

La dynamique locale : une porte d'entrée sur les mécanismes de formation de la phase vitreuse dans des molécules organiques

par

Guillaume DE GRANDPRE

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

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, janvier 2016

Le 12 Janvier 2016

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Guillaume De Grandpré
dans sa version finale.*

Membres du Jury

Professeur Armand Soldera
Directeur de recherche
Département de Chimie

Professeur Serge Lacelle
Membre interne
Département de Chimie

Professeur Yves Dory
Membre interne
Département de Chimie

Professeur Yue Zhao
Président-rapporteur
Département de Chimie

«...for evil men to accomplish their purpose it is only necessary that good men should do nothing.»

Charles F. Aked, 1916

SOMMAIRE

Les verres moléculaires suscitent depuis quelques années un intérêt croissant. Tapis dans l'ombre des verres polymériques, ils se sont révélés de bien meilleurs matériaux pour des utilisations fort intéressantes en photolithographie et en optoélectronique. Un intérêt particulier pour le laboratoire est qu'un simple changement structural peut amener à des propriétés du verre fort différentes. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été motivés par le désir de mieux comprendre cet effet micro ayant un fort impact sur le macro. Pour rendre compte de ces changements, la modélisation moléculaire devient donc un outil de choix.

La raison est que celle-ci a déjà démontré toute sa force dans l'étude des polymères. Les verres moléculaires étant des analogues, et potentiellement des compétiteurs dans certaines situations, il est logique d'appliquer la méthode utilisée pour caractériser les polymères sur les verres moléculaires. La caractérisation étant faite à l'aide de la simulation atomistique, sa sensibilité au détail microscopique la rend toute désignée pour extrapoler les phénomènes microscopiques vers le macro ainsi que leurs effets potentiels sur les propriétés macroscopiques. Il s'agit en fait d'animer les molécules en effectuant une dynamique moléculaire sur le système.

En plus de polymères, des verres moléculaires dérivés de la molécule triazine ont déjà été caractérisés par cette méthode. En effet, dans une étude antérieure, l'influence du

changement de groupement fonctionnel de la tête sur la température de transition vitreuse et les barrières énergétiques de rotation de ces verres a été investiguée. Les résultats, prometteurs, ont motivé d'étudier ces dérivés de triazines plus en profondeur.

L'étude des effets sur les propriétés macroscopiques dus aux changements structuraux des groupements ancillaires ainsi que des linkers est le but de cette recherche. Il y a deux propriétés macroscopiques ciblées. La température de transition vitreuse, très importante pour les verres puisqu'elle définit leur température d'utilisation et leurs propriétés mécaniques. Puis il y a aussi le Glass Forming Ability (GFA), qui informe sur la propension d'un verre à se cristalliser selon la vitesse de refroidissement. Les verres moléculaires étant plus sensibles à la cristallisation que leurs analogues polymériques, l'étude du GFA est très révélatrice de la viabilité d'un verre moléculaire.

Les verres et leurs propriétés sont caractérisés par le volume libre, les barrières énergétiques de rotation, le déplacement quadratique moyens ainsi que les populations de paires d'angles dièdres. Ceux-ci nécessitent avant tout une préparation. Celle-ci consiste en une montée et descente en température, ce processus est aussi appelé un recuit, suivi d'une compression et dilatation mécaniques. Cette séquence est appliquée 2 fois sur les verres. Au final, ceux-ci atteignent l'équilibre mécanique, la dérivée de l'énergie par rapport à la distance du système de simulation étant égale à 0. Une dernière simulation, permettant d'obtenir des données de coordonnées des molécules, permet au système d'atteindre l'équilibre thermique et chimique. C'est seulement lorsqu'ils atteignent ces trois équilibres que les propriétés macroscopiques des verres peuvent être considérées comme valides.

La série des groupements ancillaires a une relation linéaire entre les températures de transition vitreuse expérimentales et simulées. De plus, elle montre un lien direct entre l'apparition d'un GFA expérimental bas, c'est-à-dire un GFA de 1 qui indique une bonne stabilité du verre en refroidissement, et l'augmentation de l'entropie configurationnelle. Les deux séries de linkers ont aussi une relation linéaire entre leurs températures de

transition vitreuse expérimentales et simulées. L'étude de leur GFA montre que les effets du mouvement dans la masse du verre ont aussi une grande importance puisqu'une grande mobilité peut être corrélée avec un GFA bas.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier Armand Soldera, mon directeur de maîtrise, à m'avoir donné une chance d'effectuer ma maîtrise, ainsi que 2 stages académiques, dans son laboratoire. Malgré son emploi du temps très chargé, de par sa recherche et ses 2 mandats comme directeur du département de Chimie, celui-ci a toujours su rester disponible en tout temps.

Mes parents, Yves De Grandpre et Johane Deslandes, les deux ayant terminé leur doctorat et maîtrise respectivement à Sherbrooke, ont toujours été une grande inspiration pour moi dans mon parcours scolaire. La contribution de deux parents scientifiques ne peut être surestimée pour un parcours en sciences.

Les Pr. Yves Dory, Serge Lacelle et Yue Zhao pour avoir examiner et corriger mon mémoire de maîtrise.

Je voudrais aussi remercier mes camarades de la 46e promotion pour les trois années et demi passées avec eux lors de l'obtention de mon baccalauréat. Particulièrement Karelle et Philippe, mes deux meilleurs amis pendant cette aventure.

Un merci spécial aux étudiants du laboratoire LPCM, Etienne Levert et Vincent St-Onge, avec qui j'ai passé beaucoup à l'intérieur et à l'extérieur du laboratoire qui nous a permis d'avoir autant de discussions scientifiques, et parfois moins scientifiques. Fran-

çois Godey qui m'a tant appris sur la Normandie et Clément Wespiser sur feu l'Alsace. Étienne Cuierrier et Alexandre Fleury, mes deux stagiaires. Les nombreux étudiants qui sont passés par le LPCM pendant mon séjour. Finalement, François Porzio et Patrick Laflamme qui m'ont tout deux mentoré énormément pendant mes stages et ma maîtrise.

J'aimerais aussi remercier mes professeurs, ainsi que l'ensemble du groupe de soutien, de l'Université de Sherbrooke au département de Chimie qui ont su garder l'intérêt que j'ai pour la Chimie assez intense pour que je continue ma carrière dans ce domaine.

Finalement, j'aimerais remercier le Conseil de la recherche en sciences naturelles et génie (CRSNG), le Fond Québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT), le Centre Québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), ainsi que Calcul Québec et Calcul Canada pour avoir fourni la plateforme d'utilisation du superordinateur Mammoth. Un dernier remerciement pour Huizhong Lu, contact très aidant pour régler les problèmes en lien avec Mammoth.

Guillaume De Grandpre
Sherbrooke, Mai 2015

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-------------|
| SOMMAIRE | iii |
| REMERCIEMENTS | vi |
| TABLE DES MATIÈRES | viii |
| LISTE DES TABLEAUX | xi |
| LISTE DES FIGURES | xii |
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 — Les verres moléculaires : L'émergence d'une petite molécule | 3 |
| 1.1 Les verres moléculaires | 5 |
| 1.1.1 Histoire | 5 |
| 1.1.2 Pourquoi les verres moléculaires? | 5 |
| 1.1.3 L'importance de considérer l'émergence dans les verres moléculaires | 7 |

| | | |
|----------------------------------|--|-----------|
| 1.1.4 | Du micro au macro | 7 |
| 1.1.5 | La température de transition vitreuse | 9 |
| 1.1.6 | Le GFA | 11 |
| 1.2 | La simulation atomistique | 12 |
| 1.2.1 | La dynamique moléculaire | 12 |
| 1.2.2 | Pertinence et limitations de la simulation atomistique | 13 |
| 1.2.3 | Résultats précédents de simulation atomistique des verres moléculaires | 16 |
| CHAPITRE 2 — Méthodologie | | 17 |
| 2.1 | Simulation électronique | 17 |
| 2.2 | Préparation du système pour la simulation atomistique | 18 |
| 2.2.1 | Création de la boîte de simulation | 19 |
| 2.2.2 | L'équilibre mécanique | 21 |
| 2.2.3 | Paramètres de la dynamique moléculaire | 21 |
| 2.3 | Étude des propriétés thermodynamiques | 23 |
| 2.3.1 | Température de transition vitreuse | 23 |
| 2.3.2 | Le volume libre | 24 |
| 2.3.3 | Angle dièdre | 26 |
| 2.3.4 | Barrière énergétique rotationnelle | 27 |
| 2.3.5 | Déplacement moyen quadratique (MSD) | 29 |

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE 3 — Résultats et discussions | 30 |
| 3.1 La simulation électronique des rotamères | 30 |
| 3.2 La série méthyle (Corps) | 34 |
| 3.2.1 La température de transition vitreuse | 34 |
| 3.2.2 Le GFA | 34 |
| 3.3 Les séries OMe/NHMe (linker) | 41 |
| 3.3.1 La température de transition vitreuse | 41 |
| 3.3.2 Le GFA | 43 |
| CONCLUSION | 48 |
| BIBLIOGRAPHIE | 51 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|---|---|----|
| 1 | Le GFA est constitué de 4 vitesses, celles-ci sont des vitesses de refroidissement critique minimum (R_c) pour éviter la cristallisation, les GFA vont de 1 la meilleure stabilité de la phase vitreuse à 4 la pire stabilité de la phase vitreuse. | 11 |
| 2 | Les rayons de van der Waal en Å sont utilisés pour représenter le volume qu'occupe les atomes dans la l'espace | 26 |
| 3 | L'influence du volume libre peut être perçue dans le tableau, en effet, les GFA de mauvais verres sont reliés à un volume libre alors que les GFA de bons verres sont corrélés à des volumes libre plus élevés. | 36 |
| 4 | Les barrières énergétiques de rotations de la série méthyle montrent un résultat surprenant pour le 2-4-6-Méthyl, alors que l'énergie augmente avec le nombre de groupements méthyls pour les autres verres, ce dernier a la plus petite barrière mais aussi le plus grand nombre de groupements. . . | 37 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|---|--|----|
| 1 | L'évolution de la production de plastique de la Chine depuis le début des années 2000 démontre bien l'omniprésence des polymères. | 4 |
| 2 | Les verres moléculaires (à gauche) sont monodisperses et petits, alors que les verres polymériques sont formés de plusieurs monomères (à droite) et forment de longues chaînes polydisperses. | 6 |
| 3 | Les flocons de neige sont un exemple typique de l'émergence : La structure de la molécule d'eau ne donne aucune indication qu'à 0 °C une structure aussi complexe que la glace peut ressortir lorsque plusieurs molécules sont en contact. | 8 |
| 4 | Les dérivés de triazine ont trois types de motifs structuraux importants : la tête (Z), le corps (A, le nombre de méthyl de 0 à 3) et les linkers (X,Y). | 9 |
| 5 | Le volume libre est représenté par l'espace en gris, l'espace disponible est évidemment plus grand pour le bout de la chaîne. | 10 |
| 6 | Illustration d'une boîte de simulation à titre d'exemple. | 19 |

| | | |
|----|---|----|
| 7 | Une marche autoévitante (self-avoiding walk) permet d'obtenir des boîtes homogènes sans qu'il y ait de chevauchement de molécule. Cela permet aussi une certaine partie aléatoire importante lors de la création d'un système pour la simulation. | 20 |
| 8 | Les conditions de limites périodiques utilisent une cellule unitaire copiée en une infinité d'image permettent de minimiser les erreurs dues au système qui n'est pas infini. | 20 |
| 9 | Un diagramme de Voronoi (ici en 2 dimensions) partitionne un plan selon une séquence de points en plusieurs régions appelées cellule de Voronoi dont les points sont le plus près possible du point original. | 24 |
| 10 | Une triangulation de Delaunay partitionne un groupe de points en triangles selon lesquels aucun point réside à l'intérieur des cercles circonscrits formés par ces triangles. | 25 |
| 11 | Les verres moléculaires dérivés de triazines ont la possibilité d'avoir plusieurs linkers X,Y : NMe, NH ou O. | 26 |
| 12 | Les angles dièdres pour les dérivés de triazine sont définis par les trois vecteurs \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 | 27 |
| 13 | Les trois différents conformères accessibles par rotation des angles dièdres, le conformère 2 est en équilibre avec 1 et 3, 1 et 3 ne sont pas en équilibre direct | 28 |
| 14 | La simulation électronique permet de bien visualiser les trois rotamères et leur dégénérescence. | 31 |

| | | |
|----|--|----|
| 15 | Les résultats obtenus pour la série méthyle démontrent que la simulation électronique ne donne pas assez d'information, malgré un changement structural, les surfaces d'énergie potentielle demeurent identiques pour Phényl (En haut à gauche), 4-Méthyl (En haut à droite), 3-5-Méthyl (En bas à gauche) et 2-4-6-Méthyl (En bas à droite) | 33 |
| 16 | La série des méthyles composés du Phényl (1), 4-Méthyl (2), 3-5-Méthyl (3) et 2-4-6-Méthyl (4). La relation entre les T_g simulées et expérimentales est évidente et permet de continuer l'étude. | 35 |
| 17 | Les graphiques de populations de paires d'angles dièdres pour Phényl (1), 4-Méthyl (2), 3-5-Méthyl (3) et 2-4-6-Méthyl (4) indiquent une tendance aux verres avec des GFA plus élevés (3 et 4) à avoir plus de populations pour le rotamère 2. | 38 |
| 18 | Les graphiques suivants sont aussi des graphiques de population. Cependant, l'abscisse X représente une rotation de l'angle dièdre autour du vecteur $\vec{b_2}$ et l'ordonnée Y représente l'angle entre les plans de la triazine et de l'un des groupes ancillaires. | 39 |
| 19 | La série OMe/NHMe explore les effets des linkers sur les verres dérivés de triazines pour une tête permettant les ponts hydrogènes (2) et une tête ne le permettant pas (1). | 41 |
| 20 | Les séries X-Y/OMe (1) et X-Y/NHMe (2) ont aussi une concordance de T_g entre l'expérimental et la simulation. | 42 |
| 21 | Les 3 graphiques de paires d'angles dièdre X-Y pour O-O/OMe (1), O-O/NHMe (2) et NMe-NMe/OMe (3) démontre bien l'incapacité d'une paire O-O à avoir des rotations et des équilibres entre les conformères. . . | 44 |

| | | |
|----|---|----|
| 22 | Le graphique de la MSD, avec O-O/NHMe en bleu et O-O/OMe en rouge, démontre la différence importante dans le mouvement des deux verres à $T_g + 20$ | 46 |
|----|---|----|

INTRODUCTION

À l'intérieur du laboratoire LPCM du Pr. Armand Soldera de l'Université de Sherbrooke, une philosophie motive tous les projets : mieux comprendre le lien entre le moléculaire et le macroscopique. En associant l'expérimental, la simulation et le théorique à des fins d'étude sur les propriétés de la matière molle, celles-ci peuvent être étudiées en reliant les nombreux échelons spatiaux-temporels : quantique, atomistique, gros-grain et mésoscopique. C'est en unissant ces échelons qu'il est possible d'observer les phénomènes microscopiques donnant naissance à des propriétés macroscopiques. Le but ultime étant de concevoir des modèles de design de matériaux fonctionnels possédant des propriétés améliorées et ce, tout en réduisant les coûts de production et le processus fastidieux d'essai-erreur.

