



HAL
open science

Simulation numérique de mouvements moléculaires photo-induits par la photo-isomérisation de molécules chromophores diluées dans un polymère.

Mohamed Saiddine

► **To cite this version:**

Mohamed Saiddine. Simulation numérique de mouvements moléculaires photo-induits par la photo-isomérisation de molécules chromophores diluées dans un polymère.. Physique [physics]. Université d'Angers, 2010. Français. NNT: . tel-00555555

HAL Id: tel-00555555

<https://theses.hal.science/tel-00555555>

Submitted on 13 Jan 2011

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

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

Simulation numérique de mouvements moléculaires photo-induits par la photo-isomérisation de molécules chromophores diluées dans un polymère

Thèse de Doctorat

Spécialité : Physique
École Doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Présentée et soutenue publiquement
le 9 juillet 2010
à l'Université d'Angers

par **Mohamed SAIDDINE**

Devant le jury ci-dessous :

Rapporteurs :	J-M. NUNZI	Professeur à l'Université de Queen's (Canada)
	A. PERERA	Chargé de recherche CNRS à l'Université de Paris 6
Examineurs :	P. BLANCHARD	Directeur de Recherche CNRS à l'Université d'Angers
	J-L. FILLAUT	Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1
	E. ISHOW	Maître de conférences à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan
	B. SAHRAOUI	Professeur à l'Université d'Angers
Directeur de thèse :	V. TEBOUL	Maître de conférences à l'Université d'Angers

Remerciement

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) et à l'Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers (MOLTECH ANJOU UMR 6200).

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur André MONTEIL, ancien Directeur du laboratoire POMA, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi que Monsieur Patrick BATAIL directeur de l'Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Victor TEBOUL, mon directeur de thèse, pour m'avoir confié ce sujet de thèse, pour m'avoir encadré durant ces années de thèse avec beaucoup de patience, disponibilité et de professionnalisme..., ce fut très sincèrement un réel plaisir de travailler à ses côtés pendant ces années.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Messieurs Jean-Michel NUNZI, Professeur à l'Université de Queen's (Canada) et Aurélien PERERA, Chargé de recherche à l'Université de Paris 6 pour avoir bien voulu accepter de rapporter ce mémoire de thèse.

Je suis reconnaissant à Messieurs, Philippe BLANCHARD, Directeur de recherche à l'Université d'Angers, Jean-Luc FILLAUT, Directeur de recherche à l'Université de Rennes 1, Bouchta SAHRAOUI, Professeur à l'Université d'Angers et à Madame Elena ISHOW, Maître de Conférences à l'E.N.S de Cachan d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, que ce soit d'un point de vue scientifique ou dans la vie de tous les jours. Je tiens à remercier aussi tous les thésards du laboratoire (MOLTECH ANJOU) et du Laboratoire de Photonique d'Angers (LPHiA). Un grand merci à mes collègues de bureau pour leur bonne humeur quotidienne.

Je suis redevable à toute l'équipe de département de physique pour leurs encouragements, et pour leurs conseils et aides précieux concernant l'enseignement que j'ai partagé avec eux lors de l'année universitaire 2009-2010. Je remercie plus particulièrement Madame Nathalie Gaumer, Mohamed Salhi, Stéphane Chaussedent et Bouchta Sahraoui. Je remercie aussi Monsieur Abdelkrim EL-GHAYOURY, maître de conférences à l'Université d'Angers, pour le temps qu'il a consacré pour lire et corriger une partie de ce travail.

Je remercie également les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu dans cette voie : ma mère, mon père, mes frères et sœurs ...

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1 : Transition vitreuse

1. Phénoménologie de la transition vitreuse.....	6
1.1. Introduction.....	6
1.2. L'état surfondu.....	6
1.3. L'état vitreux.....	8
2. Différentes approches théoriques de la transition vitreuse	10
2.1. Approche du volume libre.....	10
2.2. Approche d'Adam-Gibbs.....	11
2.3. Théorie de couplage de modes (MCT).....	12

Chapitre 2 : Dynamique moléculaire

1. Introduction.....	14
2. Simulation par dynamique moléculaire	15
2.1. Principe.....	15
2.2. Intégration des équations du mouvement.....	16
2.3. Choix du pas d'intégration.....	18
2.4. Conditions aux limites périodiques.....	19
2.5. Rayon de coupure.....	20
2.6. Différents ensembles : NVT, NVE, NPT.....	20
2.7. Formalisme des quaternions.....	20
2.8. Calcul de l'énergie cinétique, la température et la pression.....	22
3. Fonctions de corrélation	23
3.1. Introduction.....	23
3.2. Structure.....	24
3.2.1. Fonction de distribution radiale	24
3.2.2. Facteur de structure.....	25
3.3. Dynamique	26

3.3.1. Temps de relaxation.....	27
3.3.2. Fonction de corrélation $C(t)$	27
3.3.3. Déplacements carrés moyens (MSD)	28
3.4. Fonctions de corrélation spatio-temporelles	28
3.4.1. Fonction de van Hove	28
3.4.2. Paramètre non gaussien	30
3.4.3. Fonction intermédiaire de diffusion.....	30
4. Conclusion.....	31

Chapitre 3 : Généralités sur le PMMA et le DR1, modèle de simulation

1. Généralités sur le polyméthacrylate de méthyle et le DR1.....	37
1.1. Description du photochrome	37
1.2. Structure du photochrome DR1	37
1.3. Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques.....	38
1.4. Le polymère PMMA-DR1	39
1.5. Spécificité des polymères.....	40
2. Mécanisme du mouvement photo-induit : Modèles.....	41
2.1. Modèle de type effet de gradient de pression locale (Barret et al.).....	42
2.2. Modèle de type effet du gradient de champ électrique (Kumar et al.).....	42
2.3. Modèle de marche aléatoire du photochrome (J-M. Nunzi et al.).....	43
2.4. Modèle de champ moyen (Pederson et al.)	44
3. Modèle et détails de simulation.....	44
3.1. Approximation, potentiel d'interaction	44
3.2. Configuration initiale	46
3.3. Polymérisation et phase d'équilibration	47
3.4. Processus d'isomérisation et système simulés.....	48
4. Conclusion	50

Chapitre 4 : Propriétés statiques

1. Introduction.....	54
2. Fonction de distribution radiale.....	54

2.1. Introduction.....	54
2.2. Effet de la longueur de chaîne et de température sur la structure.....	55
2.2.1. Isomérisation non déclenchée.....	55
2.2.2. Isomérisation déclenchée.....	57
2.2.2.1. Traitement en dessous de Tg.....	57
2.2.2.2. Traitement en dessus de Tg.....	58
3. Facteur de structure.....	59
4. Comparaison de la structure du matériau pour les formes cis et trans	62
5. Conclusion.	63

Chapitre 5 : Propriétés dynamiques

1. Introduction.....	67
2. Isomérisation inactive	67
2.1. Déplacement quadratique moyen	67
2.1.1. Influence de la longueur de chaîne sur la dynamique.....	68
2.1.2. Comparaison de la dynamique des molécules de la matrice et du photochromes.	73
2.1.3. Effet de la température sur la dynamique du milieu monomère	75
2.1.4. Comparaison de la dynamique du matériau pour les formes trans et cis	76
2.1.5. Mouvement du photochrome dans un milieu monomère et polymère.....	77
2.2. Coefficient de diffusion.....	78
2.2.1. Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température.....	78
2.2.2. Influence de la longueur de chaîne.....	80
2.3. Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons	80
2.4. Temps de relaxation $\tau\alpha$	86
2.5. coefficient d'étirement β	88
3. Isomérisation active	90
3.1. Processus de migration moléculaire	90
3.2. Déplacement quadratique moyen	91
3.2.1. Effet de la longueur de chaîne et de la température.....	91
3.2.2. Traitement au voisinage du DR1.....	94
3.3. Coefficient de diffusion.....	95
3.4. Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons	96

3.5. Temps de relaxation τ_α	99
3.6. coefficient d'étirement β	100
4. Conclusion	100

Chapitre 6 : Hétérogénéité dynamique

1. Introduction.....	105
2. Définition des hétérogénéités dynamiques.....	106
3. Violation de la relation de Stokes-Einstein.....	107
4. Fonction de corrélation de Van Hove $G(r,t)$.....	107
5. Paramètre non gaussien.....	111
5.1. Isomérisation inactive.....	112
5.1.1. Milieu monomère	112
5.1.2. Milieu polymère	114
5.2. Isomérisation active.....	116
6. Conclusion	117

Conclusion générale et perspectives

Bibliographie

Listes des publications et communications

Annexe

Introduction générale

Depuis sa découverte, le phénomène d'isomérisation photo-induite de l'azo-benzène suscite un intérêt croissant dans la communauté scientifique du fait des propriétés physiques et des diverses applications (stockage optique des données, traitement d'image en temps réel, guides d'ondes, modulateur électro-optique...) qui en résultent. Différents modèles ont été proposés pour donner une explication à ce phénomène physique. On peut citer le modèle de marche aléatoire (J-M. Nunzi et al.), l'effet de gradient de pression locale (Barret et al.), ou encore l'effet de gradient de champ électrique (Kumar et al.). Du fait de l'apparition de phénomènes dissipatifs hors d'équilibre, les phénomènes photo-induits n'avaient jusqu'à présent jamais été étudiés par des simulations numériques réalistes à l'échelle atomique, de type dynamique moléculaire.

Sous l'action de la lumière, les cycles répétés de photo-isomérisation *trans-cis-trans* se manifestent par des phénomènes de migration importants de la matière conduisant à la déformation de la surface du polymère, qui peut être caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). La matière migre alors des franges claires vers les franges sombres.

La différence de géométrie entre l'état *trans* et l'état *cis* s'accompagne d'une variation de certaines propriétés comme l'indice de réfraction, la constante diélectrique, l'absorbance...

Le premier type de mouvement est l'isomérisation *trans-cis* des photochromes. Sous illumination polarisée linéairement, la photo-isomérisation *trans-cis* des molécules d'azobenzène n'est possible que si le moment dipolaire de transition du photochrome possède une composante parallèle à la polarisation de la radiation incidente. Le deuxième type de mouvement *cis-trans* se fait soit thermiquement soit optiquement.

A l'état surfondu ou vitreux comme le sont les polymères amorphes, la matière s'auto-organise de manière dynamique. Ces auto-organisations de durées de vie finie font actuellement l'objet d'intenses recherches dans la communauté internationale. Il est en effet souvent supposé que ces auto-organisations sont à l'origine de l'étrange comportement dynamique des liquides surfondus et des verres. Il paraît alors possible via la modification de ces auto-organisations d'influencer les propriétés dynamiques des matériaux amorphes, i.e. des propriétés comme : sa viscosité, ses propriétés de transport et son vieillissement physique. L'un des buts de cette thèse, est d'étudier les relations entre des modifications introduites sur ces auto-organisations via un élément perturbateur, qui pourra être un azo-benzène modifié dont la forme (*cis* ou *trans*) change de manière photo-stimulée donc contrôlée, et les résultats

observés sur l'ensemble du matériau. Le mouvement de la molécule d'azo-benzène à l'intérieur du milieu qui est toujours mal connu sera aussi étudié. L'autre but de ce travail est de comprendre les phénomènes physiques induits par la photo-isomérisation de l'azo-benzène dans le polymère, phénomènes induisant expérimentalement des mouvements massifs de matériau.

Le premier chapitre donnera un aperçu sur la phénoménologie de la transition vitreuse. Quelques modèles expliquant le formidable ralentissement de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse seront également présentés. Le deuxième chapitre s'attache à la description détaillée de la méthode de simulation de dynamique moléculaire qui est utilisée pour simuler les propriétés structurales et dynamiques pour des systèmes physiques. Nous définirons aussi les grandeurs physiques que nous avons utilisées lors de ce travail de thèse pour calculer les propriétés structurales et dynamiques. Dans le troisième chapitre nous présenterons de manière générale le polymère polyméthacrylate de méthyle et le photochrome DR1 'Disperse Red 1' que nous allons utiliser. Les modèles expliquant le mouvement photo-induit et les différents systèmes étudiés seront présentés. Et enfin nous détaillerons, notre modèle de simulation. Le quatrième chapitre sera consacré aux propriétés structurales, qui ont été étudiées en utilisant la fonction de distribution radiale et le facteur de structure. Dans le cinquième chapitre nous présenterons nos résultats concernant la dynamique, et nous montrerons que le cycle d'isomérisation *trans-cis-trans* des photochromes donne lieu à une augmentation très importante de la diffusion des molécules de la matrice.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à l'étude des hétérogénéités dynamiques. Dans la même partie, nous montrons que la photo-isomérisation des molécules sondes induit une nouvelle hétérogénéité dynamique dans la matrice. Pour cela, nous décrivons le comportement du paramètre non gaussien α_2 et la partie self $G_s(r,t)$ de la fonction de corrélation de Van Hove avec et sans isomérisation des photochromes, en fonction de la température et de la longueur de chaîne.

Chapitre 1

Transition vitreuse

Chapitre 1 : Transition vitreuse

Sommaire

1. Phénoménologie de la transition vitreuse.....	6
1.1. Introduction.....	6
1.2. L'état surfondu.....	6
1.3. L'état vitreux.....	8
2. Différentes approches théoriques de la transition vitreuse	10
2.1. Approche du volume libre	10
2.2. Approche d'Adam-Gibbs.....	11
2.3. Théorie de couplage de modes (MCT).....	12

Dans le cadre de ma thèse, je me suis intéressé à la structure et à la dynamique à l'équilibre et hors d'équilibre de verres et polymères dopés. Avant de présenter mes résultats, il convient de rappeler quelques notions sur la transition vitreuse.

1. Phénoménologie de la transition vitreuse

1.1. Introduction

La transition vitreuse correspond au passage d'un état d'équilibre métastable (liquide surfondu) à un état hors d'équilibre (structure amorphe ou verre) correspondant à un arrangement atomique ou moléculaire figé à l'échelle du temps d'observation. On définit en général la transition vitreuse comme le point thermodynamique où la viscosité atteint 10^{13} poises ($1 \text{ poise} = 0.10 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ce qui correspond à un temps de relaxation structurale de l'ordre de 10^3 secondes, au fur et à mesure que la température décroît, la viscosité s'accroît progressivement au point qu'il se transforme en un solide, sans qu'il y ait eu formation de cristaux. Les récents travaux expérimentaux et numériques ont dévoilé que la dynamique devient de plus en plus hétérogène et spatialement corrélée à l'approche de la transition vitreuse.

La problématique liée à la transition vitreuse représente l'un des plus importants problèmes irrésolu dans le domaine de la matière condensée, depuis maintenant plusieurs années, un nombre croissant de laboratoires universitaires s'intéressent à ce problème de physique. Pourtant du fait de la complexité de ce sujet aucun modèle ne semble aujourd'hui en mesure d'en donner une vue globale. La difficulté majeure de la compréhension de ce problème provient d'un état particulier commun l'état vitreux.

La transition vitreuse est un phénomène extrêmement important sur le plan pratique, car elle touche plusieurs domaines scientifiques comme (la géologie (verres volcaniques), la biologie et l'astrophysique (l'eau des comètes est sous forme vitreuse))...

1.2. L'état surfondu

L'un des problèmes les plus difficiles de physique de la matière condensée est la compréhension de la dynamique et la thermodynamique des liquides surfondus [1]. Un liquide surfondu est un liquide qui se trouve en dessous de sa température de fusion T_f .

Thermodynamiquement en dessous de T_f , le système est en équilibre métastable jusqu'à une température T_g où il devient hors d'équilibre, le passage du liquide simple à un liquide surfondu ne s'accompagne pas de modifications structurales, les fonctions de distributions radiales et les facteurs de structure sont relativement peu sensibles au refroidissement qui conduit à l'état vitreux. En revanche les propriétés dynamiques comme la viscosité ou le coefficient de diffusion dépendent fortement de la température.

Les liquides surfondus pour lesquels l'augmentation des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, est plus rapide qu'une simple exponentielle (toluène, eau,...), sont dits liquides fragiles suivent la classification d'Angell [2], et la relaxation de ce type de liquides est dite super-Arrhénienne, ce comportement non-Arrhenien (voir figure 1.1) est en général bien décrit par la loi de Vogel- Fulcher -Tammann :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A T_K}{T - T_0}\right)$$

Où T_K est la température de Kauzmann et A est l'énergie d'activation.

Les liquides surfondus pour lesquels l'augmentation des temps de relaxation augmente de manière exponentielle, en fonction de l'inverse de la température ($\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \dots$), sont appelés liquides surfondus forts. Dans ce cas, la dépendance de la viscosité en fonction de l'inverse de la température suit une loi d'Arrhenius

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{T}\right)$$

Où E_a est l'énergie d'activation.

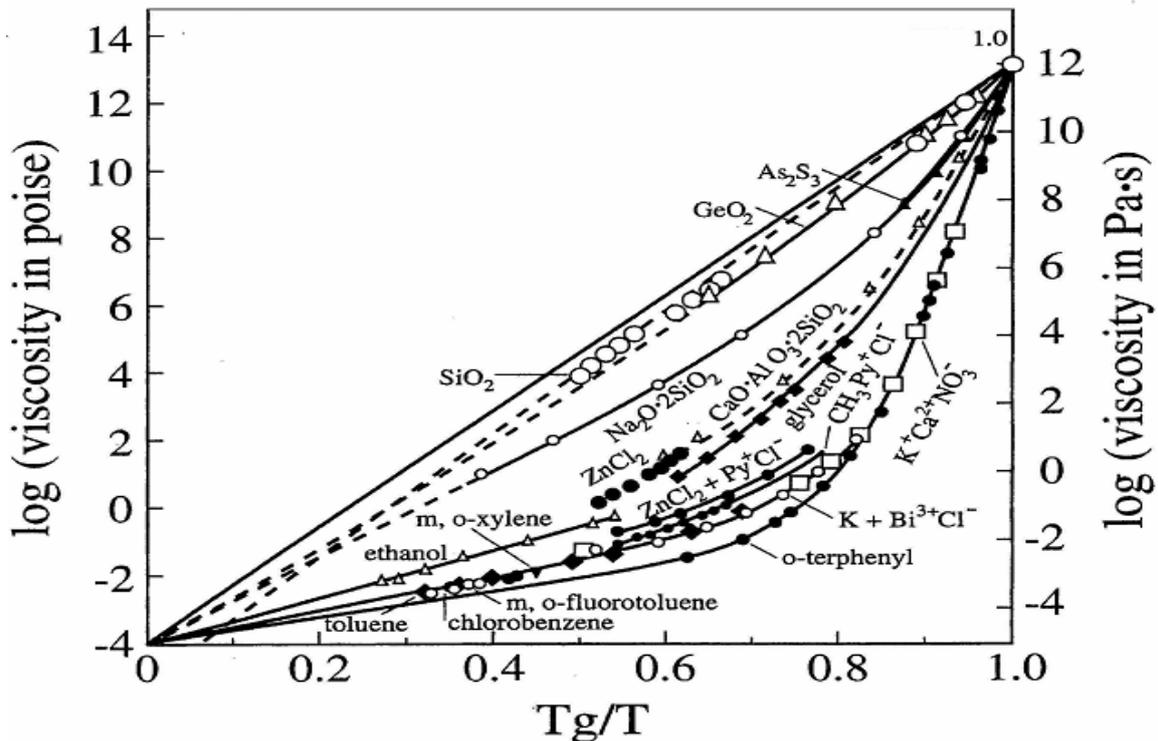


FIG. 1.1- La viscosité η de différents liquides vitrifiables en fonction de l'inverse de la température réduite, montrant les différences entre liquides fragiles et forts au sens d'Angell [2].

1.3. L'état vitreux

Le terme verre désigne dans la vie courante un matériau transparent, mais pour un physicien, ce terme possède un sens plus large. En effet, on peut obtenir un verre à partir de nombreux liquides polymériques ou moléculaires, il suffit seulement de refroidir ces liquides de manière adéquate. Du point de vue thermodynamique, la cristallisation est inéluctable, mais elle peut être évitée en faisant une trempe plus rapide pour un liquide donné. En effet, la façon la plus simple de créer un verre est de réaliser un refroidissement rapide d'un liquide. En refroidissant rapidement le liquide, on le fige dans un état désordonné, empêchant les atomes (molécules) de s'organiser en formant un état cristallin, dans ce cas le système est hors d'équilibre, et toute réorganisation structurale est interdite. Le système reste sans ordre à longue portée, ce scénario typique de la transition vitreuse s'accompagne d'un ralentissement spectaculaire des mouvements des molécules mais les propriétés structurales sont peu sensibles à ce changement. On peut aussi créer un verre par compression, (centrifugation) ou compression isotherme rapide, ou par une condensation de vapeur sur une paroi froide. Cet

événement se caractérise par une discontinuité à la température de fusion T_f des variables thermodynamiques telles que le volume spécifique V_s ou l'enthalpie H . Les verres sont caractérisés par leur rigidité et par l'absence d'ordre à longue portée. Un autre aspect fondamental de cet état de la matière est qu'il se trouve hors d'équilibre, c'est-à-dire dans un état qui évolue continuellement dans le temps vers un état d'équilibre qu'il n'arrive pas à rejoindre [3]. Ce comportement de l'état vitreux peut être décrit par l'évolution de la dérivée première de l'énergie libre, du volume ou de l'entropie, par rapport à la température, ou par une propriété dynamique comme la viscosité.

La température en dessous de laquelle le liquide ne coule plus (le liquide est devenu solide) s'appelle la température de transition vitreuse T_g . La température de transition vitreuse d'un matériau peut être mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou avec un viscoanalyseur. La figure 1.2 donne une vue schématique de l'évolution de $V_s(T)$ ou de $H(T)$. Lorsque la température diminue, la cristallisation se traduit par une discontinuité de la courbe à T_f . La transition est caractérisée par une rupture de pente à la température T_g , cette transition ne s'apparente pas à une transition de phase classique, et le changement s'opère dans une petite plage de températures. La température de transition vitreuse dépend également de la vitesse de refroidissement du système, T_g est d'autant plus élevée que la trempe est rapide (figure 1.2).

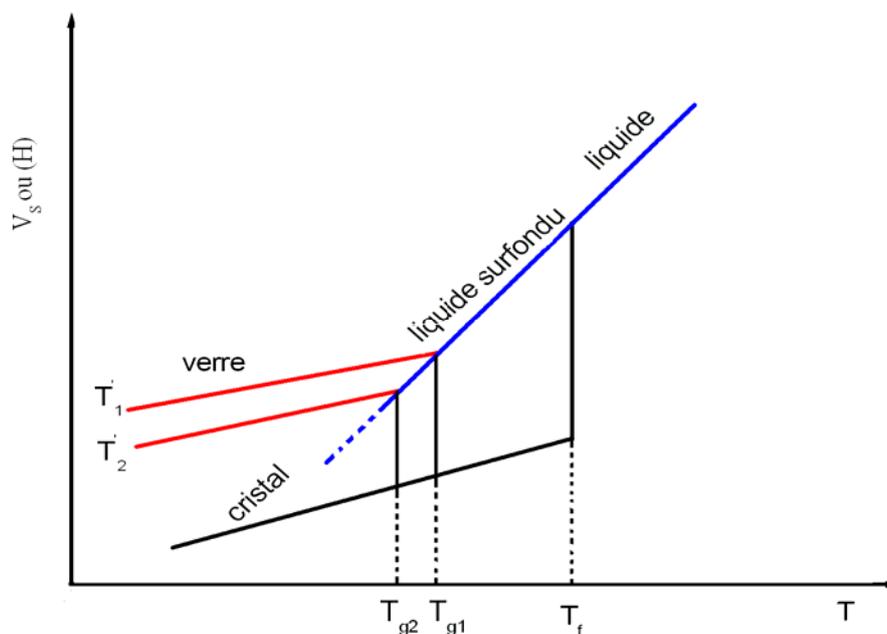


FIG. 1.2- Diagramme de phase schématisant la continuité de la phase liquide vers la phase surfondu.

2. Différentes approches théoriques de la transition vitreuse

Pour expliquer le phénomène de la transition vitreuse et l'état vitreux, divers modèles théoriques ont été développés. Cependant, aucun modèle ne reproduit l'ensemble des données expérimentales.

2.1. Approche du volume libre

Cette théorie a été développée par Flory, Cohen et Turnbull [4, 5, 6]. Considérons un liquide surfondu, et soit V_0 le volume occupé par la molécule et V_1 le volume inoccupé autour de la molécule ce volume est appelé le volume libre, le refroidissement du liquide surfondu conduit à une diminution de volume libre V_1 (le volume propre de chaque molécule V_0 reste constant), dans ce cas chaque molécule se trouve enfermée dans une cage formée par ses plus proches voisines. Cependant, des collisions occasionnelles (figure 1.3) peuvent permettre à quelques molécules de sortir de leurs cages, l'état vitreux est obtenu lorsque le volume libre $V_1 < V_0$.

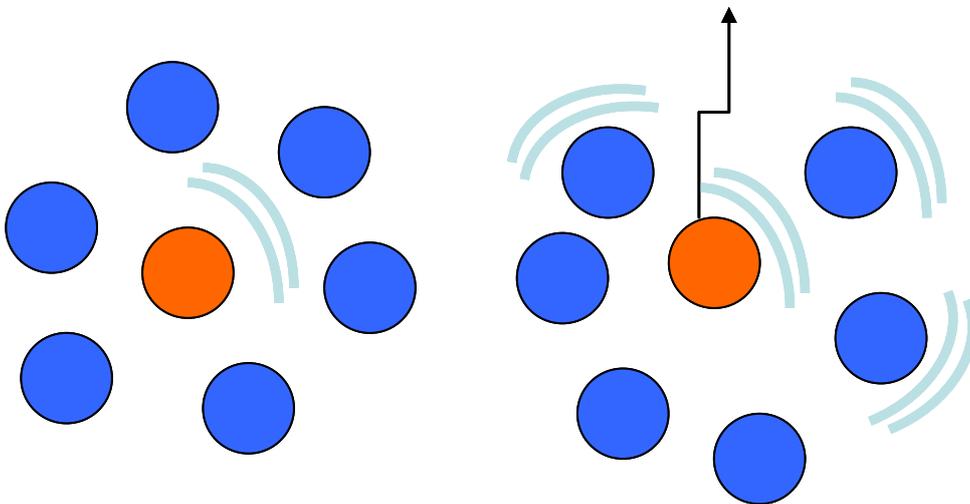


FIG. 1.3- Vue schématique d'une particule dans une cage formée par ses plus proches voisines.

Plusieurs travaux [7,8] ont été basés sur la théorie du volume libre, pour expliquer les hétérogénéités dynamiques par des phénomènes de percolation. D'après le modèle WLF

(Williams, Landel, Ferry) tiré de cette approche, la relation entre la viscosité à T_g et T suit la relation suivante :

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2 + (T-T_g)}$$

Avec C_1 et C_2 sont des constantes, $\eta(T)$ la viscosité à la température T et $\eta(T_g)$ la viscosité à la température T_g . Cette relation est valable si $T \in [T_g, T_g + 100K]$.

2.2. Approche d'Adam-Gibbs

L'augmentation considérable du temps de relaxation ainsi que la manifestation d'une dynamique hétérogène à l'approche de la température de transition vitreuse, sont interprétées par Adam et Gibbs comme résultat d'un comportement collectif et coopératif mettant en jeu une longueur caractéristique de l'ordre de quelques diamètres moléculaires.

Adam et Gibbs ont développé une théorie statistique afin de relier diverses grandeurs macroscopiques au temps caractéristique du mouvement moléculaire avant et après la transition vitreuse. Ces auteurs sont les premiers à avoir introduit la notion de coopérativité [9], ils ont reliés les propriétés dynamiques à l'entropie configurationnelle et la dépendance en température de la viscosité et du temps de relaxation est donnée dans ce modèle par :

$$\tau_\alpha \propto \eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right)$$

Où C est une constante, et S_c est l'entropie configurationnelle :

$$S_c = K_b \ln(N_c)$$

N_c étant le nombre de configuration accessibles par le système, N_c est faible si le système est coopératif ce qui conduit à une augmentation du temps de relaxation τ_α selon une loi de type VFT (Vogel- Fulcher –Tammann).

2.3. Théorie de couplage de modes (MCT)

La théorie de couplage de modes [10] dont l'abréviation MCT (de l'anglais Mode coupling Theory) a été élaborée par Götze et Sjögren. Cette théorie prédit l'existence d'une température critique T_c ($T_c \approx 1,2T_g$) au dessus de laquelle les systèmes ont un comportement ergodique et en dessous de laquelle les systèmes ne sont plus ergodiques. Cette théorie décrit quantitativement la dynamique des liquides au dessus de la température T_c , mais prédit un arrêt de la relaxation structurale à une température trop élevée, puisque $T_c > T_g$.

Les mouvements par sauts à basse température, négligés dans cette théorie, sont supposés rétablir la dynamique à basses température. Cette théorie ne prédit pas les mouvements coopératifs hétérogènes observés par simulation et expérimentalement. En revanche, elle reproduit bien qualitativement le comportement du milieu à haute température.

Chapitre 2

Dynamique moléculaire

Chapitre 2 : Dynamique moléculaire

Sommaire

1. Introduction	14
2. Simulation par dynamique moléculaire	15
2.1. Principe.....	15
2.2. Intégration des équations du mouvement.....	16
2.3. Choix du pas d'intégration.....	18
2.4. Conditions aux limites périodiques.....	19
2.5. Rayon de coupure.....	20
2.6. Différents ensembles : NVT, NVE, NPT.....	20
2.7. Formalisme des quaternions.....	20
2.8. Calcul de l'énergie cinétique, la température et la pression.....	22
3. Fonctions de corrélation	23
3.1. Introduction.....	23
3.2. Structure.....	24
3.2.1. Fonction de distribution radiale	24
3.2.2. Facteur de structure.....	25
3.3. Dynamique	26
3.3.1. Temps de relaxation.....	27
3.3.2. Fonction de corrélation $C(t)$	27
3.3.3. Déplacements carrés moyens (MSD)	28
3.4. Fonctions de corrélation spatio-temporelles	28
3.4.1. Fonction de van Hove	28
3.4.2. Paramètre non gaussien	30
3.4.3. Fonction intermédiaire de diffusion.....	30
4. Conclusion	31

1. Introduction

La naissance de la simulation numérique débute dans les années 1950 et elle est apparue avec l'arrivée des ordinateurs. C'est un bon outil pour traiter des phénomènes qui ne sont pas forcément accessibles par l'expérience. La première simulation utilisant la méthode de Monte Carlo basée sur la physique statistique, remonte au travail de Metropolis et al. en 1953. La simulation utilisant la méthode de dynamique moléculaire a ensuite été effectuée à deux dimensions sur un modèle de disques rigides par Alder et Wainright [11] en 1956. En 1964 Rahman a réalisé la première simulation de dynamique moléculaire d'un liquide simple (Argon), en utilisant un potentiel de Leannard-Jones [12] avec un pas de temps de simulation de 10^{-11} seconde pour un temps de CPU de 0,05 h. La simulation de l'eau liquide [13] a suivi en 1975.

Durant ces dernières décennies, la progression constante de la puissance des ordinateurs associée à l'abaissement considérable des coûts, a ouvert la possibilité de réaliser des simulations numériques sur des ordinateurs personnels. Même si quelques super-ordinateurs restent nécessaires pour des simulations très importantes, il devient possible de faire exécuter des simulations numériques sur des ordinateurs bon marché. Les principales méthodes de simulation utilisées en matière condensée sont : la simulation par dynamique moléculaire et la simulation Monte Carlo. La première méthode est basée sur la résolution des équations du mouvement pour l'ensemble des atomes du système. Cette méthode offre le moyen de calculer précisément les propriétés dynamiques (coefficient de diffusion, viscosité, temps de relaxation...) et statiques (fonction de distribution radiale, facteur de structure,...) du système étudié. La deuxième méthode (Monte Carlo) est basée sur des tirages aléatoires de configurations de positions atomiques. Ces tirages sont réalisés en respectant la loi de probabilité de Boltzmann. Les moyennes qui en sont déduites correspondent alors aux moyennes thermodynamiques. Cependant, cette méthode ne permet pas en principe de déterminer les grandeurs dynamiques.

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à simuler l'évolution d'un système au cours du temps. Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension ou la prédiction de résultats expérimentaux. Dans la pratique, cela revient concrètement à simuler le mouvement et les interactions d'un grand nombre d'atomes ou de molécules dans le temps.

2. Simulation par dynamique moléculaire

2.1. Principe

Les simulations de dynamique moléculaire [14] reposent sur la résolution, pour tout atome i ($i = 1, \dots, N$) du système, des équations du mouvement :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)$$

Où m_i , \mathbf{r}_i et $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)$ sont respectivement la masse, la position d'une particule (atome ou molécule) i et la force qui s'exerce sur elle par les $N - 1$ autres particules, cette dernière peut s'exprimer aussi en fonction des forces d'interactions de paires atomiques $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ sous la forme suivante :

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j, j \neq i} \mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$$

La force $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i)$ dérive l'énergie potentielle totale d'interaction U :

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

En général l'énergie potentielle U s'écrit sous la forme :

$$U = U_{\text{Liaisons}} + U_{\text{Angles}} + U_{\text{Torsions}} + U_{\text{Electrostatique}} + U_{\text{Lennard-Jones}}$$

$$\text{Où } U_{\text{Liaisons}} = \sum_i \frac{k_i}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i,0})^2$$

$$U_{\text{Angles}} = \sum_i \frac{k_\theta^i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2$$

$$U_{\text{Torsions}} = \sum_n \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \delta))$$

$$U_{\text{Electrostatique}} = \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

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

D'où

$$U = \sum_i \frac{k_i}{2} (r_i - r_{i,0})^2 + \sum_i \frac{k_\theta^i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_n \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \delta)) + \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

où k_i et $r_{i,0}$ représentent, respectivement, la constante de force de liaison et la longueur de la liaison à l'équilibre, k_θ^i et $\theta_{i,0}$ sont respectivement, la constante de force angulaire et l'angle de valence à l'équilibre, $\frac{V_n}{2}$, n et δ sont respectivement la barrière de torsion, sa périodicité et sa phase. ϵ_0 , q_i et r_{ij} sont respectivement la permittivité du vide, la charge partielle portée par l'atome i et la distance entre l'atome i et l'atome j . ϵ_{ij} et σ_{ij} correspondent aux paramètres de van der Waals pour la paire atomique (i,j) .

2.2. Intégration des équations du mouvement

Il existe plusieurs algorithmes pour la résolution numérique des équations du mouvement. L'efficacité d'une simulation de dynamique moléculaire est évidemment liée à l'algorithme utilisé, la rapidité de l'exécution peut être déterminante. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans une simulation de dynamique moléculaire est consommé dans le calcul des forces. Il existe différents algorithmes pour résoudre l'équation du mouvement, le plus utilisé à l'heure actuelle est l'algorithme de Verlet [15]. Ce dernier a pour but d'effectuer une intégration pas par pas en exprimant la position d'une particule i à l'instant $t+\delta t$ à partir de sa position aux instants t et $t-\delta t$. δt représente ici le pas d'intégration. Les deux expressions de la position en $t+\delta t$ et en $t-\delta t$ via un développement en série de Taylor conduisent à :

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) - \frac{F_i(t)}{m_i} (\delta t)^2$$

Où δt est choisi en fonction du système étudié. δt doit être typiquement un ordre de grandeur plus court que les temps les plus courts des phénomènes physiques pris en compte dans le calcul. Typiquement δt vaudra 1 femto seconde (10^{-15} s) pour les solides ou les liquides, et 10 femto secondes pour les gaz. Ensuite la vitesse est exprimée par :

$$v_i(t) = \frac{1}{2\delta t} (r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t))$$

L'algorithme de Verlet est très satisfaisant pour les systèmes atomiques, alors que dans le cas des systèmes polyatomiques, le traitement du mouvement rotationnel des molécules considérées comme rigides nécessite la connaissance des vitesses avec une meilleure précision, puisque celle-ci intervient directement dans l'équation du mouvement rotationnel. Pour pallier à ce manquement de l'algorithme de Verlet, nous avons utilisé dans ce travail l'algorithme prédicteur-correcteur de Gear [16, 17]. On y commence par une prédiction, c'est à dire un développement limité des équations du mouvement à un ordre arbitraire (3 par exemple ici les indices i des molécules sont omis).

$$x^p(t + \delta t) = x(t) + v(t)\delta t + \frac{a(t)\delta t^2}{2} + \frac{b(t)\delta t^3}{6} + \dots$$

$$v^p(t + \delta t) = v(t) + a(t)\delta t + \frac{b(t)\delta t^2}{2} + \dots$$

$$a^p(t + \delta t) = a(t) + \frac{b(t)\delta t}{2} + \dots$$

$$b^p(t + \delta t) = b(t) + \dots$$

Les vitesses $v(t)$, les accélérations $a(t)$ et les dérivées troisièmes $b(t)$ sont supposés connues, et calculées au pas précédent. Le p mis en exposant signifie "prédit". Les équations du mouvement, pas encore évoquées ici, sont l'objet de la phase de correction. La différence entre les accélérations prédites et corrigées est donnée par :

$$\delta a(t + \delta t) = a^c(t + \delta t) - a^p(t + \delta t)$$

Où

$$a^c(t + \delta t) = \frac{F(x_j^p)}{m}$$

C'est-à-dire les accélérations que les molécules subiraient si les positions prédites étaient correctes. En corrigeant ces positions, on obtient :

$$x^c(t + \delta t) = x^p(t + \delta t) + c_0 a(t + \delta t)$$

$$v^c(t + \delta t) = v^p(t + \delta t) + c_1 a(t + \delta t)$$

$$a^c(t + \delta t) = a^p(t + \delta t) + c_2 a(t + \delta t)$$

$$b^c(t + \delta t) = b^p(t + \delta t) + c_3 a(t + \delta t)$$

Les coefficients c_0, c_1, c_2, c_3 dits de Gear, sont optimisés pour les plus grandes stabilités et précision des trajectoires. Dans le cas qui nous intéresse ici on obtient [18] :

$$c_0 = \frac{1}{6}, \quad c_1 = \frac{5}{6}, \quad c_2 = 1, \quad c_3 = \frac{1}{3}.$$

Ces coefficients dépendent à la fois de l'ordre du développement et de l'ordre de l'équation différentielle. On peut ainsi considérer une équation du mouvement comme une équation de deuxième ordre ou comme deux équations du premier ordre. On peut répéter la phase de correction jusqu'à ce que les accélérations ne varient plus de façon sensible. Cependant, en dynamique moléculaire, c'est la phase de correction qui est la plus coûteuse en temps de calcul, puisqu'elle fait appel au calcul des forces. En général, on se contente d'un pas de correction, quitte à réduire le pas d'intégration.

2.3. Choix du pas d'intégration

Le choix du pas d'intégration est manifestement d'une importance cruciale pour le succès de la méthode de simulation. En effet, le pas du temps doit être court par rapport au temps qu'il faut pour une particule de vibrer autour de sa propre longueur. Une façon pour poser le critère, est que le pas du temps devrait être environ 10 fois plus court que la période de la vibration de la plus haute fréquence dans la simulation. Cependant, l'espace de configuration de l'échantillon au cours de la simulation sera plus grand si le pas du temps est plus long. Dans l'intérêt de l'efficacité du calcul, il est souhaitable de prendre un pas de temps aussi long que possible.

2.4. Conditions aux limites périodiques

Du fait de la petite taille des échantillons simulés, les effets de bord ou de surface ne sont pas négligeables, car une fois les molécules en mouvement dans la boîte de simulation, les plus proches des bords finissent par en sortir. Pour supprimer ces artefacts on utilise les conditions aux limites périodiques [19, 20].

La convention d'image minimale (conditions aux limites périodiques CPL, en anglais PBC¹) est utilisée pour le calcul des interactions entre chaque molécule. On suppose une cellule imaginaire centrée sur une molécule considérée de même taille et de même géométrie que la boîte de simulation centrale. Cette cellule comprend à chaque fois des molécules de la boîte de simulation et des molécules images appartenant aux cellules images du réseau. La boîte de simulation est entourée de répliques exactes de la cellule principale, contenant le même nombre de molécules situées aux mêmes positions, les molécules qui se retrouvent hors de la boîte sont immédiatement remplacées par leurs images respectives, provenant de la boîte image adéquate, ce qui assure la conservation du nombre de molécules dans la boîte principale de simulation voir figure ci dessous.

