée

La valeur de la densité simulée est la résultante de plusieurs facteurs. Les conditions de simulation sont des facteurs très importants. La pression simulée par le barostat ainsi que l'énergie cinétique accessible au système par le thermostat. Le barostat maintient une force constante sur le système choisi par l'utilisateur. Cette force appliquée s'équilibre avec les forces du système en effectuant une dilatation ou une contraction du volume du système. L'énergie cinétique du système est réglée par le thermostat et crée une pression sur les parois de la boîte lors de la simulation. La seconde plus grande contribution provient des paramètres intermoléculaires, obtenus avec le potentiel de Lennard-Jones. Le choix des paramètres de Lennard-Jones spécifie la compressibilité du système. Dans ce cas nous avons utilisé OPLS 1. L'application de la pression par la barostat a pour effet de rapprocher les molécules. Lorsque les atomes sont trop proches l'un de l'autre, il y a une augmentation de l'énergie du système et il devient moins coûteux énergétiquement d'augmenter les dimensions de la boîte de simulation que de condenser les atomes davantage.

La densité de l'acide triflique rapportée dans la littérature est de $1,696 \text{ g/cm}^3$ à température et pression normales. Cette densité est obtenue en simulation pour l'acide triflique ayant un degré d'hydratation $\lambda=2$ à 298 K, Figure 18. La déviation entre l'expérimental et la simulation est attribuée à deux causes. Premièrement, le choix des paramètres intermoléculaires a été fait par transfert de paramètres semblables. Un moyen de pallier ce défaut serait d'équilibrer une solution d'acide triflique à température et pression normales, puis de modifier les paramètres intermoléculaires jusqu'à l'obtention de la densité expérimentale. Ce type de modification de champ de forces est très demandeur en temps de calcul. De plus, l'eau qui est le solvant le plus caractérisé pour la simulation ne présente pas une densité proche de sa valeur expérimentale, Figure 18. Deuxièmement, l'acide triflique est très hygroscopique, ce qui diminue la densité expérimentale.

La densité simulée pour les différents degrés d'hydratation de l'acide triflique diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution de densité est plus forte pour les systèmes hydratés et est associée grandement à l'eau. La simulation d'un système hydraté ne sera pas valable en dessous de 273 K et au dessus de 373 K car le changement de phase de l'eau n'est pas respecté par le champ de forces utilisé.