Ces motivations ont donné naissance à une multitude de projets, passant de l'approfondissement des mécanismes derrière la formation des polymères, aux cristaux liquides jusqu'aux verres moléculaires. Cette dernière classe de molécule est la classe cible de la présente étude.

Majoritairement cristallins, les verres moléculaires peuvent, sous certaines conditions, avoir une transition vitreuse. L'origine de cette transition, et particulièrement l'influence de la structure des verres moléculaires sur leurs propriétés macroscopiques, est la motivation principale de cette étude. Celle-ci vise à améliorer les connaissances présentes

non seulement de la transition vitreuse, mais aussi d'autres phénomènes l'entourant. Bien qu'un modèle de conception pour les verres moléculaires restent le but premier de l'étude, il s'agit aussi de comprendre les mécanismes en arrière des propriétés macroscopiques dans les molécules organiques menant à la formation de phases vitreuses. Cela ne peut qu'amener une meilleure compréhension globale du passage du micro au macro, ainsi que de la transition vitreuse.

CHAPITRE 1

Les verres moléculaires : L'émergence d'une petite molécule

Les polymères sont devenus omniprésents dans le monde moderne. Utilisés depuis toujours sous la forme de sève d'arbre et de goudron, le premier grand avancement, et certainement le plus connu dans le domaine des polymères, demeure la découverte du caoutchouc vulcanisé par Charles Goodyear en 1844 [1]. Ceci dit, et ce jusqu'à la deuxième guerre mondiale [2], ils demeurèrent une marchandise naturelle. Lorsque la guerre causa une coupure des ressources naturelles, la nécessité de développer des processus permettant la synthèse de polymères devint primordiale. Depuis, l'industrie des polymères demeure en pleine croissance, et l'étude de ceux-ci demeure une priorité à ce jour. En chiffre, la production globale de 2013 de plastique se situe dans les 300 millions de tonnes métriques. La Chine, la puissance économique mondiale qui prend le plus d'expansion présentement, a environ septuplé sa production depuis les années 2000 (figure 1) [3].

Malgré ces impressionnants chiffres de production qui montrent bien cette omniprésence des polymères, ceux-ci ont tout de même des désavantages marqués. Le plus important

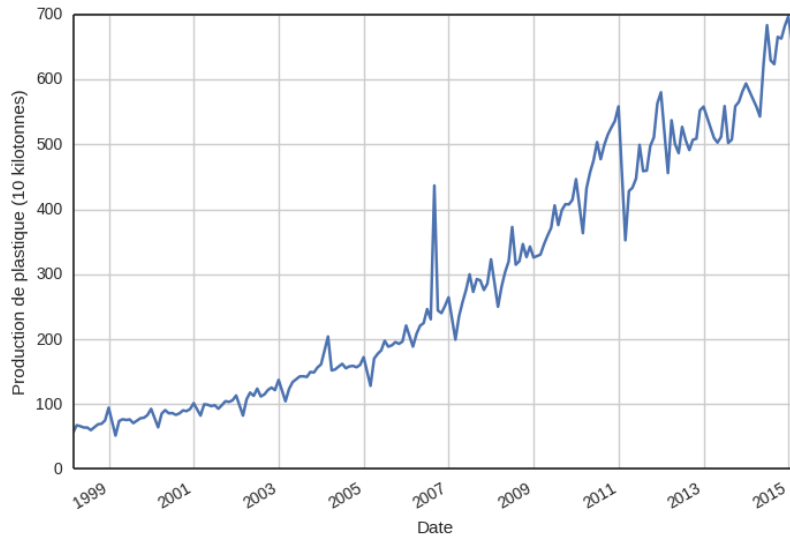


Figure 1 – L'évolution de la production de plastique de la Chine depuis le début des années 2000 démontre bien l'omniprésence des polymères.

demeure le manque d'homogénéité dans les longueurs des chaînes, ou plus exactement, dans le degré de polymérisation des polymères. L'importance de ce phénomène est bien démontré par Flory et Vrij en 1963 [4]. En effet, des polymères ayant des compositions identiques, mais ayant des poids moléculaires différents, montrent des propriétés physiques différentes. Les données de Flory montrent clairement la relation entre le degré de polymérisation et la température de fusion et la force mécanique. De nos jours, en industrie, les ingénieurs et scientifiques redoublent sans cesse d'ardeur pour obtenir des produits de qualité avec des propriétés constantes. Cependant, de par la nature statistique de la synthèse d'un polymère, ces différences de masse et de degré de polymérisation entre les chaînes, bien que pouvant être limitées, font partie intégrante de cette classe de molécule.

1.1 Les verres moléculaires

1.1.1 Histoire

Les verres moléculaires (figure 2), ou verres organiques, sont une classe de molécule relativement peu connue. Une des plus vieilles mentions importantes de ceux-ci provient de Gyan P. Johari et Martin Goldstein en 1970 [5]. Leur article met de l'avant l'étude de la relaxation Johari-Goldstein postulée par Goldstein en 1969, parmi les 23 verres choisis, plusieurs étant des verres organiques. Bien que cet article soit d'une certaine importance, cité 960 fois selon le Journal of Chemical Physics, les verres organiques demeurent relativement obscures au courant des années.

1.1.2 Pourquoi les verres moléculaires ?

Les verres moléculaires sont intéressants, car, comme les polymères, ils peuvent former des phases amorphes vitreuses. Cependant, ils ont plusieurs propriétés qui les rendent plus attrayants. D'abord, les verres moléculaires sont de petites molécules organiques monodisperses, ce qui rend leur purification, leur caractérisation et leur procédé industriel beaucoup plus aisés. De plus, cette caractéristique leur confère une prédictibilité incomparable, non seulement dans leurs propriétés physiques et chimiques, mais aussi dans leur synthèse. L'envers de la médaille est que ces molécules sont beaucoup plus mobiles, la conséquence étant une cinétique de cristallisation plus rapide. Le résultat est la nécessité d'utiliser des refroidissements plus rapides pour atteindre l'état vitreux, ainsi que la propension de ces verres à retourner à l'état cristallin en chauffant ou après une période d'attente significative. L'état thermodynamiquement favorable est donc beaucoup plus facile à atteindre [6]. Quelques guides de design sont apparus au cours des années [7], cependant, ces approches ont toutes en commun d'être basées fortement de

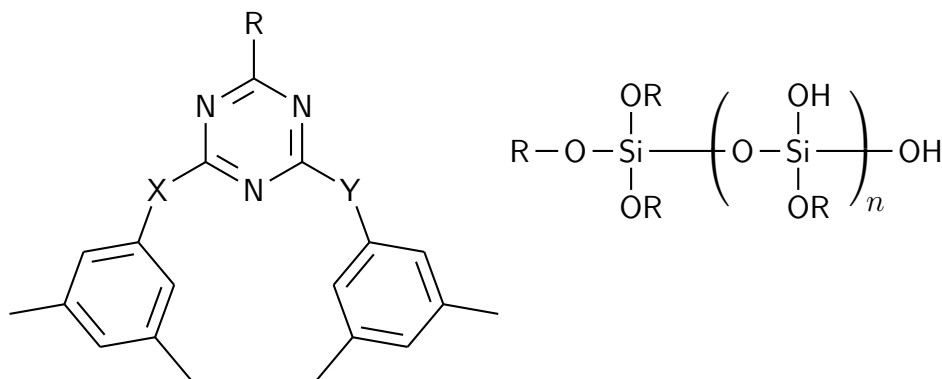


Figure 2 – Les verres moléculaires (à gauche) sont monodisperses et petits, alors que les verres polymériques sont formés de plusieurs monomères (à droite) et forment de longues chaînes polydisperses.

l’essai et erreur.

Malgré ces défauts, les verres moléculaires ont tout de même un grand potentiel d’utilisation. Certaines d’entre elles ont déjà vu le jour : les dispositifs opto-électroniques [8] [9] [10], les formulations de médicaments amorphes [11] [12] [13], et particulièrement la nanolithographie [14]. Dans ce domaine, surtout en photolithographie, l’homogénéité du film amorphe servant de substrat est d’une importance capitale. La monodispersité du verre moléculaire devenant ainsi très attrayante. Cela est d’autant plus vrai avec l’avenue des surfaces nécessitant des motifs dans l’ordre du nano, ceux-ci étant très sensibles aux défauts. Une autre raison pourquoi les verres moléculaires méritent que l’on s’y attarde est la grande sensibilité qu’ils ont par rapport aux changements structuraux. En effet, les propriétés physiques et chimiques macroscopiques de ceux-ci changent considérablement avec de simple changements microscopiques de la structure moléculaire.

Bien que cela puisse paraître un désavantage, cela fait des verres moléculaires des molécules très facilement modulables, ce qui est très attrayant pour la formulation de verres. L’expertise développée dans le domaine de la chimie organique est inestimable lors de la synthèse. Cependant, au final, la caractérisation de ces verres tient de la chimie des

matériaux et de la chimie physique. Ainsi, la structure chimique de la molécule seulement ne suffit absolument pas à décrire le système. L'émergence, dans ce cas-ci, est primordiale à considérer.

1.1.3 L'importance de considérer l'émergence dans les verres moléculaires

On retrouve l'émergence dans tous les domaines de la science, dans le domaine de la philosophie et même dans l'art. Un bel exemple visuel de celle-ci demeure la formation des flocons de neige (figure 3). Elle est décrite comme étant l'apparition d'entités, de motifs et de régularités, causées par l'interaction entre de plus simples et petites entités qui, lorsqu'étudiées isolées, elles ne démontrent pas de propension à former ces motifs et régularités. En d'autres mots, tels Aristote ($\sim 384 - 322BC$) et Confucius ($\sim 551 - 479BC$) l'ont déjà mentionné, le tout est différent de la somme de ses parties. Comme en témoigne cette citation, l'idée de l'émergence ne date pas d'hier. Cependant, son influence à l'intérieur de la science moderne a véritablement pris son envol en 1972, lorsque P.W. Anderson a publié son plus fameux article : « More is different [15] ». Dans celui-ci, il décrit les limitations et la trop grande importance accordée au réductionnisme durant ces dernières années.

1.1.4 Du micro au macro

L'étude de propriétés émergentes, du micro au macro, est un défi de grande importance. Elle relève du domaine de la thermodynamique statistique dans lequel les propriétés microscopiques des molécules individuelles, telle que la structure ou l'énergie interne, sont extrapolées pour des systèmes contenant des centaines voire des milliers de molécules.

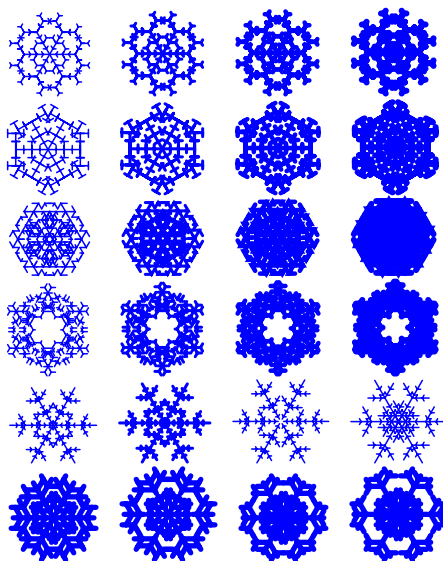


Figure 3 – Les flocons de neige sont un exemple typique de l'émergence : La structure de la molécule d'eau ne donne aucune indication qu'à 0°C une structure aussi complexe que la glace peut ressortir lorsque plusieurs molécules sont en contact.

Ce type d'étude lorsqu'appliquée aux polymères peut parfois être extrêmement complexe, puisque la nature statistique des polymères amène un élément de hasard supplémentaire. La monodispersité et l'échelle de grandeur des verres moléculaires simplifie grandement leur étude de part leur homogénéité et prévisibilité.

Dans le cadre de cette étude, les verres moléculaires sondés sont des dérivés de triazine (figure 4) dont les motifs structuraux peuvent être classés en trois catégories : la tête, le corps et les linkers. Ces trois motifs structuraux amènent des changements marqués dans les propriétés macroscopiques des verres. Dans le design de matériaux, ce sont ces propriétés qui déterminent l'utilité et le rôle de ceux-ci. La plus importante demeure la température de transition vitreuse, qui permet de déterminer la température d'utilisation des polymères. Les propriétés mécaniques (force, dureté, ductilité, élongation, etc.) sont intimement liées à la température de transition vitreuse.

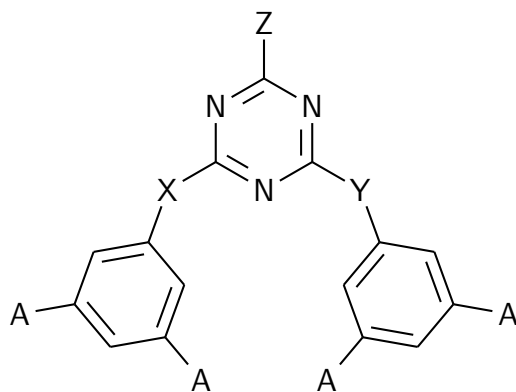


Figure 4 – Les dérivés de triazine ont trois types de motifs structuraux importants : la tête (Z), le corps (A, le nombre de méthyl de 0 à 3) et les linkers (X,Y).

1.1.5 La température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse reste, à ce jour, un des grands mystères de la science. P.W. Anderson mentionnait dans la conclusion de « More is different » à quelle point peu était connu sur celle-ci. 40 ans plus tard, la communauté scientifique ne s'entend toujours pas sur comment la définir. Récemment, la Mode Coupling Theory est souvent préférée comme théorie pour expliquer en partie l'origine de la transition vitreuse [16]. Plus récemment, le concept d'hétérogénéité est apparu dans plusieurs publications [17]. Bien que considéré en partie comme l'explication moderne, ce concept reste très vague et est à peine expliqué dans les publications concernées. De plus, la définition peut varier d'une publication à l'autre. Encore une fois, cela démontre l'importance d'étudier ce phénomène qui reste malgré tout inexploré en grande partie.

Malgré tout, certains éléments de la transition vitreuse sont connus. D'abord, contrairement à la température de fusion, il ne s'agit pas d'une transition de phase. Il s'agit plutôt d'un phénomène de modification du mouvement interne des chaînes observé qui s'étend sur une grande plage de température [18] [19]. Celle-ci n'est pas vraiment détectée directement, mais plutôt par ses changements de chaleur spécifique et de coefficient

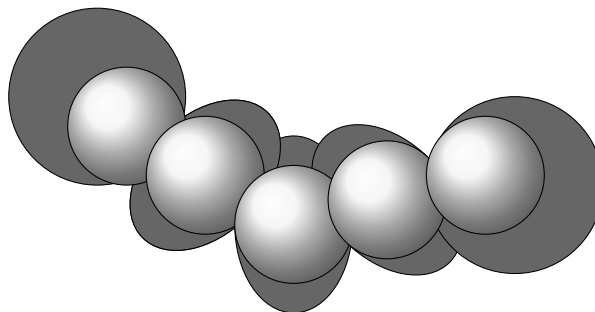


Figure 5 – Le volume libre est représenté par l'espace en gris, l'espace disponible est évidemment plus grand pour le bout de la chaîne.

d'expansion thermique. Une des particularités de la transition vitreuse est sa forte dépendance avec l'histoire du matériaux en question [20]. En effet, la rapidité de refroidissement de température peut altérer à quelle température ces effets se produisent.