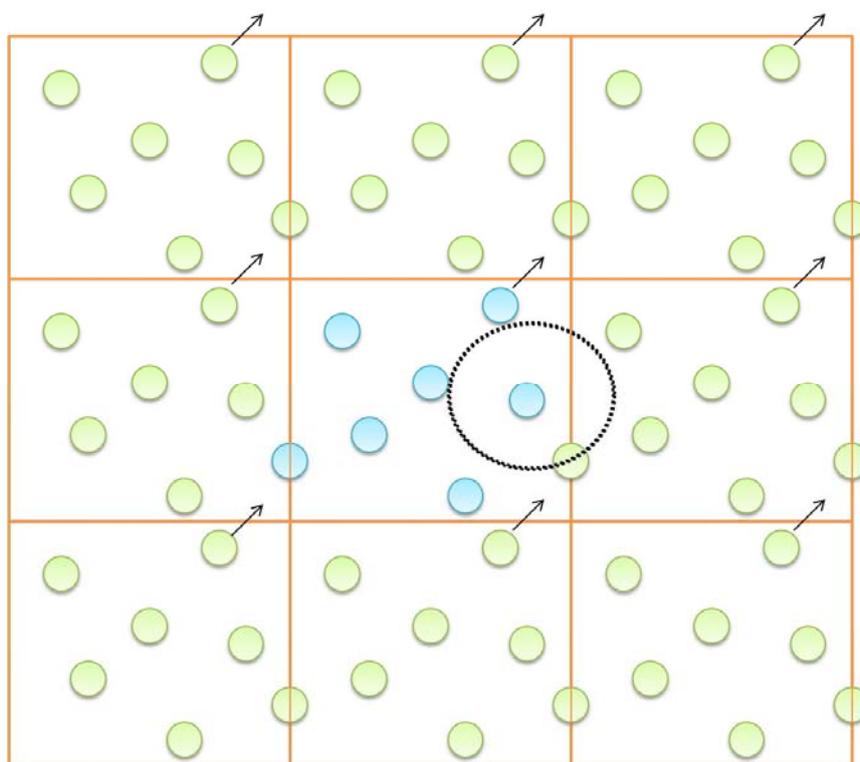


FIG. 2.1- Représentation schématique de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. En utilisant les conditions aux limites périodiques, lorsqu'une particule quitte la boîte principale, ses images dans les cellules voisines se déplacent de la même façon.

¹ Periodic Boundary Condition

D'après le principe de périodicité, la valeur d'une grandeur moyennée au cours du temps coïncide avec la moyenne effectuée dans un ensemble statistique, qui correspond par définition à l'observable expérimentale.

2.5. Rayon de coupure

La partie la plus couteuse en temps pour la durée de simulation, c'est le calcul des forces, si on veut calculer les forces d'interactions à partir du potentiel interatomique de paires, et que l'on veut s'arrêter aux interactions entre premiers voisins, il faut évaluer $\frac{N(N-1)}{2}$ forces entre paires, puisque on utilise la 3^{ième} loi de Newton ($\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$), et donc le nombre des forces à évaluer est réduit et devient N^2 . Pour gagner du temps de calcul, on calcule seulement les interactions entre les paires qui se trouvent à l'intérieur d'une sphère de rayon de coupure r_c .

2.6. Différents ensembles : NVT, NVE, NPT

L'ensemble thermodynamique le plus utilisé par les simulations de dynamique moléculaire, est probablement l'ensemble micro canonique (NVE), car le nombre des particules N et le volume V ne changent pas lors de l'intégration des équations du mouvement, et que celles-ci conservent également l'énergie E , puisque les forces mises en jeu sont conservatives et dérivent toutes d'un potentiel.

Il existe d'autres ensembles thermodynamiques pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, comme l'ensemble NPT (nombre des particules, la pression et la température sont constant) et l'ensemble NVT (nombre des particules, le volume et la température sont constant) qui est celui que nous avons utilisé dans nos simulations. L'ensemble NPT est le plus proche des conditions d'une expérience réelle qui se fait souvent à température T et pression P constantes (bien que des expériences isochores puissent également être effectuées).

2.7. Formalisme des quaternions

Dans le référentiel lié à la molécule celle-ci est considérée comme un corps rigide, les angles d'Euler peuvent être utilisés pour déterminer son orientation. Or, l'utilisation de ces

angles peut conduire à la divergence de certaines grandeurs physiques, et pour éviter ce problème nous avons utilisé le formalisme de quaternions qui a été proposé par Evans en 1977.

Un quaternion est un ensemble de quatre variables :

$$Q = (q_0, q_1, q_2, q_3)$$

Le quaternion doit être normé et ces variables doivent vérifier la relation :

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$$

Les expressions des composantes de Q en fonction des angles d'Euler (ψ, θ, φ) sont les suivantes :

$$q_0 = \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \varphi}{2}$$

$$q_1 = \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \varphi}{2}$$

$$q_2 = \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi - \varphi}{2}$$

$$q_3 = \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\psi + \varphi}{2}$$

Et les équations du mouvement sont données par :

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ w_x^m \\ w_y^m \\ w_z^m \end{pmatrix}$$

Où w_x^m, w_y^m, w_z^m sont les coordonnées du vecteur vitesse angulaire w^m dans le repère lié à la molécule. Soit w^l le vecteur vitesse angulaire dans le repère du laboratoire, w^l et w^m sont liés par la relation suivante : $w^m = R w^l$

Où R est la matrice de rotation de passage du trièdre du laboratoire au trièdre de la molécule. Elle est donnée par :

$$R = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}$$

Ce formalisme des quaternions permet de résoudre simultanément le mouvement rotationnel et transitionnel de chaque molécule. Son avantage par rapport à celui d'Euler réside dans la robustesse des algorithmes associés.

2.8. Calcul de l'énergie cinétique, la température et la pression

➤ Energie cinétique

Pour un système donné l'énergie cinétique moyenne est donnée par :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N (m_i v_i^2(t)) \right)$$

Où m_i, v_i sont respectivement la masse et la vitesse d'une molécule ou atome i .

Notons que dans une simulation de dynamique moléculaire, l'énergie totale $U = E_c + E_p$ (où E_p est l'énergie potentielle) est conservée. En effet, les énergies potentielle et cinétique fluctuent au cours de la simulation pour que l'énergie totale reste constante. L'existence de ces fluctuations est due aux erreurs commises par les algorithmes d'intégration du mouvement, mais on peut éviter ce problème en diminuant le pas d'intégration.

➤ Température

La température est directement liée à l'énergie cinétique moyenne par la relation :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Où k_B est la constante de Boltzmann.

➤ Pression

Dans une simulation de dynamique moléculaire la pression se calcule à partir de la relation suivante :

$$P = P_{\text{cin}} + P_{\text{int}} = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right)$$

Où ρ est la densité ($\rho = \frac{N}{V}$), \vec{r}_i est la position de la molécule ou de l'atome i , \vec{F}_i est la force totale exercée sur la molécule ou l'atome i .

Et $P_{\text{cin}} = \rho k_B T$ est la pression cinétique, et $P_{\text{int}} = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right)$ due aux interactions

entre particules. L'équation ci-dessus qui permet de calculer la pression (P) est connue sous le nom de **l'équation de Viriel**.

3. Fonctions de corrélation

3.1. Introduction

A partir d'une simulation de dynamique moléculaire, on peut non seulement calculer les quantités thermodynamiques, mais aussi les fonctions de corrélations spatiales. Ces dernières caractérisent la structure du système physique étudié et fournissent des informations beaucoup plus détaillées sur le système. De plus elles peuvent être confrontées d'une part, directement aux résultats expérimentaux de diffusion de neutrons, et d'autre part aux différentes approximations théoriques qui ont été développées ces dernières décennies (principalement les équations intégrales de la théorie des liquides). Les fonctions de corrélations dynamiques ne peuvent être comparées qu'avec une simulation de Dynamique Moléculaire qui comprend une évolution microscopique réelle, par opposition à une simulation Monte Carlo dont la

dynamique est donnée par une équation d'évolution stochastique fictive. En utilisant la théorie de la réponse linéaire, on peut caractériser la dynamique de retour à l'équilibre en calculant les fonctions de corrélations temporelles de l'équilibre, et déterminer les différents coefficients de diffusion. A noter que la dynamique Monte Carlo, qui est une dynamique stochastique et non pas une dynamique microscopique, ne peut pas être utilisée pour une comparaison avec des résultats expérimentaux.

3.2. Structure

3.2.1. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ est la densité de probabilité de trouver un atome (ou molécule) j à une distance r de l'atome i . Cette fonction s'écrit :

$$g_{ij}(r) = \frac{VN_j(r)}{4\pi r^2 dr N_j}$$

Où V est le volume de la boîte de simulation, $N_j(r)$ le nombre d'atome j dans un élément de volume compris entre deux sphères de rayons r et $r+dr$ centrées sur l'atome i , et N_j est le nombre total d'atomes de type j qui contient le système.

La fonction de distribution radiale est le seul outil qui nous permette de savoir comment les atomes sont distribués les uns par rapport aux autres dans le système étudié. Le nombre de coordination $n_{ij}(r)$ d'un atome i par rapport à un atome j est défini par :

$$n_{ij}(r) = \frac{N_j}{V} \int_0^r g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr$$

Soit r_1 la position du premier minimum de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$, dans ce cas le nombre d'atome j dans la première sphère de coordination i est la quantité $n_{ij}(r_1)$.

3.2.2. Facteur de structure

Le facteur de structure statique $S(k)$, est une grandeur accessible expérimentalement par diffusion de neutrons ou des rayons X. Il est essentiellement la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$.

Le facteur de structure statique est défini comme suit :

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \rho_k \rho_{-k} \rangle$$

Où ρ_k est la transformée de Fourier de la densité microscopique $\rho(r)$. Cela s'exprime ainsi comme :

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-ikr_i} e^{ikr_j} \rangle$$

En utilisant les fonctions delta, on peut réécrire $S(k)$ sous la forme :

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \langle \iint e^{-ik(r-r')} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r-r_i) \delta(r-r_j) dr dr' \rangle$$

Ce qui donne :

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \iint e^{-ik(r-r')} \rho(r, r') dr dr'$$

Pour un fluide homogène (uniforme et isotrope)

$$S(k) = 1 + \frac{\rho^2}{N} \iint e^{-ik(r-r')} g(r, r') dr dr'$$

Pour un fluide isotrope, la fonction de distribution radiale ne dépend que de $|r - r'|$

On obtient alors :

$$S(k) = 1 + \rho \int e^{-ikr} g(r) dr$$

Comme le système est isotrope, la transformée de fourrier ne dépend que du module k du vecteur d'onde $|\vec{k}|$. Ce qui donne à trois dimensions :

$$S(k) = 1 + 2\pi\rho \int_0^1 r^2 g(r) \int_{-1}^1 e^{-ikrcos\theta} \sin\theta d\theta dr$$

Et après calcul

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{+\infty} r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr$$

Ainsi, le calcul du facteur de structure est ramené à celui d'une transformée de Fourier en sinus d'une fonction à une variable sur l'axe réel positif. Dans une simulation, on peut donc soit calculer $g(r)$ et obtenir $S(k)$ par transformée de Fourier, soit calculer directement $S(k)$ à partir de l'équation ci dessus, puis calculer $g(r)$ par transformée de Fourier inverse. Dans les deux cas, la connaissance des corrélations est limitée à une distance égale à la demi-longueur de la boîte.

Pour le facteur de structure, cela entraine qu'il y ait un vecteur d'onde minimum $(\frac{\pi}{L})$ en dessous duquel la simulation ne peut donner plus d'information.

En principe, le calcul de $g(r)$, suivi de la transformée de Fourier de cette dernière, devrait donner le même résultat que le calcul direct du facteur de structure ; mais compte tenu de la durée finie de la simulation et de la distance limitée par la taille de la boîte, les erreurs statistiques ainsi que les erreurs d'arrondi peuvent produire des différences entre les deux calculs.

3.3. Dynamique

Les fonctions de corrélation spatiales sont une mesure sur des configurations d'équilibre de la présence ou de l'absence d'ordre à toutes échelles de longueur. On peut aussi mieux connaître la dynamique des fluctuations d'équilibre. En effet, l'équilibre thermodynamique ne signifie pas l'absence de dynamique des particules, le système est perpétuellement soumis à des fluctuations, et la manière dont le système est capable de retourner à l'équilibre est une

caractéristique essentielle associée aux changements de comportement macroscopique observés lors de transition de phase, par exemple.

3.3.1. Temps de relaxation

Soit une propriété dynamique A définie à partir de grandeurs vectorielles B selon

$$A(t) = \left\langle \frac{B(t) \cdot B(0)}{B(0)^2} \right\rangle$$

On appelle τ_A le temps de relaxation ou de corrélation de A qui correspond au temps nécessaire pour décorrélérer les vecteurs B, ce qu'on estime être effectué lorsque la fonction décroissante B(t) atteint la valeur $\frac{1}{e}$. On a alors $B(\tau_A) = \frac{1}{e}$.

3.3.2. Fonction de corrélation C(t)

Soient deux propriétés physiques A(t) et B(t) d'un système, la fonction de corrélation est définie par :

$$C(t) = \langle A(t_0)B(t_0 + t) \rangle$$

Où t_0 est l'origine du temps.

Dans le cas où C(t) est indépendante de t_0 (système à l'équilibre), C(t) est appelée fonction de corrélation stationnaire. Et si $A = B$, C(t) est appelée la fonction d'autocorrélation. Et dans ce cas, C(t) s'écrit :

$$C(t) = \langle A(t_0)A(t_0 + t) \rangle$$

C(t) mesure comment une valeur de la propriété physique A à un temps $t_0 + t$ est corrélée avec sa valeur à l'origine du temps t_0 .

3.3.3. Déplacements carrés moyens (MSD)

La dynamique des particules d'un système condensé, peut être caractérisée par la distance au carré parcourue dans le système, par ces particules pendant un temps donné t .

Elle est donnée par la relation suivante :

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{t_0}^N \left| \vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0) \right|^2$$

Où $r_i(t)$ est la position de l'atome ou de la molécule i à l'instant t et t_0 est l'origine du temps.

Cette quantité moyennée sur toutes les particules du système étudié, mesure la mobilité d'une particule en fonction du temps et permet d'identifier les différents régimes dynamiques existants pour ce système. Voir une explication plus détaillée dans le chapitre 4.

3.4. Fonctions de corrélation spatio-temporelles

On peut aller plus loin dans l'étude des corrélations et envisager de suivre l'évolution de ces corrélations à la fois dans le temps et dans l'espace. Cette information est a priori plus riche, mais le prix à payer est de calculer une fonction de deux variables au minimum. Nous allons introduire ces fonctions car elles sont mesurables expérimentalement à partir des expériences de diffusion de neutrons.

3.4.1. Fonction de van Hove

Considérons la fonction de corrélation de la densité qui dépend de l'espace et du temps suivante :

$$\rho G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', 0) \rangle$$

Cette fonction peut s'exprimer aussi à partir des densités microscopiques comme

$$\rho G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(0)) \rangle$$

Dans le cas d'un système homogène, la fonction $G(r, r'; t)$ ne dépend pas de r' . Et après intégration sur le volume on a :

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_i(t) + r_j(0)) \right\rangle$$

A $t = 0$, la fonction de Van Hove $G(r, t)$ se simplifie et on a :

$$G(r, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_i(0) - r_j(0)) \right\rangle = \delta(r) + \rho g(r)$$

Excepté la singularité à l'origine, la fonction de Van Hove est proportionnelle à la fonction de distribution de paires $g(r)$ à l'instant initial. On peut naturellement séparer cette fonction de corrélation en une partie self et une partie distincte

$$G(r, 0) = G_s(r, 0) + G_d(r, 0)$$

Où
$$G_s(r, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r + r_i(0) - r_i(t)) \right\rangle$$

Et

$$G_d(r, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r + r_j(0) - r_j(t)) \right\rangle$$

La signification physique de ces fonctions de corrélations est la suivante : la fonction de Van Hove, représente la densité de probabilité de trouver une particule i autour du point r à l'instant t , sachant qu'une particule j se trouvait autour de l'origine à l'instant initial $t = 0$. La fonction $G_s(r, t)$, représente la densité de probabilité de trouver la particule i à l'instant t , sachant qu'elle se trouvait à l'origine à l'instant initial. Tandis que la fonction $G_d(r, t)$ correspond à la probabilité de trouver une particule j différente de la particule i à l'instant t , sachant que la particule i était à l'origine à l'instant initiale.

La normalisation de ces deux fonctions s'exprime comme :

$$\int G_s(r, t) dr = 1$$

et correspond au fait d'avoir une probabilité certaine de trouver la particule dans le système à tout instant (expression de la conservation de la particule). De même, on a

$$\int G_d(r, t) dr = N - 1$$

3.4.2. Paramètre non gaussien

Dans un système markovien, la fonction de corrélation de Van Hove $G_s(r, t)$ de progression de l'atome, possède une forme gaussienne. En se basant sur ce principe, des écarts à la forme gaussienne ont été trouvés dans plusieurs liquides surfondus, et ils sont probablement liés aux hétérogénéités dynamiques. Ce paramètre sera utilisé pour montrer l'existence des hétérogénéités dynamiques. Le domaine de temps non diffusif est non Markovien et hétérogène. Les écarts à la forme gaussienne peuvent être caractérisés par un paramètre appelé paramètre non gaussien α_2 qui est donné par la relation suivante :

$$\alpha_2 = \frac{3 \langle r(t)^4 \rangle}{5 \langle r(t)^2 \rangle^2} - 1$$

Ce paramètre égale à zéro pour des temps courts, atteint son maximum au temps t^* quand le système est hétérogène, puis redevient nul pour des temps longs quand le système redevient homogène. Dans une simulation numérique, ce paramètre se calcule à partir des positions des atomes ou des molécules qui contiennent les configurations qui sont sauvegardées en fonction du temps.

3.4.3. Fonction intermédiaire de diffusion

Plutôt que de considérer les corrélations dans l'espace réel, il est aussi intéressant de regarder celles-ci à partir des composantes de Fourier. On définit alors une fonction de corrélation appelée fonction intermédiaire de diffusion, qui est la transformée de Fourier de la fonction de Van Hove.

$$F(k, t) = \int G(r, t) e^{-ikr} dk$$

De la même façon de la décomposition de la fonction de Van Hove, on peut décomposer la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons en une partie self $F_s(k, t)$, qui correspond à la transformée de Fourier de $G_s(r, t)$ (qui est également connu comme la partie incohérente) et partie distincte $F_d(q, t)$ (partie cohérente), qui correspond à la transformée de Fourier de $G_d(r, t)$.

$$F_s(k, t) = \int G_s(r, t) e^{-ikr} dk$$

$$F_d(k, t) = \int G_d(r, t) e^{-ikr} dk$$

L'intérêt physique de cette séparation est lié au fait que la diffusion de neutrons cohérente et incohérente permet d'avoir accès aux grandeurs totale $F(k, t)$ et propre $F_s(k, t)$.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté en détail le principe de la simulation par dynamique moléculaire, qui est un outil très puissant permettant de passer du microscopique au macroscopique. Nous avons aussi parlé des grandeurs physiques qui caractérisent les propriétés statiques et dynamiques d'un système physique, afin de traiter les problèmes auxquels peut être confronté un modélisateur. L'examen attentif des résultats obtenus par la simulation de dynamique moléculaire, et une analyse détaillée des trajectoires et un contrôle parfait des propriétés thermodynamiques, confirmeront la justesse et le sens physico-chimique des calculs entrepris [21].

Chapitre 3

Généralités sur le PMMA et le DR1, modèle de simulation

Chapitre 3 : Généralités sur le PMMA et le DR1, modèle de simulation

Sommaire

1. Généralités sur le polyméthacrylate de méthyle et le DR1	37
1.1. Description du photochrome	37
1.2. Structure du photochrome DR1	37
1.3. Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques.....	38
1.4. Le polymère PMMA-DR1	39
1.5. Spécificité des polymères.....	40
2. Mécanisme du mouvement photo-induit : Modèles	41
2.1. Modèle de type effet de gradient de pression locale (Barret et al.).....	42
2.2. Modèle de type effet du gradient de champ électrique (Kumar et al.).....	42
2.3. Modèle de marche aléatoire du photochrome (J-M. Nunzi et al.).....	43
2.4. Modèle de champ moyen (Pederson et al.)	44
3. Modèle et détails de simulation	44
3.1. Approximation, potentiel d'interaction	44
3.2. Configuration initiale	46
3.3. Polymérisation et phase d'équilibration	47
3.4. Processus d'isomérisation et système simulés.....	49
4. Conclusion	50

1. Généralités sur le polyméthacrylate de méthyle et le DR1

1.1. Description du photochrome

Un photochrome est une molécule ayant la faculté de changer de couleur en réponse à une excitation lumineuse. Cette propriété optique résulte de sa capacité à absorber l'énergie de photons dans la gamme du visible, tandis que les autres longueurs d'onde sont transmises ou diffusées. On distingue deux types de photochromes, le photochrome dopé lorsqu'il est non attaché à la matrice et le photochrome greffé lorsque celui-ci est attaché au polymère. Dans ce dernier cas le photochrome est moins libre que celui qui est dopé car la matrice polymérique le retiendra.

1.2. Structure du photochrome DR1

Le photochrome étudié au cours de ce travail est le disperse red 1 ($C_{16}H_{18}N_4O_3$), noté DR1, c'est un dérivé azo-benzène qui est un composé chimique comprenant deux cycles phényles liés par une double liaison N=N. La caractéristique principale de la molécule azo-benzène est sa capacité à s'isomériser suite à des radiations lumineuses précises. Cette propriété se retrouve dans le DR1. Ce composé possède deux isomères géométriquement différents [22] comme le montre la figure 3.1.

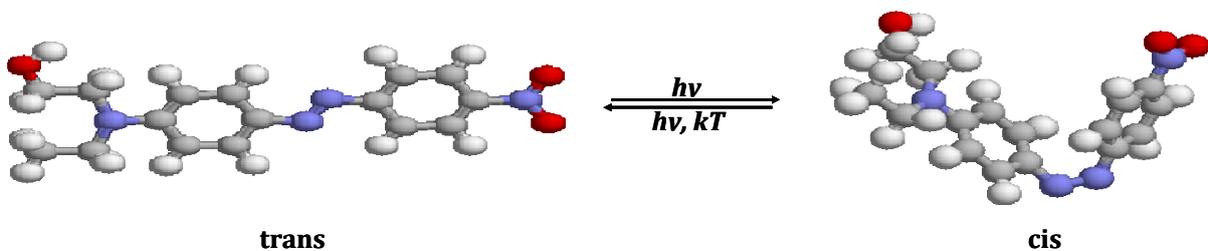


FIG. 3.1- Isomérisation du photochrome DR1

Le photochrome DR1 se trouve généralement dans l'état trans lequel est quasiment uniaxial [23]. Le passage de l'état trans à l'état cis est induit optiquement par absorption d'un photon (figure 3.1). En revanche, le passage inverse de la forme cis à la forme trans est induit soit optiquement, soit thermiquement. Le passage de l'état trans à l'état cis s'accompagne d'une variation de certaines propriétés comme la dynamique, la structure, le volume libre autour du DR1, l'absorbance, les constantes diélectriques, l'indice de réfraction, le moment dipolaire...

A l'état trans, la distance entre les deux carbones situés en position para des cycles benzéniques mesure 9 Å, par contre à l'état cis celle-ci mesure 5,5 Å [24] (figure 3.2). L'isomérisation du DR1 entraîne une augmentation de volume du matériau estimée à 0,2 nm³ [25]. Par ailleurs à l'état cis, l'angle entre les cycles phényles et le plan N=N-C atteint 53,3° [23].

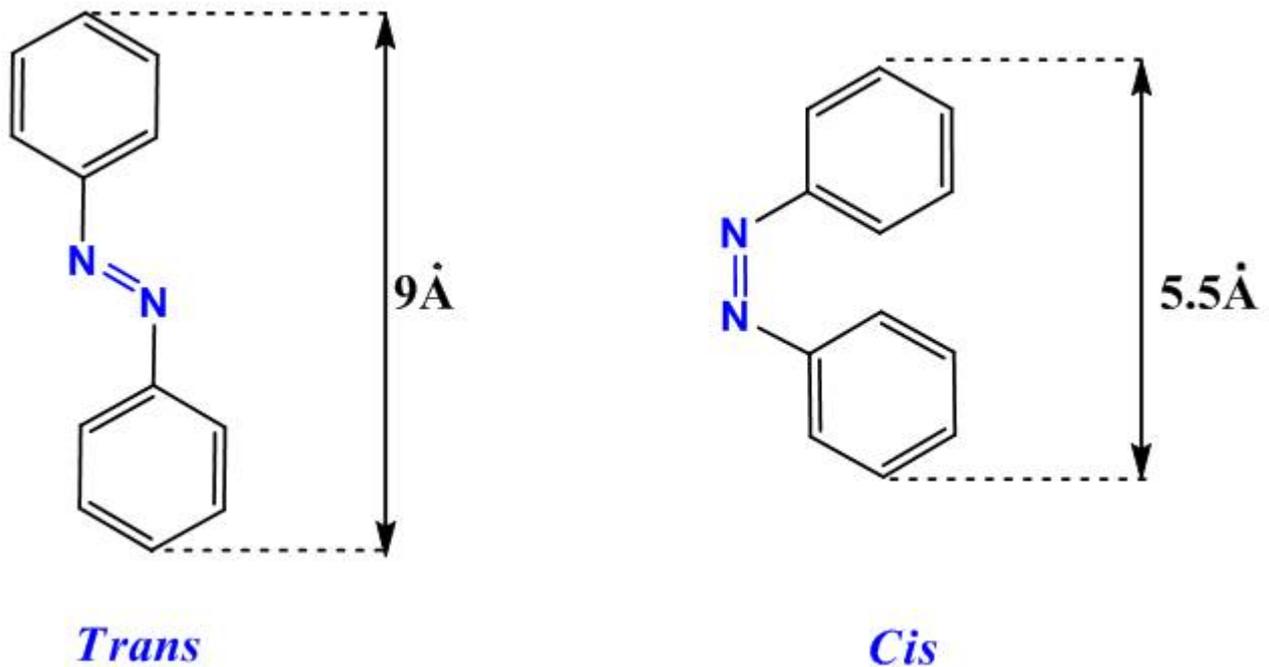


FIG. 3.2- Structures géométriques des isomères trans et cis d'azo-benzène.

1.3. Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques

L'absorption de la lumière par le photochrome DR1 induit des cycles successifs d'isomérisation trans-cis-trans, qui s'accompagnent d'une migration moléculaire et d'une déformation de la matrice solide où il est attaché. Notons que l'isomérisation trans-cis des photochromes se fait sous illumination polarisée linéairement. Ce qui implique que la photoisomérisation trans-cis des photochromes DR1 n'est active, que si les moments dipolaires de transition des photochromes, possèdent une composante parallèle à la polarisation de la radiation incidente. Le passage de l'état trans à l'état cis, s'accompagne d'un changement de structure du photochrome. Il existe deux types de mécanismes pour l'isomérisation trans → cis :

- Un mécanisme d'inversion consistant en une inversion dans le plan de la molécule d'un des groupements phényles.
- Un mécanisme de rotation, dans ce cas le basculement de la molécule se fait par rotation des groupements phényles autour de la double liaison -N=N-.

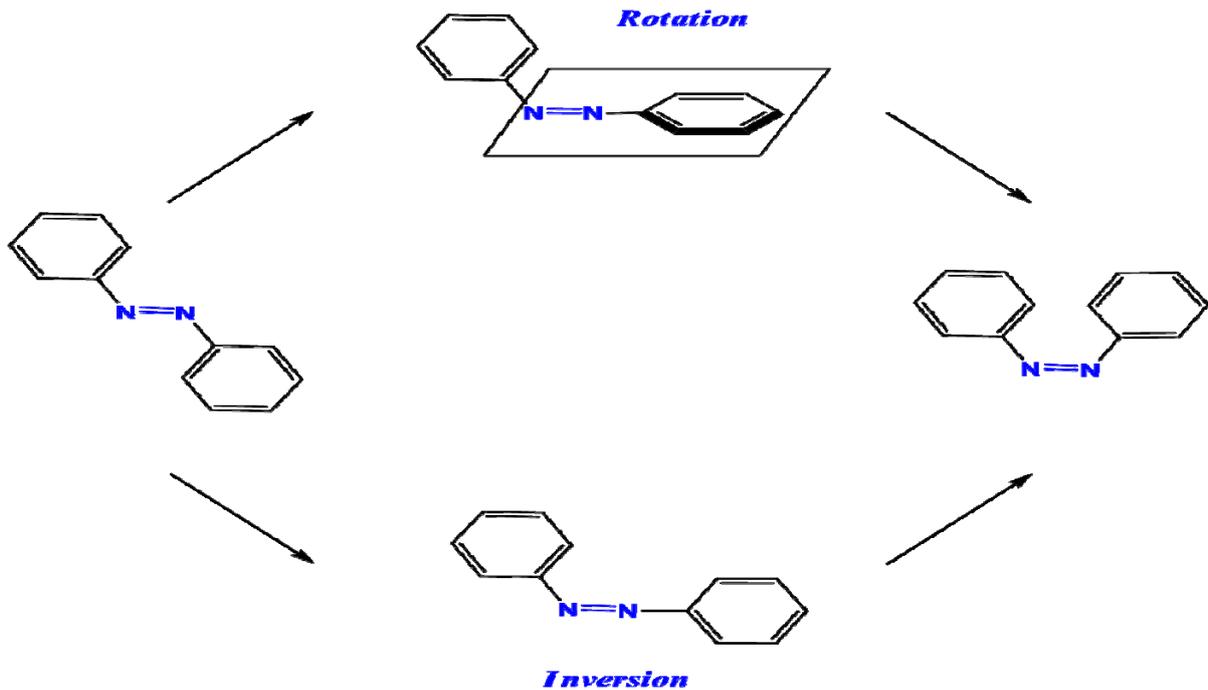


FIG. 3.3- Mécanisme d'isomérisation d'une molécule d'azo-benzène.

Lorsque un matériau polymère dopé DR1 est à l'état vitreux ($T < T_g$), la vitesse d'isomérisation du photochrome DR1 est plus faible par rapport à celle lorsque le matériau est à l'état caoutchoutique ou en solution ($T > T_g$) [26]. D'autres chercheurs ont montré que l'isomérisation n'a lieu que si la matrice polymère est suffisamment flexible [27], et que la nature de la matrice peut influencer la vitesse d'isomérisation [28].

1.4. Le polymère PMMA-DR1

Un polymère est une macromolécule constituée de l'enchaînement répété d'un même motif qui s'appelle monomère. Ces monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes qui sont le plus souvent des liaisons carbone-carbone (comme par exemple le polyméthacrylate de méthyle, polypropylène, polyéthylène...).

Le PMMA est un thermoplastique constitué de plusieurs monomères de méthacrylate de méthyle ($C_5H_8O_2$). Il s'agit d'un polymère résistant, utilisé dans la fabrication des vitres (grâce à son excellente transmission de la lumière), caractérisé par une forte dureté, difficilement rayable et qui possède une bonne résistance aux produits chimiques. La figure 3.4 représente le monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) et le polymère PMMA.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux comportements dynamiques et statiques du polymère polyméthacrylate de méthyle en injectant des photochromes DR1 à l'aide de simulation numérique de dynamique moléculaire.

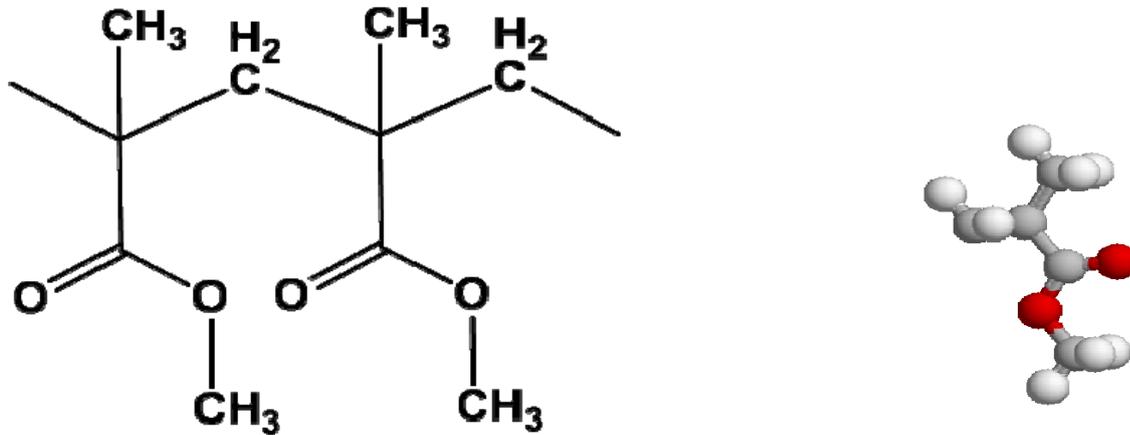


FIG. 3.4- Structure chimique du PMMA

Structure chimique du MMA

1.5. Spécificité des polymères

Les polymères sont des systèmes complexes, en raison d'un désordre local comme dans les verres, et de la structure des monomères de la macromolécule. Des mouvements simples et des mouvements plus complexes se produisent : par exemple la rotation d'un segment du polymère sous l'influence de la structure intra-chaîne, qui joue sur la rigidité locale, et des forces d'interaction chaîne-chaîne. Pour les polymères, les relaxations de forte amplitude sont attribuées à ces mouvements moléculaires qui impliquent une partie plus ou moins longue de chaînes.

Les polymères peuvent se trouver sous la forme de trois tacticités :

- Isostatique : c'est une configuration où les substituants se trouvent du même côté du plan défini par les atomes de la chaîne principale.
- Syndiotactique : les substituants sont alternés d'un côté et de l'autre de ce même plan.
- Atactique : il s'agit d'enchaînement aléatoire sans aucun ordre.

Parmi les facteurs influençant la température vitreuse d'un polymère, on retient le volume libre du polymère, les forces d'attractions entre les molécules, la mobilité interne des chaînes, la rigidité des chaînes et la longueur de la chaîne. Si on refroidit rapidement un polymère d'une température supérieure à sa température de fusion à une température T

inférieure à la température de la transition vitreuse ($T < T_g$) le polymère se trouve dans un état amorphe métastable.

2. Mécanisme du mouvement photo-induit : Modèles

Le changement de la forme induite, dans certaines molécules photo-réversibles, en utilisant la lumière peut conduire à des changements des propriétés du matériau qui accueille cette lumière. Depuis sa découverte, le mouvement photo-induit (figure 3.5) reste toujours mal connu par la communauté scientifique et plusieurs modèles ont été proposés. En effet, sous l'effet de la lumière les azo-benzènes se plient et se déplient. Ces molécules fuient la lumière et s'accumulent dans les zones moins éclairées, le passage de l'état trans à l'état cis est de l'ordre de la pico-seconde (10^{-12} s), à la fin de cette transition la distance entre les deux carbones situés en position para des cycles phényles est réduite, la molécule est par conséquent plus ramassée qu'à l'état trans.

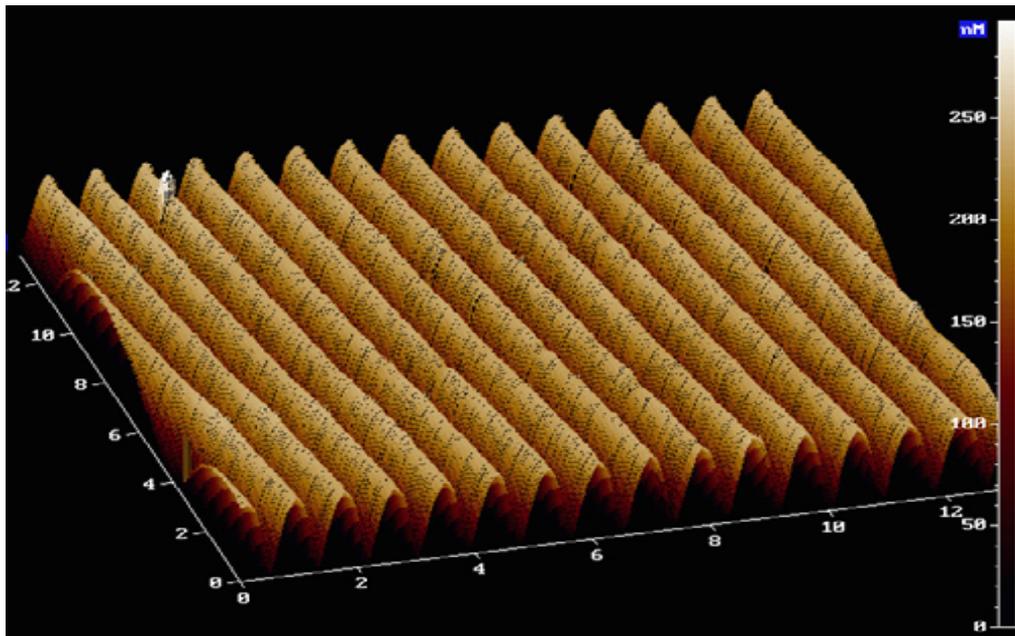


FIG. 3.5- Image AFM d'une surface de réseau inscrit sur une couche de PMMA-DR1 [29].

Le phénomène de mouvement photo-induit a été observé pour la première fois dans les années 1960 [30]. Il joue un rôle très important dans de nombreuses applications comme la reconnaissance des formes, l'intensification d'image, la mémoire optique associative (les applications de stockage optique des données), dans les réseaux de diffraction pour les cavités laser [31], les coupleurs en guide d'ondes [32,33], le contrôle dans l'alignement des

molécules de cristaux liquides [34] et le traitement d'image en temps réel [35,36]. Ces dernières années le mouvement photo-induit qui est observé dans des couches composées de molécules contenant la fonction azo-benzène a attiré l'attention de beaucoup de théoriciens et expérimentateurs. Malgré les travaux de recherches intensives, ce phénomène est loin d'être complètement compris, et il manque toujours une théorie universelle pour expliquer le mouvement de la matière, malgré le fait que plusieurs modèles aient été proposés.

2.1. Modèle de type effet de gradient de pression locale (Barret et al.)

Le premier modèle a été proposé en 1996 par Barret et al. [37,38], il s'appelle aussi modèle du volume libre. Il est basé sur le changement du volume libre nécessaire à l'endroit où la lumière induit l'isomérisation des photochromes. Lorsque le photochrome n'a pas le volume nécessaire pour passer de l'état trans à l'état cis, dans ce cas la pression locale devient supérieur à la pression de rupture (pression critique), ce qui oblige la matière à se déplacer des zones de haute pression vers des zones à basse pression. La couche du polymère est alors décrite comme un fluide visqueux. Barret et al. a ensuite utiliser l'équation suivante :

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{d_0^3}{3v} \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2}$$

Cette équation a été employée pour mesurer l'épaisseur du film après l'isomérisation de la molécule d'azo-benzène. d_0 est l'épaisseur initiale de film, v est la viscosité des molécules, P est la pression et x est la direction selon laquelle la répartition de l'intensité lumineuse est produite.

2.2. Modèle de type effet du gradient de champ électrique (Kumar et al.)

En 1998 Kumar et al. ont proposé un modèle basé sur l'interaction du champ électrique avec le dipôle induit de chaque photochrome [39,40]. La force \vec{f} exercée sur les molécules provoque un effet de surface et ce n'est pas un effet de volume comme dans le cas du modèle de Barret et al. Ce modèle prévoit une accumulation de la matière dans les zones les plus éclairées où l'énergie d'interaction dipolaire est minimale.

L'expression de la force \vec{f} est donnée par :

$$\vec{f} = \left\langle \left[\vec{p}(r,t) \cdot \vec{\nabla} \right] \vec{E}(r,t) \right\rangle$$

Où $\vec{p}(r,t)$ représente la polarisation induite dans le matériau, et $\vec{E}(r,t)$ le champ optique.

2.3. Modèle de marche aléatoire du photochrome (J-M. Nunzi et al.)

J-M. Nunzi et al. ont développé un modèle de diffusion élégant pour tenir compte de la formation de réseaux de surfaces. Ce modèle stipule que l'isomérisation du photochrome se fait à une dimension et selon la direction de polarisation du champ électrique [41,42]. L'idée principale est que le mouvement de rotation des molécules de DR1 lors de l'isomérisation s'accompagne aussi d'un mouvement de translation. Suite à leur excitation, les molécules de DR1 passent de leur état trans à leur état cis, puis retrouvent leur état trans après avoir effectué un mouvement de translation d'une longueur L dans une direction parallèle à leur axe (figure 3.6). Puisque ce mouvement de translation est anisotrope la molécule a autant de chance de se déplacer dans un sens que dans un autre.