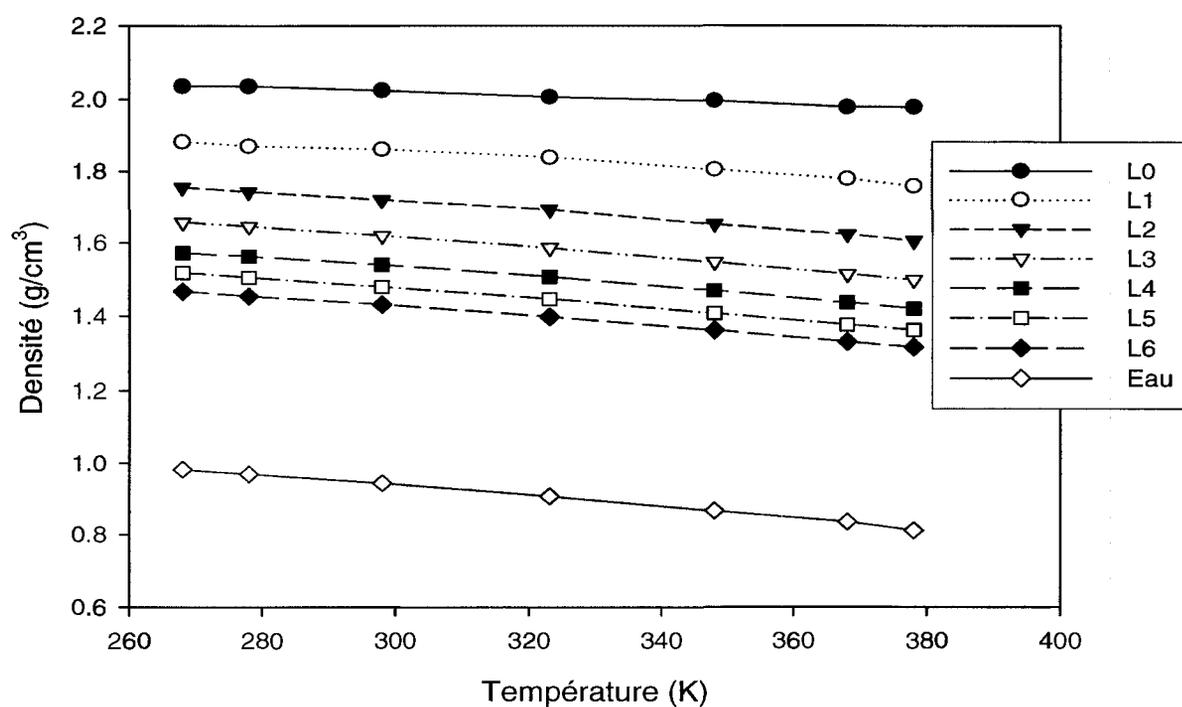


Figure 18 : Densité de l'acide triflique simulée en fonction du degré d'hydratation

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail, une méthode de caractérisation a été établie pour déterminer les paramètres d'un champ de forces de 1^{ère} génération. La méthode a été appliquée pour déterminer les paramètres manquants nécessaires à la simulation de la membrane de Nafion® pour le champ de forces OPLS-AA. Le groupement acide sulfonique de la membrane de Nafion® a été caractérisé en utilisant la molécule d'acide triflique comme modèle.

La caractérisation du groupement acide sulfonique a été effectuée en utilisant conjointement le logiciel Gaussian 2003 et le logiciel BOSS. La détermination des charges partielles de l'acide triflique a été faite, en premier, par le logiciel BOSS. L'impact que les charges partielles ont sur les paramètres intramoléculaires du champ de forces a alors été pris en compte. Un remaniement de charges partielles a été effectué pour garder le groupe de charge de la tête acide, $-\text{SO}_3\text{H}$, neutre. Cette particularité permettra l'utilisation du groupement acide sulfonique pour la simulation de PEM utilisant ce groupement pour le transfert de protons. Les paramètres intramoléculaires du champ de forces ont été déterminés en second en utilisant le logiciel Gaussian 2003. La validation des paramètres du champ de forces OPLS-AA a été faite par le calcul du spectre infrarouge et la simulation de l'acide triflique à différents degrés d'hydratation sur la plage d'utilisation de la pile à combustible.

Le calcul du spectre infrarouge utilisant les paramètres développés dans cette étude a été déterminé grâce au logiciel de calcul BOSS. Un spectre infrarouge expérimental, un spectre calculé issu du logiciel Gaussian 2003 en utilisant la DFT/B3LYP 6-31g** et un spectre calculé en AM1 ont été utilisés comme étalons de comparaison. Les spectres calculés ont été comparés au spectre expérimental par l'entremise d'un indice de fiabilité. Le spectre calculé par DFT/B3LYP 6-31g** a un indice de 8% et est suivi de très près par le spectre calculé à partir des paramètres développés au laboratoire Soldera qui lui a un indice de 11%. La caractérisation du groupement apporte une amélioration notable aux valeurs obtenues avec la méthode de calcul AM1, qui obtient un indice de fiabilité de 21%. La méthode de

caractérisation de champ de forces comprend plusieurs approximations pour effectuer la simulation. Malgré toutes ces approximations, l'indice de confiance du spectre calculé avec les nouveaux paramètres est semblable à l'indice obtenu pour une méthode de calcul électronique. Une telle comparaison valide la méthode de caractérisation et les paramètres obtenus. Dorénavant, il sera possible d'appliquer directement cette méthode de caractérisation à d'autres groupements fonctionnels.