Une des plus vieilles théories qui démontre encore de la pertinence, est l'équation du volume libre (équation 1 et figure 5) proposée par Paul Flory et Thomas G. Fox dans les années 50.

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (1)$$

Celle-ci démystifia le fait que la température de transition vitreuse représentait le point le plus visqueux du polymère dans le régime surfondu en dessous de la température de fusion. En contrepartie, ils proposèrent que ce point est plutôt la plus grande quantité d'espace libre que le polymère peut prendre pour se mouvoir sans pour autant modifier l'énergie du système. Celui-ci peut relier à la température de transition vitreuse et le poids moléculaire par l'équation Flory-Fox. Cet espace est qualifié de volume libre et sera exploré plus en profondeur plus loin.

Ces travaux ont maintenant plus de 60 ans, cependant, ils demeurent les plus accessibles et utilisés pour gérer la température de transition vitreuse en industrie. Évidemment, déterminer et comprendre cette température demeure une priorité. L'étude des verres

moléculaires, un type de molécule qui ne dépend pas des longueurs de chaînes, demeure très intéressant pour aider à mieux comprendre l'origine de la T_g . Il est bien sur important d'utiliser celle-ci pour caractériser les verres eux-mêmes, pour déterminer leur viabilité et utilité par leur température de service.

1.1.6 Le GFA

Le GFA, ou le Glass Forming Ability, est une échelle arbitraire utilisée pour représenter la propension qu'un verre moléculaire a à se cristalliser lorsqu'il est refroidi [21]. Le GFA est sectorisé en 4 vitesses, chacune indiquant la rapidité nécessaire pour éviter la cristallisation (tableau 1). Cette échelle est entièrement basée sur la comparaison des verres moléculaires entre eux.

Tableau 1 – Le GFA est constitué de 4 vitesses, celles-ci sont des vitesses de refroidissement critique minimum (R_c) pour éviter la cristallisation, les GFA vont de 1 la meilleure stabilité de la phase vitreuse à 4 la pire stabilité de la phase vitreuse.

| Stabilité | GFA | Vitesse refroidissement critique (R_c) $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ |
|-----------|-----|---|
| Meilleure | 1 | $R_c < 0.5$ |
| ... | 2 | $2 \leq R_c < 5$ |
| ↓ | 3 | $5 \leq R_c < 100$ |
| Pire | 4 | $R_c \geq 100$ |

Cet aspect est d'autant plus important pour les verres moléculaires puisque, tel que mentionné précédemment, ceux-ci sont plus susceptibles que leur analogues polymériques à cristalliser. Tout comme la T_g , le GFA est extrêmement modulable selon les motifs structuraux des verres moléculaires. L'influence des substituants sur les groupes aromatiques des dérivés de triazine montre un changement marqué dans le GFA. La présence de 3

substituants sur les groupements ancillaires a pour résultat un GFA de 1, alors que les groupements ancillaires sans aucun substituant a pour résultat un GFA de 4 [21].

1.2 La simulation atomistique

1.2.1 La dynamique moléculaire

Pour étudier les verres moléculaires à l'aide de la simulation atomistique, il s'agit de faire une dynamique moléculaire sur le système. Une méthodologie semblable a été appliquée sur les cristaux liquides dans le laboratoire LPCM de l'Université de Sherbrooke [22]. Celle-ci consiste à animer les molécules. Le mouvement est caractérisé par les positions, vitesses et orientations changeant dans le temps. L'évolution dans le temps d'atomes interagissant est suivie en intégrant les équations de mouvement (équation 2) de ceux-ci. Les équations de mouvement de Newton sont la pierre d'assise de la dynamique moléculaire. Celles-ci sont pour chaque atome i dans un système à n atomes avec une force \vec{F}_i , une accélération \vec{a}_i , une vitesse \vec{v}_i et une masse m_i .

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (2)$$

La physique classique est complètement déterministe, c'est-à-dire que les conditions initiales d'une expérience n'ont qu'un seul résultat possible. La dynamique moléculaire l'est donc par induction. En pratique cependant, l'accumulation du grand nombre d'intégrations et d'erreurs computationnelles vont causer des variations dans les résultats d'une dynamique. Ainsi, les mêmes conditions initiales peuvent avoir plusieurs résultats différents si des précautions ne sont pas prises.

À l'aide de ces équations, les trajectoires des atomes sont calculées dans un espace de

phase avec $3n$ positions et $3n$ momenta. Cependant, contrairement au domaine de l'ingénierie, le résultat des trajectoires en soi n'est pas important, mais plutôt les propriétés macroscopiques qui en découlent. En générant un certain nombre de configurations moyennées sur tous les atomes et sur le temps il est possible d'obtenir des paramètres thermodynamiques en utilisant la thermodynamique statistique.

1.2.2 Pertinence et limitations de la simulation atomistique

Étudier des mécanismes microscopiques n'a rien d'aisé. En effet, il existe peu de méthodes permettant de sonder les détails microscopiques de matériaux expérimentalement. Incidemment, la grande force de la dynamique moléculaire est son habilité à étudier des processus au niveau atomique. En effet, lorsque couplée à des résultats expérimentaux, la simulation atomistique permet d'aider grandement l'étude de systèmes largement influencés par leur détails microscopiques. La dynamique classique est donc un outil de choix pour étudier les effets émergents dans les verres. Cela est possible en assumant qu'en simulation il est possible d'explorer l'espace de phase au complet, donc que les systèmes sont ergodiques. C'est-à-dire qu'une petite partie du système simulée sur un temps infini est équivalent à un système infini simulé sur un temps petit. Typiquement, lors d'une expérience conventionnel, les mesures sont prises sur une seule sonde, sans avoir la nécessité de les effectuer sur un grand nombre d'échantillons. On dit alors que les quantités observables sont auto-moyennantes ("self-averaging"). Il faut donc s'attendre à des considérations semblables lors d'une simulation. Un système très large, loin des transitions de phases, devrait donc avoir la capacité d'être auto-moyennant. En pratique, cependant, une balance doit être trouvée entre la grosseur du système et la faisabilité des calculs. De plus, il existe trois types de limitations : la validité de la dynamique classique, le réalisme des forces interatomiques et les limitations de l'espace/temps. La première limitation peut être étudiée avec la longueur d'onde Λ de de Broglie (équation

3). La dynamique classique est dépendante des équations de Newton et non de l'équation de Schrödinger. Cette approximation est valide pour $\Lambda \ll d$ avec d la distance entre les particules et une température T assez élevée pour éviter les effets quantiques. Généralement, tous les atomes, à une température suffisante, sont valides à être décrits par la mécanique classique. Les températures utilisées lors de cette recherche sont très loin des extrêmes de température qui amènent des effets quantiques importants.

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3)$$

La deuxième limitation est l'utilisation de potentiels classiques pour obtenir des forces dépendantes d'une fonction d'énergie potentielle V qui dépend des coordonnées de la particule (équation 4). Ces potentiels doivent être le plus réaliste possible et approximer au mieux l'équation de Schrödinger. Les paramètres utilisés pour calculer les énergies potentielles sont intégrés dans une fonction déterminée expérimentalement et par simulation quantique. Cette fonction est communément appelée champ de forces. Il existe plusieurs types de champs de forces, chacun se spécialisant dans un type de système particulier à simuler. PCFF, par exemple, est le champ de forces utilisé pour l'étude présente [23]. Celui-ci est un champ de forces de seconde génération paramétrisé pour les composés organiques.

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4)$$

La troisième limitation est attribuée à la quantité d'atomes utilisés et aux temps de simulation. Certaines méthodes sont utilisées pour minimiser les problèmes de grosseur de système et seront discutées dans la méthodologie. Ceci dit, les pas de simulation se situent entre les pico et nanosecondes. Les ordinateurs modernes ayant la capacité de calculer $10^6 \sim 10^8$ pas par seconde et les vibrations des molécules étant de l'ordre de la

femtoseconde, les simulations sont généralement limitées à $1 \sim 100$ nanosecondes pour demeurer pratique à effectuer.

La dernière limitation, qui n'est pas une conséquence directe de l'utilisation de la dynamique classique, demeure la propension des ordinateurs à faire des erreurs d'approximation. Lorsque propagées sur une grande quantité d'étape (une dynamique classique contenant 1000 atomes sur 1 nanoseconde avec un pas d'intégration de l'ordre de la femtoseconde peut techniquement propager 10^9 erreurs), ces erreurs peuvent être considérables. Pour les limiter, une des meilleures solutions demeure de ne pas considérer les valeurs absolues des propriétés thermodynamiques obtenues en dynamique classique. Il s'agit plutôt d'utiliser les valeurs relatives. En effet, ces valeurs doivent être comparées à d'autres valeurs simulées pour d'autres composés et ensuite de comparer avec les valeurs expérimentales comme référence pour tenter d'en tirer une tendance. En comparant ainsi, il est possible de réduire les propagations d'erreurs, analogiquement à l'utilisation d'un standard interne (le standard interne est le résultat expérimental).

Au final, la pertinence de la physique classique pour l'étude des verres est une conséquence du fait que les transitions de phases et la température de transition vitreuse ne sont pas dépendantes des effets quantiques directement mais de l'énergie libre des phases du système. Ainsi, si l'approximation classique des potentiels d'interaction est valide, les énergies peuvent être valides. Malgré ses défauts, cette technique demeure très intéressante et en restant vigilant, il est possible de minimiser les limitations que celle-ci peut avoir. L'utilisation de la simulation atomistique a d'ailleurs prouvé son utilité dans des études antérieures, autant pour les verres polymériques que moléculaires [24] [25].

1.2.3 Résultats précédents de simulation atomistique des verres moléculaires

La première série de verres moléculaires étudiée est axée sur le changement structural de la tête et les effets possibles d'un tel changement [25]. Les résultats obtenus incluent une relation linéaire entre les valeurs simulées et expérimentales de T_g . Bien que prometteur, puisque la méthodologie appliquée aux polymères fonctionne, les résultats intéressants sont ceux à propos de la dynamique locale des verres. Les hypothèses importantes tirées de cette étude sont la base de la recherche présente. D'abord, les mécanismes menant les verres organiques à avoir une température de transition vitreuse, ensuite, l'effet des changements structuraux sur cette même température et les barrières d'énergie de rotation

CHAPITRE 2

Méthodologie

2.1 Simulation électronique

La première étape de l'étude consistait à sonder le concept des trois rotamères équivalentes. La suite Gaussian [26] a été utilisée pour effectuer optimiser les structures et calculer les énergies des verres moléculaires. La méthode est la DFT, Density Functional Theory. Celle-ci utilise la fonction de densité d'électron plutôt que d'obtenir la fonction d'onde comme en Hartree-Fock [27]. Avec cette suite, des calculs de scans d'énergie ont été fait pour obtenir la surface d'énergie potentielle pour les trois rotamères possible. Les calculs ont été effectué à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP [28]. Celle-ci a été choisie pour sa rapidité et son efficacité pour les composés organiques. Les faiblesses de la B3LYP ne sont pas un problème dans la situation présente. En effet, il n'y avait aucune interactions inter-moléculaires possible dans les systèmes à une molécule qui ont été utilisés. La set de base utilisé est le 6-31G(d,p).

Les scans d'énergie consiste à calculer l'énergie de multiples configurations de la molécule en bloquant un paramètre. Dans ce cas-ci, les paramètres pouvant se mouvoir sont les

deux angles dièdres. En exemple, l'énergie peut être calculée pour le premier angle dièdre à 0° et le deuxième angle dièdre à 10° . Ensuite, l'énergie sera calculée avec le premier angle dièdre 10° et le deuxième angle dièdre à 10° . En incrémentant le premier angle et gardant le deuxième angle constant, il est possible d'obtenir une courbe d'énergie potentielle représentant la rotation d'un angle dièdre. Ensuite, pour obtenir une courbe en trois dimensions, il suffit d'effectuer le même protocole en incrémentant le deuxième angle lorsque le premier angle effectue un tour complet.

2.2 Préparation du système pour la simulation atomistique

Le traitement de simulation appliqué aux verres moléculaires est dérivés du traitement appliqué au PMMA par le groupe LPCM de l'Université de Sherbrooke [29]. Étant des analogues au verres polymériques, il est logique de tenter d'appliquer une méthodologie équivalente pour avoir des résultats pouvant être légitimement comparés. Les résultats de l'étude précédente, ayant démontré de bonnes corrélations dans les propriétés macroscopiques des verres concernés donnent bon espoir de cette applicabilité. Les propriétés qui ne sont pas calculées pour l'ensemble des température le sont à $T_g + 20K$. Cette température est choisie car elle correspond à un domaine dans lequel les molécules ont une mobilité suffisante pour révéler des mouvements accessibles par simulation atomistique, mais pas trop élevée pour que les molécules soient considérées dans un état liquide. En dessous et égal à la température de transition vitreuse, les mouvements des chaînes sont trop lents pour être convenablement sondés. Inversement, plus la température est élevée, plus les interactions entre les molécules deviennent impossibles à sonder.

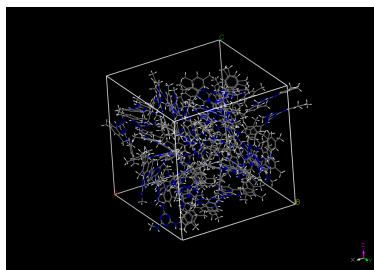


Figure 6 – Illustration d’une boîte de simulation à titre d’exemple.

2.2.1 Création de la boîte de simulation

La création du système est faite à partir du code AMORPHOUS CELL (figure 6) provenant d’Accelrys et qui utilise les méthodes développées par Theodorou-Suter et Meirovitch [30] [31]. Cette méthode utilise une marche aléatoire autoévitante (figure 7). Un total de 40 molécules par boîte a été jugé adéquat pour représenter une bonne balance entre un système assez large et une bonne faisabilité de calcul [25].

Cela permet d’obtenir une configuration du système avec une bonne distribution des molécules au sein de la boîte. Le résultat est une boîte de simulation correspondant à une série de coordonnées et de type d’atomes.

Pour approximer une masse de verre que l’on pourrait considérer comme infinie par rapport aux unités moléculaires, les conditions de limites périodiques (PBC) sont utilisées (figure 8). Il s’agit d’utiliser une infinité de cellule unitaire avec la copie originale au centre des coordonnées et le reste des unités comme des images miroirs. La PBC implique que lorsqu’un atome dépasse la limite de la cellule, celui-ci doit réapparaître de l’autre côté de la cellule, permettant de préserver la densité du système. Pour compléter la création du système, 50 boîtes de simulation sont en fait créées, puis 8 d’entre elles sont choisies à partir d’un critère d’énergie. Ce critère est simplement déterminé comme étant les boîtes de simulation ayant l’énergie la plus basse. Cette multitude de configurations permet d’augmenter la grosseur du système à étudier, minimisant encore une fois les erreurs cau-



Figure 7 – Une marche autoévitante (self-avoiding walk) permet d’obtenir des boîtes homogènes sans qu’il y ait de chevauchement de molécule. Cela permet aussi une certaine partie aléatoire importante lors de la création d’un système pour la simulation.