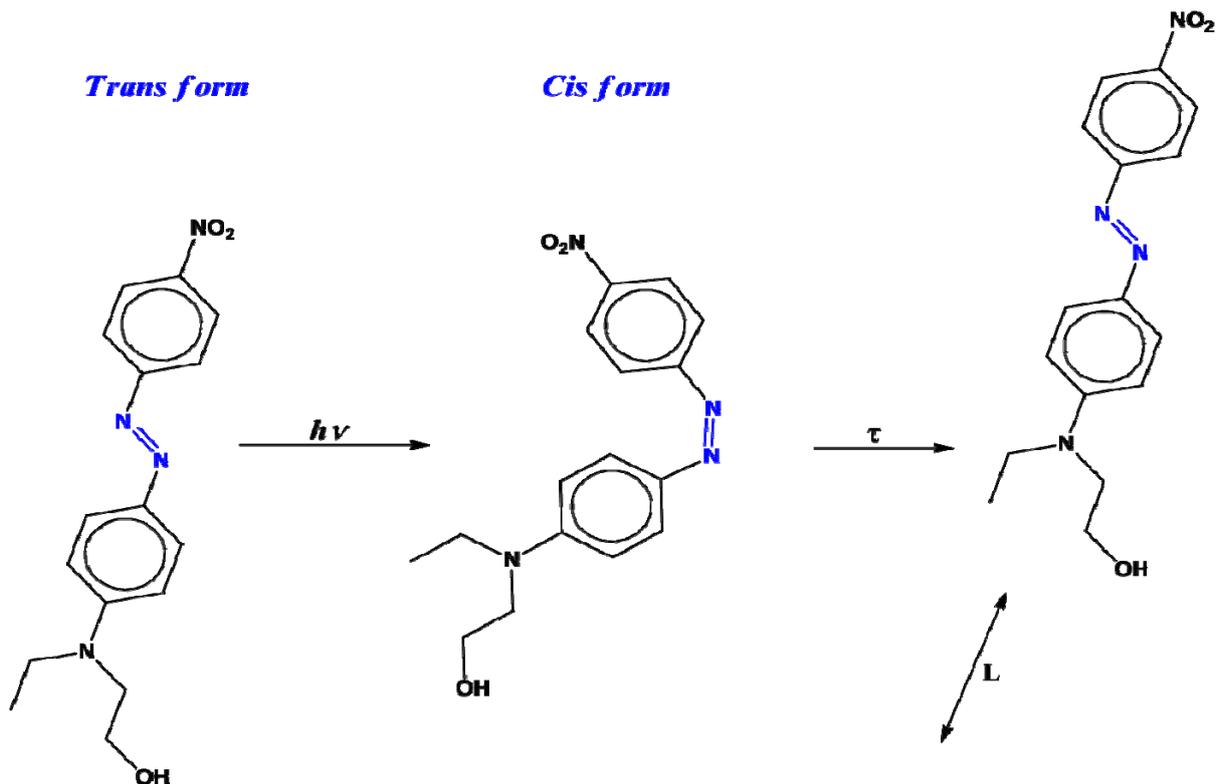


FIG. 3.6- Principe d'isomérisation et de diffusion du photochrome DR1 selon J-M. Nunzi et al.

2.4. Modèle de champ moyen (Pedersen et al.)

Dans ce modèle élaboré par Pedersen et al. les auteurs décrivent la migration moléculaire en se basant sur la théorie du champ moyen [43]. Selon ces mêmes auteurs, les photochromes s'orientent en définissant un ordre local lors de la photo-isomérisation. En effet, chaque photochrome est soumis au champ moyen des autres photochromes voisins qui tendent à l'orienter selon la direction privilégiée locale. Dans ce modèle les molécules ont tendance à migrer dans les zones les plus ordonnées (gradient d'ordre local).

Les recherches concernant les molécules d'azo-benzène sont nombreuses et importantes car il existe beaucoup d'intérêts à étudier ce type de molécules pour leurs propriétés optiques diverses.

3. Modèle et détails de simulation

3.1. Approximation, potentiel d'interaction

La modélisation des polymères à l'échelle atomistique présente de nombreux intérêts : elle permet notamment de prédire certaines propriétés comme la structure, la dynamique, ... Dans ce travail de thèse, la modélisation moléculaire à l'échelle atomistique a été utilisée autorisant la prédiction de grandeurs comme : la fonction de distribution radiale, le facteur de structure, le coefficient de diffusion, le temps de relaxation... Les différentes approximations de cette méthode sont les suivantes :

- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- Calcul classique pour le mouvement des atomes.
- Système de taille finie (utilisation des conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman).
- Temps de calcul fini.

Il existe trois types de modèle de simulation numériques des polymères (figure 3.7) : modèle tout atome (a), modèle atome unifié (b), et le modèle coarse-grained (c). Le modèle coarse-grained permet de représenter un monomère par une seule particule. En revanche, le modèle unifié, qui est une étape intermédiaire entre le modèle tout atome et le modèle coarse-grained, consiste à regrouper le carbone et les atomes d'hydrogène qui sont attachés à ce dernier par une seule particule. La plupart des simulations numériques sur la cristallisation des polymères est basée sur le modèle unifié, il est important donc d'utiliser un modèle adapté au problème traité de manière à ne pas perdre des informations utiles.

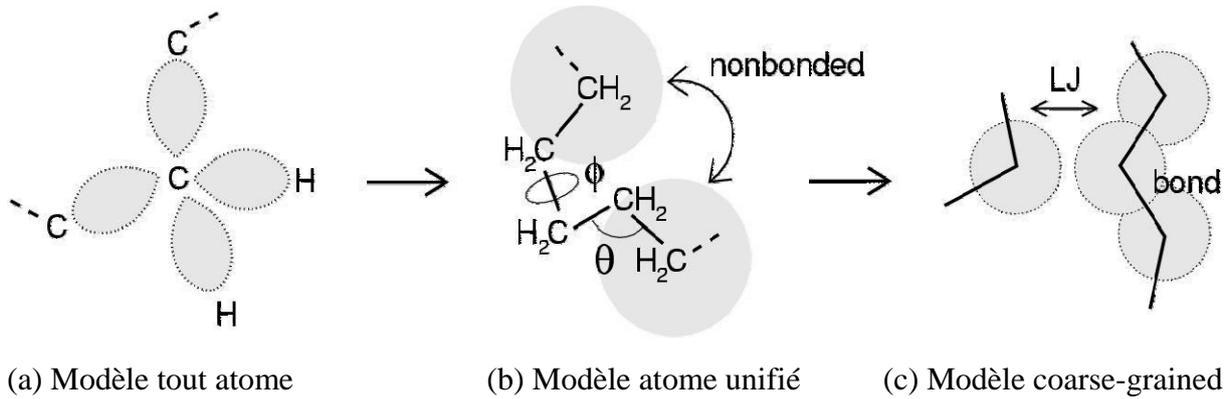


FIG. 3.7- Représentation schématique de différents niveaux types de modélisation des polymères [44].

Ce travail porte sur la simulation par dynamique moléculaire d'un matériau de monomère de méthacrylate de méthyle dopé DR1 (MMA-DR1) et d'un matériau de polymère de polyméthacrylate de méthyle dopé DR1 (PMMA-DR1) dans le cas où l'isomérisation est déclenchée ou non. Notre boîte de simulation contient 336 molécules de méthacrylate de méthyle (MMA) et 7 molécules du DR1 non greffées sur la matrice.

Nous avons utilisé l'algorithme prédicteur-correcteur de Gear pour la résolution des équations de mouvement. Nos simulations sont effectuées dans l'ensemble NVT (nombre de molécules, volume, température sont constants). Au cours de nos simulations l'énergie totale n'évolue presque pas car une partie de l'énergie potentielle est convertie en énergie cinétique.

Tous les systèmes physiques (solide, liquide, gaz) sont constitués de molécules retenues entre elles par des forces intermoléculaires qui repoussent les molécules qui sont trop proches et attirent celles qui sont éloignées. Dans la présente étude les interactions entre les atomes sont modélisées de manière classique par un potentiel de type Lennard-Jones [45,46].

Ce type de potentiel s'écrit :

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Où i et j sont les sites atomiques, ε_{ij} et σ_{ij} sont des constantes et r_{ij} la distance entre deux sites atomiques i et j .

Les paramètres du potentiel sont représentés dans le tableau ci-dessous.

atom	σ (Å)	ϵ (Kcal mol ⁻¹)
CT	3.500	0.066
C	3.750	0.105
OS	3.000	0.170
O	2.296	0.210
HC	2.500	0.033
C, benzene	3.550	0.070
H, benzene	2.420	0.030
N	3.250	0.170
HO	0.000	0.000
OH	3.070	0.170

Tableau 3.1: Paramètres du potentiel.

Avec :

- CT sp^3 carbon.
- C carbonyl carbon.
- OS ether and ester oxygen.
- O carbonyl oxygen.
- HC hydrogen attached to carbon.
- HO hydrogen attached to oxygen.
- OH oxygen to attached to hydrogen.

Le pas d'intégration de nos simulations est $\Delta t = 0.5 \times 10^{-15}$ s car un pas d'intégration trop grand peut faire diverger la simulation, et un rayon de coupure de 15 Å est utilisé pour les forces de Van der Waals. La température est contrôlée en utilisant un thermostat de Berendsen [47], et la densité est fixée à 1.19 g/cm³. De plus, nous avons éliminé les effets de bord par l'utilisation des conditions aux limites périodiques.

Dans toutes nos simulations nous avons utilisé le modèle tout atome. Et ensuite le formalisme des quaternions et l'approximation Born et Oppenheimer [48], qui consiste à prendre en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons.

3.2. Configuration initiale

Comme dans le cas d'expériences réelles, pour des simulations de dynamique moléculaire, nous devons préparer le système à étudier. Le choix de la configuration initiale à partir de laquelle les traitements seront effectués est très importante car les algorithmes d'intégration des équations du mouvement sont adaptés pour le traitement des configurations à l'équilibre ou proches. Une configuration de départ très éloignée de l'équilibre pourrait engendrer des forces d'interactions très importantes (molécules très proches) et rendre

impossible la convergence du calcul. Dans ce travail, nous avons commencé avec une boîte de simulation cubique contenant des 366 molécules de MMA et 7 molécules du DR1 distants entre eux de 10 Å. La taille initiale de la boîte cubique était de 10^6Å^3 (figure 3.8). Ensuite nous avons diminué la taille de la boîte jusqu'à la densité recherchée. Le système simulé est équilibré à haute température pour assurer son homogénéité. Pour ces simulations, nous avons travaillé avec une densité de 1.19 g/cm^3 , par conséquent la taille de notre boîte de simulation est $L_x = L_y = L_z = 36,6 \text{ Å}$.

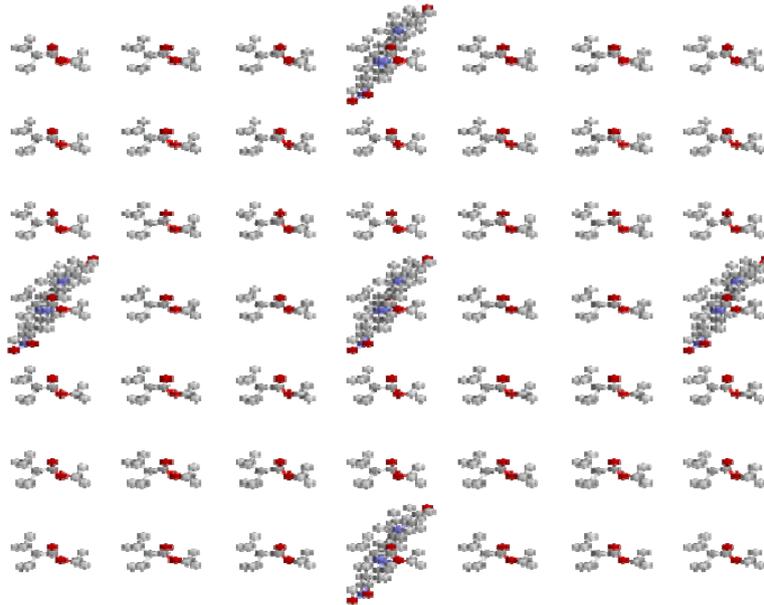


FIG. 3.8- Exemple de configuration initiale (milieu monomère).

3.3. Polymérisation et phase d'équilibration

Tous nos systèmes de polymères simulés sont des systèmes non enchevêtrés (les chaînes sont plus courtes). Dans une chaîne du polymère (figure 3.9, 3.10), chaque interaction entre les deux atomes de carbones qui forment la liaison entre deux monomères se comporte comme un oscillateur ayant un potentiel harmonique (figure 3.9) qui est donné par :

$$V(r) = \frac{k_{cc}}{2} (r - r_{cc})^2$$

Où r_{cc} est la longueur de la liaison à l'équilibre, r est la distance entre les deux atomes de carbone qui forment la liaison entre les deux monomères et $k_{cc} = 310 \text{ Kcal.mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$ est une constante de force, r_{cc} est la distance carbone-carbone ($r_{cc} = 1.52 \text{ Å}$) [45].

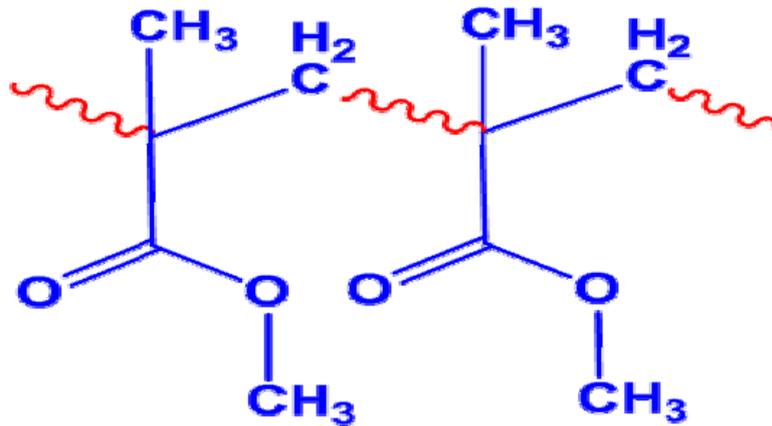


FIG. 3.9- Représentation d'une chaîne du polymère PMMA.

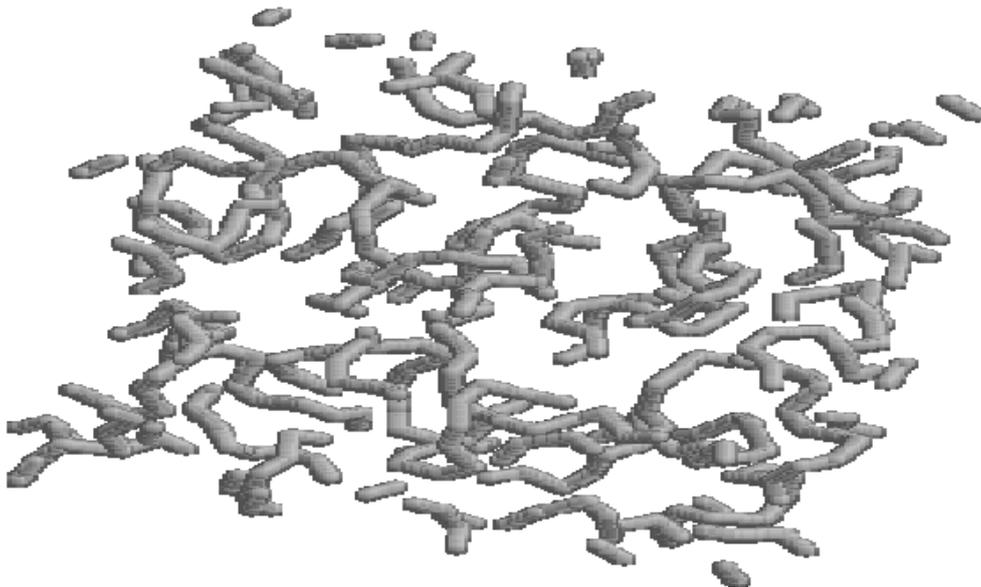


FIG. 3.10- Représentation simplifiée de chaîne du polymère.

Dans notre étude nous ne connaissons pas la tacticité de nos polymères. Pour obtenir une configuration bien équilibrée et stable, dans un premier temps le système est porté à $T = 1200$ K ce qui permet d'atteindre une énergie très élevée au dessus des minima d'énergie potentielle et des énergies d'activation pour passer d'un minimum à un autre. Ensuite le système est refroidi à une température choisie puis équilibré à cette température pendant un temps plus long de 2 ns, car cette période d'équilibration est nécessaire pour stabiliser la simulation et éviter d'avoir des zones froides ou chaudes dans le système (figure 3.11).

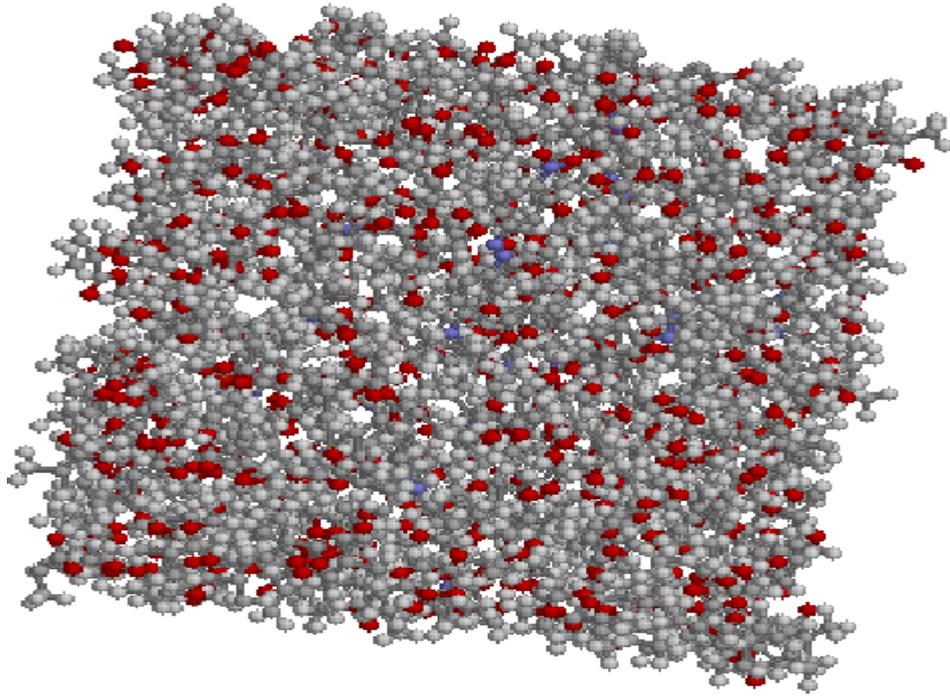


FIG. 3.11- Configuration équilibrée (PMMA dopé DR1 simulé à $T = 260$ K).

3.4. Processus d'isomérisation et systèmes simulés

Pour étudier l'effet de l'isomérisation du dopant DR1, nous avons effectué plusieurs simulations dans le cas où l'isomérisation est activée et non activée (dans ce dernier cas les molécules de DR1 sont rigides). Dans le cas où l'isomérisation est activée les molécules de DR1 changent leur forme pour passer de l'état trans à l'état cis pendant un temps de 300 fs, appelons ce temps t_1 , la molécule reste sous la forme cis pendant un temps $t_2 = \alpha \times t_1$ (dans nos simulations nous avons travaillé avec $\alpha = 2$), le retour à l'état trans se fait aussi pendant le temps t_1 , et reste aussi dans l'état trans pendant t_2 et le cycle recommence. L'isomérisation des molécules DR1 (figure 3.12) est équiprobable c'est-à-dire que toutes les molécules du DR1 passent de l'état trans à l'état cis en même temps (de même pour le retour à l'état trans).

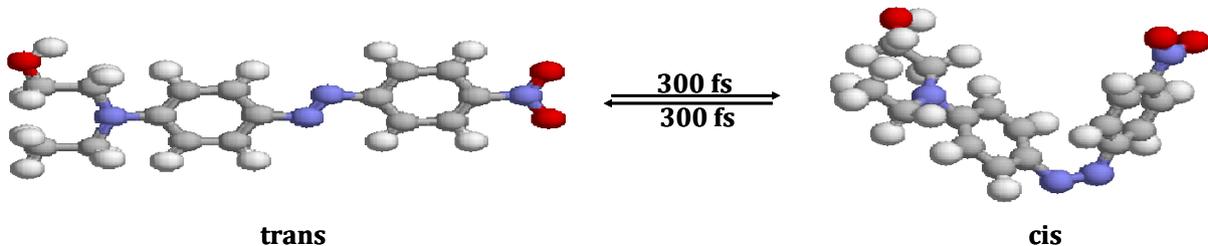


FIG. 3.12- Représentation schématique d'une isomérisation du DR1.

Le tableau ci-dessous regroupe nos différents systèmes étudiés. Notons que N est le nombre des liaisons formées entre les monomères de méthacrylate de méthyle MMA et que m est la longueur de la chaîne du polyméthacrylate de méthyle (nombre de monomère qui contient la chaîne).

N	m = 1	m = 2	m = 3	m = 4	m = 7
0	336	0	0	0	0
15	311	5	5	0	0
30	286	10	10	0	0
50	254	16	14	2	0
70	217	30	17	2	0
90	179	46	19	2	0
120	129	58	25	4	0
150	88	60	30	6	2
168	0	168	0	0	0
252	0	0	0	84	0
288	0	0	0	0	48

Tableau 3.2: Présentation des différents systèmes étudiés.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la structure de notre polymère et monomère de méthacrylate de méthyle et le photochrome DR1 (disperse red 1) que nous avons utilisé comme dopant pour notre simulation de dynamique moléculaire, et son processus d'isomérisation. Ensuite nous avons décrit notre modèle de simulation. Nous avons aussi présenté un bref historique de l'évolution de la recherche sur les matériaux à base de molécules d'azo-benzène (modèles proposée pour expliquer la formation des réseaux de surface qui reste toujours l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales).

Chapitre 4

Propriétés statiques

Chapitre 4 : Propriétés statiques

Sommaire

1. Introduction.....	54
2. Fonction de distribution radiale.....	54
2.1. Introduction.....	54
2.2. Effet de la longueur de chaîne et de température sur la structure.....	55
2.2.1. Isomérisation non déclenchée.....	55
2.2.2. Isomérisation déclenchée.....	57
2.2.2.1. Traitement en dessous de T_g	57
2.2.2.2. Traitement en dessus de T_g	58
3. Facteur de structure.....	59
4. Comparaison de la structure du matériau pour les formes cis et trans	62
5. Conclusion.	63

1. Introduction

Dans ce chapitre nous étudions à densité constante (1.19 g/cm^3) les propriétés statiques pour le monomère et différents états de polymérisation allant du monomère simple à un mélange de polymères. Nous étudions aussi l'effet de l'isomérisation du dopant DR1 (disperse red 1), de la température et de la longueur de la chaîne du polymère.

2. Fonction de distribution radiale

2.1. Introduction

La fonction de distribution radiale $g(r)$ est une représentation spatiale unidimensionnelle de la structure atomique ou moléculaire. Elle est liée au facteur de structure $S(q)$, qui est accessible expérimentalement par des expériences de diffraction par rayons X, neutrons ou électrons. $g(r)$ représente la densité de probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre atome. Elle est donc l'outil primordial pour sonder la structure des matériaux, elle permet aussi d'obtenir des informations pertinentes telles que la coordination atomique et la position entre proches voisins, ainsi que les paramètres du désordre (largeurs des pics) déterminés à partir de lissage des différents pics contenus dans la fonction de distribution radiale.

Les figures 4.1 et 4.2 représentent une boîte de simulation contenant des molécules de méthacrylate de méthyle dopés DR1 à la température $T = 700 \text{ K}$. La figure 4.1 est une représentation qui contient tous les atomes de méthacrylate de méthyle et les atomes des molécules de disperse red 1 (DR1). La figure 4.2 est une représentation simplifiée, elle contient seulement les centres de masse des molécules de méthacrylate de méthyle et du DR1. Ces centres de masses sont représentés par une boule bleue pour chaque monomère de méthacrylate de méthyle et du photochrome.

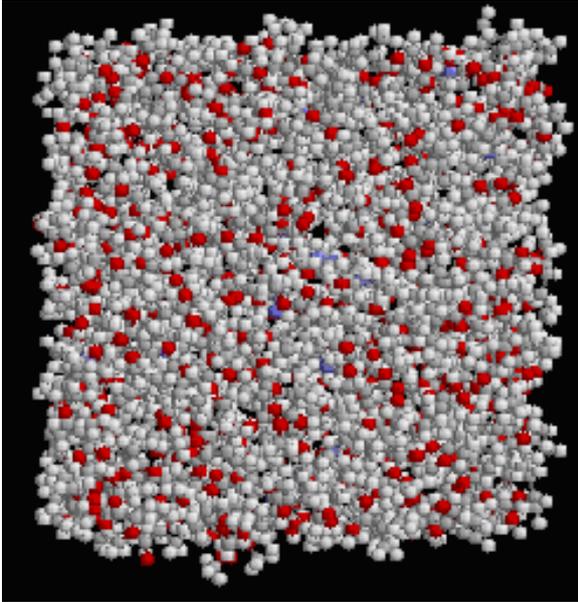


FIG. 4.1- Représentation tout atome.

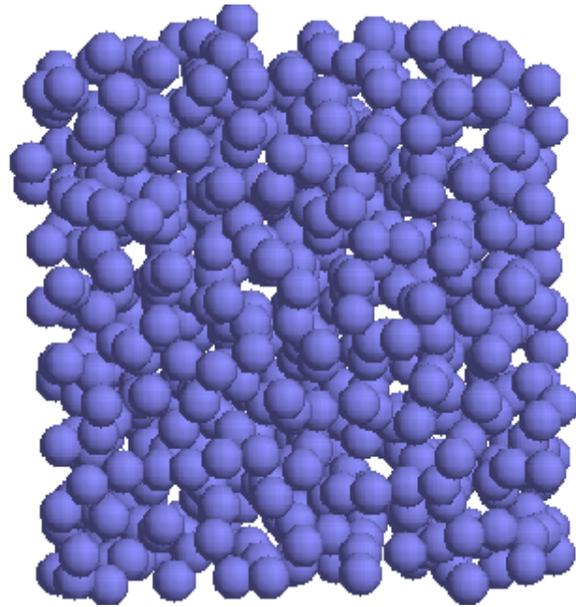


FIG. 4.2- Représentation du centre de masse.

2.2. Effet de la longueur de chaîne et de température sur la structure

2.2.1. Isomérisation non déclenchée

La figure 4.3 représente les différentes fonctions de distribution radiales du polyméthacrylate de méthyle dopé DR1 (trans) à la température $T = 900$ K, en fonction de la longueur de chaîne. Nous observons que toutes les fonctions de distribution radiales sont nulles aux plus petites valeurs de r , car les forces répulsives empêchent tout recouvrement des molécules entre elles. Lorsque la valeur de r s'éloigne un peu de zéro, les fonctions de distribution radiale croissent rapidement et deviennent maximales. Le premier pic désigne la première sphère de coordination, il est maximum pour $N = 150$ et diminue jusqu'à un minimum qui correspond à $N = 0$ (monomère). On constate l'inverse pour le troisième pic. Lorsque r continue à augmenter, $g(r)$ retombe sur un minimum suivi par un maximum plus atténué et retombe à 1 aux grandes valeurs de r . Car lorsque r tend vers l'infini, l'interaction entre particules tend vers zéro, et la densité de probabilité devient uniforme. L'apparition du premier pic est due à la formation des liaisons entre les monomères (formation du polymère). Son intégrale mesure le nombre de liaisons formées entre les monomères de méthacrylate de méthyle. Ce même phénomène est observé sur la figure 4.4 qui représente les deux fonctions de distribution radiales pour les deux longueurs de chaînes ($N = 168$, $N = 252$) à la température $T = 1200$ K.

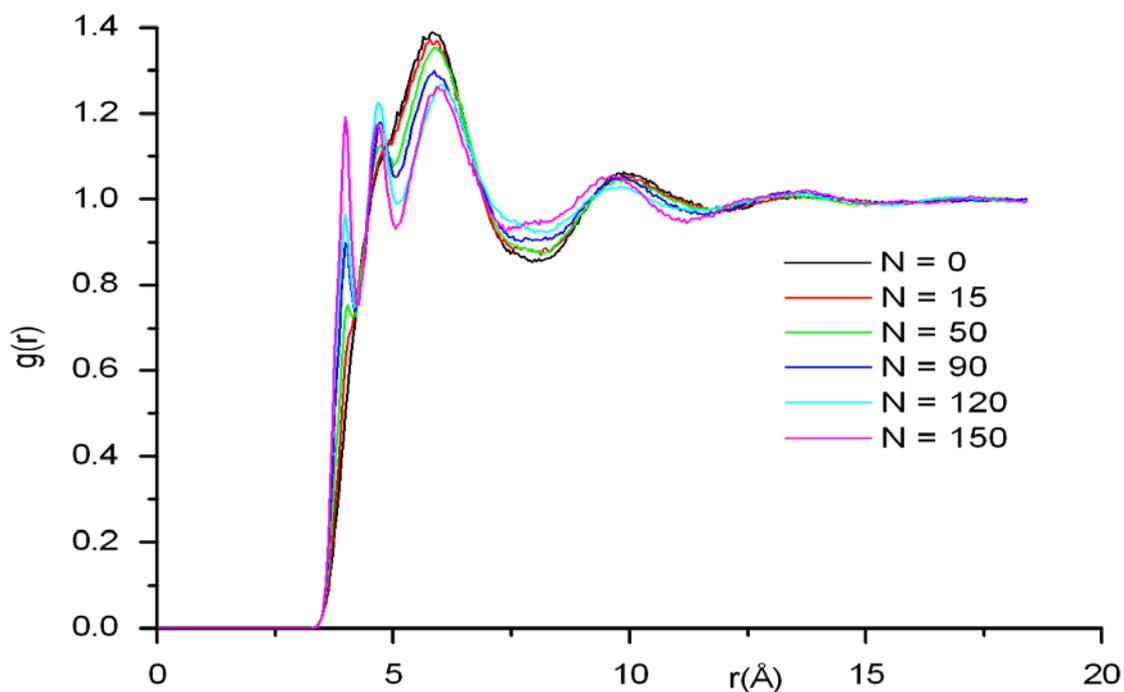


FIG. 4.3- Fonction de distribution radiale du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 900$ K et pour différentes longueurs de chaînes (0 : monomère,...).

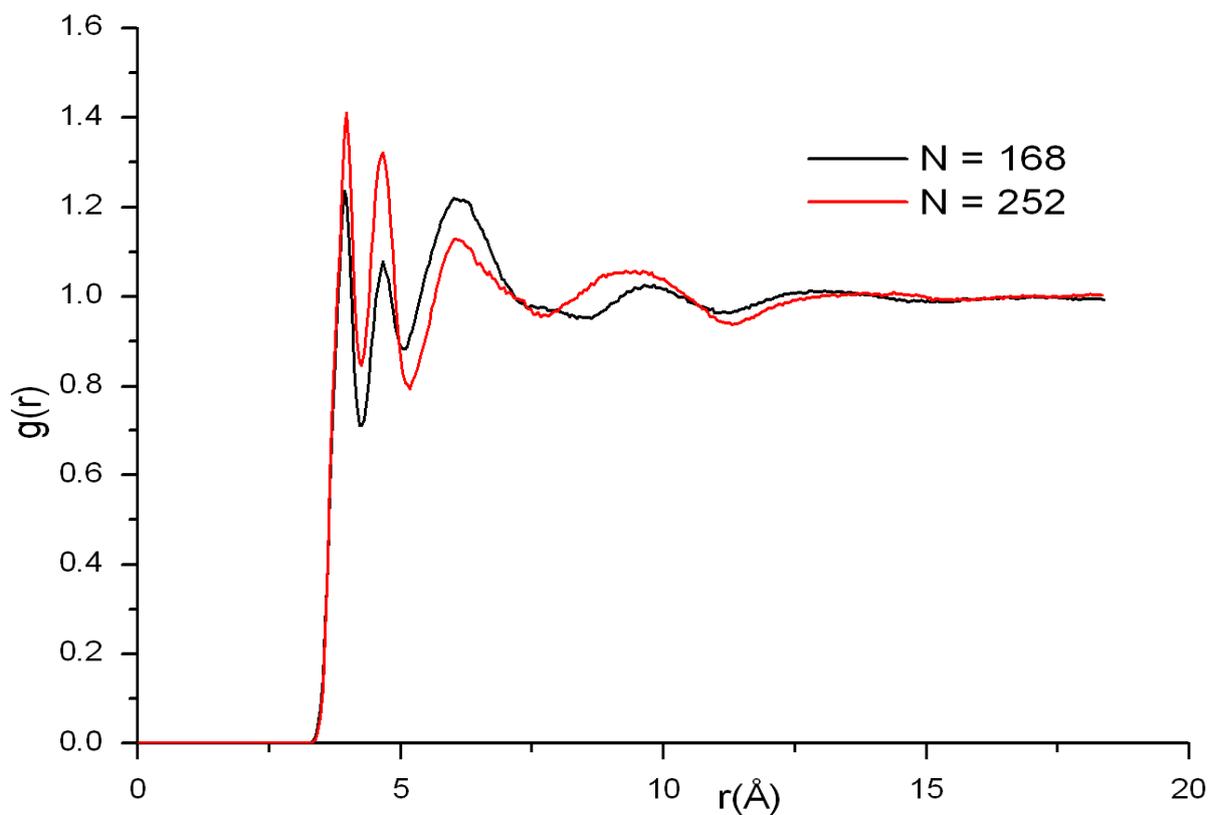


FIG. 4.4- Fonction de distribution radiale du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 1200$ K.

2.2.2. Isomérisation déclenchée

2.2.2.1. Traitement en dessous de T_g

La figure 4.5 représente les fonctions de distribution radiales des molécules de la matrice pour différentes longueurs de chaînes simulées à la température $T = 260$ K (milieu vitreux), avec l'isomérisation du DR1 est déclenchée. Nous constatons l'existence de trois pics qui sont dus à la polymérisation. Cette figure montre que la structure du matériau dépend de la longueur de chaîne moyenne des polymères.

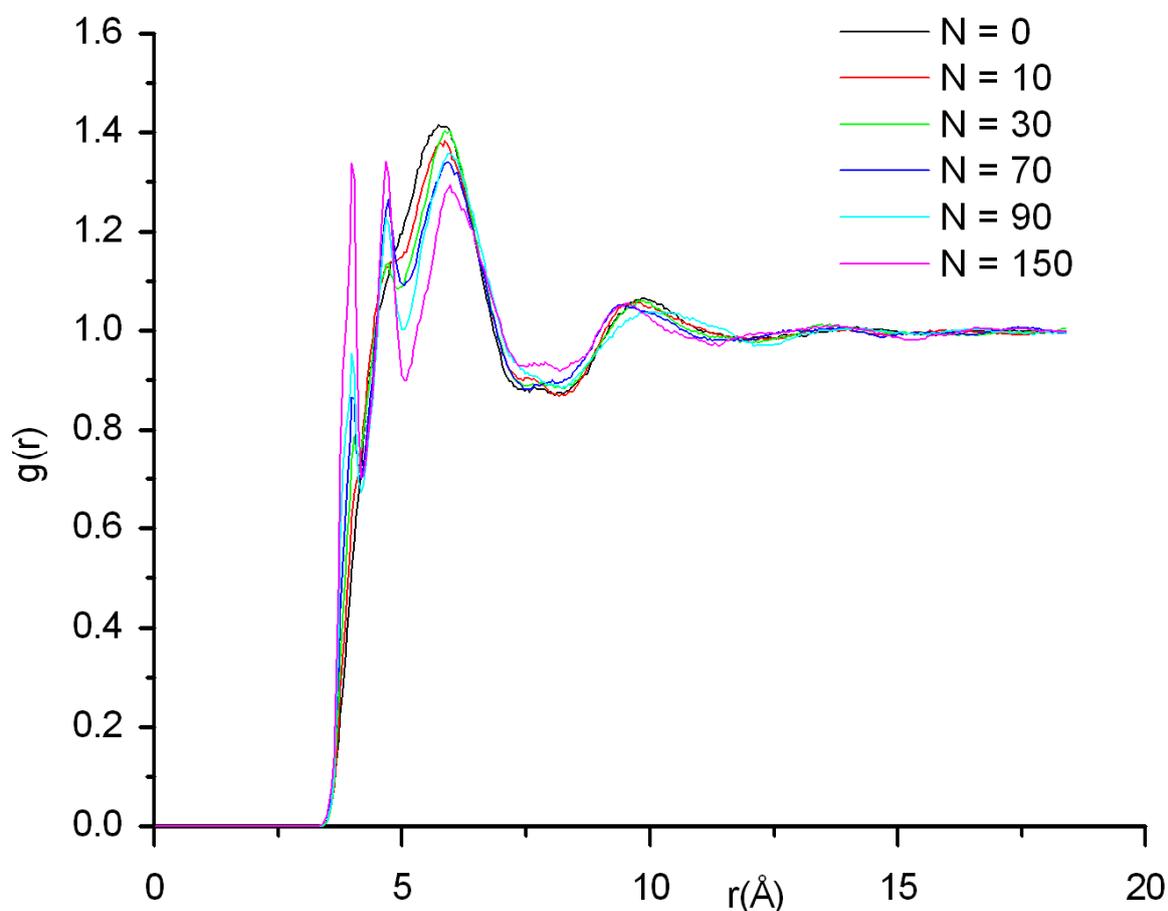


FIG. 4.5- Fonction de distribution radiale du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 260$ K pour différentes longueurs de chaînes.

Dans la figure 4.6, nous remarquons que la taille des pics varie peu avec la température et ceci prouve que la structure est très peu modifiée par les variations de température. La taille du premier pic diminue lorsque la température augmente car les molécules ont tendance à

s'éloigner. Le maximum du premier pic se situe vers 4 Å suivi d'un minimum à 4,5 Å. Il s'agit des distances MMA-MMA de la première sphère de coordinance.

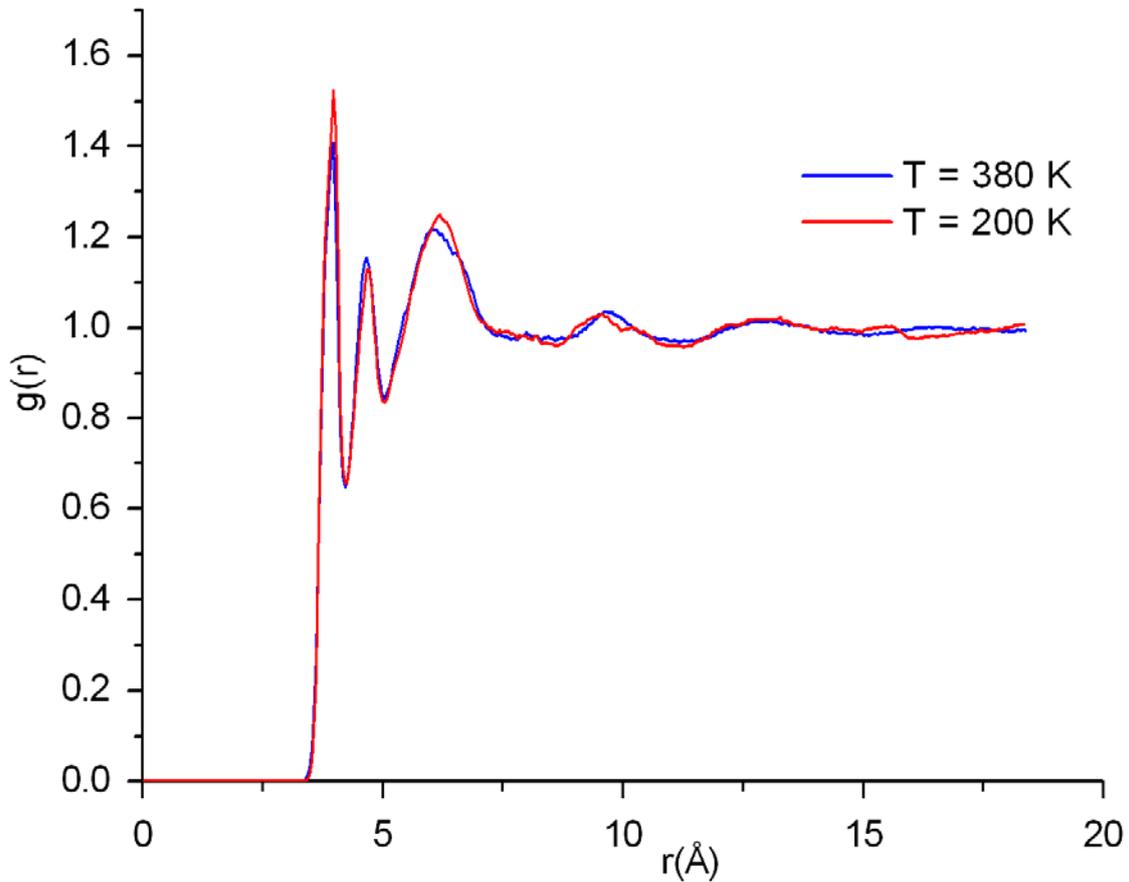


FIG. 4.6- Fonction de distribution radiale du centre de masse des molécules de la matrice pour différentes températures ($T = 200$ K, $T = 380$ K) et pour la longueur de chaîne $N = 168$.

2.2.2.2. Traitement en dessus de T_g

Une simulation du polymère PMMA-DR1 au dessus de la température de transition vitreuse ($T = 900$ K), avec l'isomérisation du dopant DR1 et en fonction de la longueur de chaîne, conduit aussi à un changement de la fonction de distribution radiale surtout au niveau du premier pic comme le montre la figure ci-dessous, le premier pic correspondant au premier voisin est intense, ce qui montre que la distribution des distance est étroite autour de la valeur la plus probable de r . Les oscillations de la fonction de distribution radiale correspondent à des voisins plus éloignés, aux grandes distances, la corrélation disparaît et $g(r)$ se rapproche de la moyenne normalisée à 1.