La simulation de l'acide triflique à différents degrés d'hydratation sur la plage de température d'utilisation de la PEM a été effectuée pour vérifier le comportement des paramètres lors de leurs utilisations au cours de la dynamique atomistique. Les énergies de torsion, d'angle et de lien ont été suivies lors des simulations. Tous les degrés de liberté de torsion sont accessibles à la molécule. La constance de la participation de l'énergie de torsion à l'énergie totale du système est cohérente avec l'énergie nécessaire pour effectuer les torsions, qui est de l'ordre de 2 à 3 kcal/mol. L'augmentation de la température augmente linéairement la contribution des paramètres de lien et d'angle au stockage d'énergie. La densité expérimentale de l'acide triflique est de 1.69 g/cm³ et la densité calculée pour un système acide/eau atteignant cette valeur est le système ayant un $\lambda=2$ à 298 K. La divergence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est expliquée par les paramètres intermoléculaires, qui sont issus de paramètres génériques, et de l'hygroscopicité de l'acide triflique.

En perspective, la simulation atomistique de la membrane de Nafion® dans ces conditions d'exécution sera effectuée pour déterminer le paramètre χ_{FH} en fonction du degré d'hydratation de la membrane. La morphologie de la membrane de Nafion® sera déterminée par la simulation mésoscopique qui utilisera comme valeur d'entrée le paramètre χ_{FH} . L'obtention du comportement morphologique de la PEM constituera l'objectif majeur de ma thèse car la morphologie obtenue aura plusieurs impacts. L'impact majeur consistera en l'appui que ces résultats apporteront aux modèles utilisés pour décrire la membrane. Le comportement morphologique de la membrane de Nafion® viendra aussi confirmer la

validité de la simulation multi-échelle. La méthode de simulation multi-échelle sera transposée aux nouvelles PEM en développement chez GM.

ANNEXE

Valeur des spectres infrarouge calculés servant à calculer l'indice de confiance

Expérimental(66)	Nouveau Paramètre	DFT 6-31G**	CM1A
201	205	177	204
312	264	282	263
340	329	318	328
496	496	431	499
569	518	544	520
621	646	582	642
857	690	744	682
1122	1097	1106	1095
1157	1302	1123	1300
1220	1353	1198	1354
1277	1381	1218	1382
1456	1432	1391	1433
3585	3710	3744	3710

BIBLIOGRAPHIE

1. US patent No. 2,913,511
2. R.W. LASHWAY, MRS Bulletin **30**, 581, (2005).
3. M. PRIGENT, *Les Piles à Combustible : État du développement et des recherches en cours*. Technip: Paris, 1997.
4. B. SMITHA, S. SRIDHAR et A.A. KHAN, Journal of Membrane Science **259**, 10, (2005).
5. L. CARRETTE, K.A. FRIEDRICH et U. STIMMING, ChemPhysChem **1**, 162, (2000).
6. J. ROZIERE, JONES et D.J. JONES, Annu. Rev. Mater. Res. **33**, 503, (2003).
7. T.D. GIERKE, G.E. MUNN et F.C. WILSON, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **19**, 1687, (1981).
8. M.H. LITT, Polymer Preprints **38**, 80, (1997).
9. G. GEBEL et J. LAMBARD, Macromolecules **30**, 7914, (1997).
10. S.J. PADDISON, R. PAUL et T.A. ZAWODZINSKI, Jr., Journal of Chemical Physics **115**, 7753, (2001).
11. M. EIKERLING, A.A. KORNYSHEV et U. TIMMING, Journal of Physical Chemistry B **101**, 10807, (1997).
12. S.J. PADDISON, R. PAUL et T.A. ZAWODZINSKI, Jr., Journal of Chemical Physics **115**, 7753 (2001).
13. S.C. YEO et A. EISENBERG, Journal of Applied Polymer Science **21**, 875, (1977).
14. H. YEAGER, A.C.S. Symposium Series **180**, 78, (1982).
15. A. DE LA ROSA, P.C. VAND DER HEIJDEN, G. GEBEL et O. DIAT, Polymers for Advanced Technologies **16**, (2005).
16. G. GEBEL, L. RUBATAT et O. DIAT, Macromolecules **37**, 7772, (2004).
17. L. RUBATAT, A.L. ROLLET, G. GEBEL et O. DIAT, Macromolecules **35**, 4050, (2002).
18. P. JANNASCH, Current Opinion in Colloid & Interface Science **8**, 96.