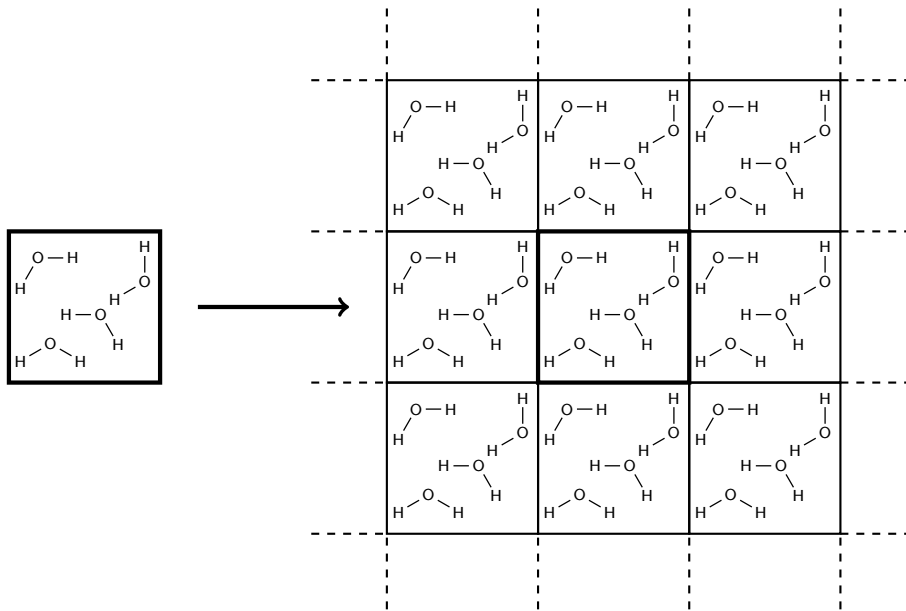


Figure 8 – Les conditions de limites périodiques utilisent une cellule unitaire copiée en une infinité d’image permettent de minimiser les erreurs dues au système qui n’est pas infini.

sées par le système qui n'est pas infini. Cependant, une préparation supplémentaire sera nécessaire pour obtenir des valeurs de propriétés macroscopiques constantes et précises.

2.2.2 L'équilibre mécanique

Pour pallier ce problème, un recuit simulé (analogue aux recuits effectués sur les métaux) est effectué pour obtenir l'équilibre mécanique. Celui-ci est défini comme étant le point dans le puits de potentiel énergétique pour lequel la dérivée de l'énergie par rapport au volume, la pression effective, est égale à 0. En atteignant ce point dans le puits, il est possible d'obtenir une constance dans les multiples configurations étudiées. D'abord, une compression hydrostatique uniforme est appliquée sur chaque boîte de simulation. Le résultat est un puits de potentiel dans lequel la configuration la plus basse en énergie est choisie. Ensuite, le système est chauffé à haute température rapidement ($1.5 \times 10^{14} \frac{K}{min}$) pour ensuite refroidir le système lentement ($6 \times 10^{10} \frac{K}{min}$) pour dissiper l'entropie excessive injectée dans le système. Une autre compression/dilatation est appliquée sur le verre, puis une autre montée puis descente (cette fois-ci une vitesse de $1.2 \times 10^{11} \frac{K}{min}$) en température.

2.2.3 Paramètres de la dynamique moléculaire

Les dynamiques moléculaires appliquées aux verres ont été effectuées à l'aide du code LAMMPS [32] en utilisant le champ de forces PCFF modifié. Celui-ci a été développé pour traiter des polymères, la modification a été faite pour accommoder les verres moléculaires pour quelques potentiels très spécifiques qui demeuraient manquants. Cependant, le champ de forces n'a pas été modifié drastiquement pour pouvoir garder un outil de simulation le plus général possible. Pour chaque dynamique, une équilibration dans l'ensemble NVT est effectuée, ensuite, celle-ci est effectuée dans l'ensemble NPT. Le temps de dynamique pour NVT est généralement le dixième du temps pour NPT. L'ensemble

NVT, ou canonique, est un ensemble thermodynamique statistique dans lequel la température, le nombre de particules et le volume sont maintenus constants. La fonction d'état de cet ensemble est l'énergie libre de Helmholtz. L'ensemble NPT, ou isothermale-isobarique, est un ensemble thermodynamique statistique dans lequel la température et la pression sont maintenues constantes. La fonction de partition de cet ensemble est en fait la somme pondérée de la fonction de partition de l'ensemble canonique $Z(N,V,T)$ avec N le nombre de particules constantes, V le volume constant et T la température constante (équation 5). L'importance de cet ensemble provient du fait que les réactions chimiques sont effectuées à pression constante avec comme fonction d'état l'énergie de Gibbs.

$$\Delta(N, P, T) = \int Z(N, V, T) e^{-\beta PV} C dV \quad (5)$$

Les intégrations des équations de Newton sont effectuées à l'aide de l'algorithme de Verlet avec un pas de 1 femtoseconde. Les algorithmes utilisés pour maintenir la pression et la température pendant les simulations sont respectivement ceux de Berendsen [33] et de Nose-Hoover [34] [35]. Ceux-ci sont nécessaires de par la tendance que la température et la pression, lors d'une dynamique, ont tendance à dériver de leur valeur vraie dues à des erreurs d'intégrations, d'équilibration ou un réchauffement dû aux forces de frictions. En dynamique moléculaire classique, les simulations sont faites dans l'ensemble microcanonique. Le nombre de particules, le volume et l'énergie du système doivent donc rester constants. Cependant, lors d'une expérience réelle, la température, plutôt que l'énergie, est gardée constante. Dans ce cas, l'ensemble canonique est utilisé. Celui-ci est complètement différent du microcanonique selon un point de vue de mécanique statistiques. L'ensemble microcanonique est donc utilisé pour intégrer les équations de mouvements séparément des changements imposés par la température dans l'ensemble canonique. Les mêmes concepts s'appliquent à la pression lorsque l'ensemble grand canonique est

utilisé. Dans le cas de l’algorithme de Berendsen, celui-ci couple faiblement le système étudié à un bain de pression et corrige la déviation de pression par une relaxation exponentielle. Le thermostat de Nosé-Hoover quant à lui couple fortement le système au bain de température en intégrant ce bain directement au système avec une relaxation oscillante. Les interactions non-liantes sont calculées à l’aide d’une sommation d’Ewald, développée spécifiquement pour les systèmes périodiques, avec un cutoff de 10 angstrom. Celui-ci a été choisi, car les interactions deviennent négligeables au delà de cette distance pour les systèmes étudiés.

2.3 Étude des propriétés thermodynamiques

Le recuit terminé, le système est maintenant à l’équilibre mécanique, ce qui permet d’étudier ses propriétés et d’obtenir des valeurs précises et relativement uniformes pour les différentes configurations. Les propriétés étudiées sont la température de transition vitreuse par dilatométrie et le volume libre, les angles dièdres des molécules et finalement les barrières énergétiques de rotation. Ces choix ont été fait pour la possibilité pratique de les étudier. En effet, bien que d’intéressantes informations peuvent en être tirées, la facilité de compréhension et de calculs de ces propriétés demeurent un avantage considérable.

2.3.1 Température de transition vitreuse

La dilatométrie est la technique de choix pour déterminer les températures de transition vitreuses expérimentalement. En refroidissant le système, le volume spécifique, soit l’inverse de la densité, est reporté dans un graphe pour différentes températures. L’intersection entre les deux droites formées par la relation post- T_g et pré- T_g permet d’obtenir la température de transition vitreuse. Le volume spécifique est obtenu directement par

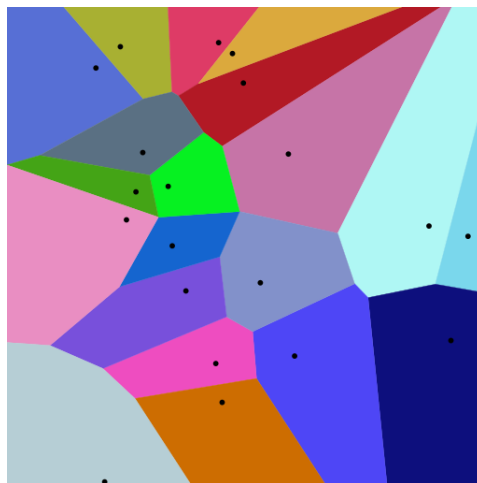


Figure 9 – Un diagramme de Voronoi (ici en 2 dimensions) partitionne un plan selon une séquence de points en plusieurs régions appelées cellule de Voronoi dont les points sont le plus près possible du point original.

le code LAMMPS. Pour avoir des valeurs valides, 1000 pas de temps sont utilisés par température pour moyenner les températures et les volumes spécifiques. Les simulations sont d'une durée de 2 nanosecondes. Ce temps a été jugé le bon compromis entre obtenir une certaine uniformité entre les valeurs et une faisabilité acceptable de temps de calcul.

2.3.2 Le volume libre

La théorie du volume libre est encore utilisée pour expliquer qualitativement l'origine de la température de transition vitreuse. Les techniques expérimentales sont compliquées pour obtenir cette propriété. La spectroscopie PAS [36] (Positron Annihilation Spectroscopy) est l'une de ces techniques. En simulation, bien que le calcul soit demandant, obtenir le volume libre n'offre pas les mêmes difficultés qu'en expérimental. Celui-ci est obtenu en effectuant les tessellations de Voronoi (figure 9 [37]) et Delaunay (figure 10 [38]) sur les coordonnées d'un système [39]

La tessellation de Voronoi consiste à utiliser les atomes du système comme germes du

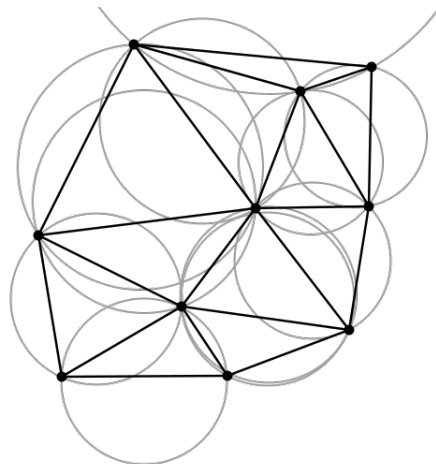


Figure 10 – Une triangulation de Delaunay partitionne un groupe de points en triangles selon lesquels aucun point réside à l’intérieur des cercles circonscrits formés par ces triangles.

diagramme. Chaque germe sera encapsulé dans une région, appelée cellule de Voronoi, dont les points qui la constituent sont tous le plus près possible du germe. Les régions obtenues seront traitées par une tessellation de Delaunay. Les deux algorithmes de tessellations [40] [41] proviennent de la suite Scipy du langage de programmation Python. La suite elle-même utilise l’algorithme Quickhull comme base de formation de coque [42]. Le résultat est une série de tétraèdres formant chaque région définie par leurs sommets. Le volume pour chaque tétraèdre est obtenu par l’équation 6. Le volume des atomes doit ensuite être soustrait aux volumes des tétraèdres. Les rayons de van der Waal [43] sont utilisés pour obtenir les volumes des atomes (tableau 2).

$$V = \frac{|(a - d) \cdot ((b - d) \times (c - d))|}{6} \quad (6)$$

Finalement, il est nécessaire de prendre en compte les chevauchements des volumes des atomes. Ceux-ci sont additionnés au volume libre. L’équation 7 est utilisée pour calculer l’intersection entre deux sphères de van der Waal de deux atomes [44]. La formule d’in-

Tableau 2 – Les rayons de van der Waal en Å sont utilisés pour représenter le volume qu’occupe les atomes dans la l’espace

| Type d’atome | Rayons de vdW (Å) |
|--------------|-------------------|
| Carbone | 1.77 |
| Hydrogène | 1.10 |
| Oxygène | 1.58 |
| Azote | 1.64 |

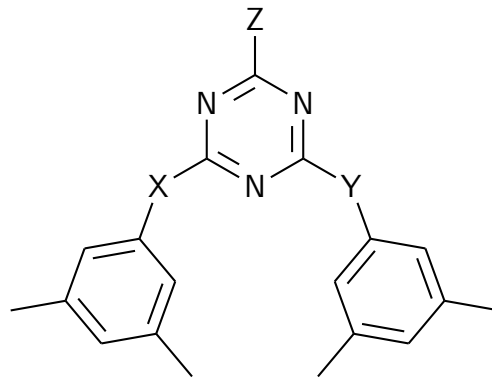


Figure 11 – Les verres moléculaires dérivés de triazines ont la possibilité d’avoir plusieurs linkers X,Y : NMe, NH ou O.

tersection entre deux sphères est basée sur R le rayon de la sphère 1, r le rayon de la sphère 2 et d la distance entre les deux centres des deux sphères.

$$V = \frac{\pi(R + r - d)^2(d^2 + 2dr - 3r^2 + 2dR + 6rR - 3R^2)}{12d} \quad (7)$$

2.3.3 Angle dièdre

Les dérivés de triazines ont des angles dièdres avec une rotation autour du linker. Le calcul de ceux-ci est très important car ils permettent d’obtenir les barrières énergétiques des

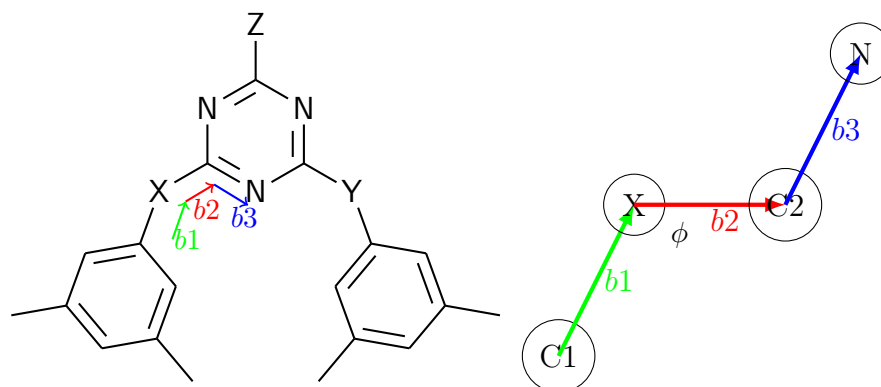


Figure 12 – Les angles dièdres pour les dérivés de triazine sont définis par les trois vecteurs \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 .

verres moléculaires. D'abord, il est important d'avoir une définition claire de ces angles dièdres. Ceux-ci sont définis par les vecteurs \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 de la figure 12. Ces vecteurs sont créés à l'aide de 4 atomes dont un, est le linker, définissant ainsi l'angle dièdre. Seul le linker peut être différent, les 3 autres atomes étant toujours : 2 carbones sp^2 reliés au linker, ainsi qu'un azote sp^2 . De ce fait, et pour des raisons de simplification, les angles dièdres seront définis uniquement par les linkers étudiés, soit NMe, NH et O. Les angles dièdres ont été calculés en définissant un angle sphérique donné par la formule de l'équation 8 [45]. L'utilisation de la fonction $\text{atan2}(x,y)$ est purement un concept computationnel. L'avantage de son utilisation réside dans sa robustesse dans les cas limites d'angles très petits ainsi que la possibilité d'obtenir le quadrant en utilisant le signe de chacun des deux arguments [46].