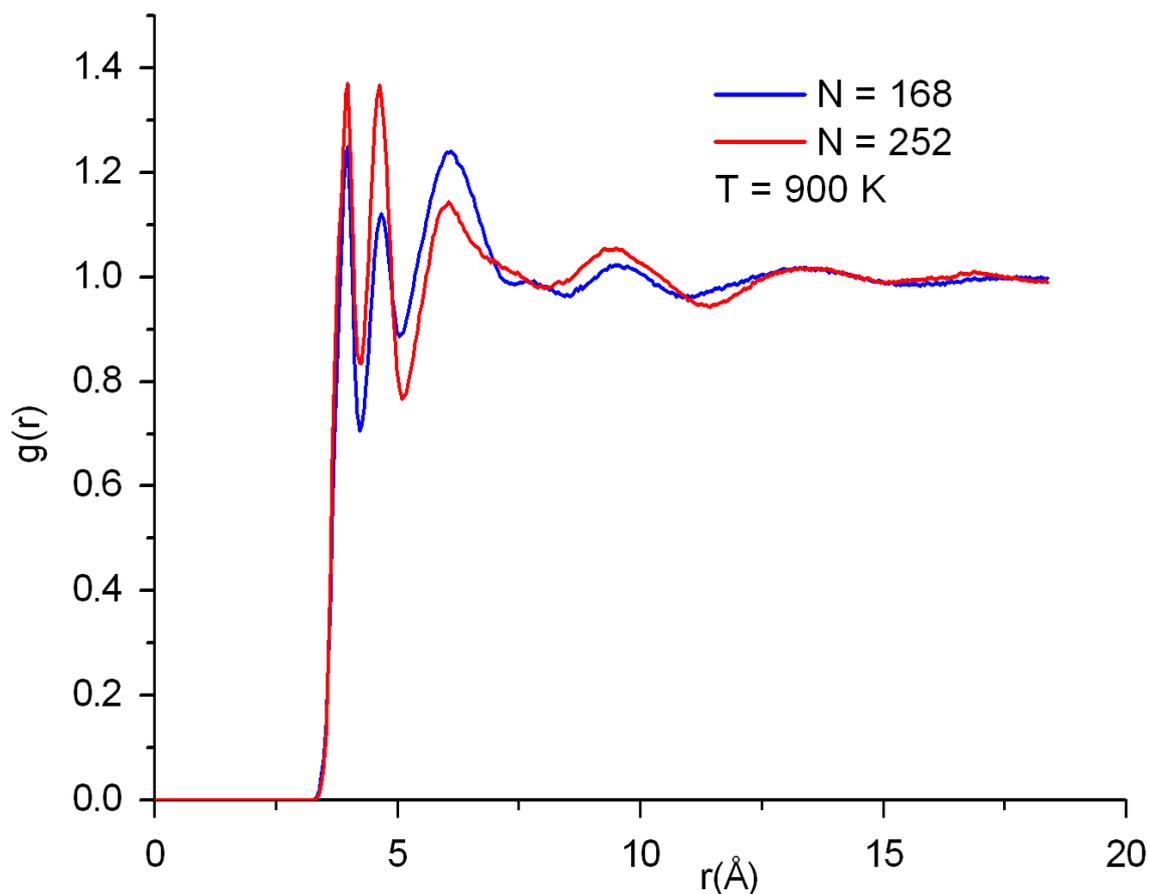


FIG. 4.7- Fonction de distribution radiale du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 900$ K pour différentes longueurs de chaînes.

Pour conclure, Ce même comportement structural est observé dans le cas où l'isomérisation est non déclenchée. Car la position des pics ne varie pas, ceci prouve que la structure est très peu modifiée par les variations de température et l'isomérisation des photochromes, mais dépend plus fortement de la longueur de chaîne.

3. Facteur de structure

Le facteur de structure statique $S(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Il se mesure expérimentalement par la diffusion de neutrons ou des rayons X.

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{+\infty} r^2 g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

Où ρ est la densité et q est le vecteur d'onde.

Le facteur de structure contient la même information que la fonction de distribution radiale sur la structure du système physique mais décrite différemment. Il donne des informations sur la structure dans l'espace réciproque.

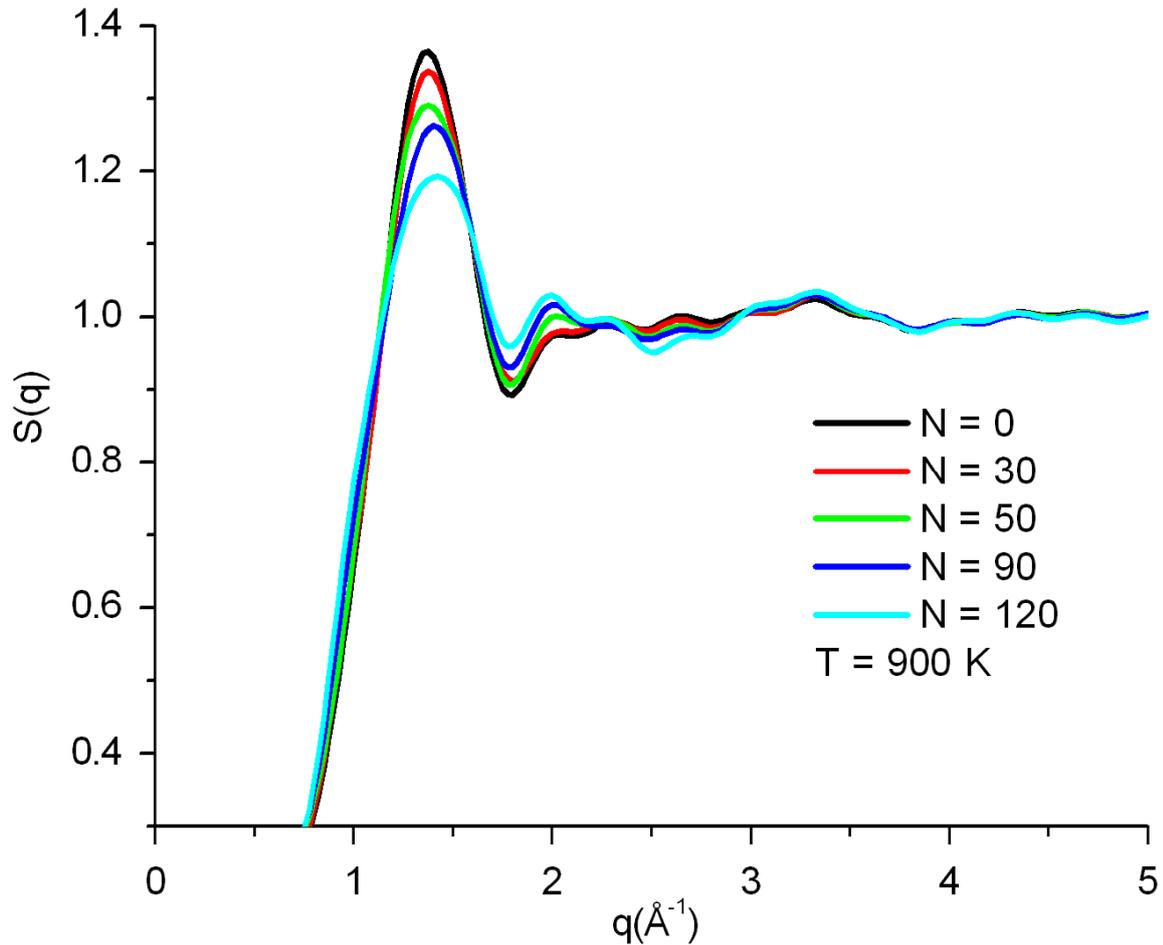


FIG. 4.8- Facteur de structure des molécules de la matrice à $T = 900$ K (isomérisation non déclenchée).

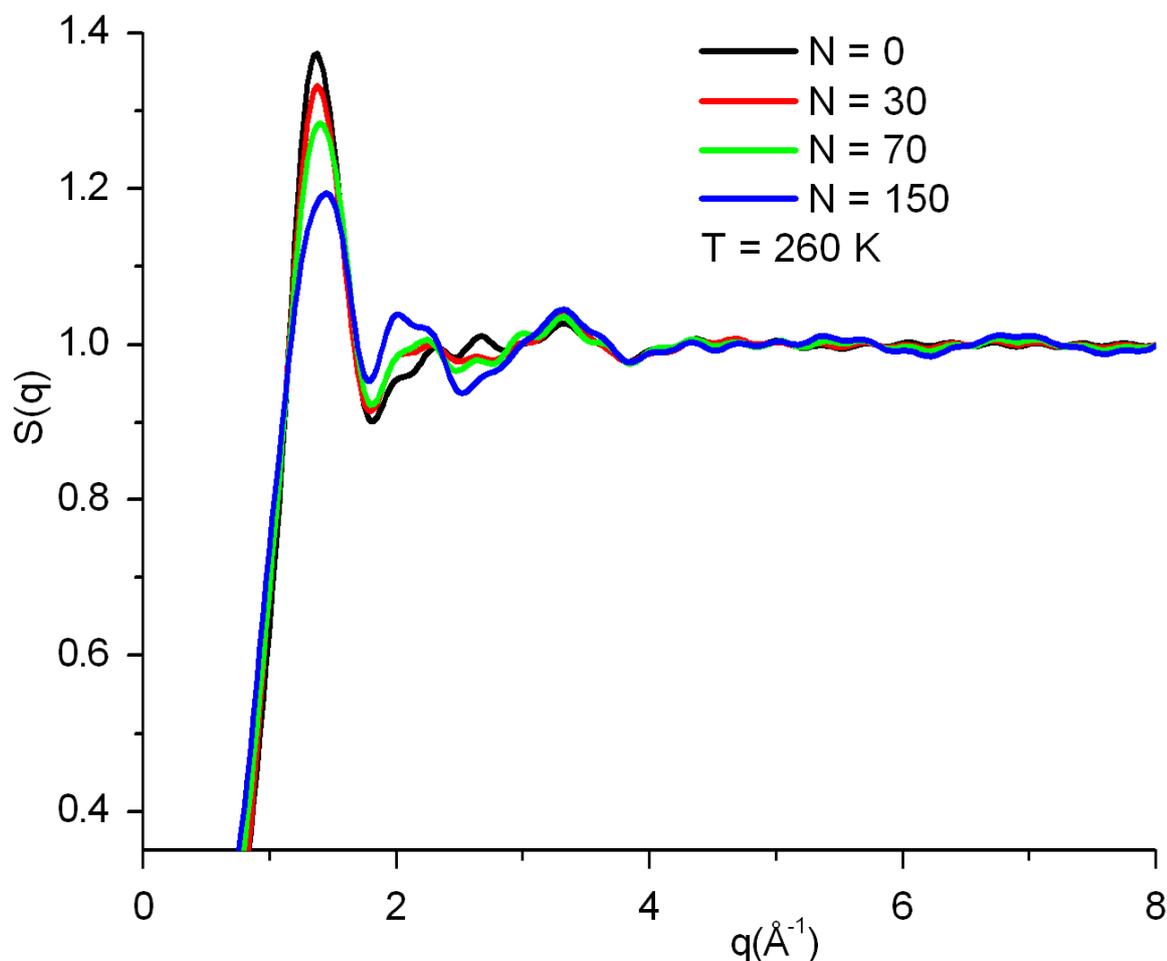


FIG. 4.9- Facteur de structure des molécules de la matrice à $T = 260$ K (isomérisation déclenchée).

Les figures 4.8 et 4.9 représentent l'évolution du facteur de structure normalisé $S(q)$ en fonction de la longueur de chaîne à $T = 900$ K. Nous observons que la forme du facteur de structure est assez similaire à celle de la fonction de distribution radiale, et que lorsque le vecteur d'onde tend vers l'infini, $S(q)$ oscille autour de 1. Ces oscillations traduisent le fait que l'ordre est encore présent dans la structure du système. Nous pouvons de plus constater que la taille du pic devient plus réduite et s'accompagne d'un léger déplacement vers les grands q lorsque la longueur de chaîne diminue. $S(q)$ est maximal pour $q = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$, ce premier pic est dû à un arrangement à peu près régulier des molécules (correspond à la couche des plus proches voisins), sa diminution s'explique par l'effet que lorsque la température augmente, les monomères qui forment les chaînes ont tendance à s'éloigner. Si ce pic est

observé à $q = q_0$ la distance qui correspond au premier voisin est $\frac{2\pi}{q_0}$, qui est proche de la valeur du diamètre moléculaire.

4. Comparaison de la structure du matériau pour les formes cis et trans

Les deux figures 4.10 et 4.11 représentent respectivement la fonction de distribution radiale et le facteur de structure du méthacrylate de méthyle dans deux milieux monomères (MMA-DR1trans, MMA-DR1cis) simulés à la température $T = 800$ K. Nous n'observons pas de changement sur la structure entre les deux matériaux. On peut en déduire qu'il n'y aura pas d'effet sur la dynamique de la matrice. Ce résultat sera confirmé dans le chapitre 5 par le calcul des propriétés dynamiques.

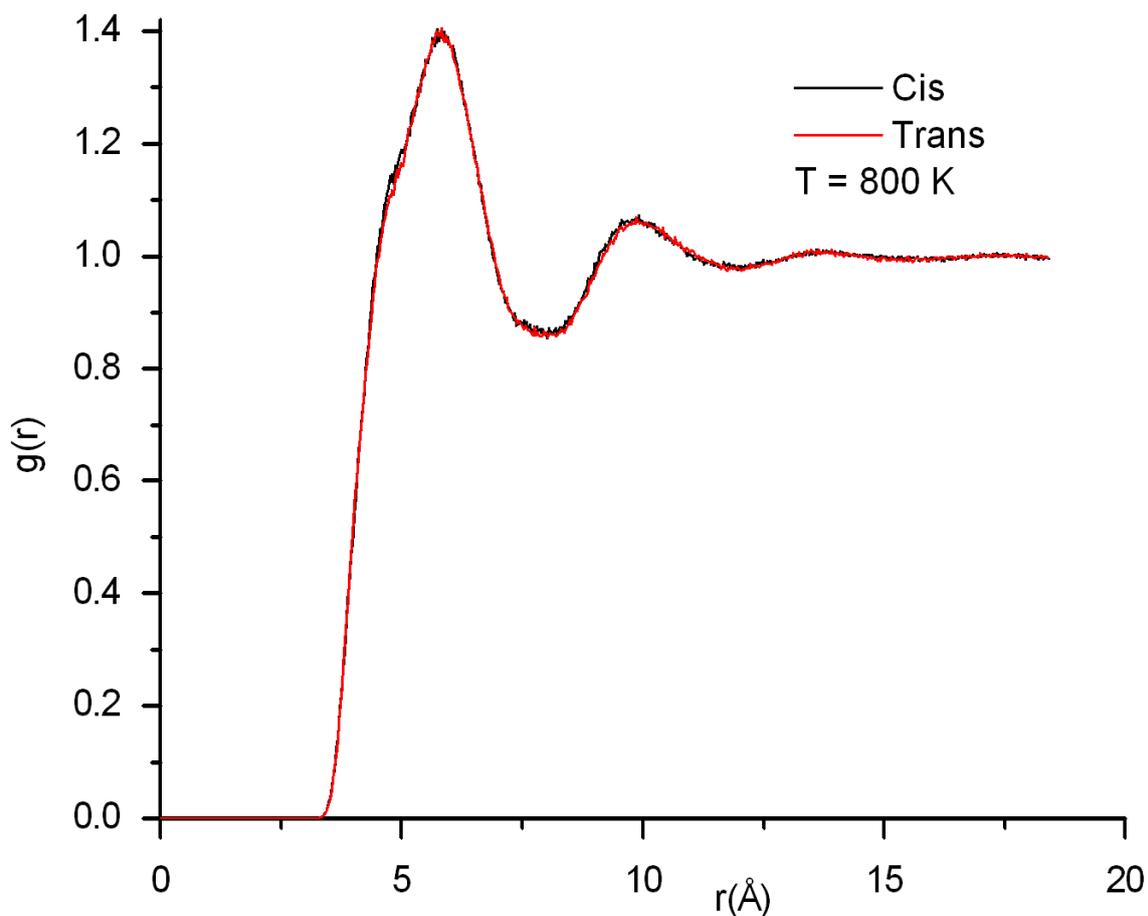


FIG. 4.10- Fonction de distribution radiale du centre de masses du monomère MMA à $T = 800$ K.

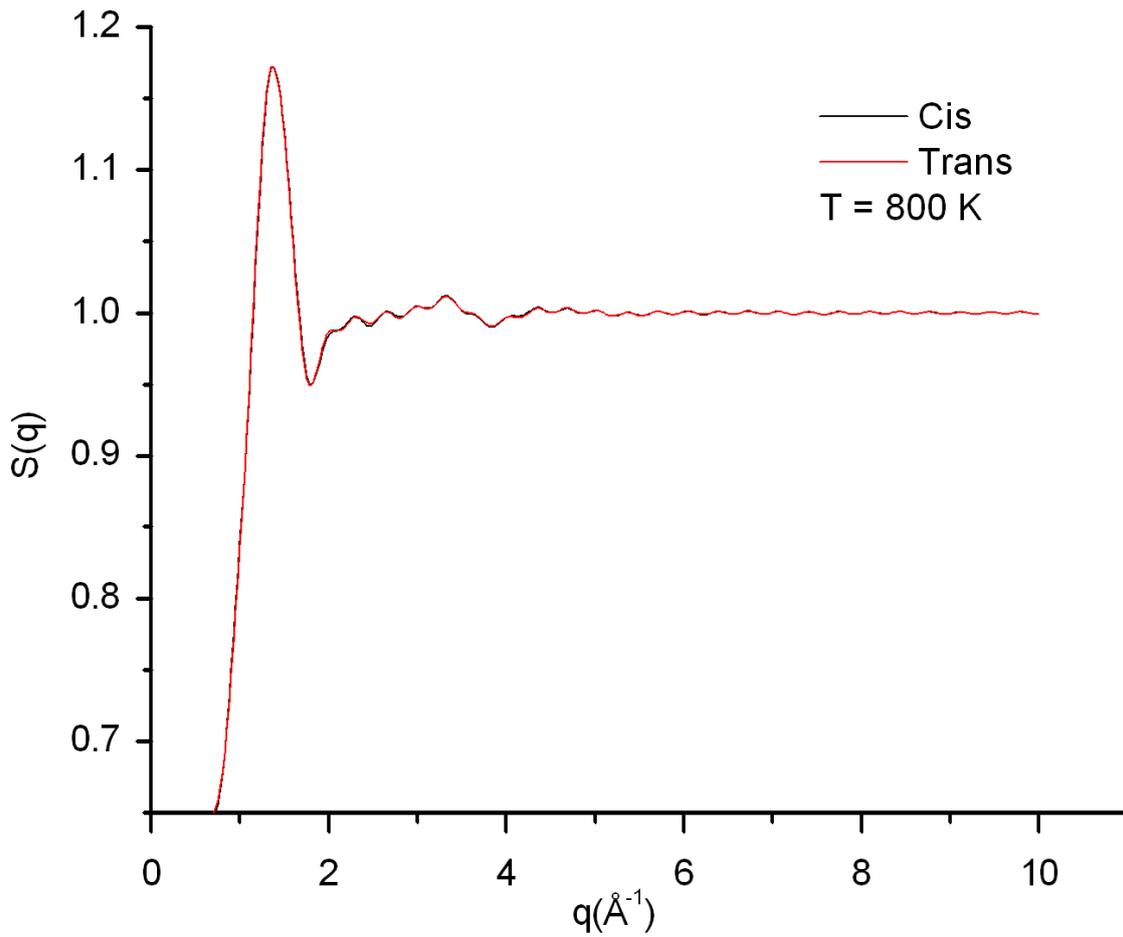


FIG. 4.11- Facteur de structure du centre de masse du monomère MMA à $T = 800$ K.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les propriétés structurales (facteur de structure et la fonction de distribution radiale) et nous avons montré l'influence de la longueur de chaîne, et de l'isomérisation du photochrome DR1 sur la structure du milieu monomère et polymère. L'analyse des propriétés dynamiques constitue l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Propriétés dynamiques

Chapitre 5 : Propriétés dynamiques

Sommaire

1. Introduction	67
2. Isomérisation inactive	67
2.1. Déplacement quadratique moyen	67
2.1.1. Influence de la longueur de chaîne sur la dynamique.....	68
2.1.2. Comparaison de la dynamique des molécules de la matrice et du photochromes.	73
2.1.3. Effet de la température sur la dynamique du milieu monomère	75
2.1.4. Comparaison de la dynamique du matériau pour les formes trans et cis	76
2.1.5. Mouvement du photochrome dans un milieu monomère et polymère.....	77
2.2. Coefficient de diffusion.....	78
2.2.1. Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température	78
2.2.2. Influence de la longueur de chaîne	80
2.3. Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons	80
2.4. Temps de relaxation τ_α	86
2.5. coefficient d'étirement β	88
3. Isomérisation active	90
3.1. Processus de migration moléculaire	90
3.2. Déplacement quadratique moyen	91
3.2.1. Effet de la longueur de chaîne et de la température.....	91
3.2.2. Traitement au voisinage du DR1	94
3.3. Coefficient de diffusion.....	95
3.4. Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons	96
3.5. Temps de relaxation τ_α	99
3.6. coefficient d'étirement β	100
4. Conclusion	100

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés dynamiques du méthacrylate de méthyle dopé DR1 (DR1 non greffé sur la matrice) par dynamique moléculaire [49]. Cette étude a été effectuée, en équilibre et hors d'équilibre, dans un milieu polymère et monomère et dans le cas où l'isomérisation est non déclenchée (DR1 garde sa même forme trans pendant toute la durée de la simulation) ou déclenchée (DR1 change sa forme, c'est-à-dire que le DR1 passe de l'état trans à l'état cis pendant la durée de la simulation avec un temps de passage bien défini). Ces propriétés dynamiques seront étudiées en fonction de la température et dans le cas des chaînes de polymères longues et courtes. Les différents paramètres étudiés sont le déplacement quadratique moyen (MSD¹), le coefficient de diffusion, la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons $F_s(q, t)$, ainsi que le temps de relaxation structurale τ_α et le coefficient d'étirement β de $F_s(q, t)$. Nous montrons que la dynamique devient très importante surtout près du photochrome quand l'isomérisation du photochrome est activée et que le système relaxe rapidement vers l'équilibre même à très basse température.

2. Isomérisation inactive

2.1. Déplacement quadratique moyen

Dans cette partie, on se propose d'étudier les propriétés dynamiques du méthacrylate de méthyle et du photochrome en calculant le déplacement quadratique moyen. Ce dernier est calculé à partir des configurations intermédiaires obtenues pendant toute la durée de la simulation, car elles contiennent les évolutions des positions des molécules en fonction de temps, ce qui permet d'évaluer le coefficient de diffusion. L'allure de la courbe du déplacement quadratique moyen en fonction du temps a presque la même allure pour la plus part des liquides. Ce dernier est proportionnel à t^2 aux temps courts et à t aux temps longs. L'expression du déplacement quadratique moyen est donnée par :

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N N_{t_0}} \sum_{i=1}^N \sum_{t_0} \left| \vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0) \right|^2$$

¹ Mean Square Displacement

Où $\vec{r}_i(t)$ est le vecteur position de l'atome ou de la molécule i à l'instant t , et t_0 est l'origine du temps. On rappelle que le MSD est relié directement au coefficient de diffusion D lorsque le temps t devient très grand, son expression est donnée par la relation d'Einstein :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = 2dDt$$

Où d la dimension du système étudié.

Cette quantité moyennée sur tous les atomes ou molécules permet d'identifier tous les différents régimes dynamiques pour un système donné, et permet aussi de définir l'état dans lequel se trouve le système (équilibré, figé...). Lors de cette partie de thèse nous nous sommes intéressés à la dynamique de la molécule du méthacrylate de méthyle MMA et du photochrome DR1, et pour observer l'effet de la longueur de chaîne sur les propriétés dynamiques nous avons simulé plusieurs systèmes avec des longueurs de chaîne différentes.

2.1.1. Influence de la longueur de chaîne sur la dynamique

Dans un polymère chaque chaîne présente une certaine rigidité, qui influence l'orientation du monomère voisin, cette influence diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du monomère du départ, et fini par disparaître au-delà d'une certaine distance car plus les chaînes sont courtes plus leur mobilité est grande. Dans nos simulations les systèmes étudiés ont été équilibrés pour un temps plus long (2ns) que la relaxation α avant d'évaluer les quantités présentées ci-dessous. Les liaisons entre les monomères sont modélisées par un ressort de constante de raideur $k_{cc} = 310 \text{ Kcal.mol}^{-1} . \text{Å}^{-2}$ [45] et de longueur à vide égale à la longueur de la liaison carbone-carbone ($l_{cc} = 1.52 \text{ Å}$), cette modélisation est celle qui est usuellement employée pour représenter une liaison polymérique. Toutes les simulations ont été réalisées dans l'ensemble microcanonique NVT, et que les chaînes de polymères sont non enchevêtrées, la dynamique peut donc être décrite par le modèle de Rouse [50, 51].

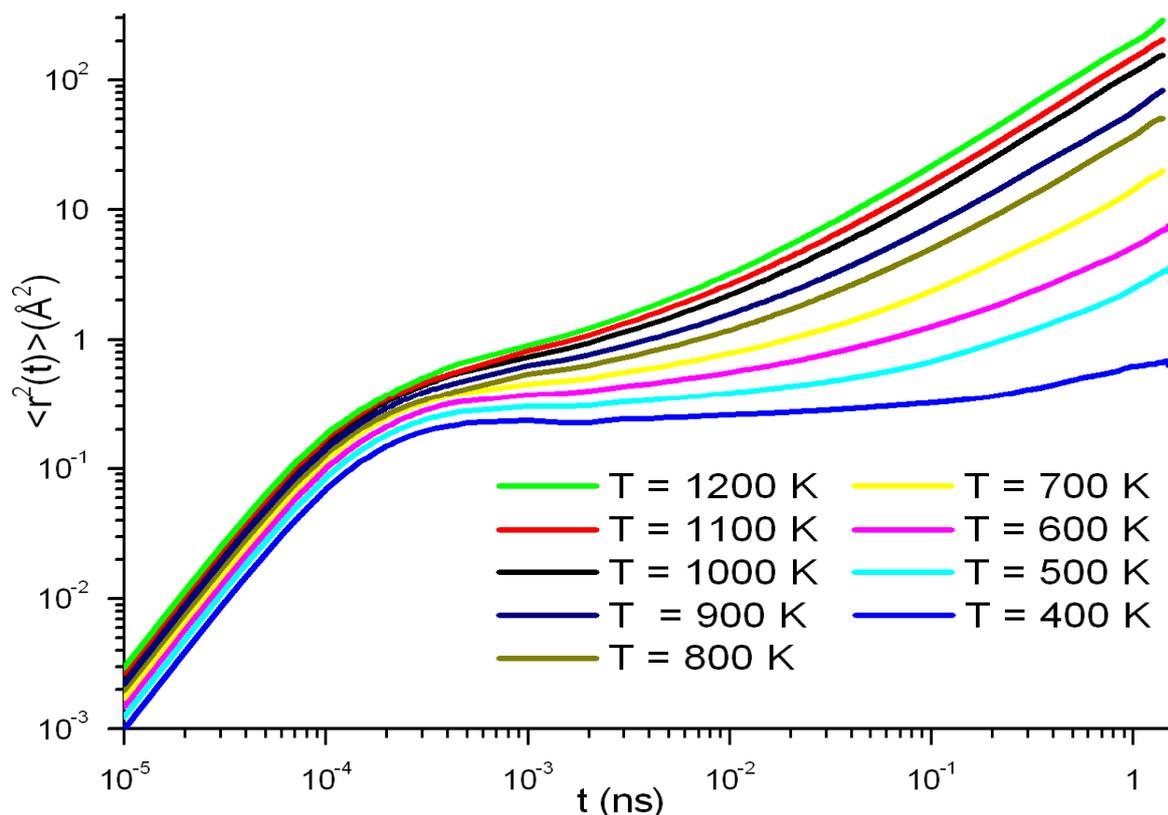


FIG. 5.1- MSD du centre de masse des molécules de la matrice pour $N = 50$ et pour différentes températures.

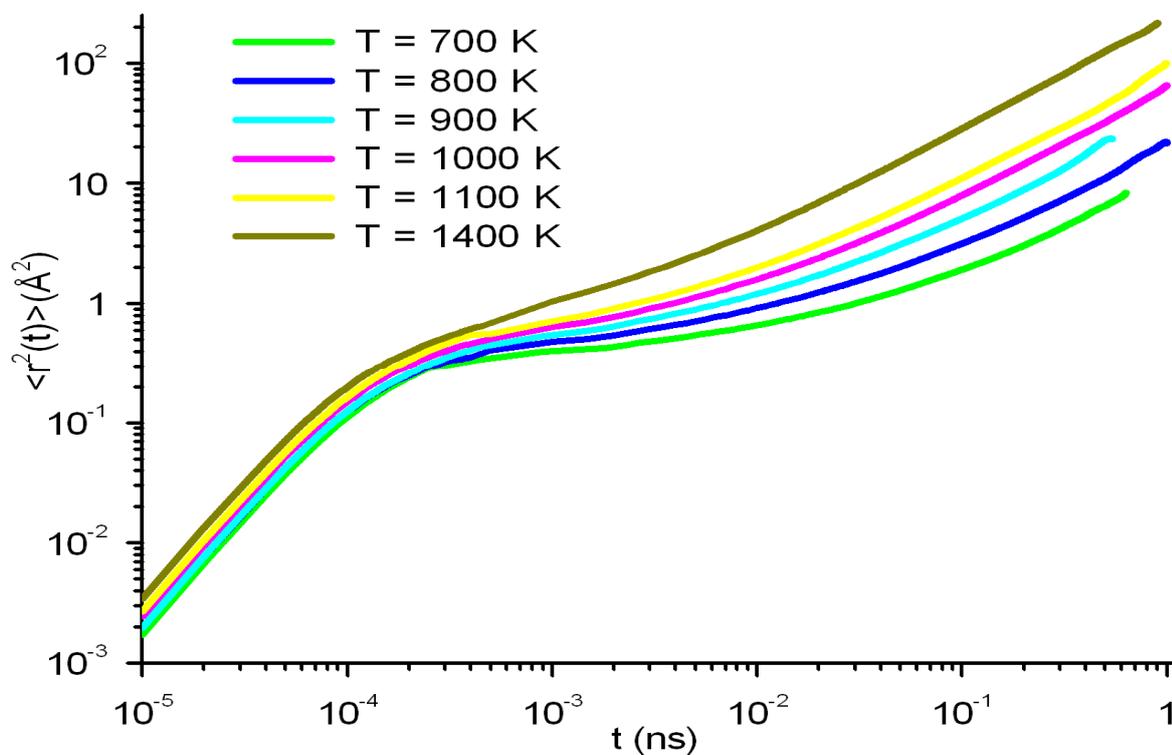


FIG. 5.2- MSD du centre de masse des molécules de la matrice pour $N = 70$ et pour différentes températures.

Pour les deux cas ($N = 50$, $N = 70$) on note la présence des trois régimes de diffusion (régime balistique, intermédiaire et diffusif). Aux temps très courts entre 0 et 0.3 ps nous observons sur les figures 5.1 et 5.2 que les molécules de la matrice peuvent être considérées comme isolées. Ce régime est nommé régime balistique. Sur cette échelle de temps les molécules de la matrice se déplacent librement et subissent très peu de choc avec leurs voisines, dans ce cas le déplacement quadratique moyen est proportionnel au temps au carré :

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle (vt)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle t^2$$

Au delà de 0.5 ps on note la présence d'un plateau séparant le régime balistique du régime diffusif. Au fur et à mesure que l'on diminue la température, les échelles de temps au cours des quelles le régime diffusif apparaît deviennent de plus en plus longues, et un plateau de plus en plus grand est observé entre le régime balistique et le régime diffusif. L'apparition de ce plateau est attribuée à l'effet de cage. Il faut en effet un certain temps pour que la molécule de la matrice puisse franchir le mur créé par ces plus proches voisines. Sur l'échelle de temps du plateau, la molécule de la matrice n'arrive pas à sortir de la cage formée par ses voisines, donnant lieu à cet arrêt de la diffusion. Ce plateau est devient de plus en plus large à basse température [52]. Dans ce régime intermédiaire le modèle de Rouse prévoit une dépendance $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$.

Ensuite aux temps longs, les molécules de la matrice s'échappent de la cage, ce régime est appelé régime diffusif. Sur cette échelle de temps le déplacement quadratique moyen est proportionnel au temps t ($\langle r^2(t) \rangle \sim 6Dt$), cette dernière équation permet d'évaluer le coefficient de diffusion de la molécule ciblée. À très basse température le régime diffusif n'est pas atteint par les molécules de la matrice car le plateau est quasi constant (figure 5.1 pour la température $T = 400$ K), dans ce cas l'énergie cinétique des molécules de la matrice est trop faible pour franchir la barrière de potentiel, notons qu'à cette température le système ne peut pas s'équilibrer car il est figé sur les échelles de temps de simulation.

La figure 5.3 montre les différents régimes par lesquels le mouvement d'une molécule peut passer au cours du temps.

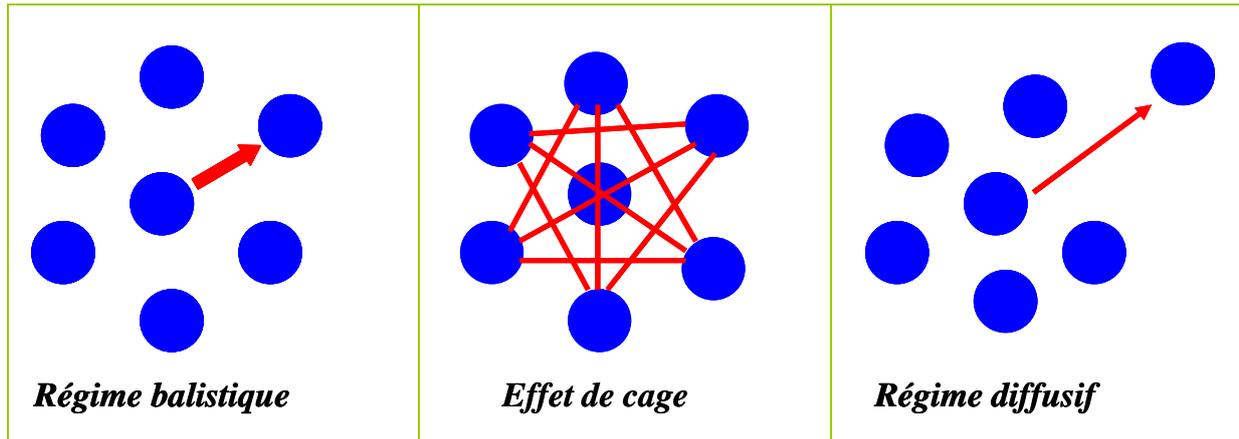


FIG. 5.3- Représentation schématique du régime balistique, effet de cage et régime diffusif des molécules de la matrice.

Afin de mieux comparer la variation du déplacement quadratique moyen en fonction de la longueur de chaîne, nous avons effectué des simulations pour différentes longueurs de chaînes à température constante (température supérieure à la température de la transition vitreuse T_g).

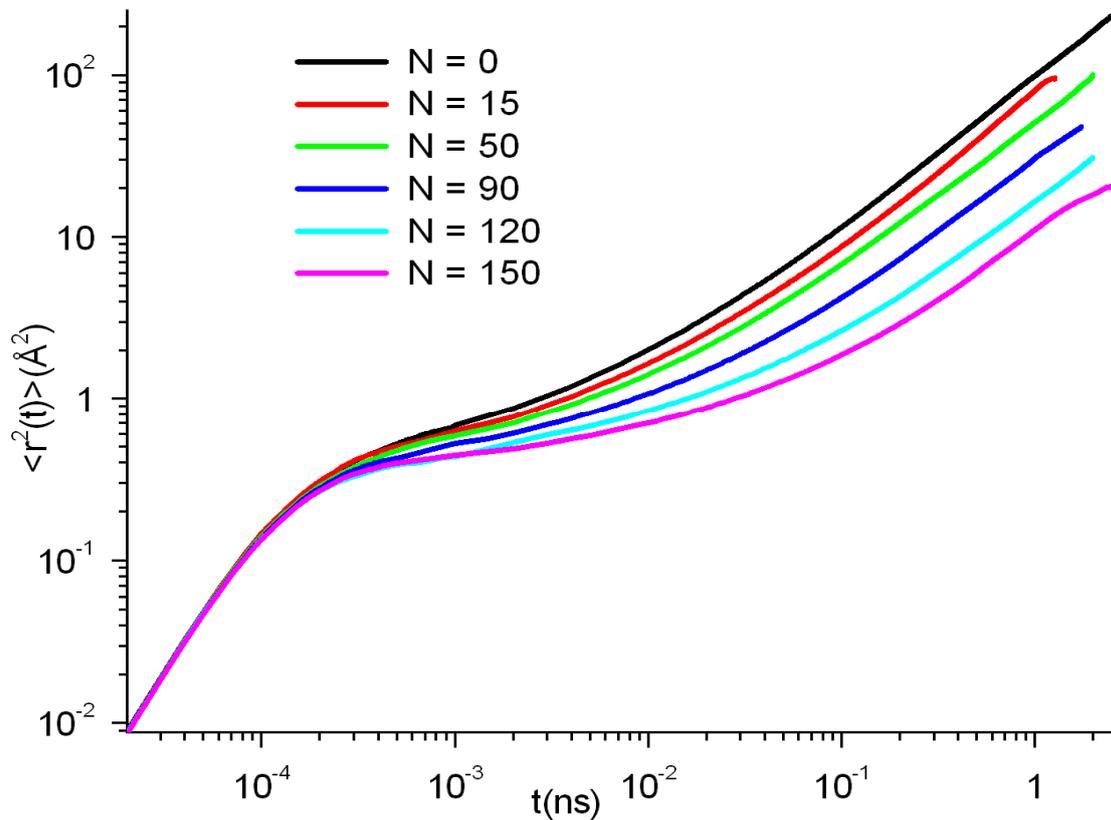


FIG. 5.4- MSD du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 900$ K pour différentes longueurs de chaînes.

Les figures 5.4 et 5.5 mettent en évidence l'influence de la taille de chaîne sur la mobilité des molécules de la matrice. On observe les trois régimes de diffusion, le régime balistique, le régime intermédiaire et le régime diffusif. La figure 5.4 montre que la taille du régime intermédiaire croît avec la longueur de chaîne (le freinage dû au polymère est d'autant plus grand que la longueur moyenne de la chaîne est grande). Une modification du degré de polymérisation, donc de la longueur de chaîne moyenne s'accompagne d'une modification importante de la dynamique. La diffusion est d'autant plus lente que le degré de polymérisation est important.

Nous pouvons en effet remarquer que lorsque la longueur de chaîne augmente le temps d'entrée dans le régime diffusif s'accroît. En effet, pour qu'un monomère donné se déplace il doit faire se déplacer avec lui les autres monomères de la chaîne à laquelle il appartient [53]. La figure 5.4 montre aussi que certaines chaînes sont bloquées par leur voisines. Les chaînes de polymère deviennent diffusives, lorsque ces chaînes ont parcouru une distance de l'ordre de leur taille. La diffusion apparaît donc de plus en plus tardivement lorsque la taille moyenne des polymères s'accroît.

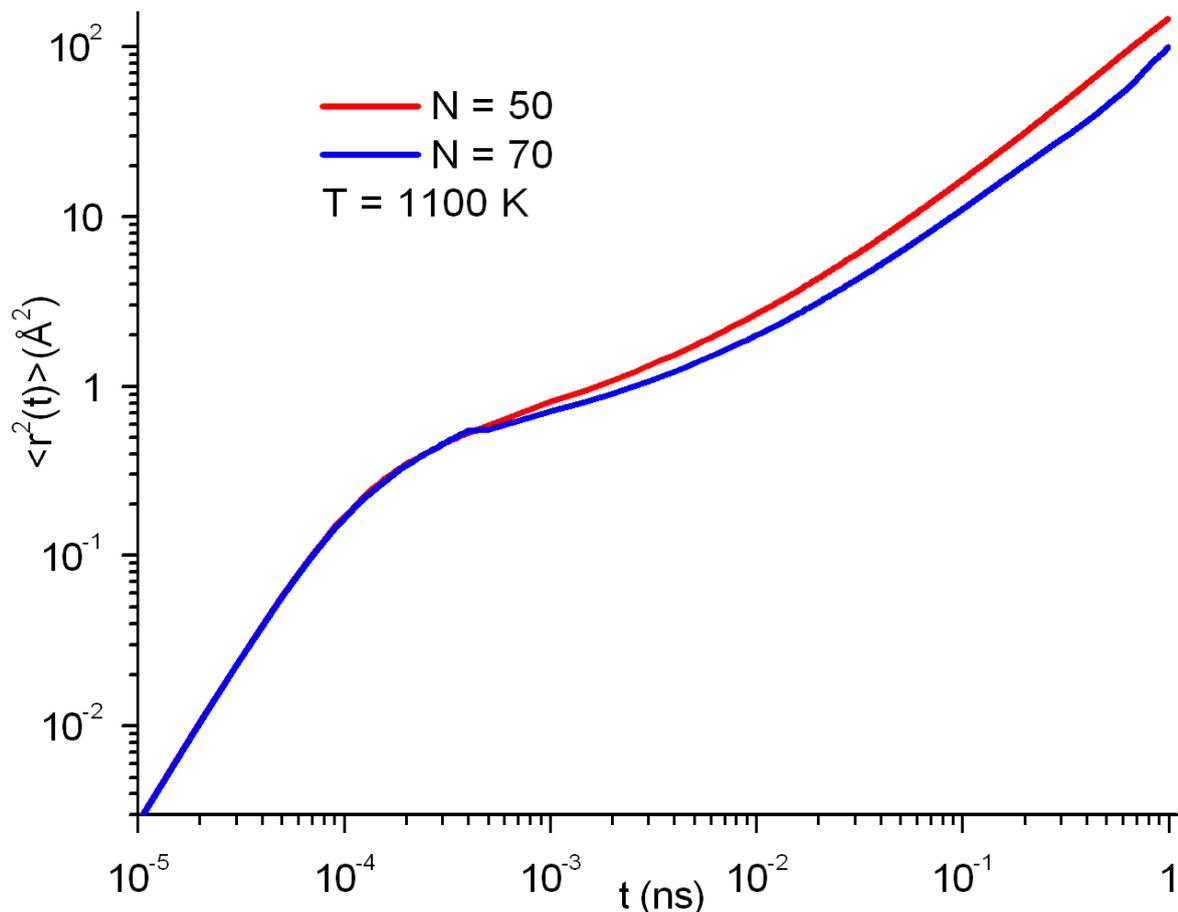


FIG. 5.5- MSD du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 1100 \text{ K}$ et pour $N = 50$ et $N = 70$.