19. M.K. DALETOU, N. GOURDOUPI et J.K. KALLITSIS, *Journal of Membrane Science* **252**, 115, (2005).
20. P. SING, G.P. ROBERTSON, M.D. GUIVER, S.D. MIKHAILENKO, K. WANG et S. KALLIAGUINE, *Journal of Membrane Science* **229**, 95, (2004).
21. J.-M. LEHN, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**, 4763, (2002).
22. N. GOLDENFELD et L. P. KADANOFF, *Science* **284**, 87, (1999).
23. G. F.R.ELLIS, *Nature* **435**, 743, (2005).
24. R.B. LAUGHLIN, D. PINES, J. SCHMALIAN, B.P. STOJKOVIC et P. WOLYNES, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97**, 28, (2000).
25. G.M. WHITESIDES et M. BONCHEVA, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**, 4769, (2002).
26. A. BIYIKOGLU, *International Journal of Hydrogen Energy* **30**, 1181, (2005).
27. K.-D. KREUER, S.J. PADDISON, E. SPHOR et M. SCHUSTER, *Chemical Reviews* **104**, 4637, (2004).
28. M. WAKIZOE, O.A. VELEV et S. SRINIVASAN, *Electrochimica Acta* **40**, 335, (1995).
29. E.A. TICIANELLI, C.R. DEROUIN, A. REDONDO et S. SRINIVASAN, *Journal of The Electrochemical Society* **135**, 2209 (1988).
30. A. TAUB In 19th Canadian Materials Conference, Hamilton, Ontario, Canada, 2007; Hamilton, Ontario, Canada, 2007.
31. G. MILANO et F. MÜLLER-PLATHE, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 18609, (2005).
32. T. C. CLANCY, *Polymer* **45**, 7001, (2004).
33. F. MÜLLER-PLATHE, *ChemPhysChem* **3**, 754, (2002).
34. S. YAMAMOTO et S.-A. HYODO, *Polymer Journal* **35**, 519, (2003).
35. W.T. JAMES, L. SUBRAMANIAN et W.T. CAPEHART, *Journal of Chemical Physics* **124**, 134702, (2006).

36. J.A. ELLIOTT et S. J. PADDISON, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2602, (2007).
37. C.J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and models*. Wiley: 2004; 618 pages.
38. D. YOUNG, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems* 2001; Vol. Wiley-Interscience, 408 pages.
39. D.A. MCQUARRIE, *Quantum Chemistry*. University Science Books: 1983; 517 pages.
40. G.C. SCHATZ et M.A. RATNER, *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry* Prentice Hall: 2000; 305 pages.
41. M.J. FRISCH, G.W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY JR., R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, Ö. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMÁROMI, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. ALLAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, C. GONZALEZ, M. HEADGORDON, E. S. REPLOGLE, et J. A. POPLE, *Gaussian 98*, Pittsburgh, 1998.
42. M. UDIER-BLAGOVIC, P. MORALES DE TIRADO, S.A. PEARLMAN et W.L. JORGENSEN, *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1322, (2004).
43. W.L. JORGENSEN et J. TIRADO-RIVES, *Journal of Computational Chemistry* **26**, 1689, (2005).
44. M. UDIER-BLAGOVIC, P. MORALES DE TIRADO, S.A. PEARLMAN et W.L. JORGENSEN, *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1322, (2004).
45. W.L. JORGENSEN, D.S. MAXWELL et J. TIRADO-RIVES, *Journal of the American chemical society* **118**, 11217, (1996).