$$\phi = \text{atan2}([\vec{b}_1 \times \vec{b}_2] \times [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] \cdot \frac{\vec{b}_2}{|\vec{b}_2|}, [\vec{b}_1 \times \vec{b}_2] \cdot [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3]) \quad (8)$$

2.3.4 Barrière énergétique rotationnelle

Le calcul des angles dièdres permet de déterminer les barrières énergétiques de rotations des verres moléculaires dérivés de la triazine. La rotation autour de l'angle dièdre définit

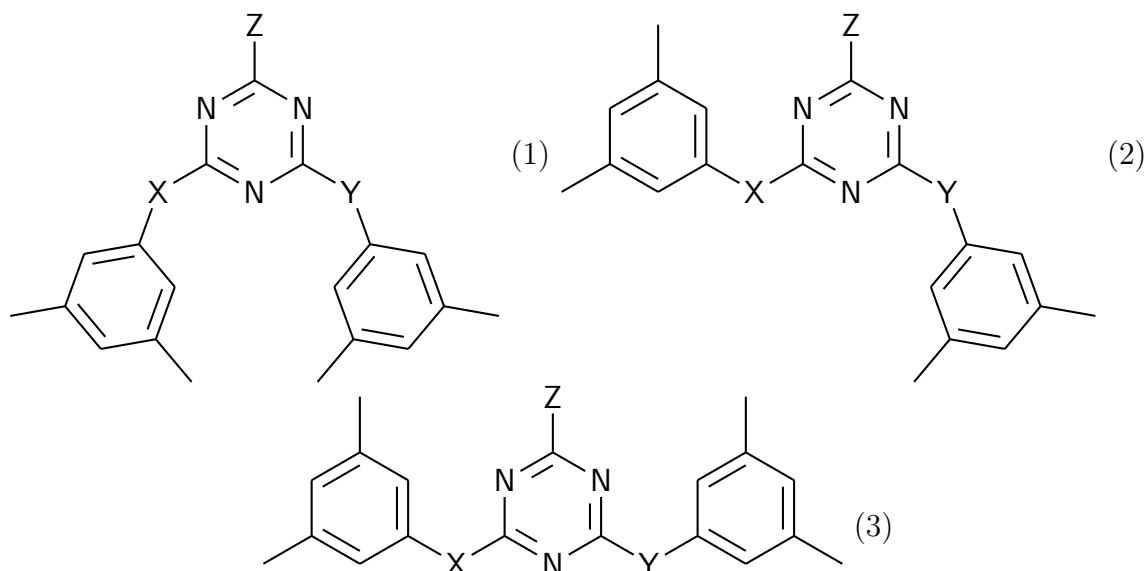


Figure 13 – Les trois différents conformères accessibles par rotation des angles dièdres, le conformère 2 est en équilibre avec 1 et 3, 1 et 3 ne sont pas en équilibre direct

précédemment donne lieu à trois différents conformères d'énergie équivalente (figure 13). Pour obtenir une transition entre ces états, il doit obligatoirement y avoir un passage d'une barrière d'énergie potentielle. Ces conformères ont des énergies semblables [25], et donc des probabilités d'exister comparable. Cela veut donc dire qu'ils ont des stabilités équivalentes, leur structure leur permettant de minimiser l'énergie des molécules du verre.

Cette rotation autour des angles dièdres peut être étudiée en calculant la barrière d'énergie potentielle qui la limite. Pour ce faire, le nombre de rotations entre 2 états est calculé par seconde, ce qui permet d'obtenir une fréquence de rotation. Ce calcul est effectué à chaque température. Le logarithme naturel de ces fréquences est porté en graphique en fonction de l'inverse de la température, l'équivalent d'un diagramme d'Arrhénius. À partir de l'ajustement par l'équation d'Arrhénius (équation 9), nous obtenons directement à partir de la pente donnant l'énergie d'activation E_a en kJ/mol, soit l'énergie de

la barrière.

$$\ln(\nu) = \ln(A) + \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (9)$$

2.3.5 Déplacement moyen quadratique (MSD)

La dernière technique utilisée pour caractériser les verres moléculaires dans cette étude est l'étude du déplacement moyen quadratique. En mécanique statistique, cette mesure permet d'étudier l'ampleur que peut avoir un mouvement aléatoire dans l'espace. Le déplacement quadratique moyen peut être relié au coefficient d'autodiffusion D par l'équation d'Einstein (équation 10) en 3 dimensions lorsque le temps d'observation est considéré comme infini. Le déplacement moyen quadratique est moyenné sur tous les temps et tous les atomes avec d pour le nombre de dimensions, r la distance parcourue, t_0 le temps initial et t le temps. L'ordonnée à l'origine est purement mathématique. Le MSD est calculé en mesurant la distance de déplacement pour chaque différence de temps, c'est-à-dire que des différences de pas sont utilisées, et non des pas absolus, moyennées sur tous les temps et tous les atomes étudiés. Ce type de simulation est dit : temps-continu. C'est-à-dire que le système est mis à jour en considérant les activités à l'intérieur de la tranche de temps observée. Ici, le système est assumé comme étant changeant entre chaque tranche de temps, ce qui demande beaucoup plus de ressources informatiques qu'un algorithme basé sur des événements discrets.

$$\langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle = b_0 + (2dD)t \quad (10)$$

CHAPITRE 3

Résultats et discussions

Les résultats de l'étude seront séparés en trois sections. D'abord, une étude par simulation électronique a été faite pour avoir un premier aperçu des énergies des trois rotamères. Ensuite, compte tenu des résultats, la simulation atomistique a été initiée.. La deuxième section porte sur la série des groupes méthyles. Celle-ci consiste en 4 verres avec un nombre différent de méthyle sur les groupes ancillaires ainsi qu'une tête éthyle (figure 13). Cette série permettra d'élucider les effets de changer le corps sur les propriétés macroscopiques. Finalement, la troisième section portant sur une deuxième série est séparée en deux plus petites séries. L'une avec une tête OMe et l'autre avec les linkers qui inter-changent entre les groupes NMe, NH et O.

3.1 La simulation électronique des rotamères

Les calculs de scans pour la série méthyle permettent de voir un motif avec neuf îlots de stabilité (figure 14). Le graphique représente l'énergie en fonction des angles dièdres avec la couleur mauve indiquant l'énergie la plus basse et la couleur blanche l'énergie la plus

élevée. Les îlots mauves sont une conséquence de la dégénérescence des trois rotamères. Les valeurs d'angles pour le rotamère 1 se situent aux angles proches de 0° dans l'îlot au centre de la surface d'énergie potentielle. Celles du rotamère 2 se situent vers 0° pour l'un des deux angles dièdres et l'autre vers 180° et -179° dans les îlots sud, nord, ouest et est. Finalement, celles du rotamère 3 se situent vers 180° et -179° pour les deux angles dans les îlots dans chacun des coins.

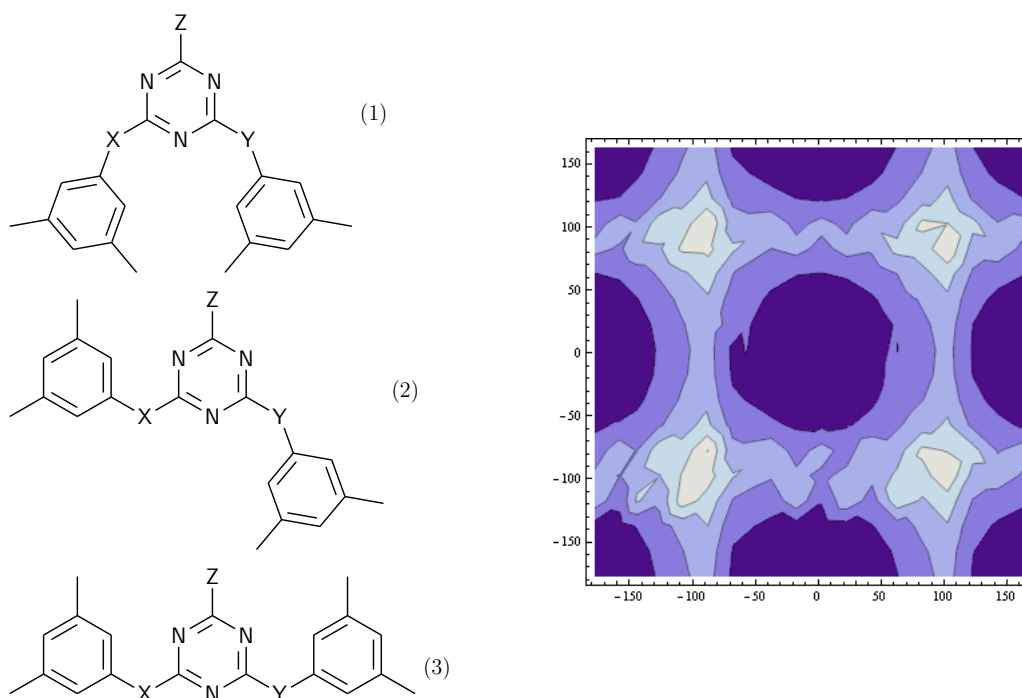


Figure 14 – La simulation électronique permet de bien visualiser les trois rotamères et leur dégénérescence.

Les motifs obtenus pour la série méthyle (figure 15) démontrent que la simulation électronique ne donne pas assez d'information puisqu'elle n'est utilisée que sur une seule molécule. En effet, les motifs obtenus pour les quatre verres moléculaires ne diffèrent pas malgré les changements structuraux. Utiliser un système constitué de plus d'une molécule pour représenter le mieux possible la réalité s'avère donc important. Pour répondre à cette problématique, il faut introduire une plus grande quantité de molécules dans le

systeme. Cependant, la simulation électronique demeure extrêmement demandante en quantité de ressources computationnelles. Il faut donc utiliser la simulation atomistique.

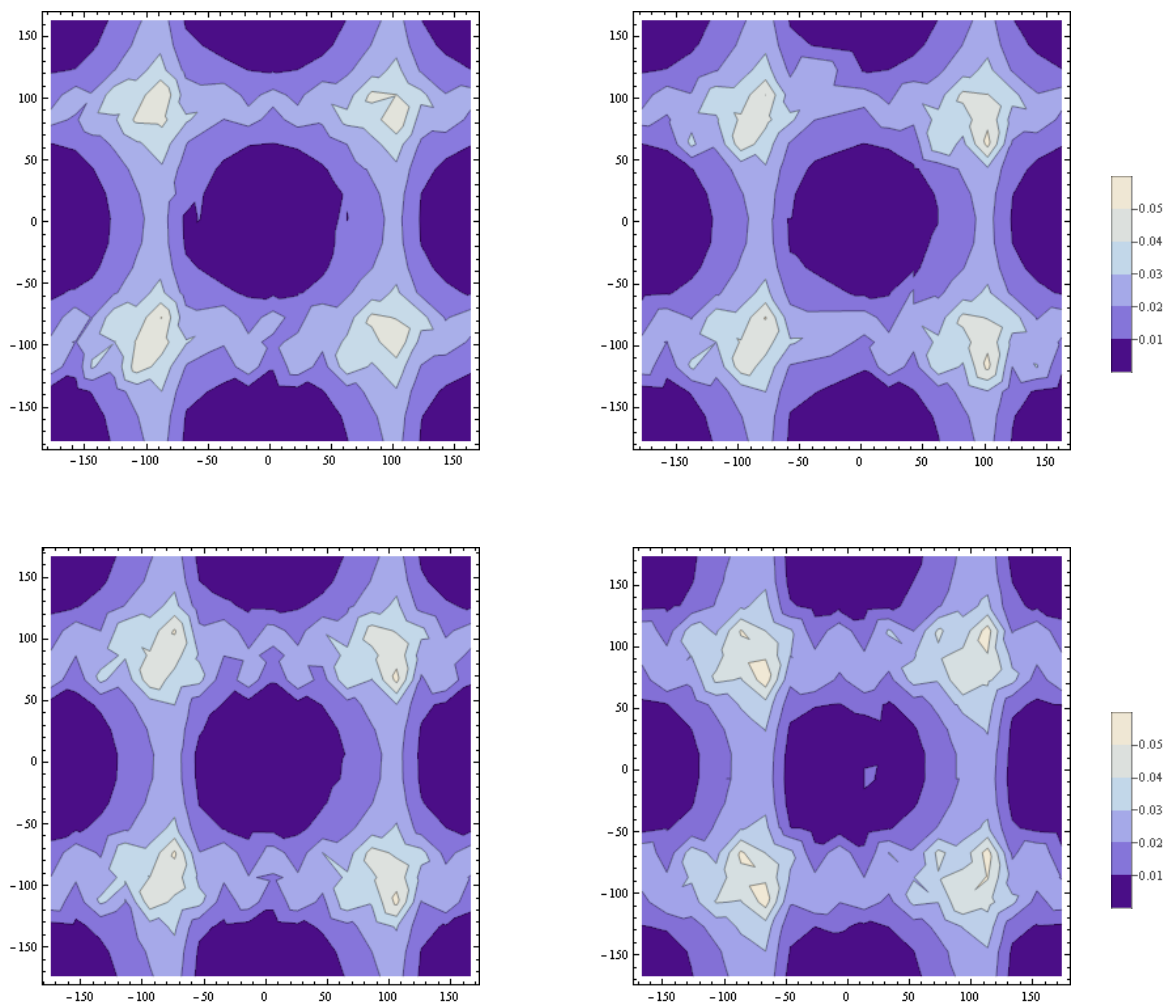


Figure 15 – Les résultats obtenus pour la série méthyle démontrent que la simulation électronique ne donne pas assez d’information, malgré un changement structurel, les surfaces d’énergie potentielle demeurent identiques pour Phényl (En haut à gauche), 4-Méthyl (En haut à droite), 3-5-Méthyl (En bas à gauche) et 2-4-6-Méthyl (En bas à droite)

3.2 La série méthyle (Corps)

3.2.1 La température de transition vitreuse

La première étape consiste à appliquer la préparation consistant au recuit sur les 4 systèmes de la série : Phényle, 4-Méthyle, 3-5-Méthyle et 2-4-6-Méthyle (figure 16). La vérification de la concordance de la relation entre les T_g simulées et expérimentales est une étape importante du processus de validation, et ainsi de pouvoir considérer que les propriétés obtenues sont légitimes. La technique de dilatométrie qui consiste à reporter le volume spécifique en fonction de la température, une technique éprouvée, est utilisée pour cette première étape.

3.2.2 Le GFA

Étant une propriété importante pour les verres, particulièrement pour les verres organiques, expliquer l'origine d'un GFA pour une série peut se révéler particulièrement intéressant. En effet, en étudiant comment la structure moléculaire peut faire émerger une meilleure valeur de GFA, il est possible de construire un modèle de design de verres moléculaires permettant d'obtenir des verres stables, soit un GFA de 1. On va chercher à extrapoler le GFA à partir du volume libre, des angles dièdres et des barrières d'énergie rotationnelle. Il est évidemment beaucoup plus concluant de regarder ces propriétés à l'intérieur d'une série de verres, puisqu'elle implique le changement d'un seul paramètre. Le calcul du volume libre est moyennée sur 200 pas de la dynamique moléculaire. Le résultat est ensuite moyenné sur les 8 différentes configurations.