Nous observons dans la figure 5.5 le même type de comportement décrit précédemment à une autre température. Ce comportement correspond à la diffusion de chaînes polymériques non-enchevêtrées.

2.1.2. Comparaison de la dynamique des molécules de la matrice et des photochromes

Afin de comparer la mobilité des photochromes et des molécules de la matrice, nous avons effectué des simulations pour une longueur de chaîne donnée pour différentes températures.

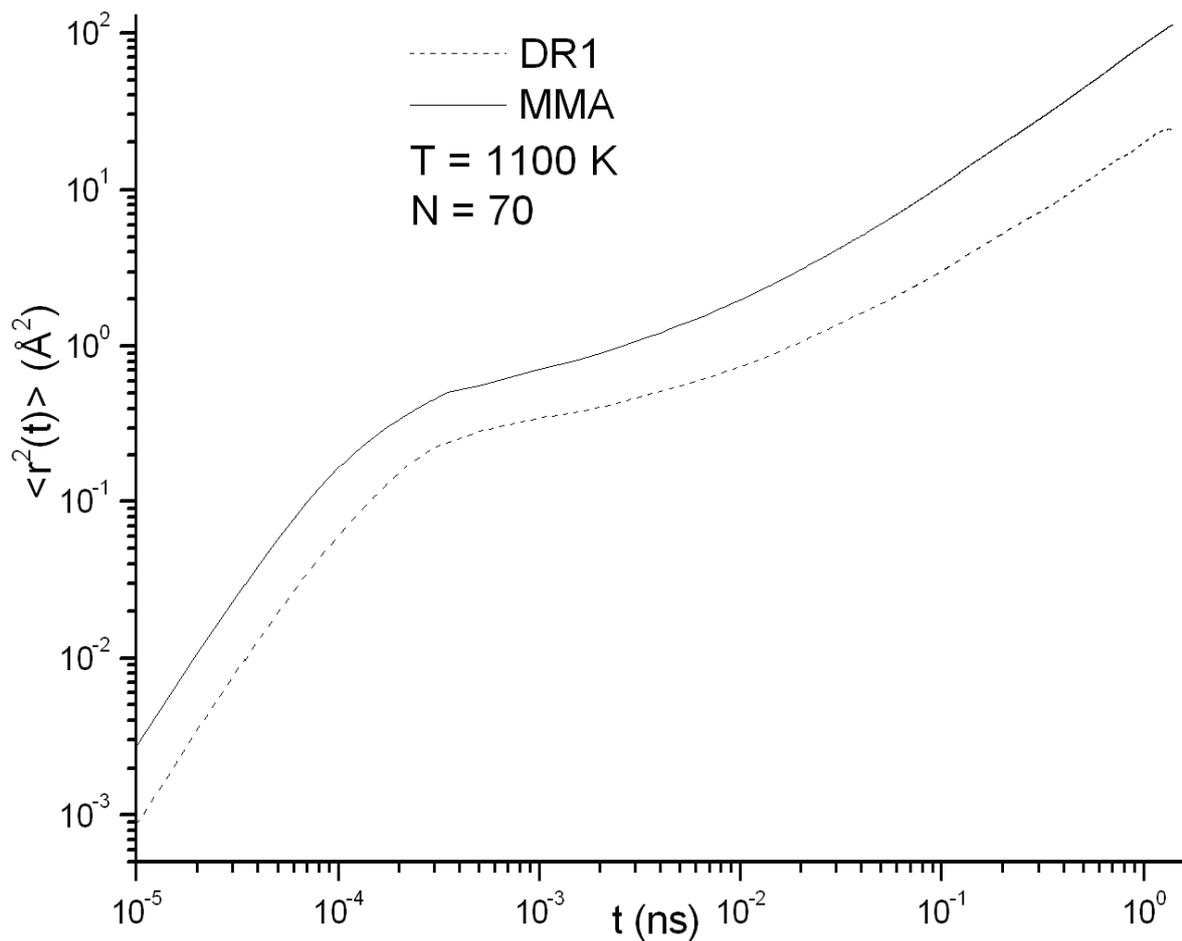


FIG. 5.6- MSD du centre de masse des molécules de la matrice et des photochromes à $T = 1100$ K et pour $N = 70$.

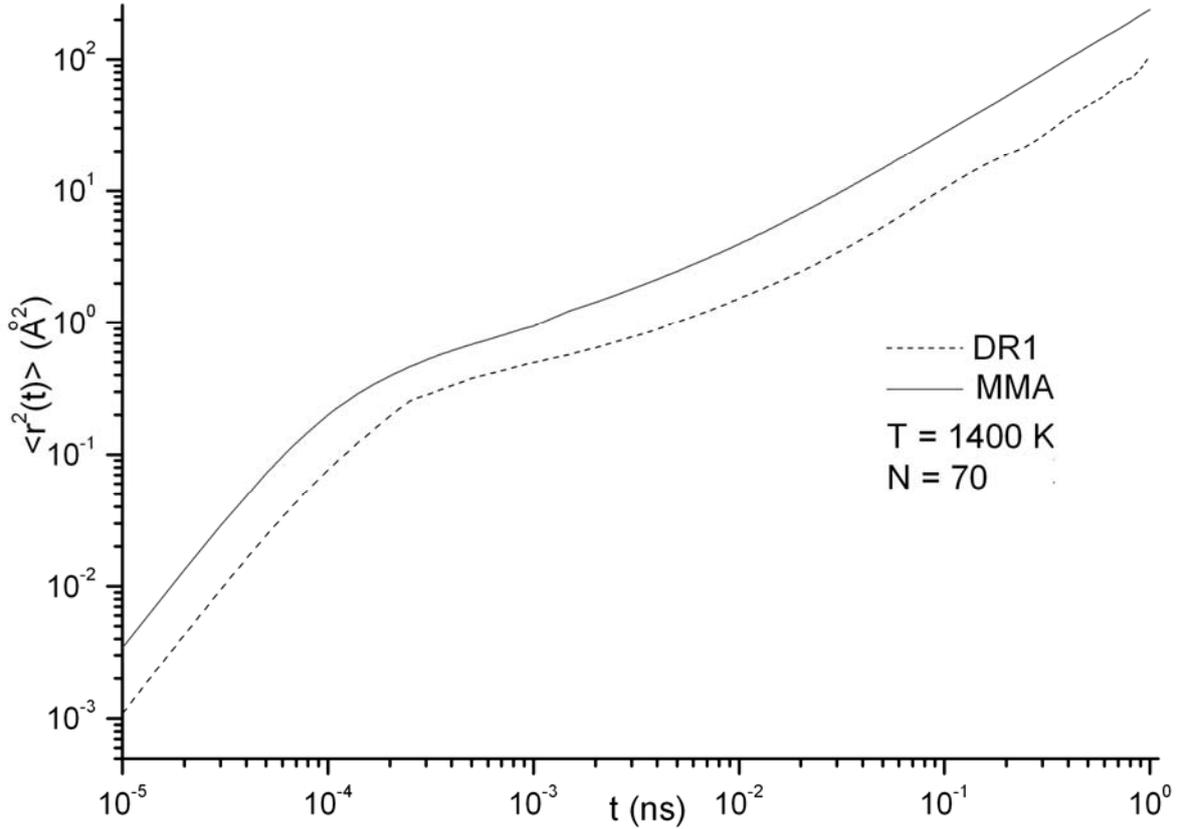


FIG. 5.7- MSD du centre de masse des molécules de la matrice et des photochromes et pour $N = 70$ à $T = 1400\text{ K}$.

Les figures 5.6 et 5.7 représentent le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice et des photochromes pour $N = 70$ à deux températures différentes ($T = 1400\text{ K}$, $T = 1100\text{ K}$). Aux temps courts (régime balistique), le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice (MSD_{MMA}) et des photochromes (MSD_{DR1}) sont proportionnels :

$$\frac{\text{MSD}_{\text{MMA}}}{\text{MSD}_{\text{DR1}}} \approx \frac{M_{\text{DR1}}}{M_{\text{MMA}}} = 3,14$$

Où $M_{\text{MMA}} = 100\text{ g/mol}$ et $M_{\text{DR1}} = 314\text{ g/mol}$ sont respectivement la masse molaire du monomère de méthacrylate de méthyle et du photochrome DR1.

Aux temps longs, nous pouvons écrire :

$$\frac{\text{MSD}_{\text{DR1}}}{\text{MSD}_{\text{MMA}}} = \frac{\langle r^2(t) \rangle_{\text{DR1}}}{\langle r^2(t) \rangle_{\text{MMA}}} = \frac{6D_{\text{DR1}} \times t}{6D_{\text{MMA}} \times t} = \frac{D_{\text{DR1}}}{D_{\text{MMA}}}$$

Où D_{DR1} et D_{MMA} sont respectivement le coefficient de diffusion du photochrome et du monomère de méthacrylate de méthyle.

On peut noter que la quantité $\text{MSD}_{\text{MMA}} - \text{MSD}_{\text{DR1}}$ est constante et ne dépend pas de temps.

Température (K)	$D_{\text{MMA}} (\text{Å}^2/\text{ns})$	$D_{\text{DR1}} (\text{Å}^2/\text{ns})$	$\frac{D_{\text{DR1}}}{D_{\text{MMA}}}$
1100 K	13.7	3.5	0.25
1400 K	36.6	8.7	0.24

Tableau 5.1. Evaluation du coefficient de diffusion des molécules de la matrice et des photochromes.

Le tableau ci-dessus, montre que la diffusion des deux types de molécules augmente avec la température. En plus, la diffusion de la molécule de la matrice est importante par rapport à celle du photochrome car la masse molaire de ce dernier est à peu près égale à trois fois la masse de la molécule de la matrice.

2.1.3. Effet de la température sur la dynamique du milieu monomère

Nous montrons dans la figure 5.8 l'influence de la température sur le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice dans un milieu monomère ($N = 0$).

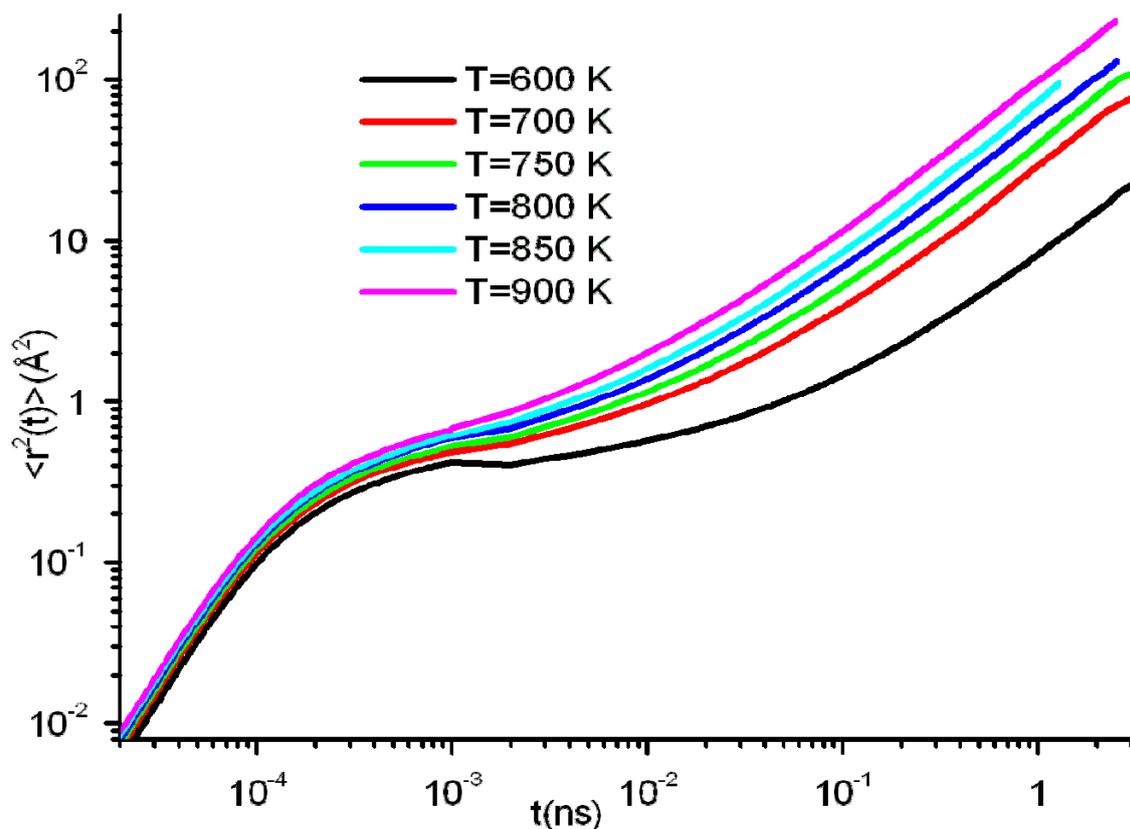


FIG. 5.8- MSD du centre de masse des molécules de la matrice pour différentes températures dans le cas du monomère ($N = 0$).

La mobilité des molécules de la matrice diminue au fur et à mesure que la température décroît. Nous pouvons aussi remarquer que lorsque la température diminue, le temps d'entrée dans le régime diffusif est plus long. Nous observons donc un comportement globalement similaire en baissant la température à ce que nous avons observé lors de l'accroissement de la polymérisation.

2.1.4. Comparaison de la dynamique du matériau pour les formes trans et cis

Nous avons effectué des simulations de deux systèmes de monomères du méthacrylate de méthyle dans les quels nous avons inséré du DR1 trans d'une part et d'autre part du DR1 cis. Nous constatons que le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice sont les mêmes dans les deux milieux. Une observation similaire à été faite pour le photochrome. Nous pouvons déduire que La modification du volume libre engendrée par le passage de la forme trans à la forme cis n'a pas d'effet observable sur la dynamique.

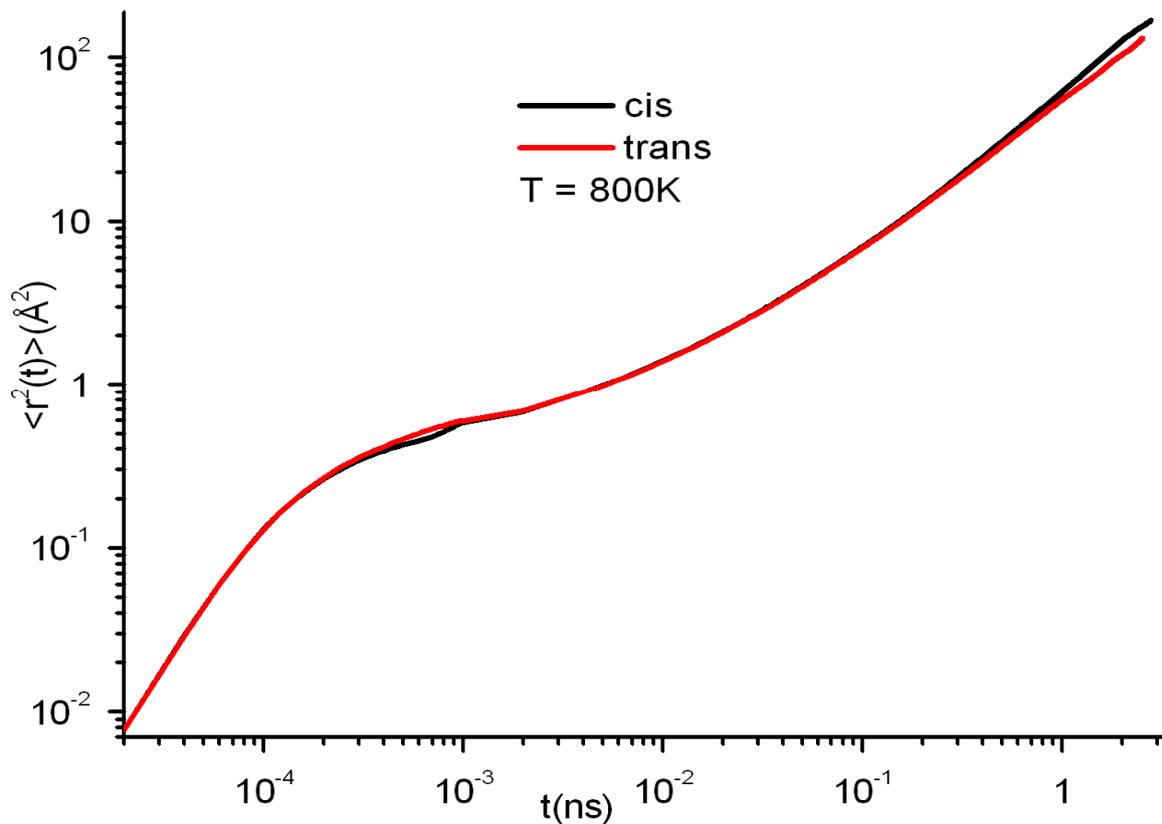


FIG. 5.9- MSD du centre masse des molécules de la matrice dans un milieu monomère.

2.1.5. Mouvement du photochrome dans un milieu monomère et polymère

La figure 5.10 représente l'effet de la longueur de chaîne sur la mobilité des photochromes à la température $T = 900$ K. D'après cette figure la mobilité des photochromes est sensible à la polymérisation (même effet observé pour les molécules de la matrice étudiées précédemment). En effet, la mobilité du photochrome diminue lorsque la taille des chaînes augmente, car le photochrome se trouve bloquer par les chaînes de polymère voisines. Le photochrome se diffuse si et seulement si les chaînes qui se trouvent près de lui ont parcouru une distance de l'ordre de leur taille. Pour conclure, la mobilité d'un photochrome dépend fortement de son environnement, des photochromes voisins, du volume libre et le degré de polymérisation de la matrice.

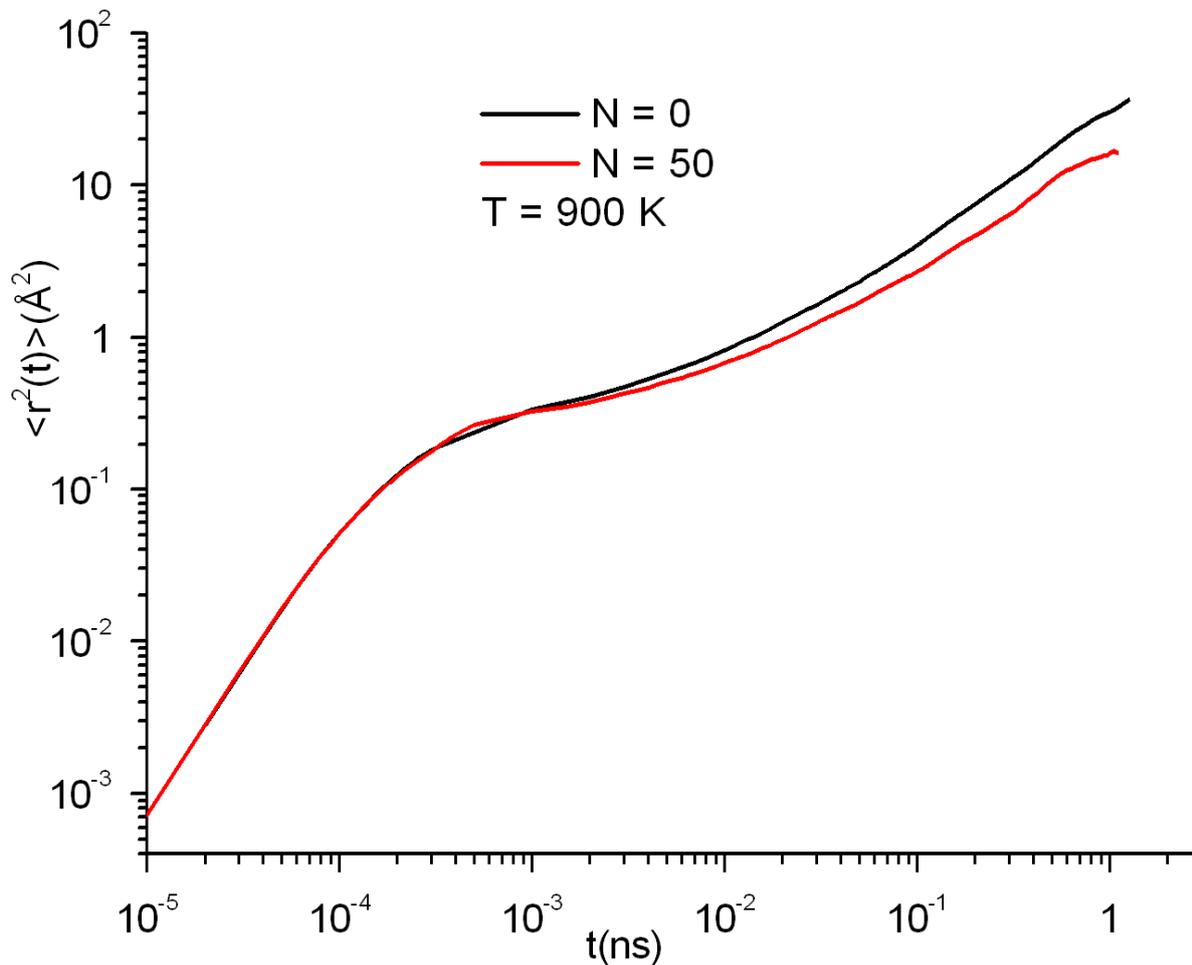


FIG. 5.10- MSD du centre de masse des photochromes à $T = 900$ K dans un milieu monomère ($N = 0$) et polymère ($N = 50$).

2.2. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion s'obtient en suivant le déplacement quadratique moyen d'une molécule ciblée de sa position initiale en fonction du temps. Le déplacement quadratique moyen contient des informations sur la capacité de diffusion atomique ou moléculaire. Si le système est un solide, le déplacement quadratique moyen sature à une valeur finie. Tandis que si le système est un liquide, aux temps longs le déplacement quadratique moyen croît linéairement avec le temps. Dans ce cas, il est utile de caractériser le comportement dynamique du système en termes de la pente, qui est le coefficient de diffusion D . D'après la relation d'Einstein, le coefficient de diffusion s'écrit :

$$D = \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle}{6t}$$

2.2.1. Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température

Dans ce paragraphe nous étudions la dépendance du coefficient en fonction de l'inverse de la température d'une part et d'autre part l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la longueur de chaîne.

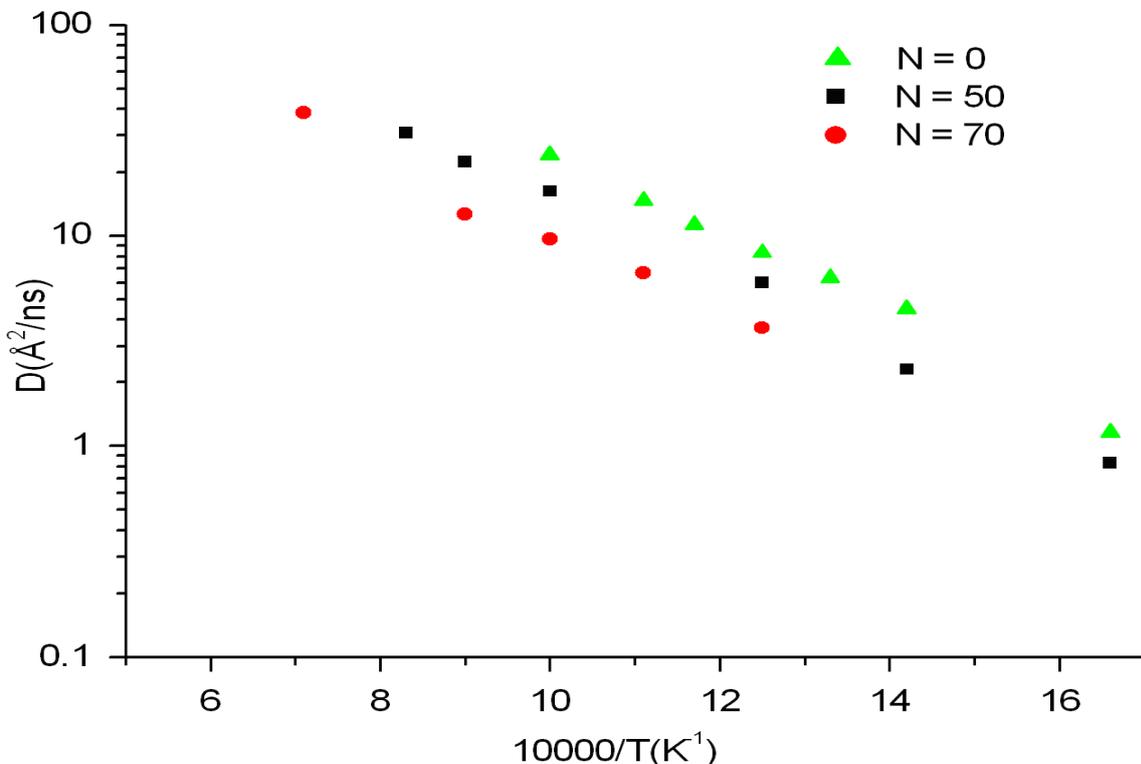


FIG. 5.11- Evolution du coefficient de diffusion des molécules de la matrice en fonction de $10000/T$.

La figure 5.11 montre l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température pour différents systèmes ($N = 0$, $N = 50$ et $N = 70$). Nous remarquons que l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température est exponentielle pour les trois systèmes étudiés. La diffusion suit donc une loi Arrhénienne de la

forme :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Où E_A représente l'énergie d'activation et D_0 est une constante. Dans une représentation simplifiée, l'énergie d'activation représente le seuil de l'énergie à franchir lors de la diffusion. Nous voyons que ce seuil est ici $E_A = 16.62$ KJ/mol pour $N = 50$.

D'après la théorie de couplage de modes nous pouvons écrire $D = D_0(T - T_C)^\gamma$, en ajustant la courbe avec cette dernière équation, nous trouvons $T_c = 550$ K et $\gamma = 1.63$, à partir de ce résultat et de la différence entre la température de transition vitreuse et de la température critique T_c ($T_c \approx 1.2 T_g$), nous avons déduit que $T_g = 455$ K. Nous avons fait la même procédure pour $N = 70$ et nous avons trouvé que la température de transition vitreuse est $T_g = 463$ K. Ensuite $T_g = 400$ K pour le monomère. Nous pouvons conclure que la température de transition vitreuse augmente avec le degré de polymérisation en raison de la diminution du volume libre du matériau. La figure ci-dessous montre que la dynamique des photochromes et des molécules de la matrice s'accroît avec la température.

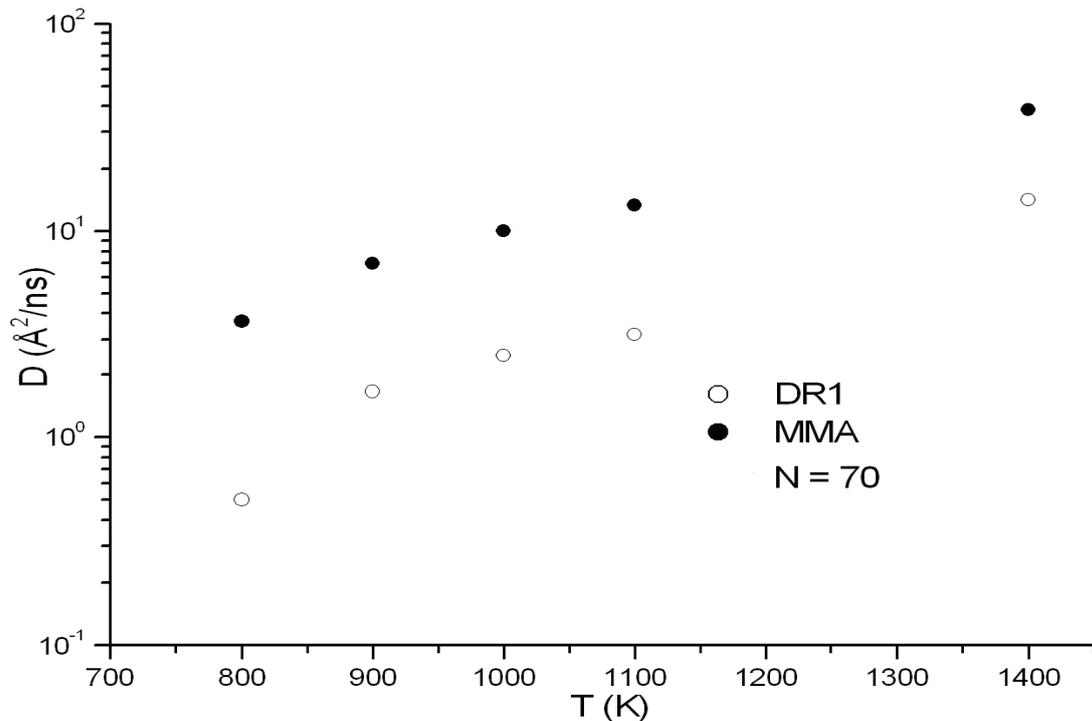


FIG. 5.12- Evolution du coefficient de diffusion des molécules de la matrice et des photochromes en fonction de la température.

2.2.2. Influence de la longueur de chaîne

La figure 5.13 montre que l'évolution du coefficient de diffusion des molécules de la matrice en fonction de la longueur moyenne du polymère est linéaire. Ce résultat correspond à ce qui est attendu pour des polymères non enchevêtrés $D \sim \frac{1}{M^\alpha}$, dans notre cas $\alpha \approx 1.02$.

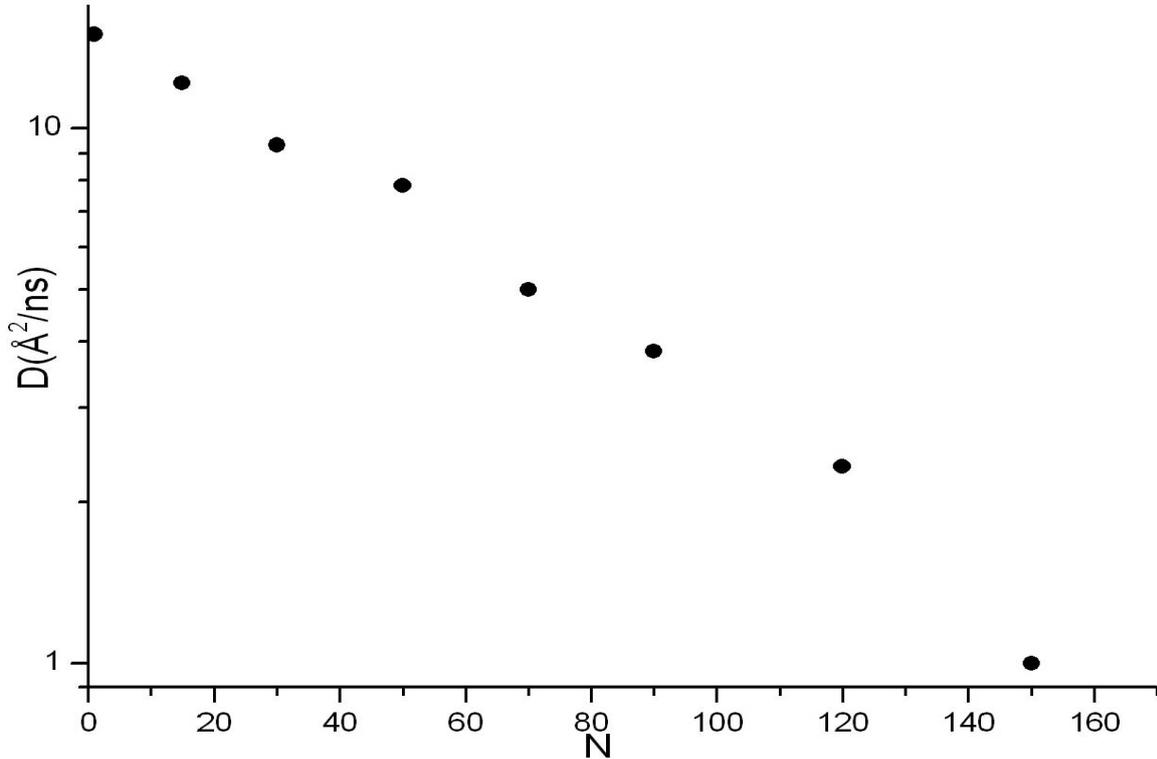


FIG. 5.13- Evolution de coefficient de diffusion des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne à $T = 900$ K.

2.3. Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons

La fonction intermédiaire de diffusion des neutrons est définie par la relation suivante :

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q}(\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)))$$

Où N est le nombre de particules dans le système, $\vec{r}_j(t)$ est le vecteur position de la particule j au temps t et \vec{q} est le vecteur d'onde.

Elle est également la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de Van Hove.

La relation entre les propriétés de relaxation et la structure dans un liquide se manifeste dans l'évolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons, notons que

l'importance de cette fonction qui s'obtient par simple ou double transformée de Fourier, peut être reliée au facteur de structure dynamique mesuré par diffusion des neutrons.

L'une des propriétés les plus remarquables d'un polymère fondu approchant la transition vitreuse est l'augmentation importante de la viscosité et du temps de relaxation, la dynamique des polymères et des monomères est caractérisée par une multitude d'échelles de temps caractéristiques très différentes, qui vont du femto second à la seconde. Pour les phénomènes de relaxation, on ne peut pas associer directement une échelle de temps caractéristique à la décroissance d'une fonction de corrélation comme la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons. Il faut utiliser une loi de décroissance qui reproduise la relaxation structurale. Une loi qui reproduit bien les résultats expérimentaux pour la plupart des milieux étudiés est la loi de Kohlraush-Williams-Watt (KWW). Elle sonde la dynamique relaxationnelle, et rend compte du non exponentialité de la relaxation. Cette fonction est très largement utilisée pour décrire le comportement des relaxations des systèmes vitreux. De nombreux travaux ont été réalisés pour donner une interprétation de la relaxation en termes de coopérativité des systèmes vitreux. La non exponentialité de la relaxation peut aussi être dû au caractère hétérogène des relaxations ou être intrinsèque du fait de son caractère non-Markovien. La fonction intermédiaire de diffusion est donnée avec cette loi par :

$$F_s(q, t) \approx F_s(q, 0) e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

Où β est le paramètre d'étirement ($0 \leq \beta \leq 1$) et τ représente le temps de relaxation caractéristique moyen du système à la température étudiée.

Un liquide à haute température relaxe vers l'équilibre. Cette relaxation suit généralement une loi exponentielle (loi de Debye). Plus β est petit plus la relaxation est étirée. Généralement β augmente lorsque la température augmente et inversement, l'étirement de l'exponentielle peut s'expliquer par deux manières :

- De nature homogène, dans ce cas la relaxation est identique en tout point du système, c'est-à-dire toutes les molécules ou les atomes relaxent de la même façon.
- De nature hétérogène, dans ce cas la relaxation est la superposition des relaxations exponentielles possédant des temps caractéristiques variant selon les régions du liquide [54,55]. Certaines molécules relaxent de manière différente des autres molécules.

A une température donnée, le temps de relaxation peut être reproduit par une loi de type :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a(T)}{T}\right)$$

Où $E_a(T)$ est une énergie d'activation dépendante de la température, et τ_0 est la limite haute température du temps de relaxation. Dans un régime Arrhenien l'énergie d'activation est indépendante de la température (le logarithme du temps de relaxation varie linéairement en fonction de l'inverse de la température).

A fin de mieux comprendre la relaxation dans le système simulé, nous allons donc étudier la dépendance temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons en fonction de la température et de la longueur de chaîne. Dans nos simulations la valeur du vecteur d'onde $q = q_{\max} = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$ correspond au maximum du facteur de structure du centre de masse des molécules de la matrice.

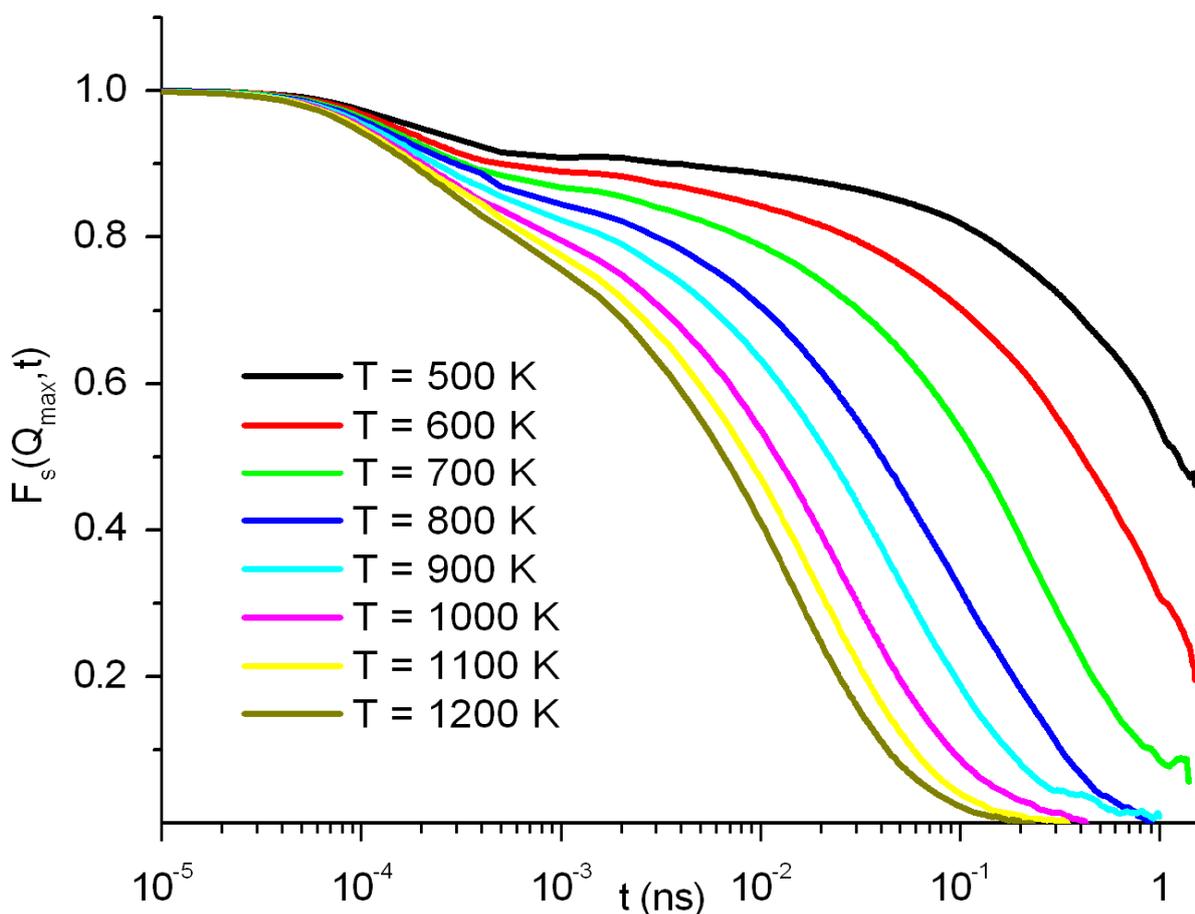


FIG. 5.14- Evolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice pour $N = 50$ à différentes températures.