46. W. DAMM, A. FRONTERA, J. TIRADO-RIVES et W.L. JORGENSEN, *Journal of Computational Chemistry* **18**, 1955, (1997).
47. W.L. JORGENSEN et N.A. MCDONALD, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **424**, 145, (1998).
48. R.C. RIZZO et W.L. JORGENSEN, *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 4118, (2001).
49. M.L.P. PRICE, D. OSTROVSKY et W.L. JORGENSEN, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 1340, (2001).
50. B.R. BROOKS, R.E. BRUCCOLERI, B.D. OLAFSON, D.J. STATES, S. SWAMINATHAN et M. KARPLUS, *Journal of Computational Chemistry* **4**, 187, (1983).
51. S.L. MAYO, B.D. OLAFSON et W.A. GODDARD III, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 8897, (1990).
52. E. LINDAHL B. HESS et D. VAN DER SPOEL, *Journal of Molecular Modeling* **7**, 306, (2001).
53. D. VAN DER SPOEL, E. Lindahl, B. HESS, G. GROENHOFF, A.E. MARK et H.J.C. BERENDSEN, *Journal of Computational Chemistry* **26**, 1701, (2005).
54. H.J.C. BERENDSEN, W.F. VAN GUNSTEREN, and J. HERMANS, *Intermolecular Forces. In Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration*, Pullman, B., Ed. D. Reidel Publishing Company: 1981; pp 331.
55. H.J.C. BERENDSEN, J.R. GRIGERA et T.P. STRAATSMA, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 6269, (1987).
56. M.W. MAHONEY et W.L. JORGENSEN, *Journal of Chemical Physics* **112**, 8910, (2000).
57. W.L. JORGENSEN, J. CHANDRASEKHAR, J.D. MADURA, R.W. IMPEY et M. L. KLEIN, *Journal of Chemical Physics* **79**, 926, (1983).
58. W.L. JORGENSEN et J. TIRADO-RIVES, *Journal of Computational Chemistry* **26**, 1689, (2005).
59. A. SOLDERA, *Techniques de l'Ingénieur* AF 6 042
60. N.A. MCDONALD et W.L. JORGENSEN, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 8049, (1998).

61. R.C. RIZZO et W.L. JORGENSEN, Journal of the American chemical society **121**, 4827, (1999).
62. W.L. JORGENSEN, J.P. ULMSCHNEIDER et J. TIRADO-RIVES, Journal of Physical Chemistry B **108**, 16264, (2004).
63. J. ENNARI, J. HARNARA et F. SUNDHOLM, Polymer **38**, 3733, (1997).
64. S. J. PADDISON, Journal of New Materials for Electrochemical Systems **4**, 197, (2001).
65. M. EIKERLING et A.A. KORNYSHEV, Journal of Electroanalytical Chemistry **502**, 1, (2001).
66. S.P. GEJJI, K. HERMANSSON et J. LINDGREN, Journal of Physical Chemistry **97**, 6986, (1993).
67. J. ENNARI, I. NEELOV et F. SUNDHOLM, Polymer **45**, 4171, (2004).
68. J. ENNARI, I. NEELOV et F. SUNDHOLM, Polymer **41**, 2149, (2000).
69. J. ENNARI, I. NEELOV et F. SUNDHOLM, Polymer **42**, 8043, (2001).
70. J. ENNARI, M. ELOMAA, I. NEELOV et F. SUNDHOLM, Polymer **41**, 985, (2000).
71. J. ENNARI, L.-O. PIETILÄ, V. VIRKKUNEN et F. SUNDHOLM, Polymer **43**, 5427, (2002).
72. J. ENNARI, M. ELOMAA et F. SUNDHOLM, Polymer **40**, 5035, (1999).
73. S.J. PADDISON et T. A. ZAWODZINSKI. JR., Solid State Ionics **113-115**, 333, (1998).
74. S.J. PADDISON et J.A. ELLIOTT, Journal of Physical Chemistry A **109**, 7583, (2005).
75. S.J. PADDISON, M. EIKERLING, L.R. PRATT et T.A. ZAWODZINSKI JR., Chemical Physics Letters **368**, 108, (2003).
76. W.L. JORGENSEN et J.D. MADURA, Mol. Phys. **56**, 1381, (1985).
77. A. SOLDERA et N. METATLA, Molecular Simulation **32**, 1187, (2006).
78. D. HOFMANN , L. FRITZ, J. ULBRICH, C. SCHEPERS et M. BOHNING, Macromolecular theory and simulations **9**, 293, (2000).