Le volume libre étant l'espace qu'un verre peut utiliser sans changer l'énergie du système. L'espace supplémentaire permet au verre d'avoir une plus grande quantité de configu-

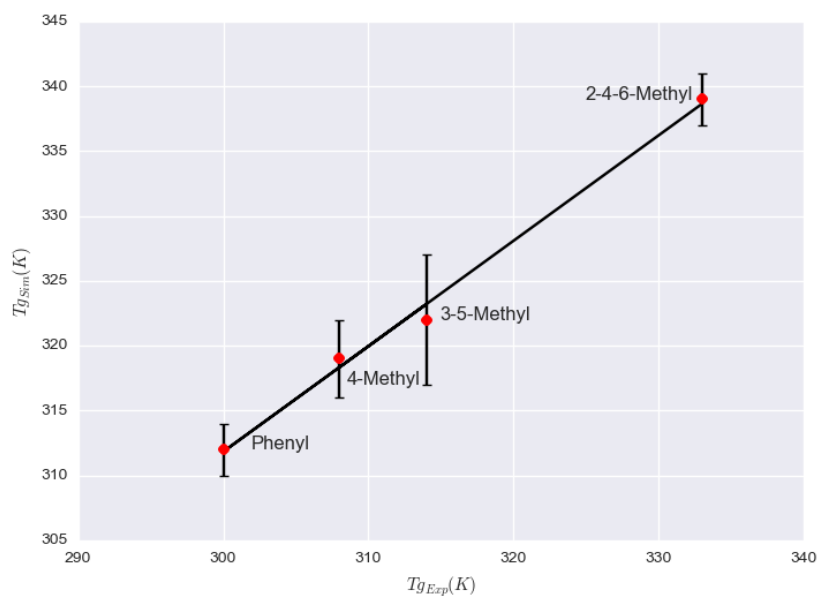
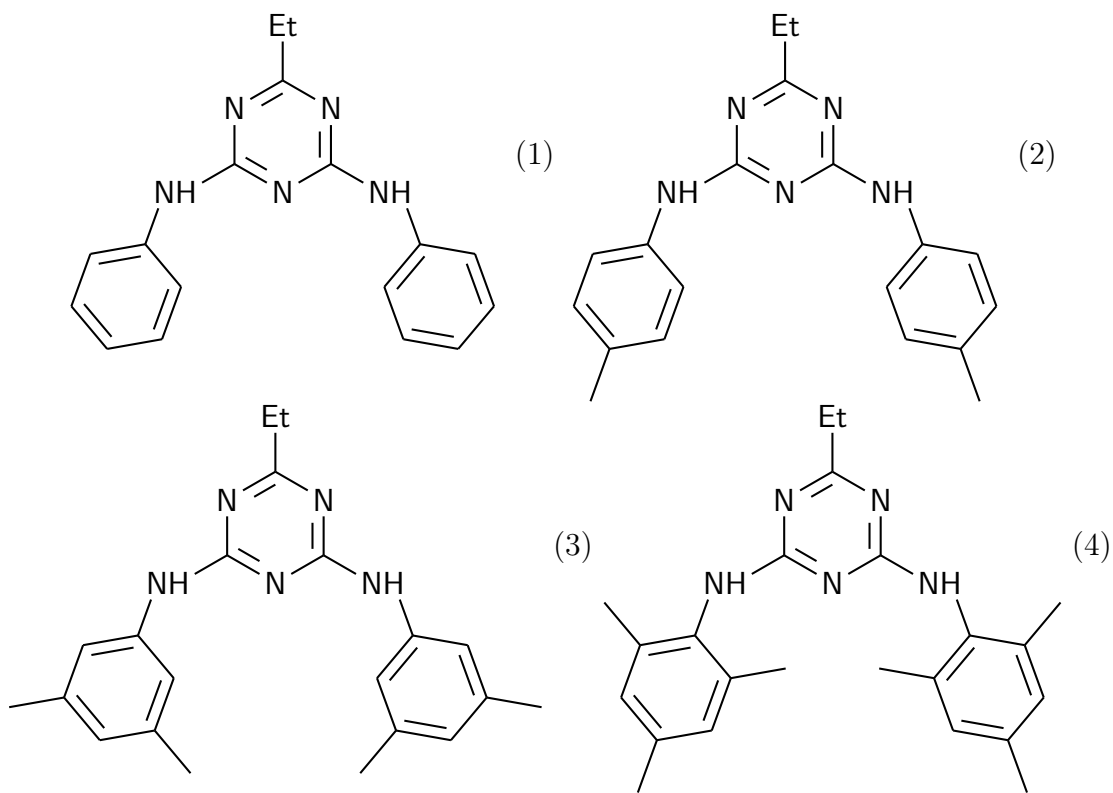


Figure 16 – La série des méthyles composés du Phényl (1), 4-Méthyl (2), 3-5-Méthyl (3) et 2-4-6-Méthyl (4). La relation entre les T_g simulées et expérimentales est évidente et permet de continuer l'étude.

rations possibles en refroidissant. La conséquence est que la cristallisation est altérée puisque la configuration nécessaire pour obtenir cette phase est plus difficile à atteindre : le système, en se refroidissant, a le choix de plusieurs configurations de même énergie. Ainsi, un système ayant un volume libre plus élevé devrait résulter en un GFA moins élevé (tableau 3).

Tableau 3 – L’influence du volume libre peut être perçue dans le tableau, en effet, les GFA de mauvais verres sont reliés à un volume libre alors que les GFA de bons verres sont corrélés à des volumes libre plus élevés.

| Système | GFA | Volume Libre (\AA^3) | Écart-Type (\AA^3) |
|--------------|-----|---------------------------------|-------------------------------|
| Phényl | 4 | 14100 | 700 |
| 4-Méthyl | 3 | 18000 | 800 |
| 3-5-Méthyl | 1 | 19000 | 800 |
| 2-4-6-Méthyl | 1 | 20700 | 900 |

L’entropie configurationnelle pour les barrières d’énergie rotationnelle est étudiée par le calcul de ces barrières. Celles-ci sont obtenues à l’aide de l’angle dièdre construit à partir des vecteurs \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 définis dans le chapitre précédent. En effet, plus la barrière d’énergie est élevée, moins il y a de configurations disponibles pour le système (tableau 4). Pour chaque température, des dynamiques de 2000 pas, 40 molécules par boîte et 8 configurations sont utilisées. Les deux rotations sont toujours calculées séparément même si il existe des paires de linkers identiques.

Les résultats ne sont pas entièrement intuitifs. Le 2-4-6-Méthyl présente une barrière d’énergie plus basse qu’il est permis de croire en prenant compte uniquement sa structure. À première vue, le nombre de groupements méthyles sur les groupes ancillaires devrait augmenter avec la barrière d’énergie, ce qui est le cas jusqu’au 3-5-Méthyl. Le 2-4-6-

Tableau 4 – Les barrières énergétiques de rotations de la série méthyle montrent un résultat surprenant pour le 2-4-6-Méthyl, alors que l'énergie augmente avec le nombre de groupements méthyles pour les autres verres, ce dernier a la plus petite barrière mais aussi le plus grand nombre de groupements.

| Système | Barrière énergétique (kJ/mole) | Écart-Type (kJ/mole) |
|--------------|--------------------------------|----------------------|
| Phényl | 54 | 3 |
| 4-Méthyl | 63 | 4 |
| 3-5-Méthyl | 70 | 5 |
| 2-4-6-Méthyl | 40 | 3 |

Méthyl, en raison de la présence de méthyles en position ortho, a donc une barrière d'énergie lui permettant d'avoir un nombre encore plus grand de configurations, suggérant une stabilité accrue comparée au 3-5-Méthyl qui présente un volume libre élevé, mais une barrière d'énergie élevée en contre-partie. La présence de méthyles aux positions ortho a l'effet d'abaisser la barrière et donc d'augmenter le nombre de rotations. Puisque le 2-4-6-Méthyl peut passer la barrière aussi souvent, celui-ci augmente donc son entropie configurationnelle encore plus, et ce malgré son grand nombre de groupements méthyles sur les groupements ancillaires.

En calculant le nombre de conformations associées à chaque paire d'angle dièdre, les 3 conformères les plus peuplés sont révélés. Ceux-ci donnent lieu à 9 puits de potentiels. Le calcul des angles dièdres est porté en graphique pour représenter ces puits. Le calcul d'angles dièdres utilise 2000 pas de dynamique, 40 molécules par boîte et 8 configurations. Une méthode d'interpolation multivariable par voisins les plus rapprochés [47] est utilisée pour lisser les données pour les graphiques (figure 17 et 18).

Les paires d'angles révèlent une tendance intéressante pour la formation du rotamère

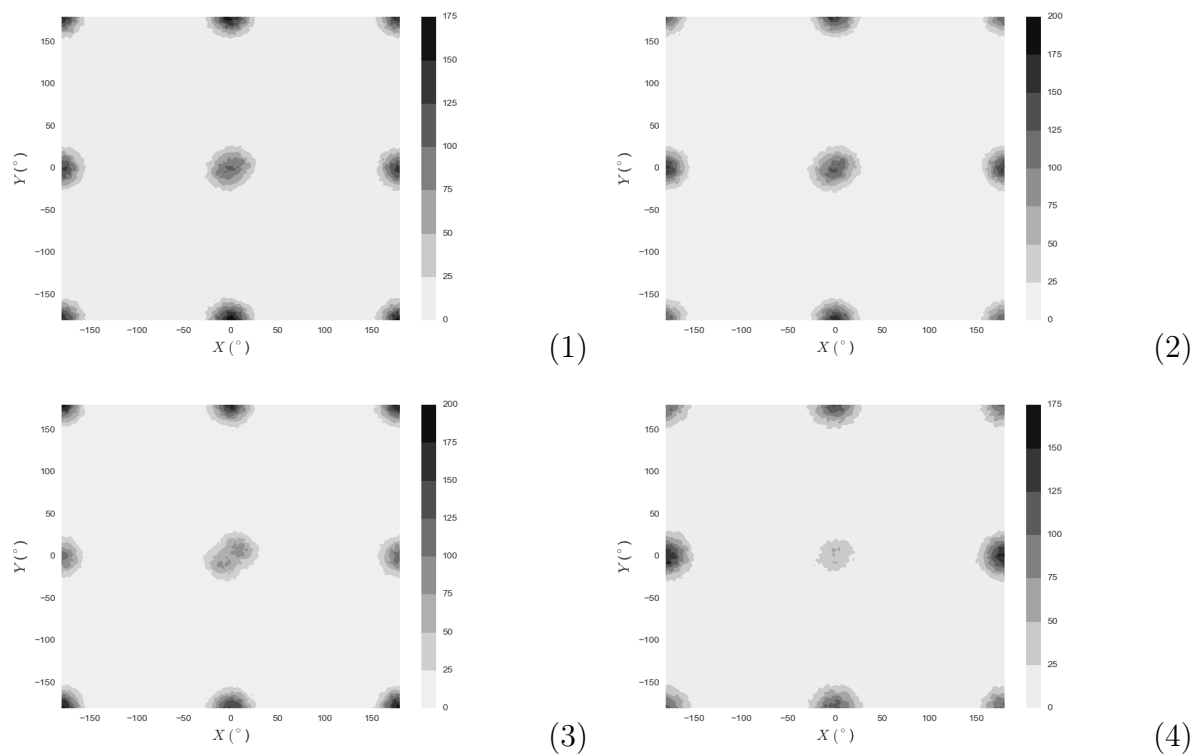
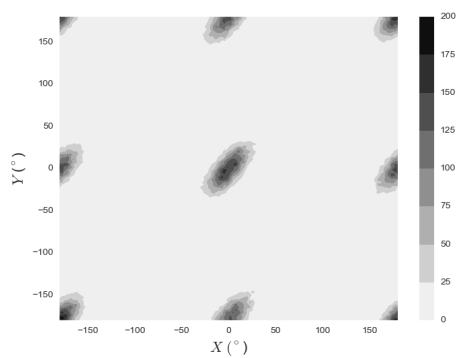
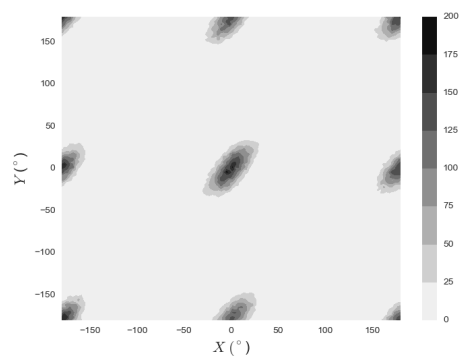


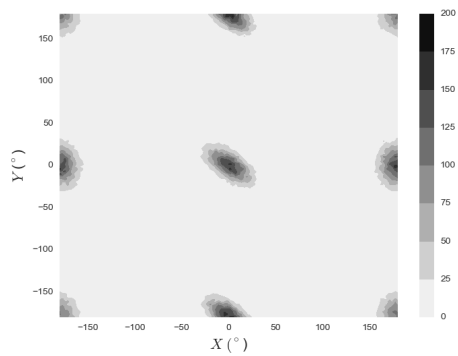
Figure 17 – Les graphiques de populations de paires d'angles dièdres pour Phényl (1), 4-Méthyl (2), 3-5-Méthyl (3) et 2-4-6-Méthyl (4) indiquent une tendance aux verres avec des GFA plus élevés (3 et 4) à avoir plus de populations pour le rotamère 2.



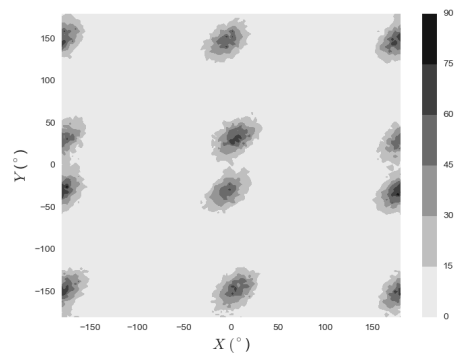
(1)



(2)



(3)



(4)

Figure 18 – Les graphiques suivants sont aussi des graphiques de population. Cependant, l'abscisse X représente une rotation de l'angle dièdre autour du vecteur $\vec{b2}$ et l'ordonnée Y représente l'angle entre les plans de la triazine et de l'un des groupes ancillaires.

2 pour des verres avec un meilleur GFA comme le 2-4-6-Méthyl et le 3-5-Méthyl. Ce rotamère cause en effet probablement une plus grande difficulté à cristalliser de par les deux possibilités de structure qu'il peut prendre. Les rotamères 1 et 3 ont une symétrie supérieure, alors que le rotamère 2, perd de cette symétrie puisque pour une énergie équivalente, le dièdre de droite ou de gauche peut effectuer une rotation. Un rotamère avec une rotation vers la gauche ne pourra pas effectuer de cristallisation avec le rotamère avec une rotation vers la droite. Un autre effet est celui de l'angle entre le plan de la triazine centrale et des groupes ancillaires. Seul le 2-4-6-Méthyl démontre un comportement différent. La rotation d'un groupe ancillaire montre que la présence aux positions 2 et 6 de l'aromatique, donc dans les deux positions ortho, a une influence considérable sur la position des groupements ancillaires dans l'espace. Le 2-4-6-Méthyl a des configurations équivalentes en énergie pour un groupement ancillaire perpendiculaire, plutôt que parallèle, à la triazine. La conséquence est donc une augmentation encore plus grande de l'entropie configurationnelle.