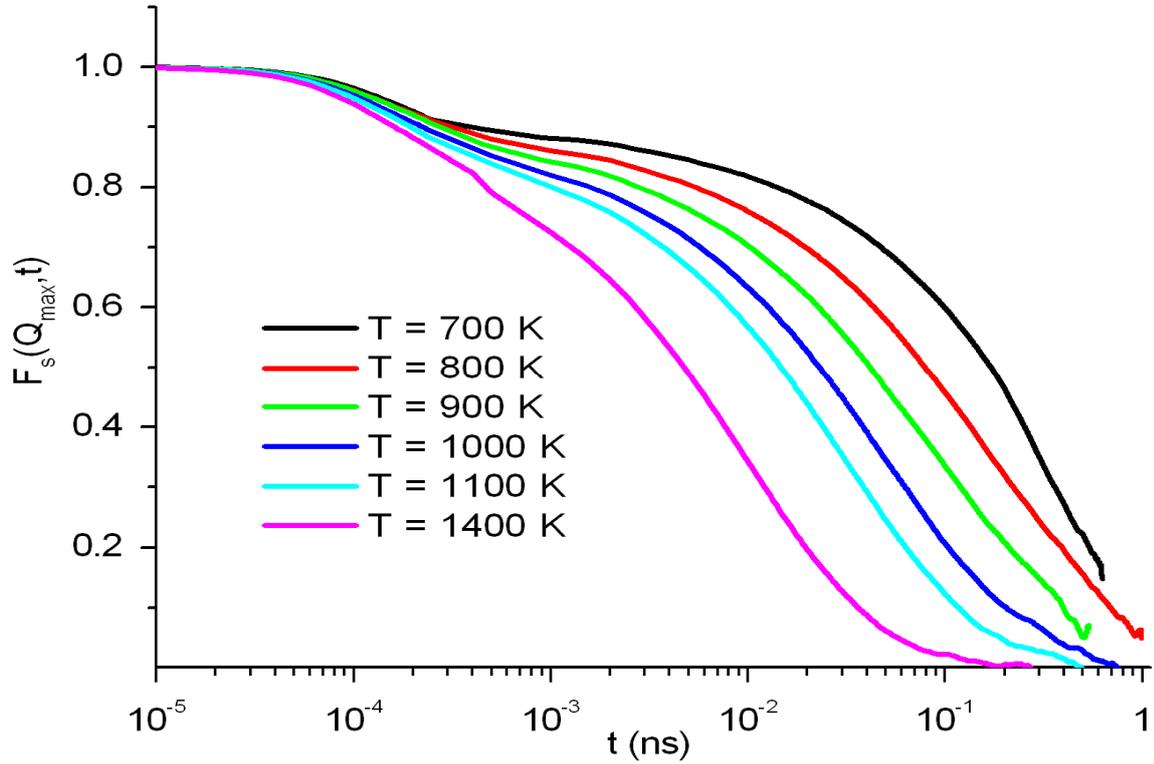


FIG. 5.15- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice pour $N = 70$ à différentes températures.

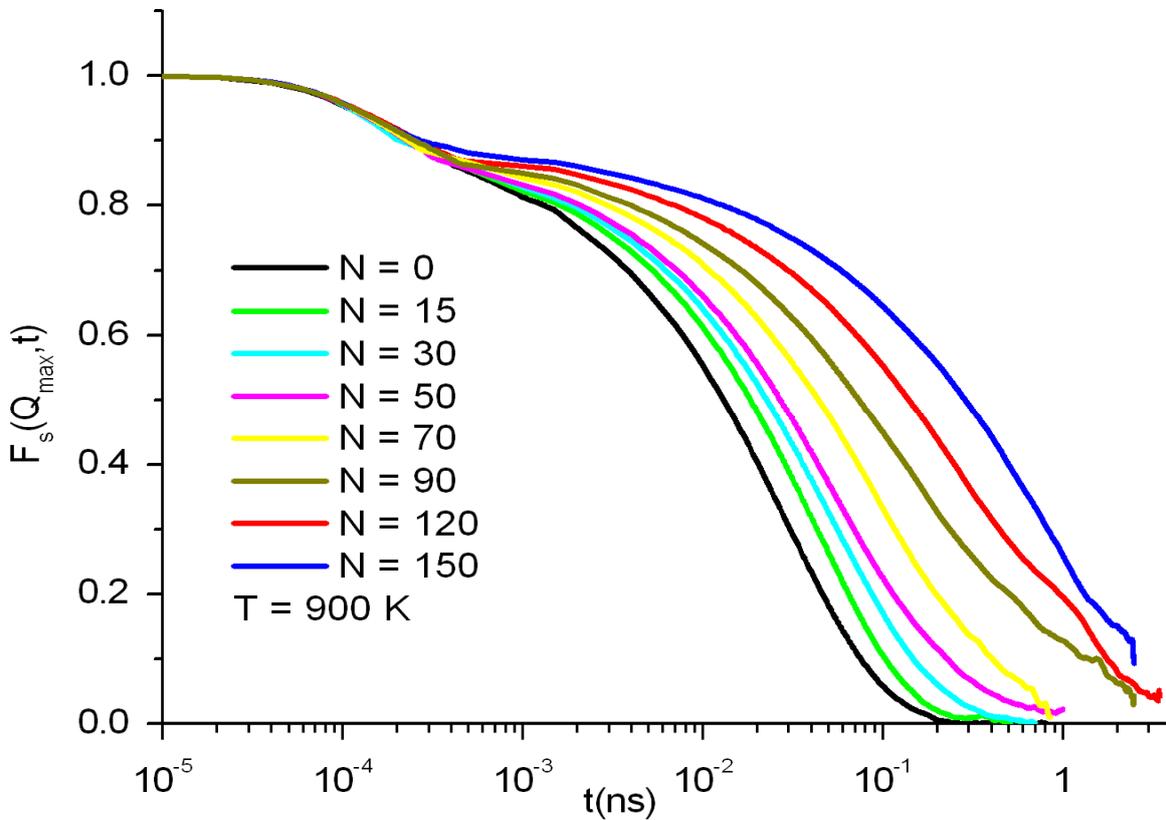


FIG. 5.16- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 900$ K pour différentes longueurs de chaînes.

Les figures 5.14 et 5.15 représentent l'évolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons $F_s(q_{\max}, t)$ des molécules de la matrice dans un mélange de polymère en fonction de la température et la longueur de chaîne. Pour $t = 0$ et pour toutes les températures $F_s(q_{\max}, 0) = 1$. Pour les basses températures nous observons l'apparition d'une relaxation en deux temps séparée par l'existence d'un plateau (où le système relaxe lentement).

- Aux temps courts, le système relaxe partiellement et cette relaxation plus proche d'un liquide à haute température, dans ce cas on parle de la relaxation β , dans ce régime la relaxation est indépendante de la longueur du polymère. Certains chercheurs suggèrent que les mouvements à l'origine de la relaxation β (la relaxation la plus rapide apparue aux temps courts) sont coopératifs [56].
- Aux temps intermédiaire, le système ne relaxe plus à basse température. A ces températures on observe la formation d'un plateau, la taille de ce dernier évolue d'une façon spectaculaire en fonction de la température (physiquement le plateau reflète l'agitation thermique d'un solide élastique). En effet les molécules restent emprisonnées par leurs voisines, ce qui correspond à un confinement des molécules par leur voisines. Nous avons déjà observé l'effet de cage sur la courbe du déplacement quadratique moyen à basse température donc la fin du plateau correspond au temps caractéristique où les molécules commencent à quitter leurs cages.
- Aux temps longs, les molécules de la matrice peuvent s'échapper de leur cage et la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons décroît et finit par devenir nulle. Ce régime correspond à une relaxation appelée α ou relaxation structurale du système, dans ce régime le système relaxe complètement, le temps de relaxation qui correspond à cette zone de relaxation augmente quand la température diminue.

La figure 5.16 met en évidence l'influence de la longueur de chaîne sur l'évolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons en fonction de la longueur de chaîne, et plus précisément l'augmentation de la taille du plateau au fur et à mesure que la longueur de chaîne décroît.

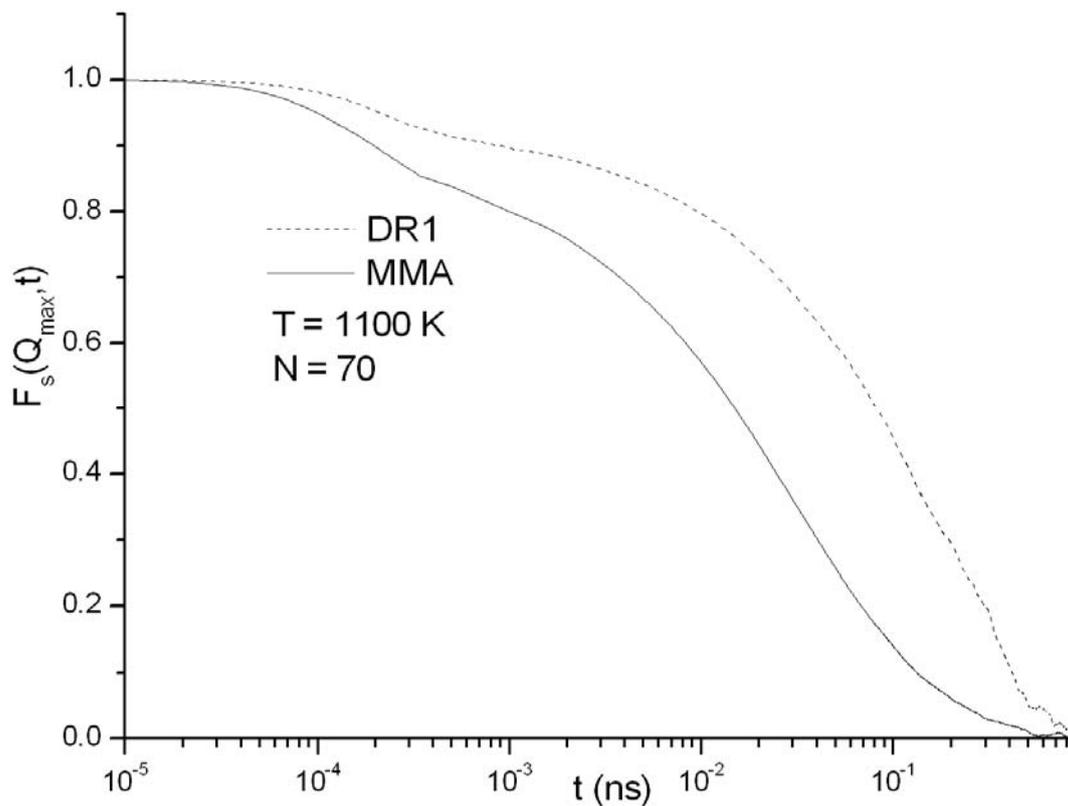


FIG. 5.17- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice et des photochromes à $T = 1100$ K.

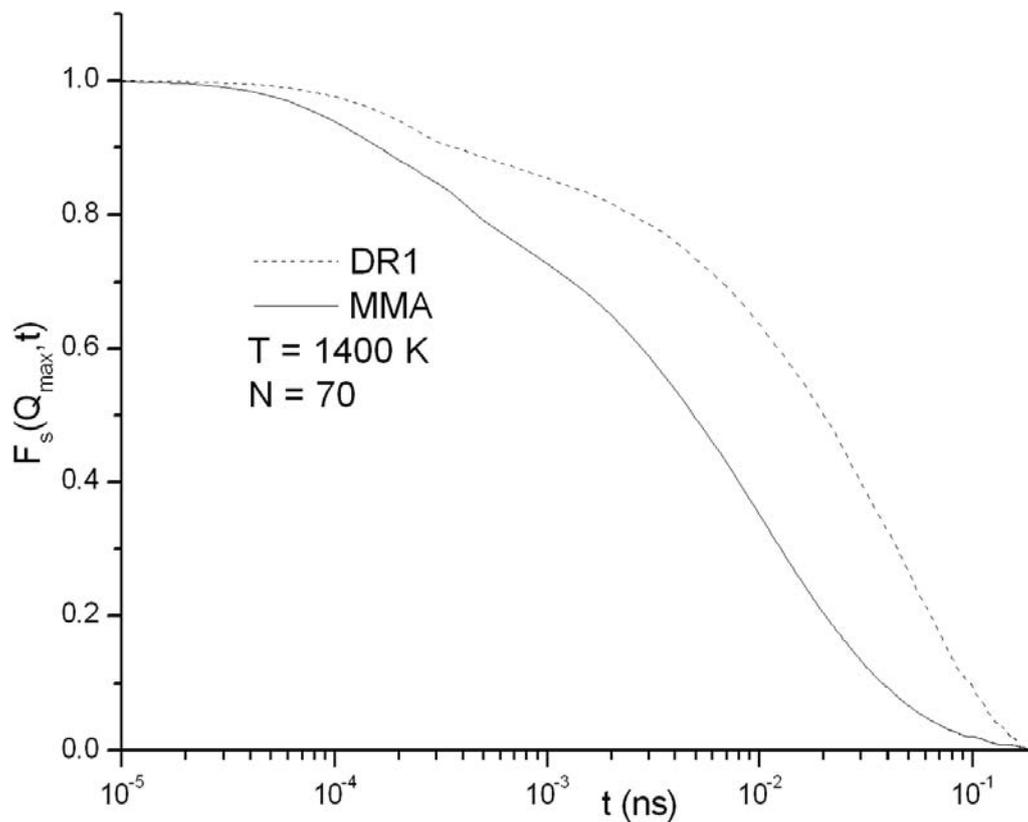


FIG. 5.18- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice et des photochromes à $T = 1400$ K.

Les figures 5.17 et 5.18 représentent les évolutions temporelles de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons des photochromes et des molécules de la matrice à haute température ($T = 1400$ K et $T = 1100$ K) et pour une longueur de chaîne $N = 70$. Nous observons que lorsque la température augmente la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons pour les deux types de molécules tombe rapidement vers zéro, et que la taille du régime intermédiaire est réduite. Si l'on continue à augmenter la température, le régime intermédiaire disparaîtra et la relaxation devient exponentielle dans ce cas toute les molécules qui composent le système relaxent de la même façon.

2.4. Temps de relaxation τ_α

Le temps de relaxation τ_α est un temps caractéristique correspondant au retour vers l'équilibre après une perturbation de cet équilibre. τ_α dépend fortement de la mobilité des atomes ou des molécules, et de leur masse. Pour de nombreux systèmes les temps de relaxations sont inférieurs à 10^{-8} secondes dans ce cas la dynamique moléculaire est un très bon outil pour les mesurer. Les relaxations sont souvent décrites dans une représentation d'Arrhenius qui est le logarithme du temps de relaxation avec l'inverse de la température. Nous définissons dans notre cas le temps de relaxation τ_α comme le temps pour lequel la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons est égale à $1/e$ évalué pour un nombre d'onde, est choisi égal à $1,38 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond au maximum du premier pic dans le facteur de structure de la matrice pour notre système. Il est en effet largement admis que le temps de relaxation correspond au vecteur d'onde du premier pic du facteur de structure.

Les temps de relaxation suivent en effet de manière générale la forme du facteur de structure, ce phénomène est lié directement au rétrécissement de De Gennes [57] du facteur de structure dynamique. Le temps de relaxation le plus long correspond donc au vecteur d'onde du maximum du facteur de structure statique.

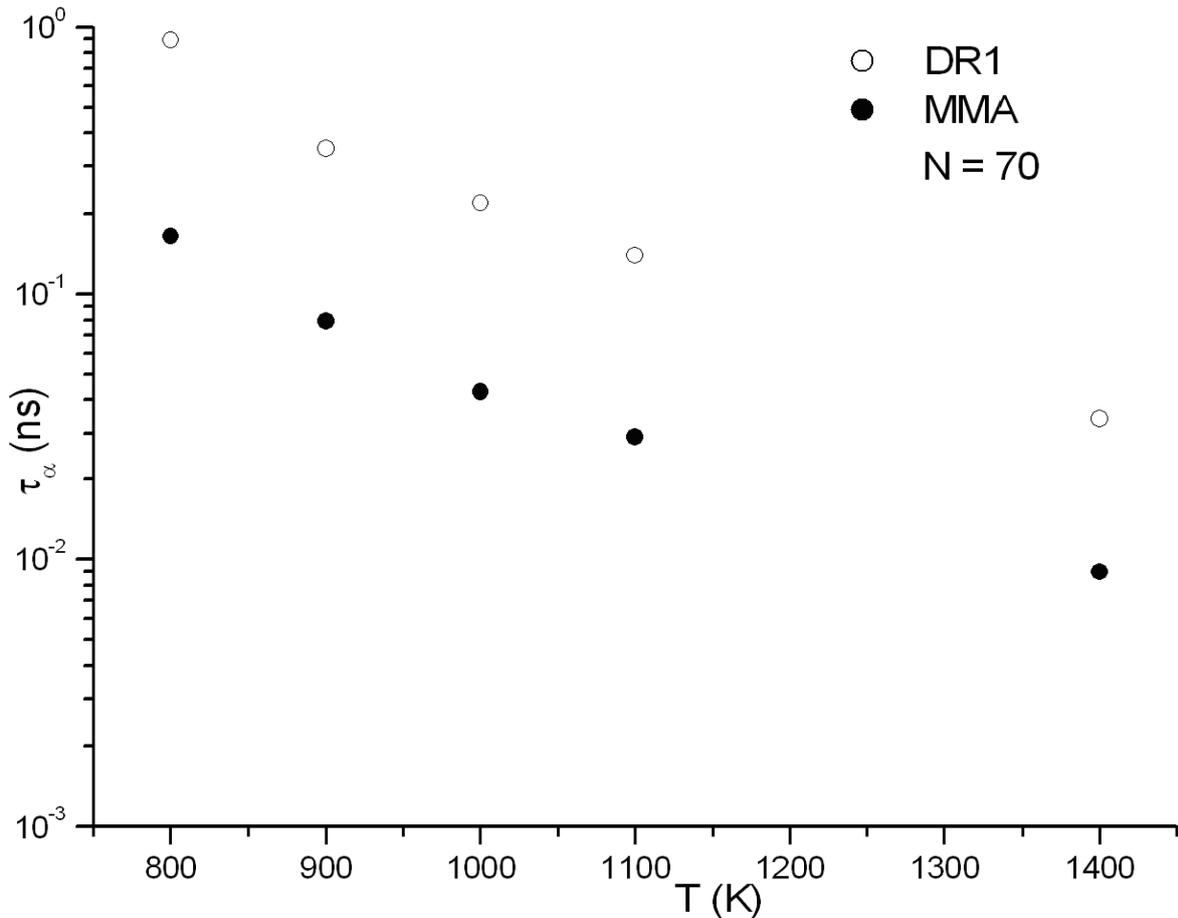


FIG. 5.19- Evolution de τ_α des photochromes et des molécules de la matrice en fonction de la température.

La figure ci-dessus représente l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température pour une longueur de chaîne donnée $N = 70$ et dans le cas où l'isomérisation est non déclenchée, le temps de relaxation structurale augmente fortement lorsque la température baisse. La figure 5.20 représente la variation du temps de relaxation en fonction de la longueur de chaîne, cette évolution est linéaire. Pour τ_α et donc la viscosité ce résultat est à rapprocher de celui obtenu précédemment pour le coefficient de diffusion.

En conclusion, la dynamique du polymère, et donc le temps de relaxation est influencée par deux contributions qui sont d'une part la température, et d'autre part la longueur de chaîne. En effet, lorsque la température baisse, le volume libre diminue empêchant le saut de certaines molécules car le déplacement d'une molécule est lié à l'apparition d'un volume libre au moins de l'ordre de son volume.

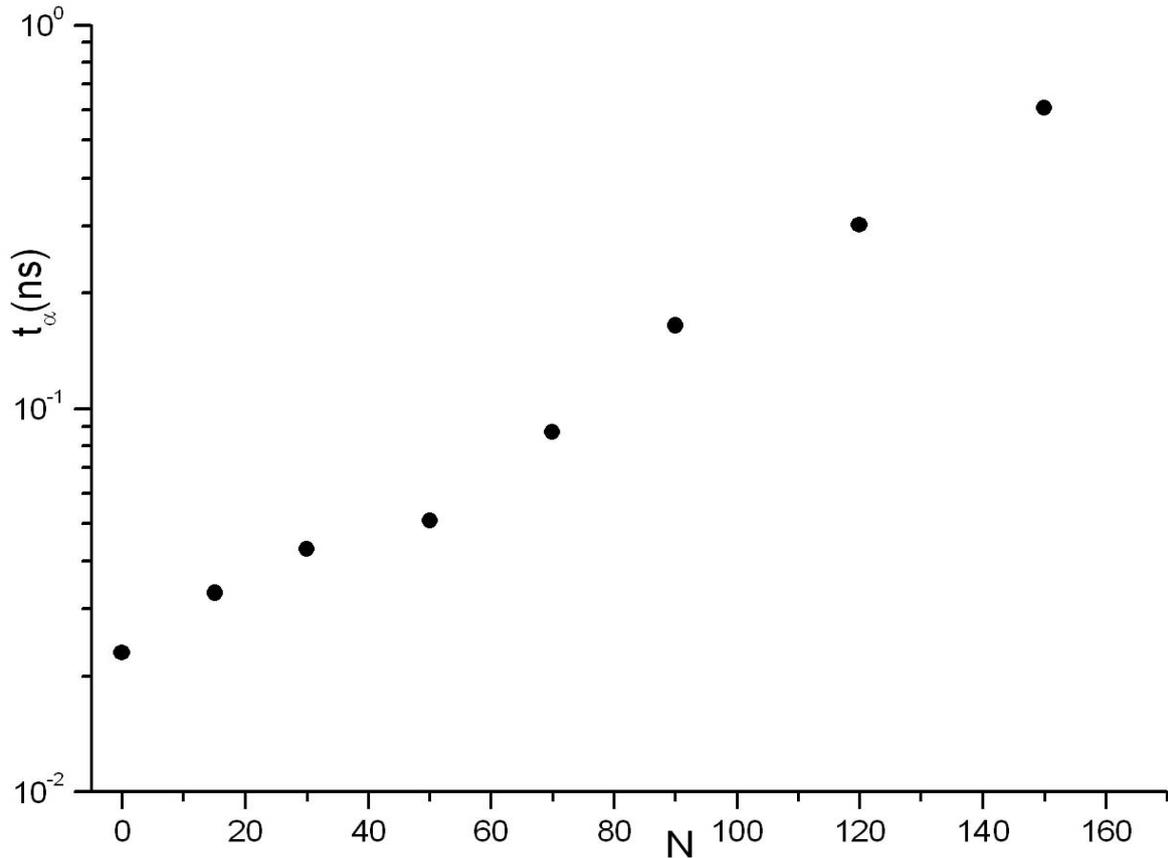


FIG. 5.20- Evolution de τ_α des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne à $T = 900$ K

2.5. Coefficient d'étirement β

Dans cette partie, nous étudions l'évolution du coefficient d'étirement β en fonction de la longueur de chaîne pour une température donnée (figure 5.21), et de la température pour une longueur de chaîne donnée (figure 5.22). Nous remarquons que β diminue lorsque la température baisse ou la longueur de chaîne augmente (la relaxation est étirée). Cette diminution de β est due à la diminution de la mobilité qui est à l'origine de l'augmentation de la viscosité donnant lieu au phénomène de transition vitreuse pour des polymères amorphes. Notons que pour les très faibles valeurs de β (pour des températures inférieures à la température de la transition vitreuse) un système ne peut pas s'équilibrer parce qu'il est figé. En générale, les systèmes qui s'écartent le plus de la loi d'Arrhenius sont les plus non exponentiels.

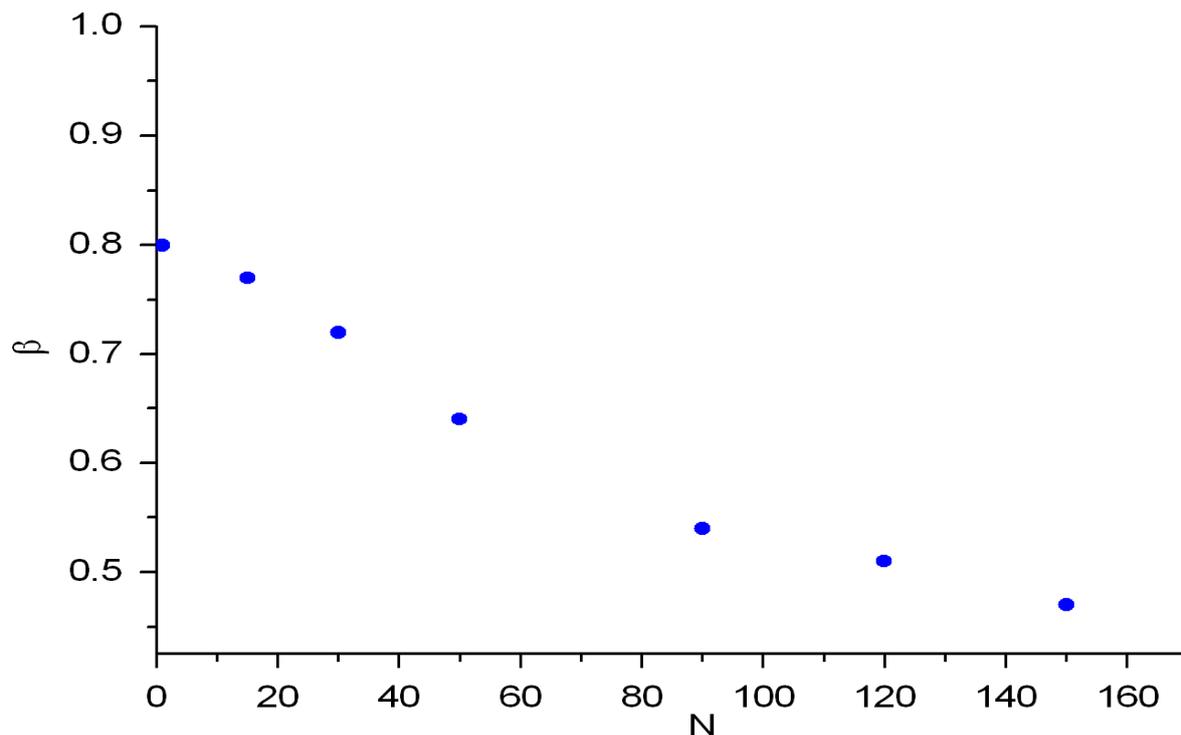


FIG. 5.21- Coefficient d'étirement des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne à $T = 900$ K.

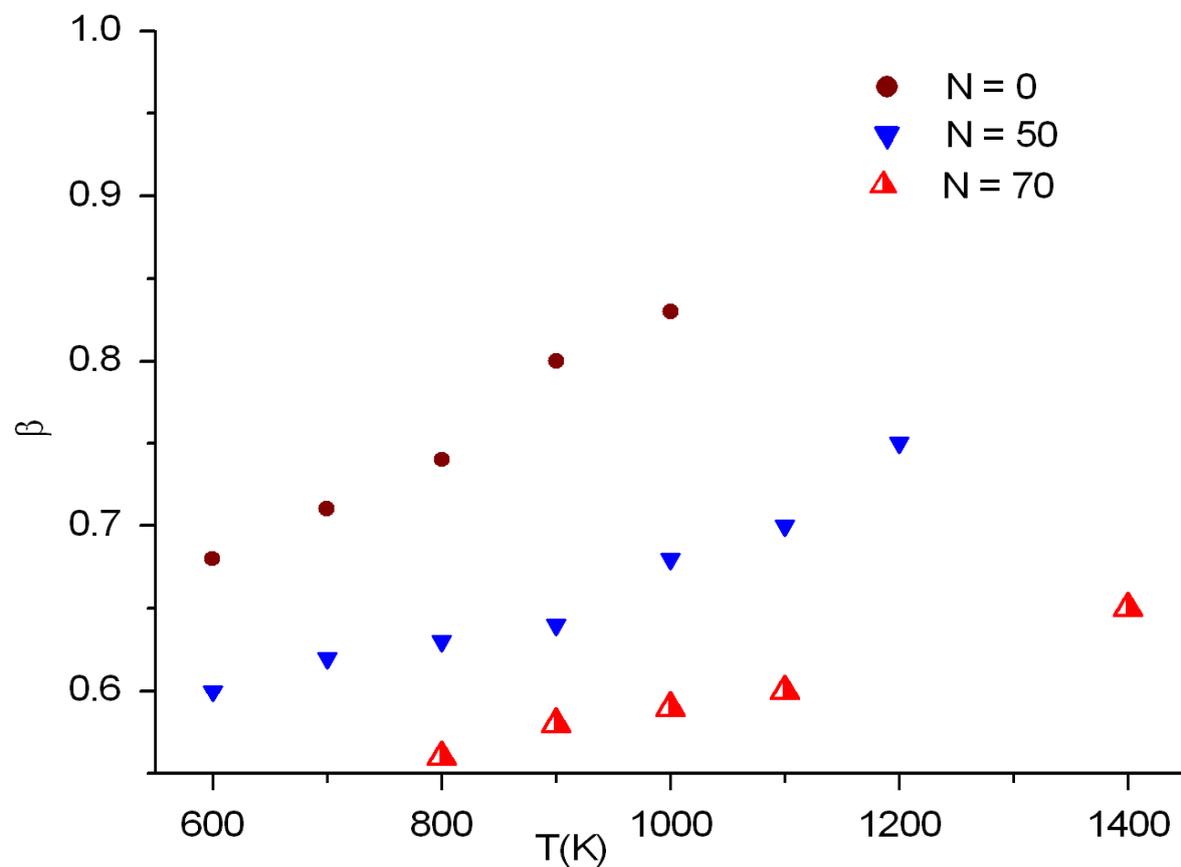


FIG. 5.22- Coefficient d'étirement des molécules de la matrice en fonction de la température pour différentes longueur de chaînes.

3. Isomérisation active

3.1. Processus de migration moléculaire

Dans cette partie, l'isomérisation des photochromes DR1 est mise en marche, elle est modélisée par une modification continue de leurs formes (de trans vers cis et de cis vers trans) séparée par des périodes d'arrêt (ici la période d'arrêt est le temps t_2). Le passage de l'état trans à l'état cis se fait pendant un temps $t_1 = 300$ fs. Le photochrome reste sous la forme cis pendant un temps $t_2 = 2 \times t_1$ et le retour à l'état trans se fait pendant un temps t_1 . Ensuite le photochrome reste dans l'état trans pendant le temps t_2 , puis se referme en un temps t_1 et le cycle recommence. Nous observons un fort accroissement du coefficient de diffusion des polymères (figure 5.23) et des photochromes lorsque l'isomérisation est enclenchée [58]. Ce résultat, en accord avec l'expérience [59, 60, 61, 62, 63], suggère une explication simple pour la formation des réseaux de surface (SRG) qui apparaissent expérimentalement lors de l'illumination de ces systèmes.

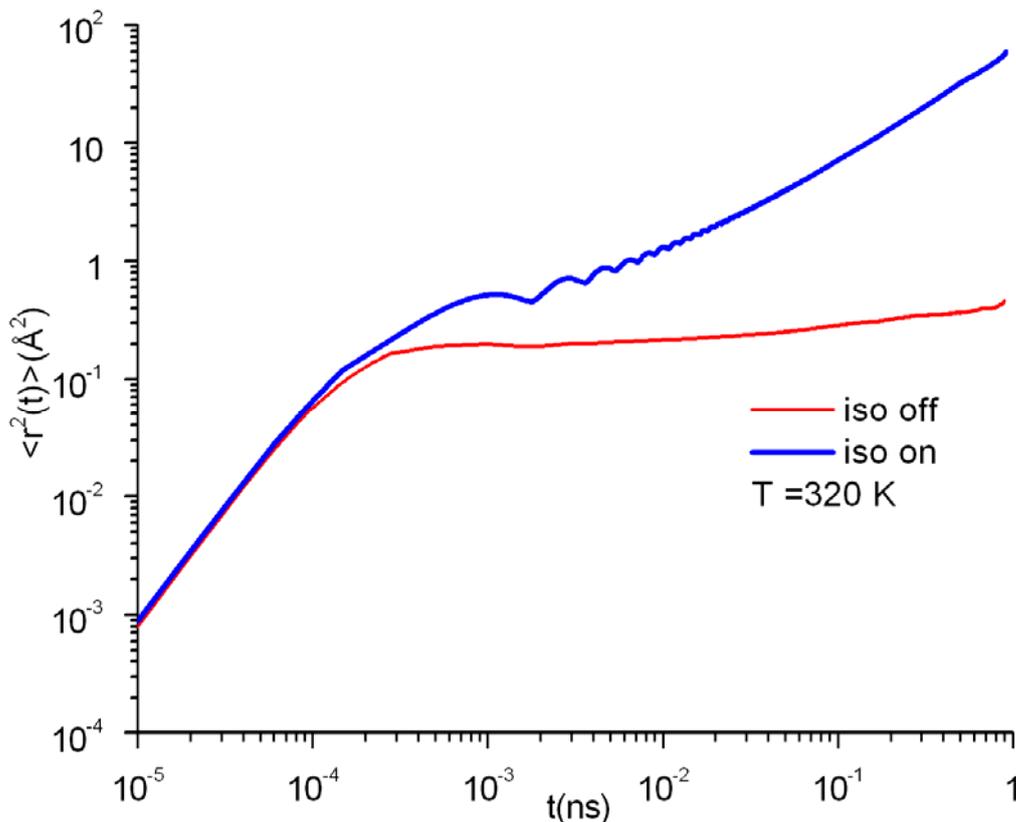


FIG. 5.23- Evolution du MSD du centre de masse des molécules de la matrice dans un milieu monomère ($N = 0$) et dans le cas où l'isomérisation est activée et désactivée à $T = 320$ K.

La courbe ci-dessus montre l'effet de l'isomérisation des photochromes DR1 sur le mouvement des molécules de la matrice à $T = 320$ K. Dans le cas où l'isomérisation est inactive les molécules de la matrice semblent quasi immobiles car le milieu se trouve à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g . En revanche, une mobilité très importante des molécules de la matrice apparaît lorsque l'isomérisation des photochromes DR1 est mise en marche. Dans ce cas nous constatons que le plateau qui sépare le régime balistique du régime diffusif disparaît et remplacé par des oscillations. Les oscillations du déplacement quadratiques moyen correspondent aux temps caractéristiques de l'isomérisation.

3.2. Déplacement quadratique moyen

3.2.1. Effet de la longueur de chaîne et de la température

Dans ce paragraphe, nous étudierons l'influence de l'isomérisation, la longueur de chaîne et de la température sur la dynamique des photochromes et des molécules de la matrice.

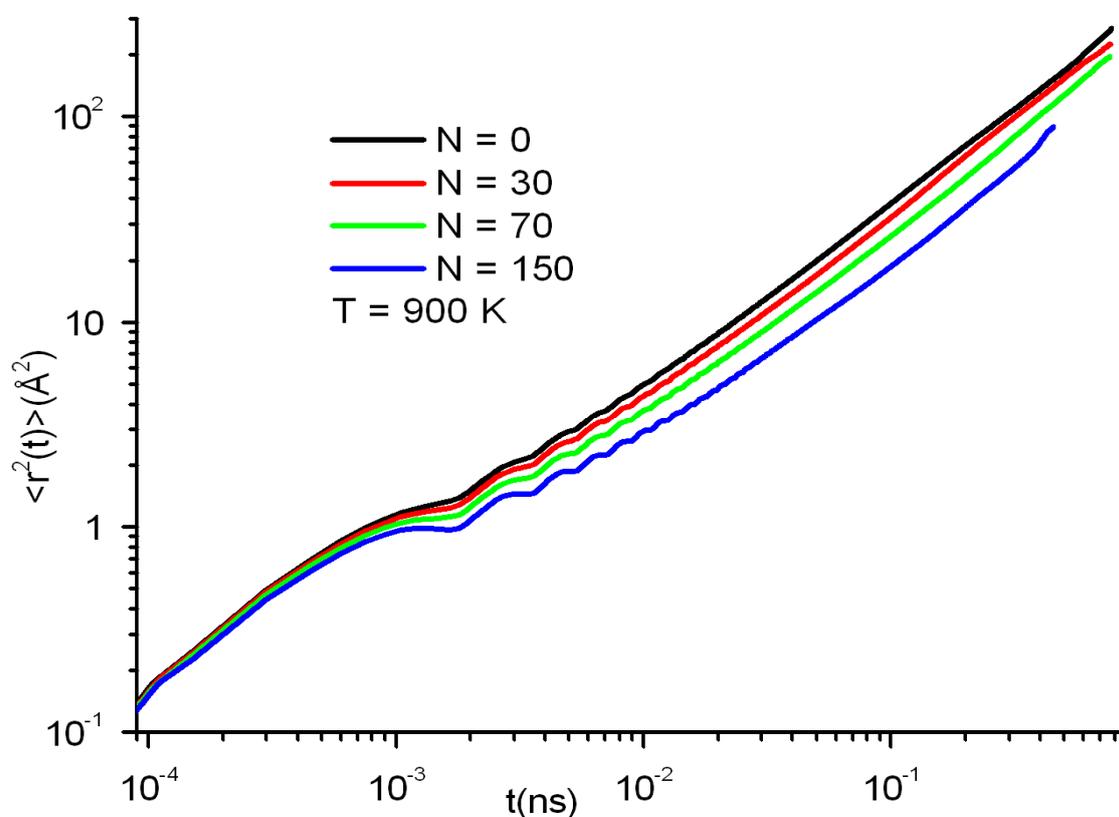


FIG. 5.24- MSD du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 900$ K pour différentes longueur de chaîne.

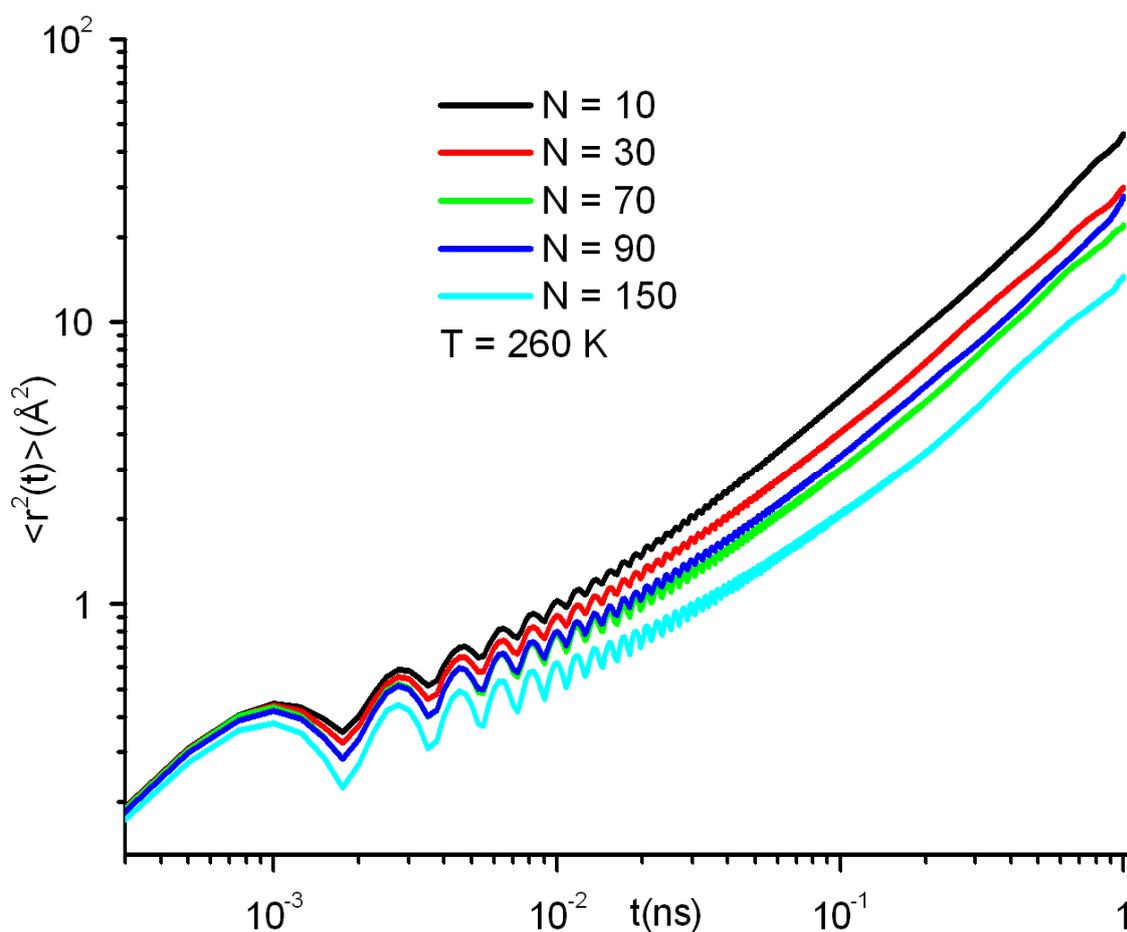


FIG. 5.25- MSD du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 260$ K pour différentes longueurs de chaînes.

Les figures 5.24 et 5.25 représentent le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice dans le cas où l'isomérisation du photochrome est activée pour $T = 260$ K et $T = 900$ K. La dynamique devient importante et moins sensible aux différentes longueurs de chaînes c'est-à-dire que l'impact de l'isomérisation sur la dynamique est plus dominant par rapport à celui de la longueur de chaîne. Nous observons que pour des temps suffisamment courts le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice est le même pour les différentes longueurs de chaînes. Dans ce régime balistique, les molécules de la matrice sont peu freinées par la liaison polymérique, la température et la masse moléculaire définissent leur mouvement.