La simulation atomistique a permis de révéler que l'entropie configurationnelle des verres moléculaires pour la série méthyle est reliée au GFA. En effet, les calculs de volumes libres, de barrières énergétiques de rotation et de populations de paires d'angles montrent une tendance assez nette. L'augmentation du nombre de configurations disponibles d'un verre augmente sa stabilité en refroidissement et l'empêche de cristalliser. Le 2-4-6-Méthyl montre un volume libre très élevé, des barrières énergétiques de rotations basses et des populations d'angles qui favorisent la formation du rotamère 2 qui, pour une même énergie, a deux configurations possibles. Ce verre affiche un GFA de 1, il est donc très stable et ne cristallise pas facilement par refroidissement. Inversement, bien que le Phényl montre des barrières énergétiques de rotations basses, celui-ci possède aussi un volume libre bas et une tendance à favoriser le rotamère 1. Ayant moins de configurations possibles, celui-ci a un GFA de 4, et a donc plus de chances de cristalliser par refroidissement.

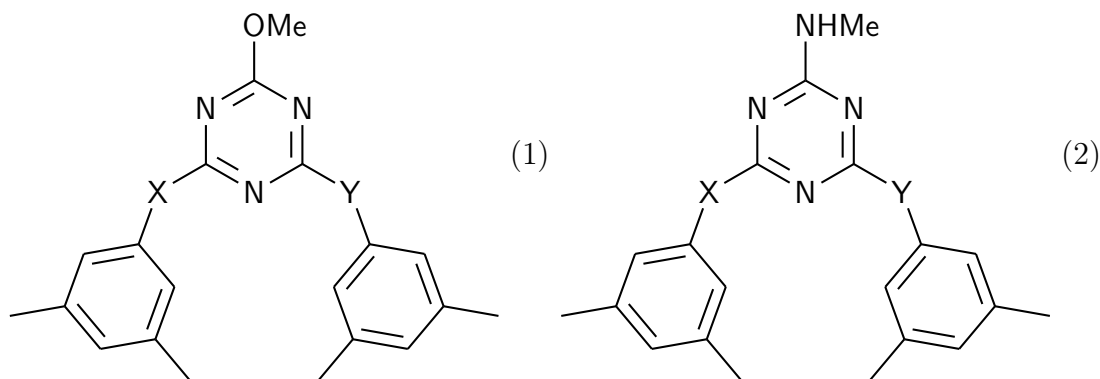


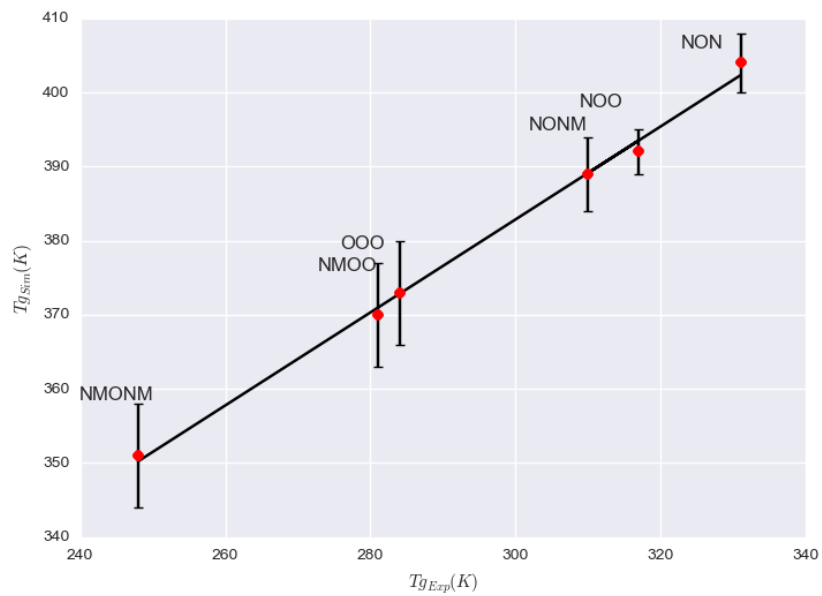
Figure 19 – La série OMe/NHMe explore les effets des linkers sur les verres dérivés de triazines pour une tête permettant les ponts hydrogènes (2) et une tête ne le permettant pas (1).

3.3 Les séries OMe/NHMe (linker)

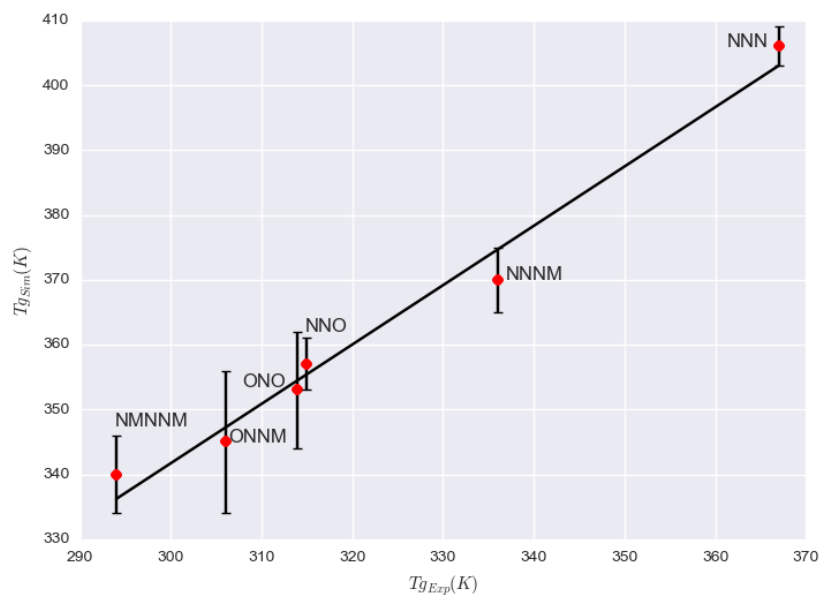
3.3.1 La température de transition vitreuse

La série des linkers peut se diviser en deux groupes en interchangeant la tête des verres moléculaires entre OMe et NHMe (figure 19). L'effet des linkers est donc étudié sur deux séries semblables à la différence que l'une d'elle contient une tête NHMe permettant les ponts hydrogènes et l'autre OMe qui ne permet pas de ponts hydrogènes. Les verres étudiés sont nommés selon la structure X-Y/Z pour X et Y les linkers NH, NMe ou O et Z pour les têtes OMe ou NHMe.

Le recuit a été effectué avec succès sur les deux séries considérant les deux relations de T_g expérimentales et simulées concordantes (figure 20). L'étude du GFA est donc effectuée comme pour la série méthyle.



(1)



(2)

Figure 20 – Les séries X-Y/OMe (1) et X-Y/NHMe (2) ont aussi une concordance de T_g entre l'expérimental et la simulation.

3.3.2 Le GFA

Les barrières d'énergie rotationnelle ont été calculées pour la série X-Y/OMe avec X et Y équivalent à NMe et O seulement. Le choix d'exclure les NH est que la possibilité de 2 ponts hydrogènes par molécule apporte une variable supplémentaire qui complexifie le problème. Les linkers NMe ont donné des valeurs de 39-40 kJ/mol lorsque ceux-ci sont pairés ensemble, alors que la valeur tombe à 32 kJ/mol lorsque NMe est pairé avec O. Cette perte de 8-9 kJ/mol s'explique par la barrière très basse des linkers, 16 kJ/mol, pour les linkers O. La grande différence des GFA entre le O-O/NHMe (GFA = 4) devrait normalement être expliquée par cette grande différence de barrière énergétique. En effet, en calculant les barrières pour O pairé avec O, le résultat montre une valeur infinie apparente. Deux conséquences ressortent de cette impossibilité pour les groupes ancillaires de faire des rotations. D'abord, des liens physiques peuvent se former beaucoup plus facilement pour la tête NHMe formant ainsi des réseaux organisés. Ensuite, les conformères choisis en refroidissant ont l'impossibilité de changer, et restent pris dans des puits de potentiels. Ces deux phénomènes facilitent la nucléation et croissance de cristaux. Étudier ces différences peut permettre une meilleure compréhension des raisons qui donnent lieu à la transition vitreuse dans les verres organiques. Pour y arriver, comparer O-O/NHMe et O-O/OMe est particulièrement intéressant, puisqu'ils partagent les mêmes linkers, cependant le premier a un GFA de 4 alors que le deuxième a un GFA de 1 signifiant que le verre O-O/NHMe cristallise beaucoup plus facilement que le O-O/OMe par refroidissement. Les pourcentages de rotamères calculés donnent pour O-O/OMe : 81%, 17% et 2% et pour O-O/NHMe : 45%, 51% et 4% pour toutes les températures, indiquant encore une fois une incapacité à avoir des rotations autour des angles dièdres et du vecteur \vec{b}_2 . Les graphiques d'angles dièdre pour O-O/OMe, O-O/NHMe et NMe-NMe/OMe démontrent bien cet effet (figure 21). Les 9 puits normalement disponibles que l'on retrouve pour NMe-NMe/OMe sont absents pour O-O/OMe et O-O/NHMe.

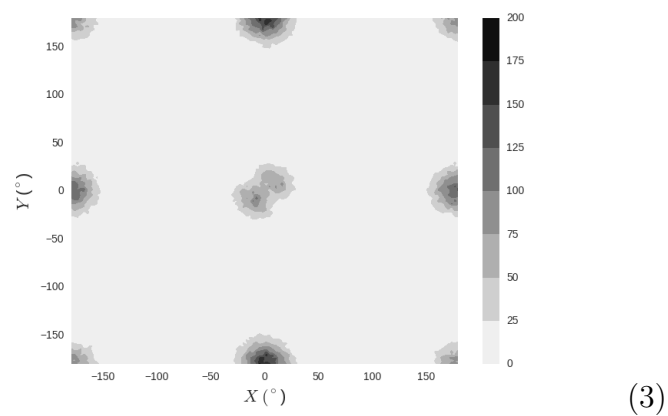
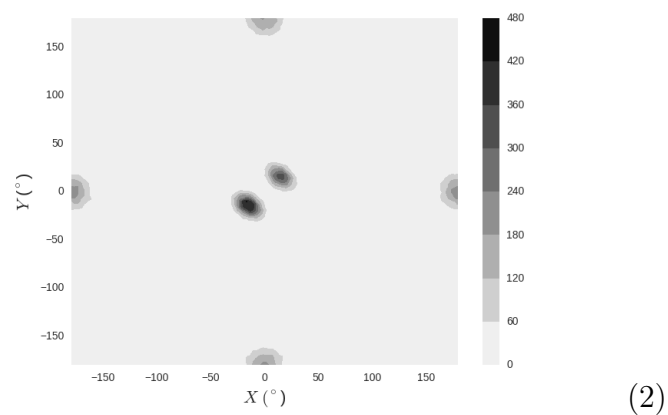
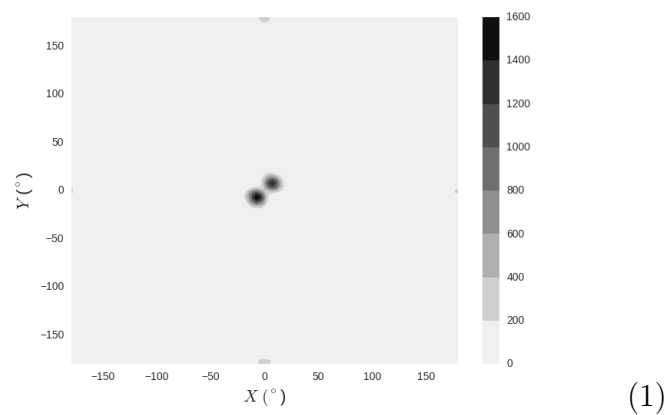


Figure 21 – Les 3 graphiques de paires d'angles dièdre X-Y pour O-O/OMe (1), O-O/NHMe (2) et NMe-NMe/OMe (3) démontre bien l'incapacité d'une paire O-O à avoir des rotations et des équilibres entre les conformères.

Normalement, la différence de GFA entre O-O/OMe et O-O/NHMe devrait ressortir en comparant leurs graphiques d'angles dièdres. Cependant, ceux-ci demeurent comparables. Les mouvements des molécules à l'intérieur de la masse de verre rendent possible la différenciation entre les deux verres. Le calcul de MSD permet d'étudier ces mouvements. Un comportement très différent ressort de ceux-ci (figure 22). De plus, les différents coefficients d'autodiffusion D ($0.0154 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$ pour O-O/OMe et $0.0077 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$ pour O-O/NHMe) révèlent un mouvement beaucoup plus important pour O-O/OMe. Ce comportement permet d'expliquer le GFA expérimental différent pour les deux verres. L'exploration de l'espace configurationnel est fait à haute température, emprisonnant des états rotamériques spécifiques en refroidissant pour les paires O-O tel que démontré par les graphiques de populations d'angles. Cependant, le calcul de MSD montre qu'O-O/OMe demeure plus mobile que O-O/NHMe pour continuer l'exploration de l'espace configurationnel. Le graphique montre que O-O/NHMe, la courbe en bleue, reste confiné dans le régime de cage beaucoup plus longtemps qu'O-O/OMe. Quant à ce dernier, il atteint les temps longs plus rapidement (figure 22). Ces résultats peuvent aussi expliquer les plus grandes barres d'erreur pour les composés n'ayant pas de linker NH. En effet, puisque l'exploration de l'espace configurationnel est plus efficace, cela permet d'obtenir des configurations plus nombreuses et variées pour les linkers qui ne forment pas de liens physiques.

Les deux verres intéressants pour les séries de linkers sont le O-O/NHMe et le O-O/OMe. Ces deux verres démontrent une structure très semblable, ayant les mêmes linkers. La différence se situe au niveau de la tête. Le changement de NHMe, qui permet des ponts hydrogènes, pour une tête OMe qui ne permet pas de liaisons physiques. Les deux montrent une barrière d'énergie de rotation infinie et des paires de populations d'angles qui tendent vers le rotamère 1. Malgré cela, O-O/NHMe montre un GFA expérimental de 4 et O-O/OMe montre un GFA expérimental de 1, le premier cristallisant facilement et le deuxième résistant bien à la cristallisation en refroidissement. Les études de configura-

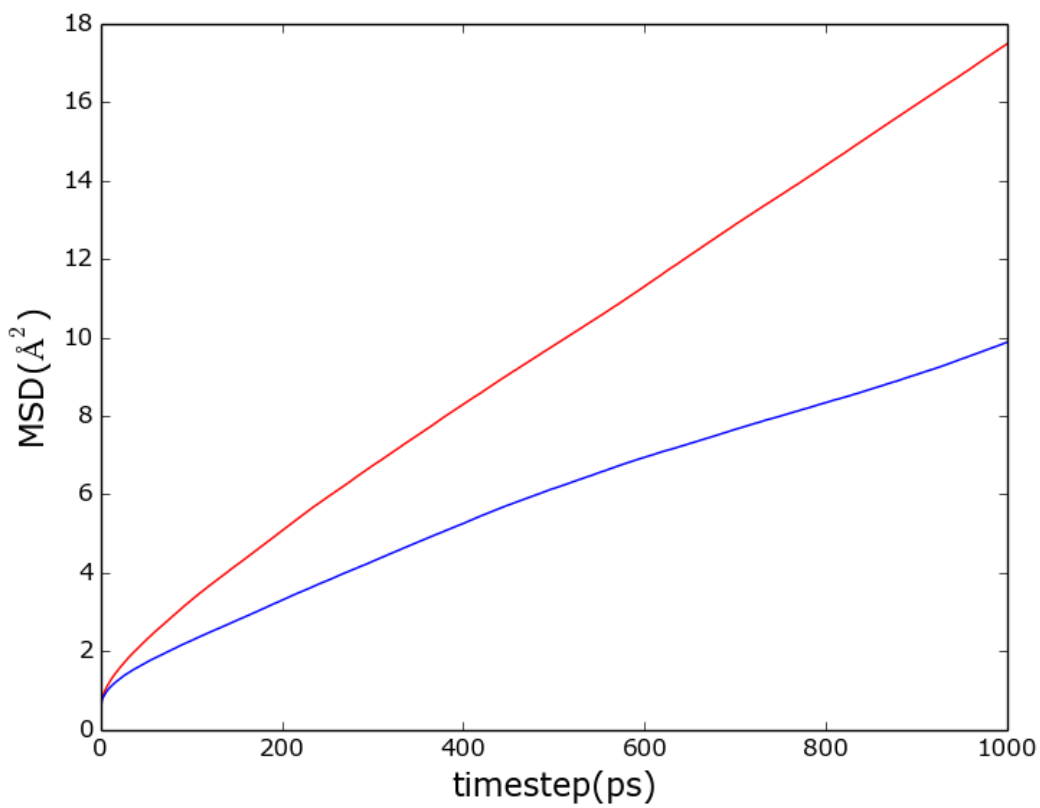


Figure 22 – Le graphique de la MSD, avec O-O/NHMe en bleu et O-O/OMe en rouge, démontre la différence importante dans le mouvement des deux verres à $T_g + 20$.

tions rotamériques n'ont pas permis d'expliquer cette différence. Une étude de la mobilité des verres est effectuée par MSD. Le verre O-O/OMe montre une mobilité plus élevée que O-O/NHMe lui permettant de continuer son exploration de l'espace de phase. Le O-O/NHMe quant à lui, a peu de chances d'explorer cette espace, ayant pour conséquence de trapper les molécules dans certaines configurations. La réduction de ce nombre de configurations a pour résultat un GFA de 4 pour O-O/NHMe, puisque le verre a beaucoup plus de facilité à s'organiser et donc une plus grande propension à former un cristal. Le plus grand nombre de configurations pour O-O/OMe empêche celui-ci de s'organiser autant, résultant en un GFA de 1 et donc un bon verre amorphe.

CONCLUSION

La motivation de l'étude de la dynamique locale sur les verres moléculaires par simulation atomistique était de sonder les phénomènes microscopiques et leurs effets sur les propriétés macroscopiques de ces mêmes verres. Les systèmes d'étude, 3 séries de verres moléculaires dérivés de la triazine, ont été choisis basés sur une étude antérieure qui sondait les corrélations que le changement de la tête (Z sur la figure 4) a sur la température de transition vitreuse et les barrières d'énergie rotationnelle. Les autres changements structuraux importants sont le changement des linkers (X et Y sur la figure 4) ainsi que le nombre de groupements méthyles sur les groupes ancillaires (A sur la figure 4).

Les propriétés macroscopiques étudiées ont été la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que le Glass Forming Ability (GFA). La première demeure importante car elle est reliée aux propriétés mécaniques ainsi qu'à la température d'utilisation du verre. La deuxième est particulièrement importante pour les verres moléculaires car ceux-ci sont particulièrement sensibles à la cristallisation lors du refroidissement comparés à leurs analogues polymériques. Elle est définie selon 4 types, de 1 à 4, avec 1 correspondant aux verres les plus stables lors du refroidissement alors que 4 nécessite des vitesses de refroidissement extrêmement rapides pour permettre la formation d'une phase vitreuse.

La caractérisation et les corrélations effectuées par la simulation atomistique proviennent de l'utilisation du volume libre, des barrières d'énergie rotationnelle, du déplacement

quadratique moyen et des populations de paires d'angles.

Les 3 séries étudiées sont la série méthyle, où le nombre de groupements méthyle sur les groupements ancillaires varie de 0 à 3, ainsi que les séries OMe et NHMe avec les différents linkers NMe, NH et O. Ceux-ci sont dénotés X-Y/Z avec X et Y les linkers et Z la tête. Pour chacune des séries, une relation linéaire entre la température de transition vitreuse expérimentale et simulée est obtenue. Les vitesses utilisées lors des simulations ont pour conséquences que les verres moléculaires simulés ont des températures de transition vitreuse plus élevées que leur analogues expérimentaux. L'obtention d'une relation linéaire, plutôt que des valeurs absolues exactes, est donc l'objectif.

Les 3 séries étudiées sont la série méthyle ainsi que les séries OMe et NHMe. La première présente une modification du nombre de groupements méthyles (0 à 3 groupements) sur les groupements ancillaires. Les 2 autres séries sont constitués de différents linkers NMe, NH et O.

L'étude de la série méthyle (Phényl, 4-Méthyl, 3-5-Méthyl et 2-4-6-Méthyl) a permis d'extrapoler que l'augmentation de groupements méthyles a pour conséquence d'augmenter l'entropie configurationnelle. En effet, l'augmentation du volume libre coïncide avec un GFA plus bas, et donc une meilleure stabilité et une cristallisation moins probable. La barrière d'énergie rotationnelle du 2-4-6-Méthyl est la plus basse, la conséquence est un plus grand nombre de configurations possibles pour ce verre. Finalement, les populations de paires d'angle calculées à $T_g + 20K$ montrent que les verres avec des GFA les plus basses ont tendance à favoriser le rotamère qui permet le plus grand nombre de configurations possibles.

Finalement, l'étude des séries OMe et NHMe est guidée par les deux verres analogues dans chaque série, O-O/NHMe et O-O/OMe. Ceux-ci diffèrent seulement par le groupement fonctionnel Z, donc la tête, l'une permettant les ponts hydrogènes et l'autre non,

et montrent des propriétés très semblables. Leurs barrières d'énergie rotationnelle sont virtuellement infranchissables et leurs populations d'angles favorisent un rotamère spécifique, ce qui pour a conséquence un moins grand nombre de configurations disponibles. Ces deux phénomènes devraient mener à un GFA de 4 pour les deux verres, cependant, c'est le cas seulement pour le verre O-O/NHMe. La mobilité des molécules dans la masse de verre a alors été prise en compte. En calculant le déplacement quadratique moyen à $T_g + 20K$, une constante d'autodiffusion est obtenue pour chacun des verres, avec $0.0154 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$ pour O-O/OMe et $0.0077 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$ pour O-O/NHMe. Le verre O-O/OMe montre qu'il conserve une certaine mobilité lui permettant de continuer à explorer l'espace configurationnelle lors du refroidissement (figure 20).

Les méthodologies appliquées aux verres moléculaires de la série méthyl, OMe et NHMe ont permis de démontrer les corrélations des changements structuraux sur des propriétés macroscopiques comme la température de transition vitreuse et le Glass Forming Ability. Il a été aussi possible de constater que ces propriétés sont largement influencées par le changement d'entropie configurationnelle dans les verres moléculaires. Ces corrélations donnent la possibilité de mieux guider le design de nouveaux verres moléculaires plus robustes thermodynamiquement ainsi que d'obtenir des températures de transition vitreuses voulues. Malgré cela, l'étude des verres moléculaires par simulation atomistique est loin d'être terminé. En effet, les données de MSD, bien qu'ayant aidé à étudier la particularité des verres O-O/OMe et O-O/NHMe, n'expliquent pas le portrait au complet. Il serait très intéressant de poursuivre cette étude en obtenant les fonctions d'autocorrélation des angles dièdres pour obtenir des dynamiques locales plus complètes qui pourraient expliquer plus en profondeur la différence que les linkers O apportent.

Bibliographie

- [1] C. Goodyear, "Improvement In India-Rubber Fabrics," June 15 1844. US Patent 3,633, Acc : 2015-05-16.
- [2] A. C. Council, "History of Polymers and Plastics for Students," 2015. Acc : 2015-05-15.
- [3] N. B. of Statistics of The People's Republic of China, "Monthly Output Plastic Products Current," 2015. Acc : 2015-05-10, Raf : 2015-04-30.
- [4] P. Flory and A. Vrij, "Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal Paraffin Hydrocarbons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 22, pp. 3548–3553, 1963.
- [5] G. P. Johari and M. Goldstein, "Viscous Liquids and the Glass Transition. ii. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 6, pp. 2372–2388, 1970.
- [6] R. N. Eren, A. Plante, A. Meunier, A. Laventure, Y. Huang, J. G. Briard, K. J. Creber, C. Pellerin, A. Soldera, and O. Lebel, "One Ring to Rule Them All : Effect of Aryl Substitution on Glass-Forming Ability in Mexylaminotriazine Molecular Glasses," *Tetrahedron*, vol. 68, no. 49, pp. 10130–10144, 2012.
- [7] Y. Shirota, "Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, pp. 1–25, 2000.

- [8] J. V. Grazulevicius, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses for Optoelectronic Applications," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 17, no. 9-10, pp. 694–696, 2006.
- [9] Y. Shirota and H. Kageyama, "Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 953–1010, 2007.
- [10] R. Lygaitis, V. Getautis, and J. V. Grazulevicius, "Hole-Transporting Hydrazones," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 770–788, 2008.
- [11] B. C. Hancock and G. Zografi, "Characteristics and Significance of the Amorphous State in Pharmaceutical Systems," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 86, no. 1, pp. 1–12, 1997.
- [12] L. Yu, "Amorphous Pharmaceutical Solids : Preparation, Characterization and Stabilization," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 48, no. 1, pp. 27–42, 2001.
- [13] P. Gao, "Amorphous Pharmaceutical Solids : Characterization, Stabilization, and Development of Marketable Formulations of Poorly Soluble Drugs with Improved Oral Absorption," *Molecular Pharmaceutics*, vol. 5, no. 6, pp. 903–904, 2008.
- [14] C. Neuber, A. Ringk, T. Kolb, F. Wieberger, P. Strohriegl, H.-W. Schmidt, V. Fokkema, M. Cooke, C. Rawlings, U. DÃijrig, A. W. Knoll, J.-F. de Marneffe, P. De Schepper, M. Kaestner, Y. Krivoshapkina, M. Budden, and I. W. Rangelow, "Molecular Glass Resists for Scanning Probe Lithography," vol. 9049, pp. 90491V–90491V–9, 2014.
- [15] P. W. Anderson, "More Is Different," *Science*, vol. 177, no. 4047, pp. 393–396, 1972.
- [16] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, "Supercooled Liquids and the Glass Transition," *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 259–267, 2001.

- [17] C.-Y. Wang and M. D. Ediger, "How Long Do Regions of Different Dynamics Persist in Supercooled o-Terphenyl?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 20, pp. 4177–4184, 1999.
- [18] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, "Relaxation in Glassforming Liquids and Amorphous Solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 6, pp. 3113–3157, 2000.
- [19] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press, 1991.
- [20] T. G. Fox and P. J. Flory, "Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. i. Influence of Molecular Weight," *Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 581–591, 1950.
- [21] A. Laventure, A. Soldera, C. Pellerin, and O. Lebel, "Heads vs. Tails : a Double-Sided Study of the Influence of Substituents on the Glass-Forming Ability and Stability of Aminotriazine Molecular Glasses," *New Journal of Chemistry*, vol. 37, no. 12, pp. 3881–3889, 2013.
- [22] F. Porzio, *Etude Par Dynamique Moleculaire de Cristaux Liquides Smectiques Presentant la Phase Inclinee SmC : Etude d'Isomeres Structuraux et Correlation Avec l'Experience*. PhD thesis, Universite de Sherbrooke, 2014.
- [23] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagler, "An Ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 7, pp. 2978–2987, 1994.
- [24] A. Soldera and N. Metatla, "Glass Transition of Polymers : Atomistic Simulation versus Experiments," *Physical Review E*, vol. 74, p. 061803, Dec 2006.
- [25] A. Plante, S. Palato, O. Lebel, and A. Soldera, "Functionalization of Molecular Glasses : Effect on the Glass Transition Temperature," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, pp. 1037–1042, 2013.

- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, \tilde{A} . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, “Gaussian[®]Lij09 Revision D.01,” 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [27] L. H. Thomas, *The Calculation Of Atomic Fields*, vol. 23. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927.
- [28] A. D. Becke, “A New Mixing Of Hartree-Fock And Local Density-Functional Theories,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [29] N. Metatla and A. Soldera, “Computation of Densities, Bulk Moduli and Glass Transition Temperatures of Vinylic Polymers from Atomistic Simulation,” *Molecular Simulation*, vol. 32, no. 14, pp. 1187–1193, 2006.
- [30] D. N. Theodorou and U. W. Suter, “Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses,” *Macromolecules*, vol. 19, no. 1, pp. 139–154, 1986.
- [31] H. Meirovitch, “Scanning Method As An Unbiased Simulation Technique And Its Application To The Study Of Self-Attracting Random Walks,” *Phys. Rev. A.*, vol. 32, pp. 3699–3708, 1985.

- [32] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [33] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular Dynamics With Coupling to an External Bath,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [34] S. Nose, “A Unified Formulation of The Constant Temperature Molecular Dynamics Methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.
- [35] W. G. Hoover, “Canonical Dynamics : Equilibrium Phase-Space Distributions,” *Physical Reviews A*, vol. 31, pp. 1695–1697, 1985.
- [36] A. H. P. H. P. Dupasquier, Alfredo E.; Dupasquier, *Positrons in Solids*. Springer-Verlag, 1979.
- [37] Wikipedia, “Euclidean Voronoi Diagram,” 2015. Acc : 2015-05-10, Fichier : Euclidean Voronoi diagram.svg.
- [38] Wikipedia, “Delaunay Triangulation,” 2014. Acc : 2015-05-10, Fichier : Delaunay circumcircles vectorial.svg.
- [39] D. B. B. Kenny B. Lipkowitz, Thomas R. Cundari, *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 23. Wiley-VCH, 2007.
- [40] Scipy, “scipy.spatial.Delaunay,” 2014. Acc : 2015-06-30.
- [41] Scipy, “scipy.spatial.Voronoi,” 2014. Acc : 2015-06-30.
- [42] C. B. Barber, D. P. Dobkin, and H. Huhdanpaa, “The Quickhull Algorithm For Convex Hulls,” *Acm Transactions On Mathematical Software*, vol. 22, no. 4, pp. 469–483, 1996.
- [43] A. Bondi, “van der Waals Volumes and Radii,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, 1964.
- [44] E. W. Weisstein, “Sphere-Sphere Intersection,” 2015. Acc : 2015-05-10.

- [45] A. Blondel and M. Karplus, “New Formulation for Derivatives of Torsion Angles and Improper Torsion Angles in Molecular Mechanics : Elimination of Singularities,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 17, no. 9, pp. 1132–1141, 1996.
- [46] M. Kerrisk, *The Linux Programming Interface : A Linux and UNIX System Programming Handbook*. No Starch Press, 1st ed., 2010.
- [47] Scipy, “Delaunay Triangulation,” 2015. Acc : 2015-06-30.