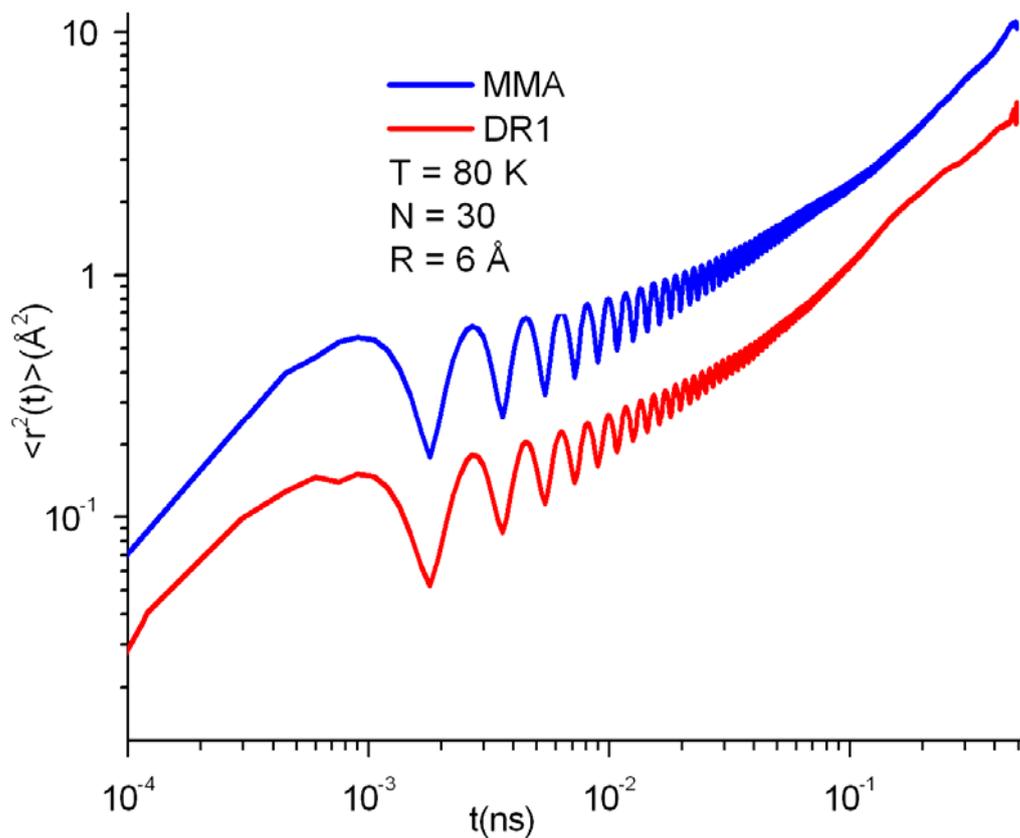


FIG. 5.26- MSD du centre de masse des molécules de la matrice et des photochromes à $T = 80$ K et pour $N = 30$.

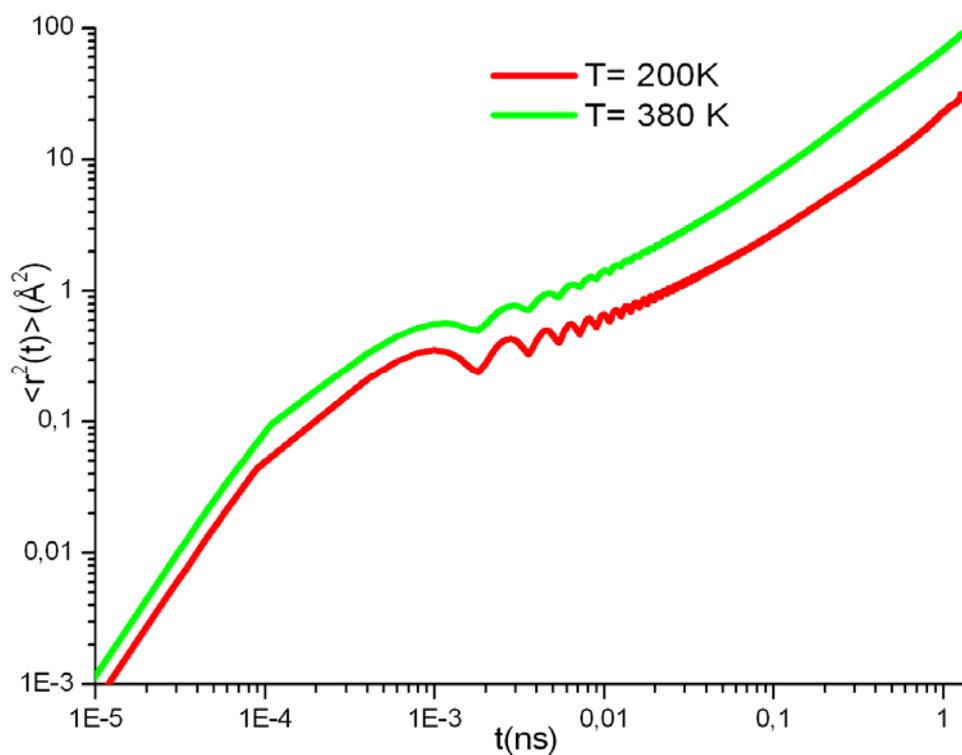


FIG. 5.27- MSD du centre de masse des molécules de la matrice pour $N = 70$ à $T = 200$ K et $T = 380$ K.

Nous avons étudié la modification de la dynamique induite par l'isomérisation du photochrome en fonction de la température (figure 5.27). Nous constatons que plus la température augmente plus la mobilité devient importante. La figure 5.26 représente l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen des photochromes et des molécules de la matrice autour du DR1 (c-à-dire pour le traitement nous prenons compte que les molécules de la matrice qui se trouvent à l'intérieur dans une sphère de rayon 6 Angstrom et ayant pour centre le centre de masse du photochrome).

Nous observons que pour des temps courts (régime balistique), le rapport entre le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice et des photochromes est :

$$\frac{\text{MSD}_{\text{MMA}}}{\text{MSD}_{\text{DR1}}} \approx \frac{M_{\text{DR1}}}{M_{\text{MMA}}} \approx 3.14.$$

3.2.2. Traitement au voisinage du DR1

Afin de mieux comprendre l'évolution du déplacement carré moyen des molécules de la matrice aux alentours des photochromes, nous avons effectué des traitements autour du photochrome DR1 (figure 5.28). Pour ce traitement on prend compte que les molécules qui se trouvent dans une sphère de rayon R et à pour centre le centre de masse du photochrome. Nous constatons que le déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice qui se trouvent proches des photochromes est très important par rapport au déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice qui se trouvent loin du photochrome. Nous pouvons supposer qu'il existe un gradient de la dynamique car la mobilité décroît en s'éloignant du photochrome.

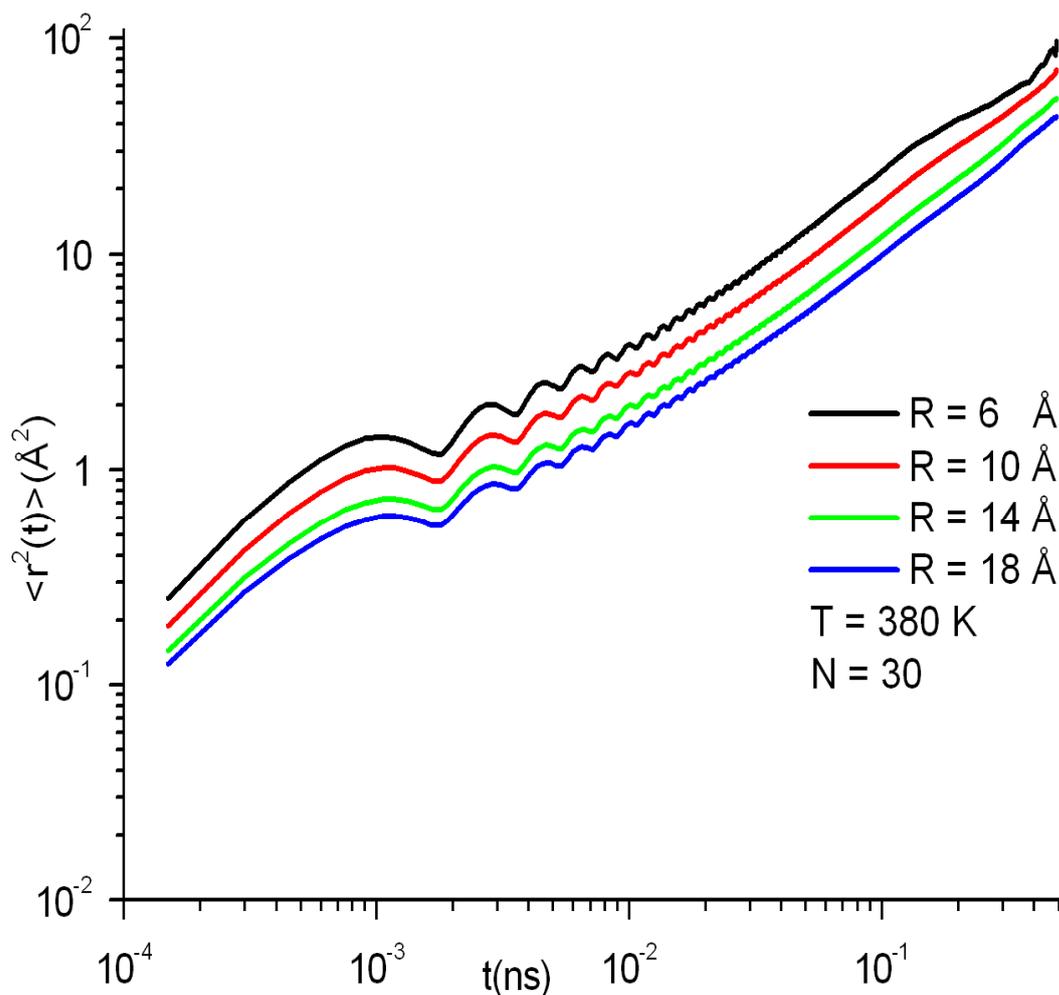


FIG. 5.28- MSD du centre de masse de masse des molécules de la matrice autour du DR1.

3.3. Coefficient de diffusion

La figure 5.29 montre l'évolution du coefficient de diffusion des photochromes et des molécules de la matrice en fonction de la température pour la longueur de chaîne $N = 70$. L'augmentation de la diffusion même à très basses températures est typique à la diffusion des liquides visqueux et non à des matériaux vitreux, ce comportement est validé par des expériences récentes. Notons que l'isomérisation ajoute un nouveau processus d'Arrhenius à la dynamique [58].

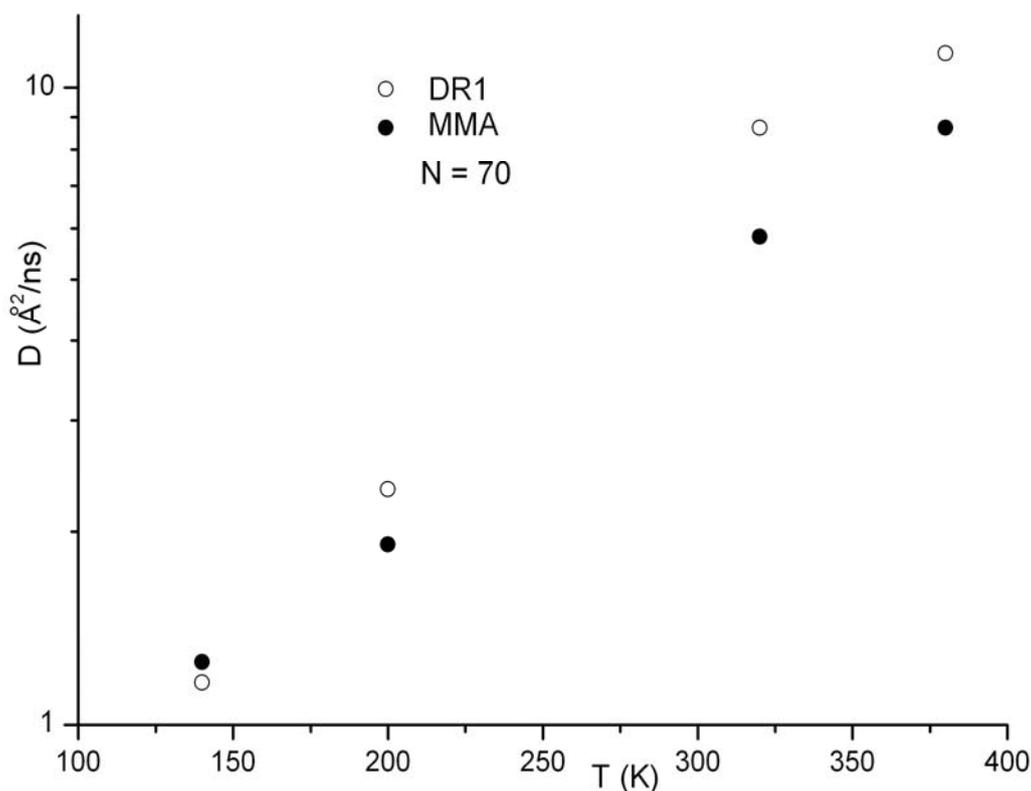


FIG. 5.29- Evolution du coefficient de diffusion des photochromes et des molécules de la matrice en fonction de la température.

3.4. Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons

Nous allons maintenant nous intéresser tout particulièrement à l'évolution de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons en fonction de la longueur de chaîne et de la température. Comme le montrent les figures 5.30 et 5.31, la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons est légèrement sensible à la longueur de chaîne (même comportement observé pour la dynamique en fonction de la longueur de chaîne, dans le cas où l'isomérisation est activée).

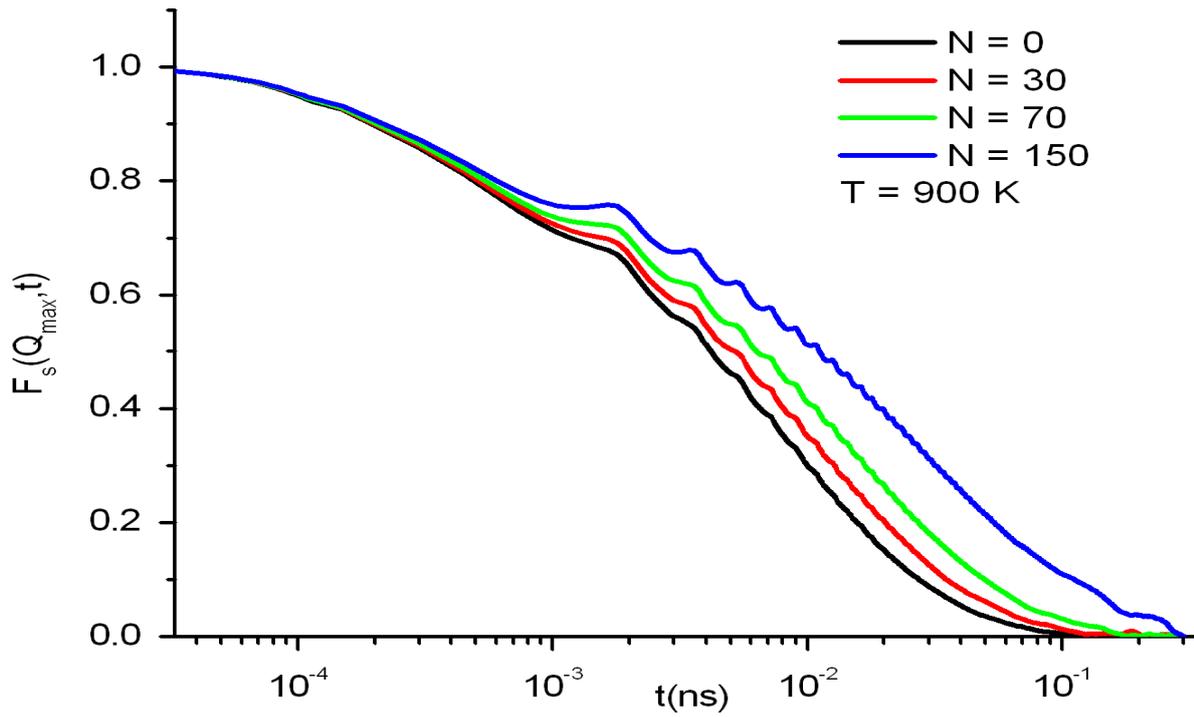


FIG. 5.30- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice pour différentes longueurs de chaînes.

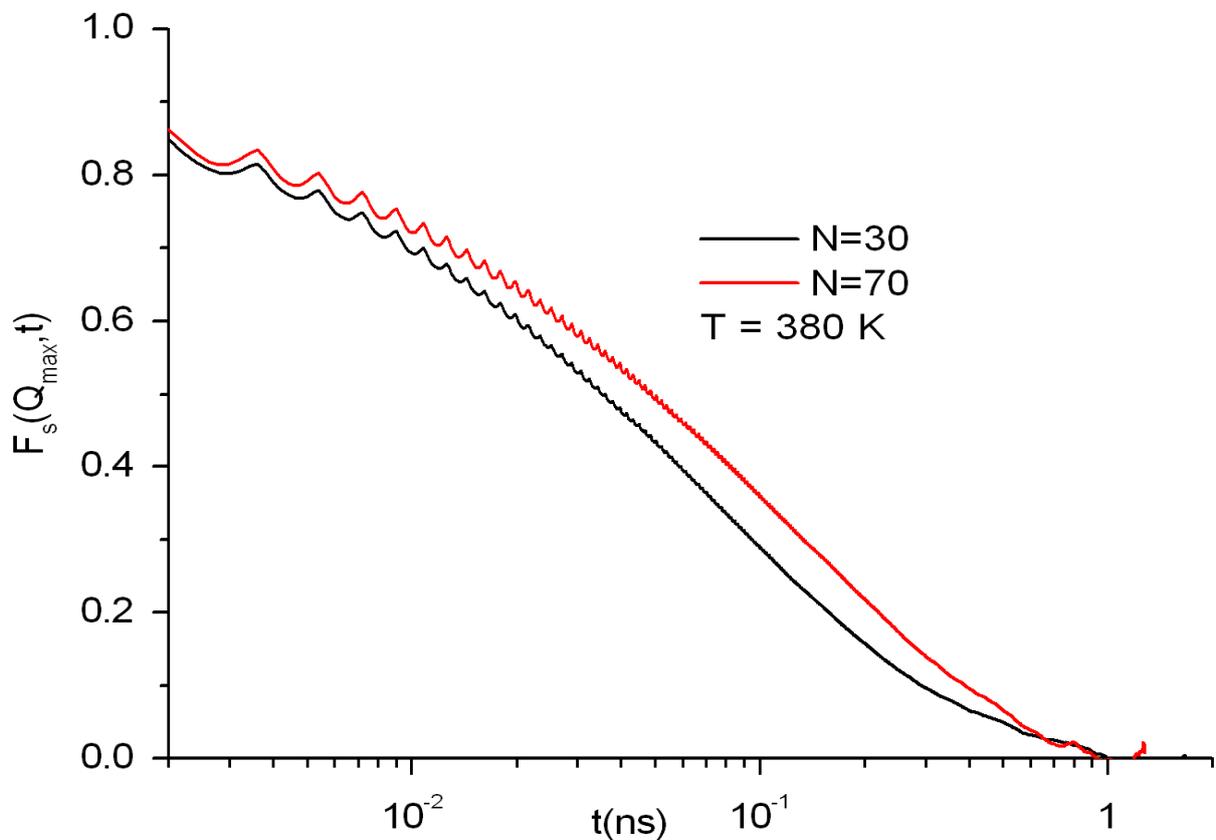


FIG. 5.31- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice à $T = 380 \text{ K}$.

La figure 5.32 montre une forte dépendance de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons en fonction de la température. Lorsque la température augmente le système relaxe rapidement vers l'équilibre. En effet, lorsque la température augmente les molécules de la matrice passent moins du temps dans les cages formées par leur voisines. Nous observons aussi que le plateau qui sépare la relaxation α et β disparaît et est remplacé par des oscillations qui correspondent aux temps caractéristiques de l'isomérisation.

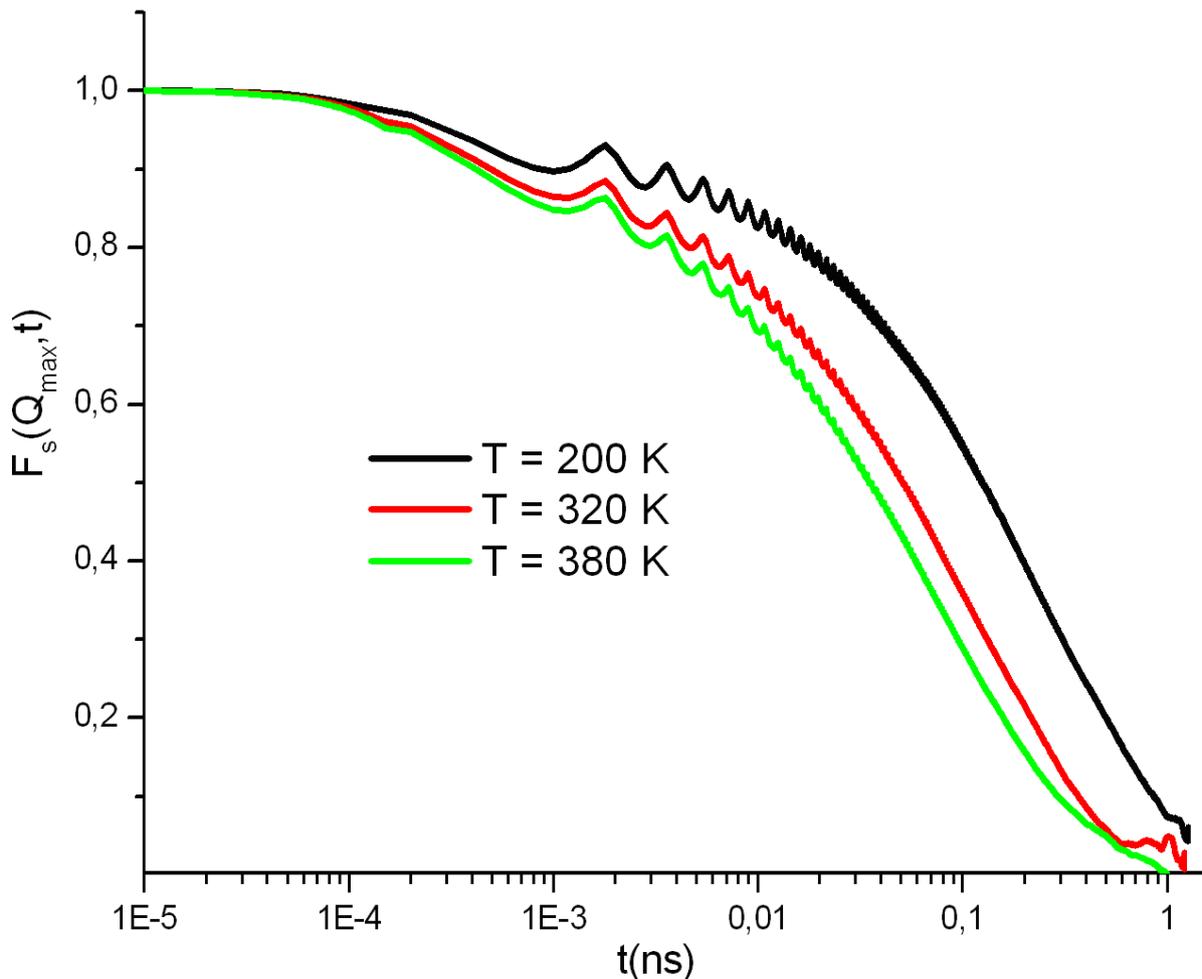


FIG. 5.32- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice pour $N = 70$ et pour différentes températures.

Nous avons effectué des traitements au voisinage des photochromes (figure 5.33). Nous remarquons que plus les molécules de la matrice sont proches du photochrome plus elles se relaxent rapidement et le système devient homogène. Cet effet est similaire à celui de la dynamique étudié précédemment. Ceci tendrait à supposer que les régions aux alentours du photochrome ont une température plus élevée par rapport à la température moyenne du matériau étudié.

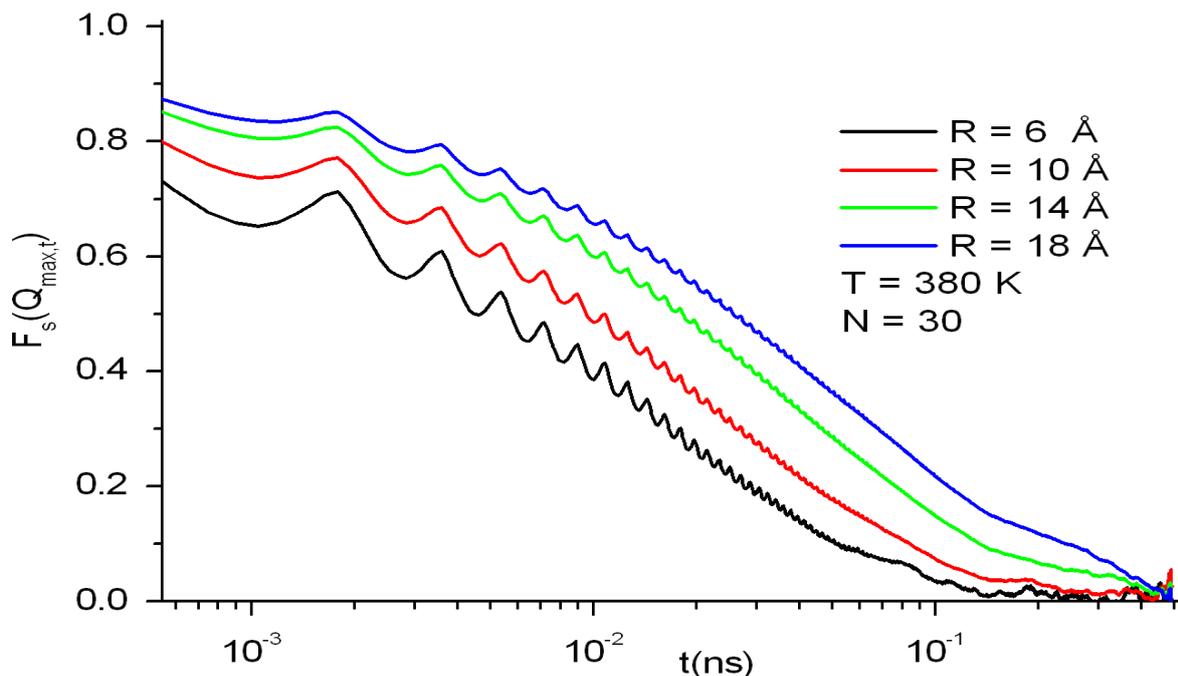


FIG. 5.33- Fonction intermédiaire de diffusion des neutrons du centre de masse des molécules de la matrice autour des photochromes.

3.5. Temps de relaxation τ_α

Nous présenterons dans la figure 5.34, l'évolution du temps de relaxation des photochromes et des molécules de la matrice en fonction de la température pour la longueur de chaîne $N = 70$ et dans le cas où l'isomérisation est mise en marche, ces temps de relaxation structurale augmentent fortement sur un abaissement de température T (le système met beaucoup du temps pour retrouver son état équilibre).

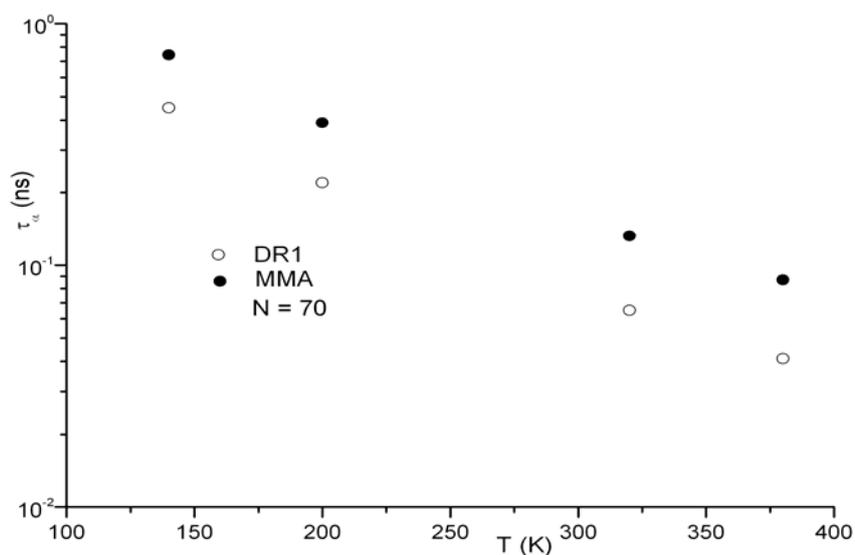


FIG. 5.34- Evolution de τ_α des photochromes et des molécules de la matrice en fonction de la température.

3.6. Coefficient d'étirement β

La figure ci-dessous montre l'évolution du coefficient d'étirement en fonction de la longueur de chaîne dans le cas où l'isomérisation du photochrome est déclenchée. Les valeurs de β sont obtenues du "fit" aux temps longs de la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons. D'après cette figure nous remarquons que plus la longueur de chaîne augmente plus le coefficient d'étirement diminue. Cet effet est purement dû à la mobilité des molécules de la matrice et des photochromes.

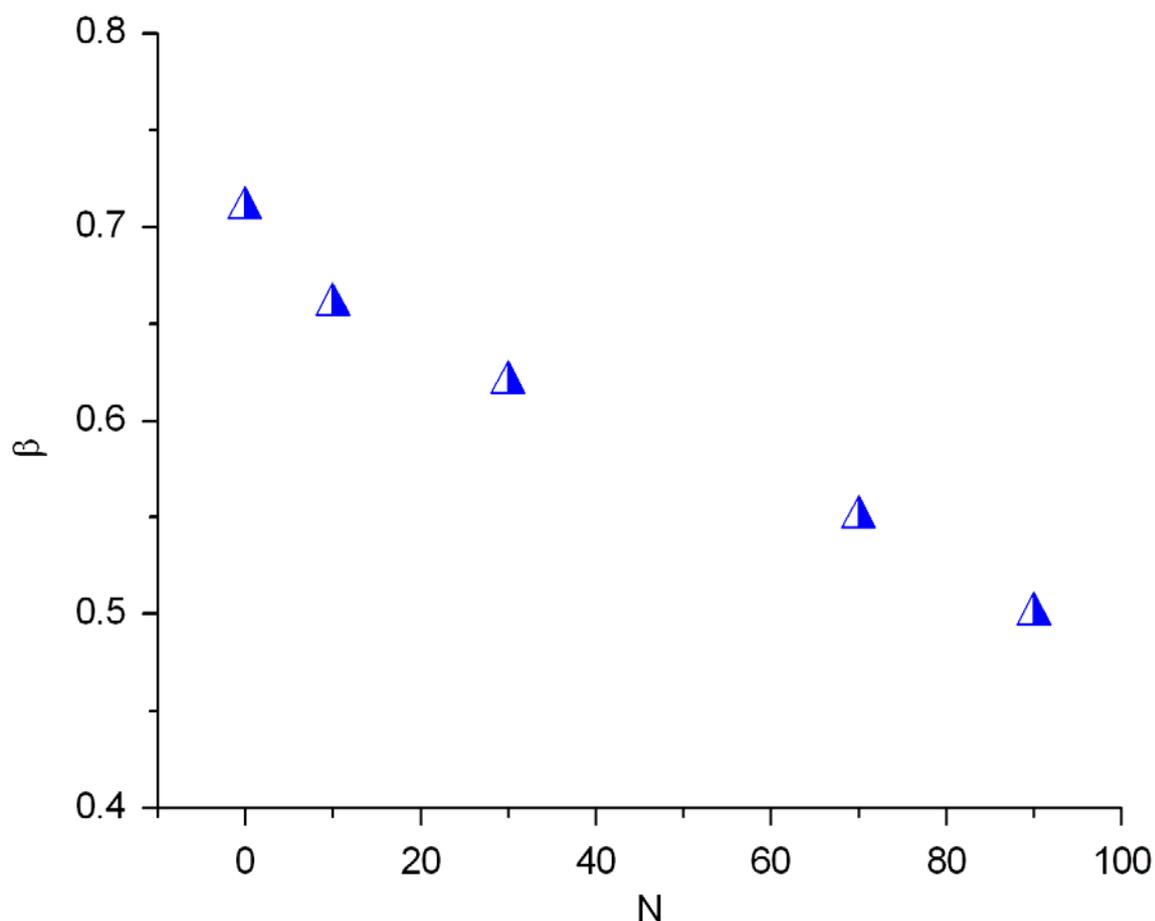


FIG. 5.35- Evolution du coefficient de diffusion des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne.

4. Conclusion

Nous avons utilisé des simulations de dynamique moléculaire pour étudier les propriétés dynamiques d'un mélange de polymère et du monomère dans lesquels se trouve inséré quelques photochromes. Nous avons observé un fort accroissement de la dynamique des molécules de la matrice polymère et des photochromes lorsque l'isomérisation est mise en marche. Ce résultat est en bon accord avec des expériences récentes. La modification du

coefficient de diffusion au voisinage des photochromes éclairés à été suggéré comme une cause possible de la formation de réseau de surface. En effet les molécules qui fuient la lumière c'est à dire les zones de grande diffusivité seront prise au piège dans les zones de faible diffusivité, cependant le mécanisme microscopique qui est à l'origine de cette augmentation de diffusion est encore inconnu, des travaux sont en cours pour répondre à cette question.

Chapitre 6

Hétérogénéité dynamique

Chapitre 6 : Hétérogénéité dynamique

Sommaire

1. Introduction.....	105
2. Définition des hétérogénéités dynamiques.....	106
3. Violation de la relation de Stokes-Einstein.....	107
4. Fonction de corrélation de Van Hove $G(r,t)$.....	107
5. Paramètre non gaussien.....	111
5.1. Isomérisation inactive.....	112
5.1.1. Milieu monomère	112
5.1.2. Milieu polymère	114
5.2. Isomérisation active	116
6. Conclusion	117

1. Introduction

Une question centrale dans le domaine de la transition vitreuse est la relation entre les hétérogénéités dynamiques et la dynamique de relaxation des liquides surfondu et vitreux [64, 65,66]. Des expériences de RMN ont montré que la relaxation dans les liquides en surfusion n'est pas homogène, c'est-à-dire qu'il y a des régions dans l'espace pour lesquelles la relaxation des particules est nettement plus rapide que la moyenne de la relaxation du système [67]. Par la suite ce résultat a été soutenu par la spectroscopie optique, la diffusion Rayleigh et des expériences de RMN [68, 69, 70, 71, 72]. La taille des hétérogénéités dynamiques a été estimée de l'ordre de 2-5 nm au voisinage de T_g [73]. Les hétérogénéités dynamiques ont également été observées par simulations numériques [74]. Toutefois les températures accessibles par simulation sont, dans le cas ergodique, plus élevées que les températures accessibles expérimentalement.

En analysant les trajectoires des monomères dans une simulation de Monte Carlo d'un polymère fondu, Huer et Okun [75] ont montré que dans ce système les hétérogénéités dynamiques se produisent sur des échelles de longueur courte, mais la nature de l'hétérogénéité n'a pas été explorée en détail. Malgré les preuves expérimentales de l'existence des hétérogénéités dynamiques, leur origine ainsi que leur effet sur la dynamique des matériaux amorphes sont toujours inconnus et des modèles phénoménologiques sont souvent utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux.

Dans cette partie de thèse, nous présentons les premiers résultats qui se portent sur la caractérisation de l'hétérogénéité dynamique de différents matériaux hors-d'équilibre et en équilibre pour un matériau monomère et polymère dans lesquels se trouve inséré quelques photochrome, en utilisant la simulation numérique de dynamique moléculaire. Les questions suivantes sont abordées : Pourquoi ces hétérogénéités dynamiques se présentent ? Combien de temps durent-elles ? Comment varient-elles lorsque l'isomérisation est déclenchée ? Comment évoluent-elles en fonction de la longueur de chaîne ?

Dans le cas hors-d'équilibre, d'après nos résultats numériques obtenus, nous verrons que le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique devient très inférieur au temps de la relaxation du système dans le cas où l'isomérisation est déclenchée, contrairement à un verre à l'équilibre (le temps de vie de l'hétérogénéité dynamique est supérieur au temps de la relaxation du système). Nous montrons aussi que la longueur de corrélation augmente lorsque la température diminue (théorie d'Adam Gibbs) [76].

2. Définition des hétérogénéités dynamiques

Même s'il est reconnu depuis longtemps que la dynamique dans les liquides en surfusion pourrait être spatialement hétérogène, c'est seulement au cours de ces dernières années que des théories et des expériences sont apparues pour soutenir cette hypothèse. [77, 78, 79, 80]. Lorsqu'un liquide est refroidi au dessous de son point de fusion, toutes les molécules qui constituent ce liquide sont impliquées pour que le liquide retrouve son état d'équilibre, ce qui conduit à l'apparition d'une dynamique dans certaines régions de l'échantillon qui est plus rapide que la dynamique dans les autres régions (voir figure ci-dessous). En effet, certaines molécules restent emprisonnées dans des cages formées par leurs voisines durant un temps plus long que la moyenne. Les réarrangements nécessaires au mouvement obligent les molécules à coopérer entre elles dans leur mouvement, ce qui conduit à l'apparition de régions où les molécules sont moins mobiles et de régions où les molécules sont plus mobiles.

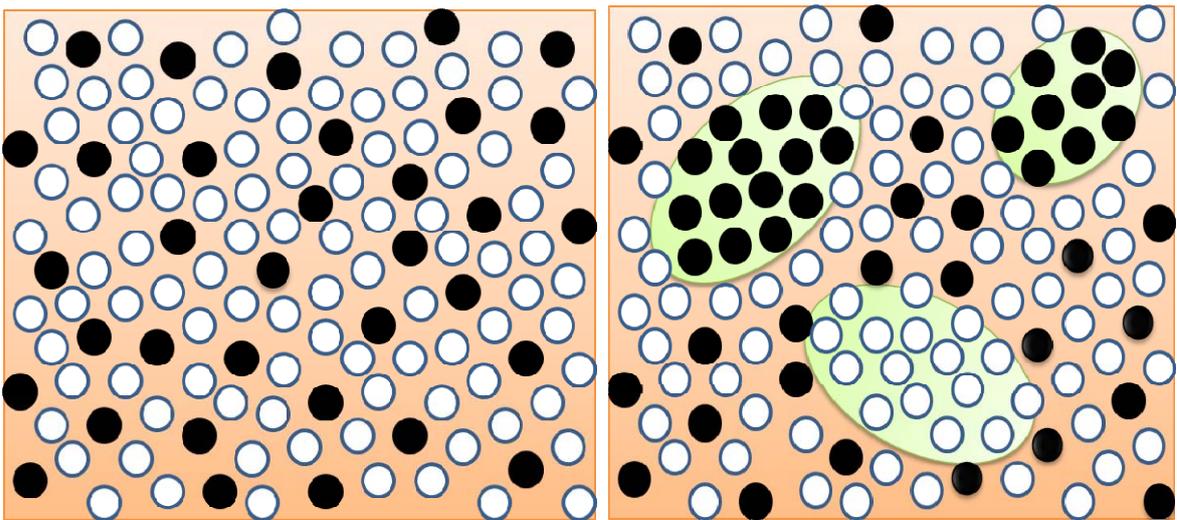


FIG. 6.1- Représentation schématique des hétérogénéités dynamiques à deux dimensions à l'approche de la transition vitreuse. Les particules moins mobiles sont représentées par des cercles blancs et les particules les plus mobiles sont représentées par des cercles noirs. La figure à gauche ne représente aucune hétérogénéité dynamique. En revanche dans la figure de droite, les particules les plus mobiles et les moins mobiles s'agrègent.

Les hétérogénéités dynamiques sont une caractéristique universelle des liquides surfondus et des verres. Nous avons utilisé deux outils pour détecter sa présence : la fonction de corrélation de Van Hove et le paramètre non gaussien. [81, 82, 83, 84] ont montré que la dynamique des

polymères peuvent être considérablement ralenties et que ce ralentissement de la dynamique du polymère est accompagnée par une hétérogénéité dynamique qui augmente même à des températures beaucoup plus élevées que T_g [85].

Les hétérogénéités dynamiques ont aussi été observées en associant des solutions de polymère qui forment des gels thermoréversibles [86]. Notons que les hétérogénéités dynamiques ne sont pas statiques, mais évoluent en fonction du temps.

3. Violation de la relation de Stokes-Einstein

La relation de Stokes-Einstein relie la viscosité η au coefficient de diffusion D suivant la formule :

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r}$$

Où bien on peut écrire

$$\frac{D\eta}{T} = \text{const}$$

Où K est la constante de Boltzmann, r représente le rayon de la particule sphérique diffusante. Notons qu'à partir de cette relation on peut calculer le rayon de la particule si on mesure le coefficient de diffusion et que la viscosité est connue. La présence des hétérogénéités dynamiques a des implications sur la relation de Stokes-Einstein. Un découplage entre la diffusion et la viscosité a été observé [87] et la relation de Stokes-Einstein cesse d'être valable à basses températures dans le régime surfondu. Le temps de relaxation associé à la diffusion croît moins vite que celui associé à la viscosité.

4. Fonction de corrélation de Van Hove $G(r, t)$

Les propriétés dynamiques d'un système physique en équilibre s'obtiennent à partir des fonctions de corrélation à l'équilibre, parmi ces fonctions une fonction de corrélation est présentée par Van Hove. Cette fonction peut être séparée en deux termes, l'un appelé self $G_s(r, t)$ et l'autre distincte $G_d(r, t)$.

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t)$$

avec :

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \delta(r + r_i(0) - r_i(t)) \right\rangle$$

et

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^j \delta(r + r_j(0) - r_i(t)) \right\rangle$$

La signification physique de ces fonctions de corrélations est bien détaillée dans le chapitre 2. Pour détecter la présence de l'hétérogénéité dynamique, nous étudions la dépendance du temps de la partie self $G_s(r, t)$ de la fonction de corrélation de Van Hove [88]. La première approximation de $G_s(r, t)$ a une forme gaussienne, mais les écarts par rapport à cette forme aux temps intermédiaires ont été observées dans des simulations [89, 90].

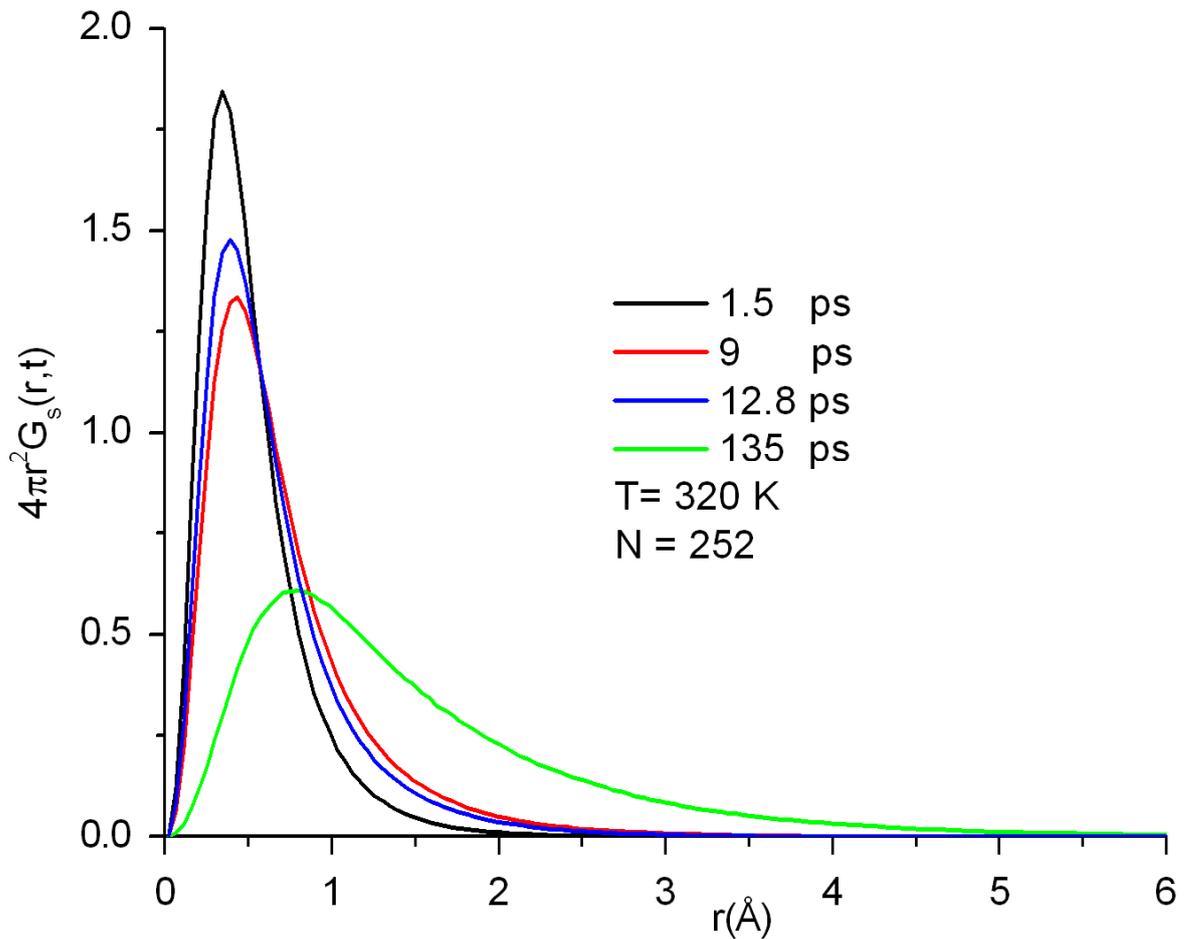


FIG. 6.2- Influence du temps sur la probabilité à la température $T = 320$ K de trouver le centre de masse d'une molécule de la matrice à l'instant t de sa position initiale (r_0, t_0) en fonction de la distance r .

La figure ci-dessus montre l'évolution de la fonction $G_s(r, t)$ du centre de masse des molécules de la matrice pour différents temps, $t_1 = 1.5$ ps correspond au régime balistique, $t_2 = 9$ ps et $t_3 = 12.8$ ps correspondent au régime intermédiaire et $t_4 = 135$ ps correspond

au régime diffusif. Les courbes de la fonction $G_s(r, t)$ commencent par zéro pour $r = 0$ et elles atteignent un maximum et s'annulent à nouveau lorsque r devient très important. Nous observons qu'aux temps courts (temps pendant lequel on a le régime balistique) l'allure de $G_s(r, t)$ semble tendre vers une gaussienne. Les distances parcourues ici sont trop petites d'où le pic assez prononcé dans ce régime. Aux temps longs $t_4 = 135$ ps (régime diffusif), les molécules ont parcouru plus de distance, d'où l'étalement observé de $G_s(r, t)$. Pour les temps entre 9 ps et 12,8 ps correspondants aux temps pour lequel les molécules se trouvent piégées dans des cages formées par leur voisines, $G_s(r, t)$ change peu.

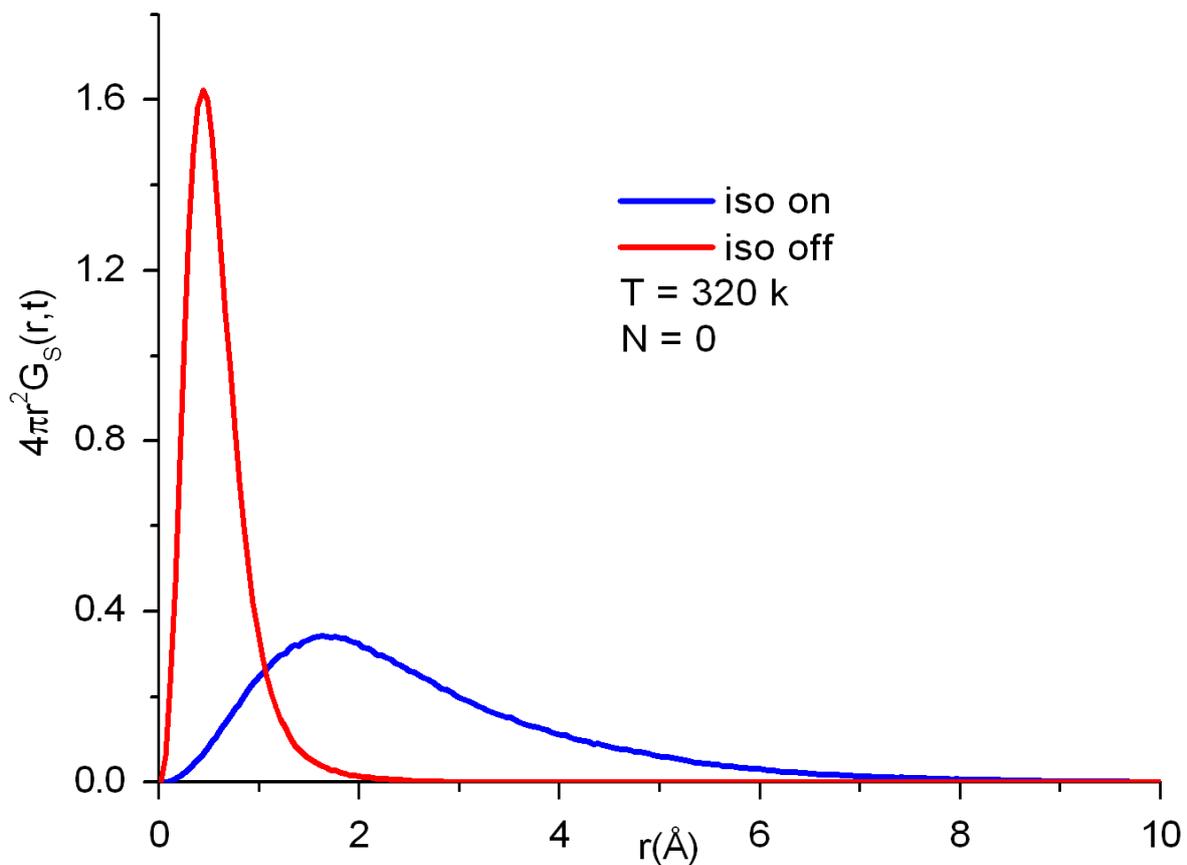


FIG. 6.3- Influence de l'isomérisation à la température $T = 320$ K sur la probabilité de trouver le centre de masse d'une molécule de la matrice à l'instant t de sa position initiale (r_0, t_0) en fonction de la distance r pour $N = 0$ et pour $t = 135$ ps.

La figure 6.3 représente l'influence de l'isomérisation des photochromes sur la probabilité de trouver une molécule de la matrice à l'instant $t = 135$ ps à une distance r de sa position initiale. Nous observons que lorsque l'isomérisation est désactivée le pic est

prononcé en $r = 0.75 \text{ \AA}$, par contre lorsque l'isomérisation est déclenchée il est prononcé pour $r = 1.8 \text{ \AA}$, ce déplacement de pic montre que l'isomérisation conduit à une importante augmentation de la mobilité des molécules de la matrice. Le même phénomène a été observé sur la courbe du déplacement quadratique moyen dans le cas où l'isomérisation est déclenchée.

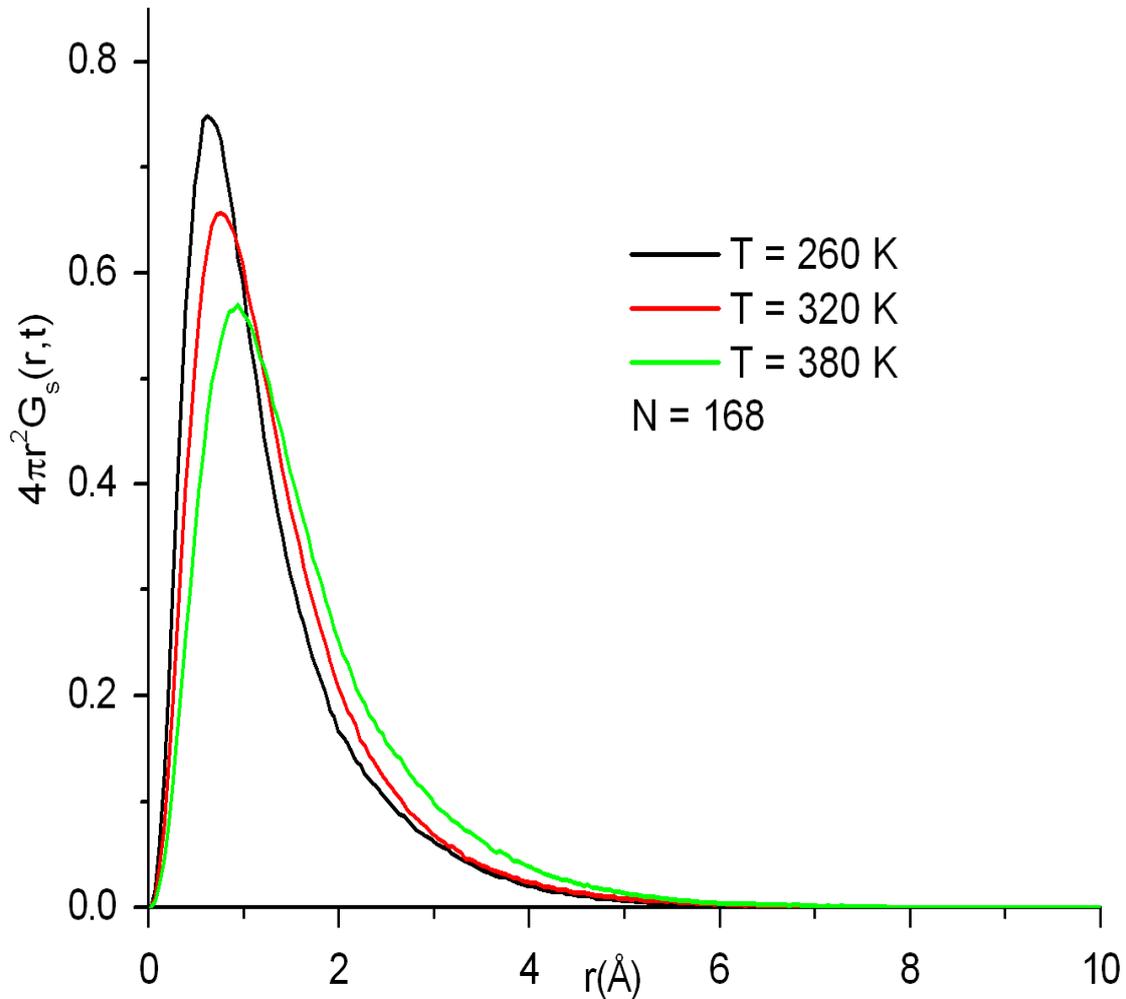


FIG. 6.4- Influence de la température sur de la probabilité de trouver le centre de masse d'une molécule de la matrice à l'instant t de sa position initiale (r_0, t_0) en fonction de la distance r pour $N = 168$.

La figure 6.4 ci-dessus montre l'évolution de la fonction $G_s(r,t)$ à $t = 135 \text{ ps}$ du centre de masse d'une molécule de la matrice et pour différentes températures. Nous observons que plus la température augmente plus le premier pic de $G_s(r,t)$ décroît ceci est dû à l'augmentation de la mobilité des molécules de la matrice. Inversement la figure 6.5 montre

que lorsque la longueur de chaîne augmente le premier pic est centré sur des distances plus faibles du fait du ralentissement de la dynamique. Pour conclure les résultats obtenus dans cette partie sont en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre 5 concernant les propriétés dynamiques.

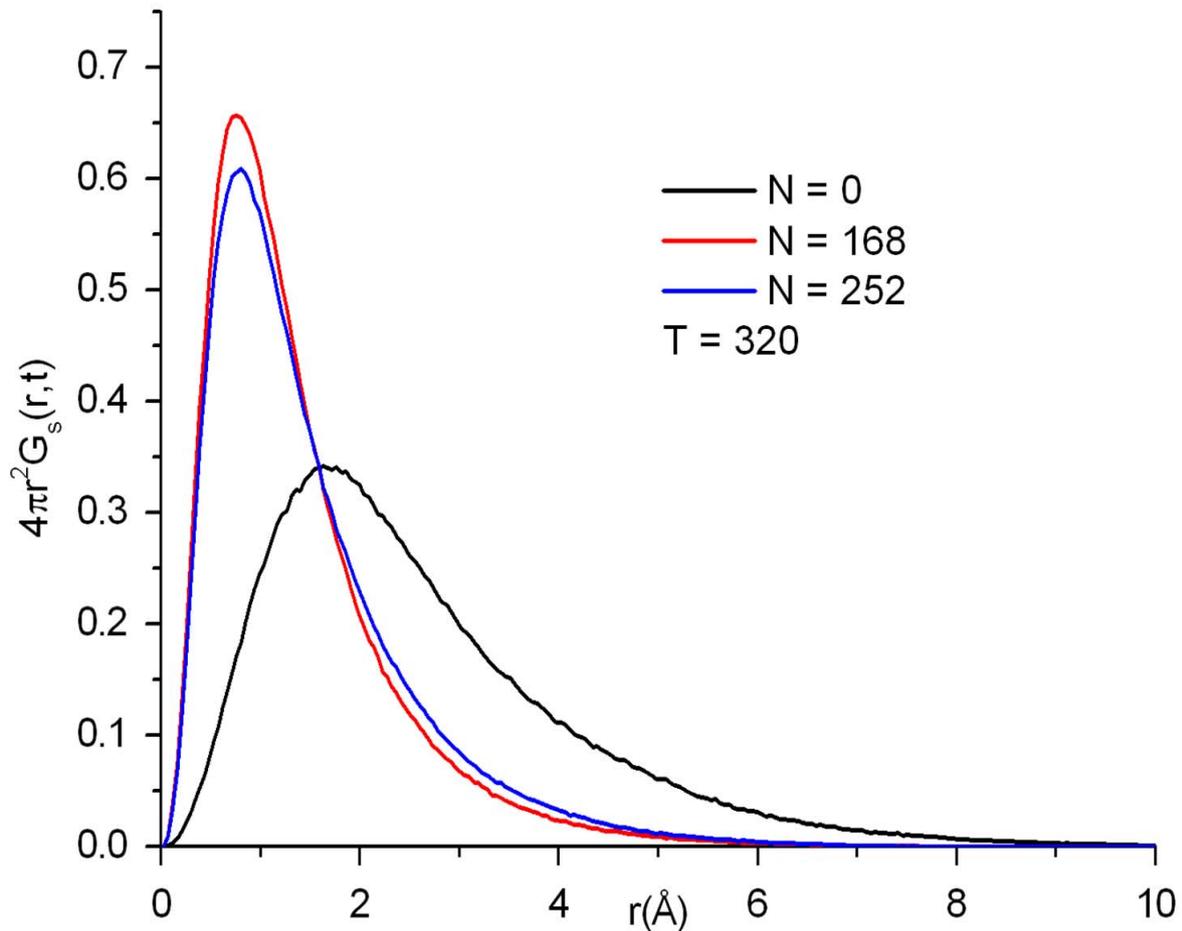


FIG. 6.5- Influence de la longueur de chaîne sur la probabilité de trouver le centre de masse d'une molécule de la matrice à l'instant t de sa position initiale (r_0, t_0) en fonction de la distance r .

5. Paramètre non gaussien

D'après l'approximation de Markov la fonction de corrélation de Van Hove $G_s(r,t)$ a une forme gaussienne, les écarts par rapport à cette gaussienne sont quantifiés par un paramètre appelé paramètre non Gaussien α_2 , il est défini par l'expression suivante :

$$\alpha_2(t) = \frac{3 \langle r(t)^4 \rangle}{5 \langle r(t)^2 \rangle^2} - 1$$

avec :

$$\langle r^{2n}(t) \rangle = \int_0^\infty r^{2n} 4\pi r^2 G_s(r, t) dr$$

Ce paramètre, qui est égal à zéro pour des temps courts, atteint son maximum quand le système devient hétérogène au temps $t = t^*$, puis devient nul quand le système devient homogène pour des temps longs. La valeur du paramètre non gaussien indique combien la distribution s'écarte de celle de Gauss, puisque sa valeur est égale à zéro pour la distribution gaussienne.

Expérimentalement, le paramètre non Gaussien α_2 se détermine à partir de la dépendance des facteurs de Debye-Waller en fonction du vecteur d'onde, il se calcule dans la simulation de dynamique moléculaire à partir des configurations qui contiennent les positions des particules du système obtenu pendant la durée de la simulation.

5.1. Isomérisation inactive

5.1.1. Milieu monomère

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude du paramètre non gaussien pour le monomère de méthacrylate de méthyle (l'isomérisation est désactivée). La figure 6.6, montre la dépendance du déplacement quadratique moyen et du paramètre non gaussien en fonction du temps du centre de masse des molécules de la matrice dans un milieu monomère. Nous remarquons qu'aux temps courts, le paramètre non gaussien est nul, et après il croît à un maximum qui correspond à un temps t^* (temps caractéristique des hétérogénéités dynamiques) où le système devient totalement hétérogène. Aux temps longs, le paramètre non gaussien s'annule à nouveau. Dans ce cas le système retrouve son équilibre et redevient homogène.

Nous remarquons qu'il y a une dépendance entre le paramètre non gaussien et le déplacement quadratique moyen. En effet aux temps courts, les molécules de la matrice se déplacent librement et subissent très peu de choc, dans ce cas le système est totalement homogène ce qui correspond à un paramètre non gaussien nul. Aux temps intermédiaires, les molécules sont piégées dans des cages formées par leur voisines et donc les molécules sont

freinées (leurs déplacements sont réduits). Dans ces échelles de temps intermédiaires il y a apparition des régions plus mobiles et moins mobiles, ces agrégations sont les empreintes de la coopérativité de mouvement à l'intérieur du liquide surfondu et disparaissent dans la température de fusion, dans cet intervalle de temps le système est hétérogène. Aux temps longs les molécules quittent leur cages et se diffusent et le système redevient homogène, ce qui correspond à un paramètre non gaussien nul.

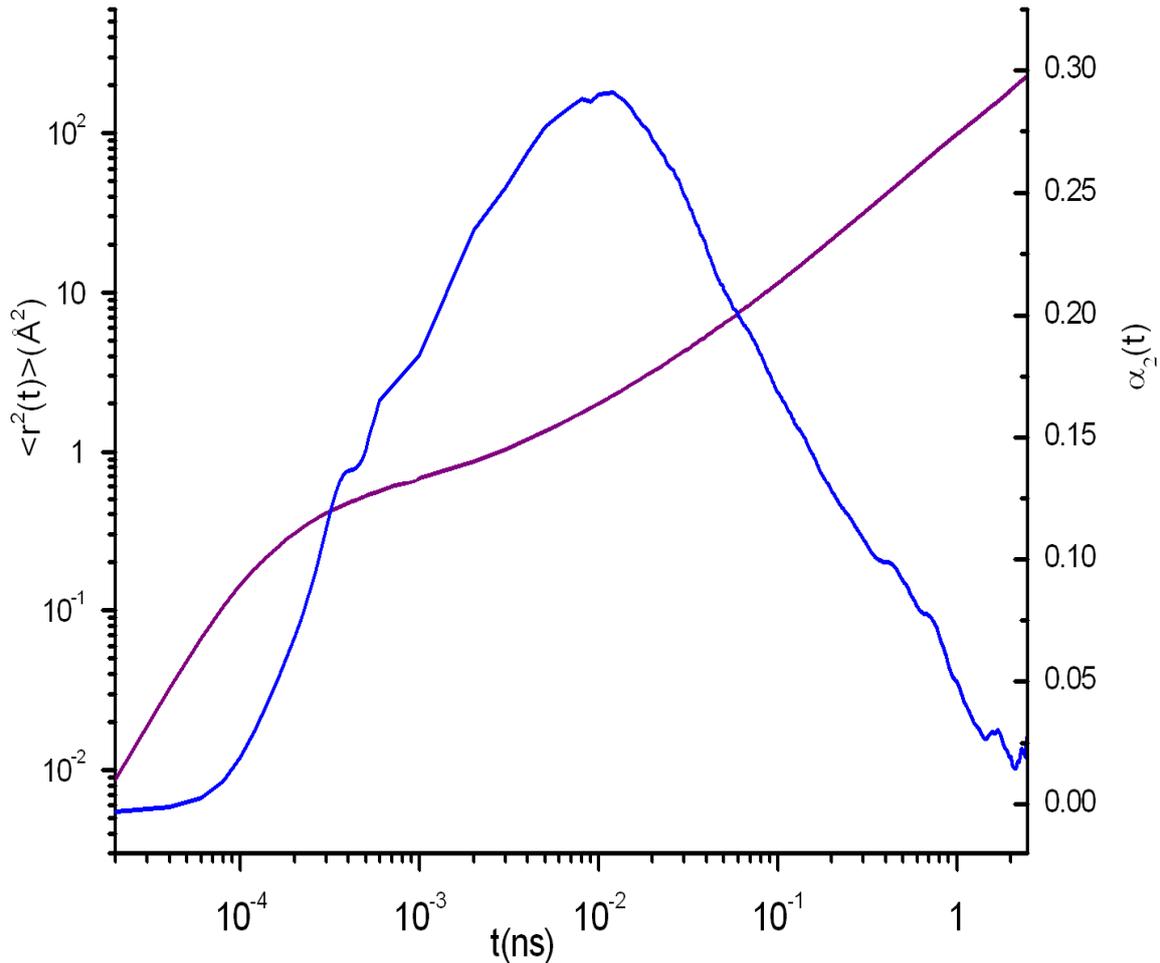


FIG. 6.6- Evolution temporelle du paramètre non gaussien et du déplacement quadratique moyen des molécules de la matrice à $T = 900$ K.

La figure ci-dessous représente l'évolution du paramètre non gaussien du centre de masse des molécules de la matrice en fonction de la température. Nous observons que plus la température augmente plus le système retrouve son équilibre rapidement. Nous pouvons constater aussi que le temps caractéristique de l'hétérogénéité dynamique t^* dépend fortement de la température. La dynamique du liquide devient plus hétérogène lorsque la température

décroît. Nous remarquons aussi que le temps caractéristique du paramètre non gaussien et des hétérogénéités t^* s'accroît lorsque la température décroît.

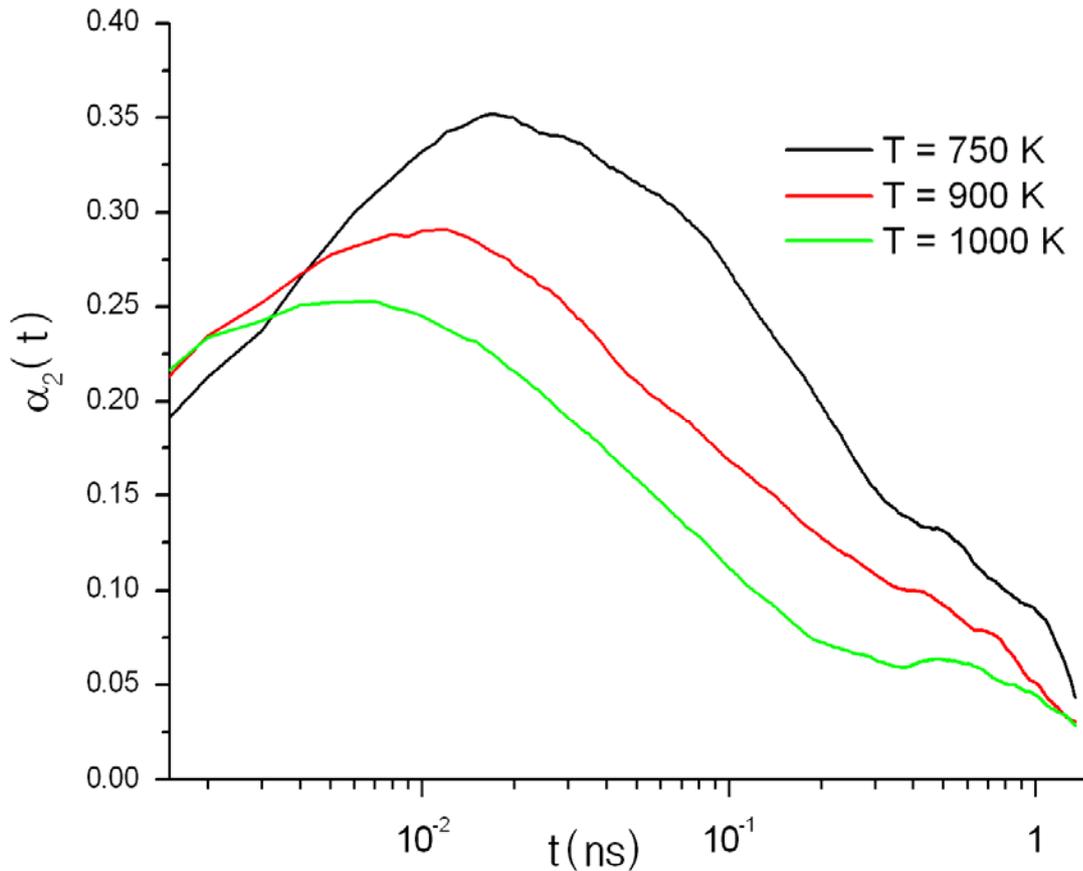


FIG. 6.7- : Evolution temporelle du paramètre non gaussien des molécules de la matrice en fonction de la température.

5.1.2. Milieu polymère

Nous avons représenté dans les figures 6.8 et 6.9 l'évolution du paramètre non gaussien du centre de masse des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne. Toute augmentation de la longueur de chaîne conduit à une forte modification de la courbe du paramètre non gaussien. On peut noter que t^* augmente avec l'augmentation de la longueur de chaîne. Une explication de cette évolution peut être donnée en considérant que pour une chaîne donnée se diffuse si elle doit parcourir une distance de l'ordre de sa propre taille, plus la longueur de chaîne augmente plus les molécules mettent beaucoup de temps pour franchir le mur formé par leur voisines. On remarque une oscillation aux temps courts provenant de la liaison polymérique.

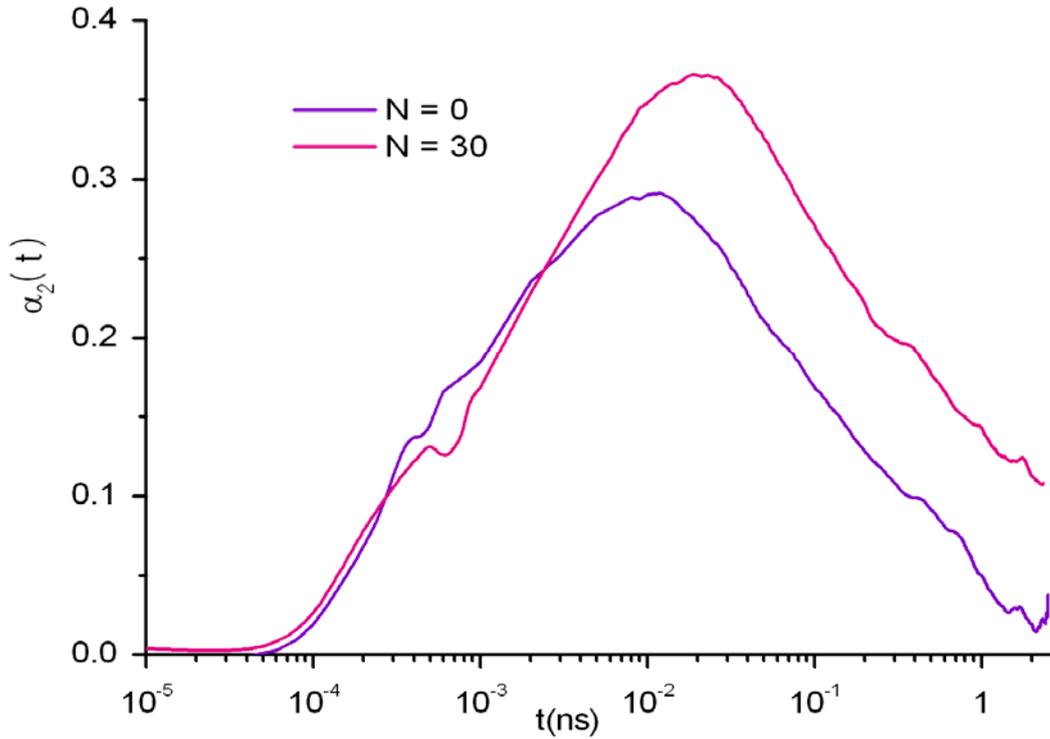


FIG. 6.8- Evolution temporelle du paramètre non gaussien des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne à $T = 900$ K.

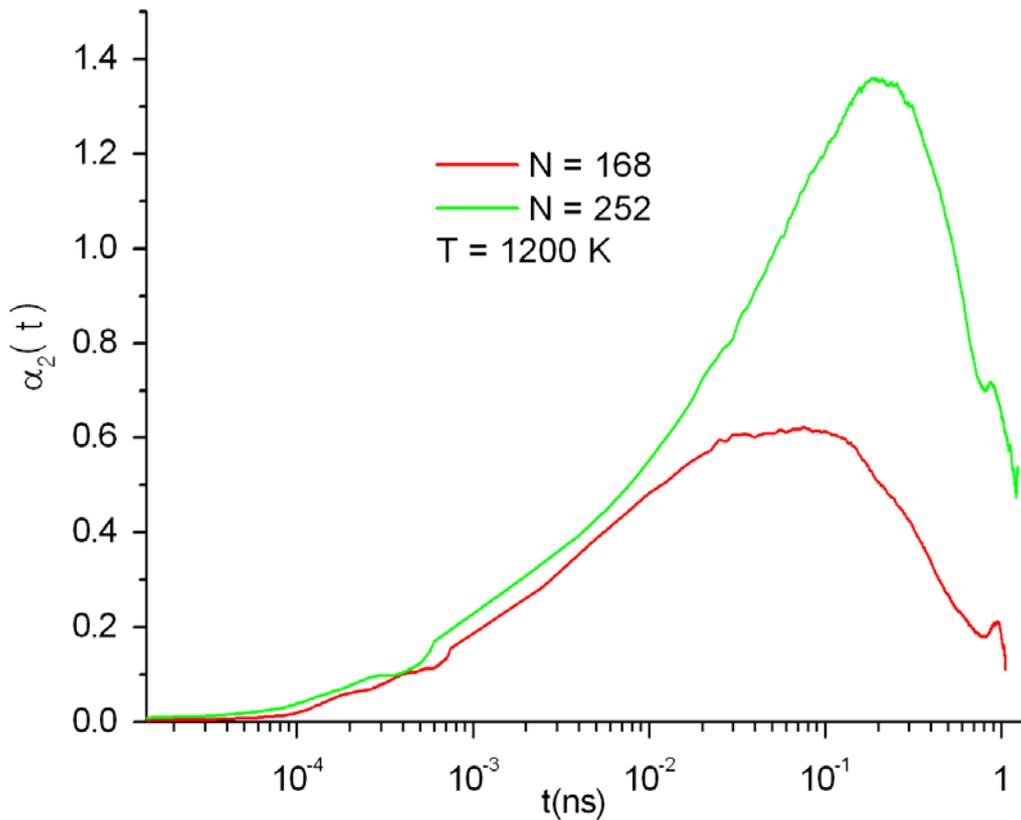


FIG. 6.9- Evolution temporelle du paramètre non gaussien des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne à $T = 1200$ K.

5.2. Isomérisation active

Dans cette partie, l'isomérisation des photochromes est déclenchée. La figure 6.10 montre l'évolution du paramètre non gaussien pour $N = 168$ et pour deux températures inférieures à la température de transition vitreuse ($T = 200$ K et $T = 380$ K). Le maximum du paramètre non gaussien dépend fortement de la température et la taille des oscillations diminue lorsque la température diminue. La figure 6.11 montre la dépendance du paramètre non gaussien du centre de masse des molécules de la matrice en fonction de la longueur de chaîne à $T = 320$ K. La taille des oscillations augmente lorsque la longueur de chaîne augmente, le même phénomène est observé pour des simulations à une longueur de chaîne donnée en fonction de la température (figure 6.10).

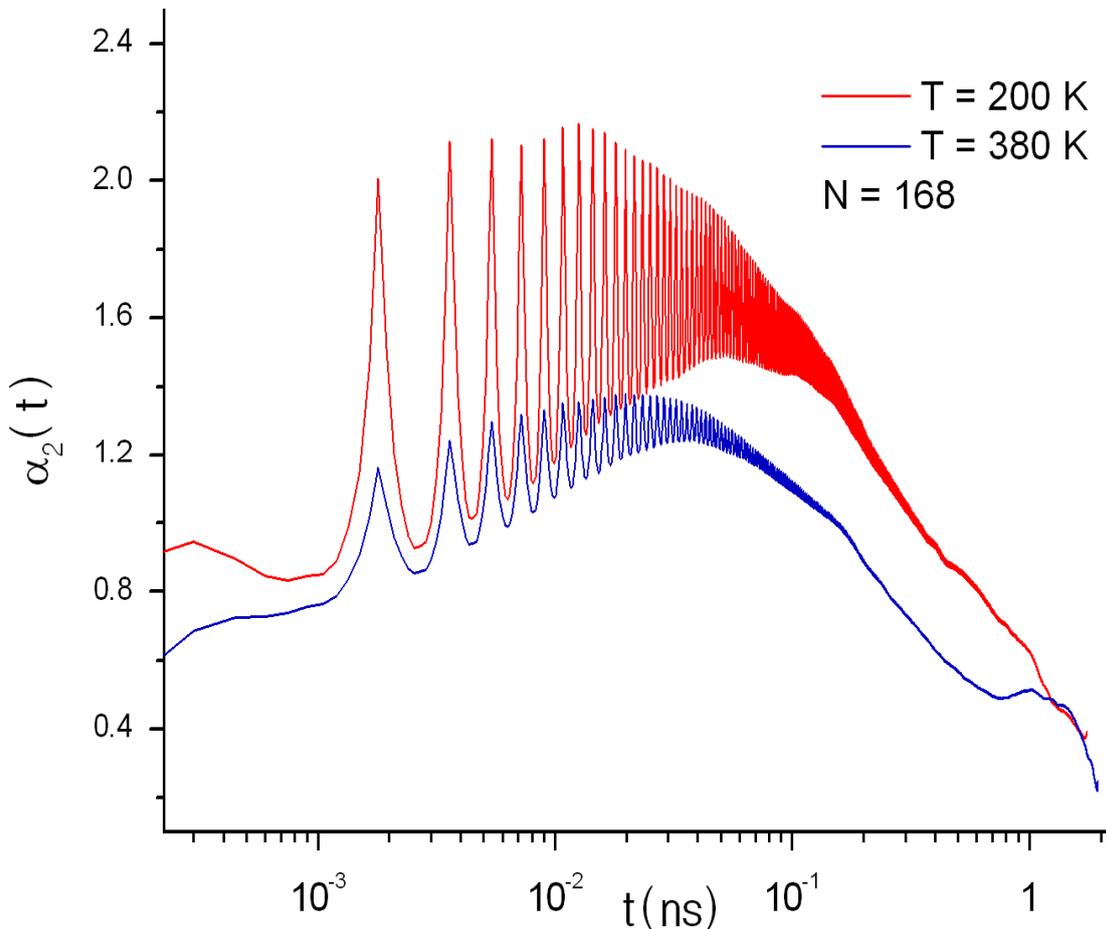


FIG. 6.10- Evolution temporelle du paramètre non gaussien des molécules de la matrice pour $N = 168$ à différentes températures.

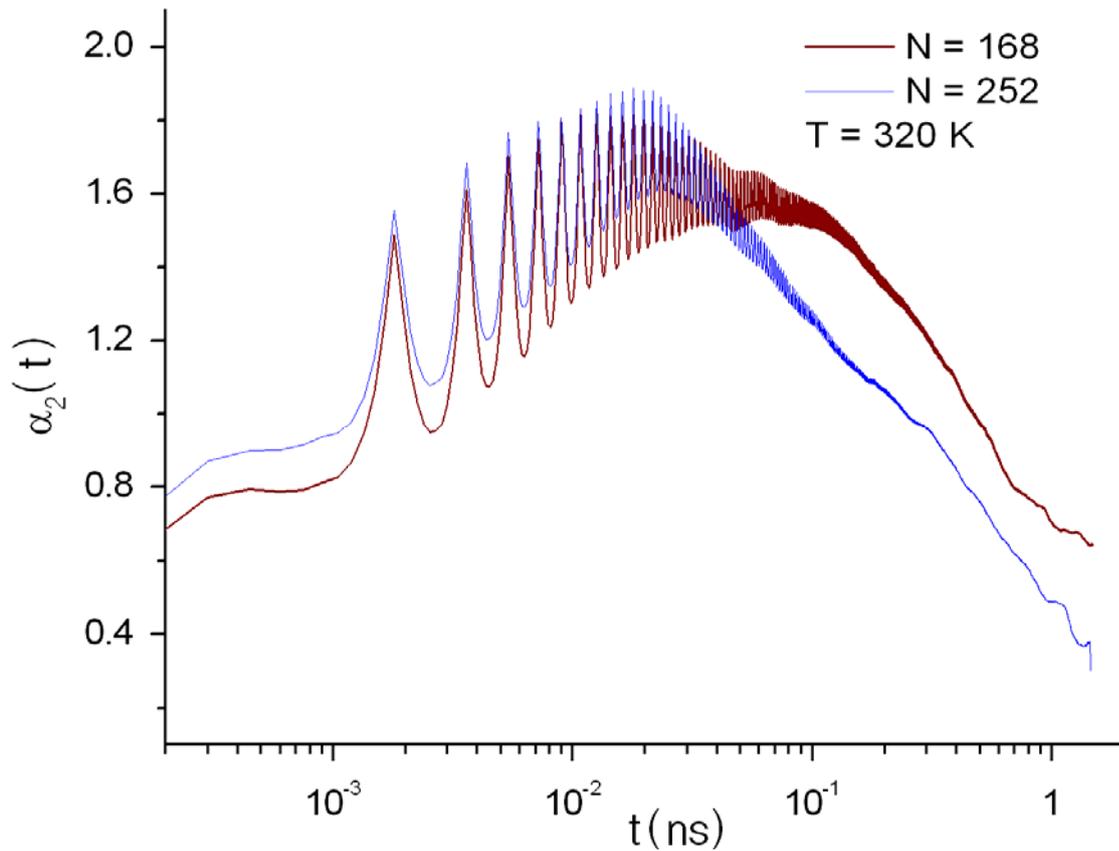


FIG. 6.11- Evolution temporelle du paramètre non gaussien des molécules de la matrice pour différentes longueurs de chaînes à $T = 320$ K.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les hétérogénéités dynamiques en utilisant la partie self $G_s(r, t)$ de la fonction de corrélation de Van Hove et le paramètre non gaussien α_2 . Nous avons étudié leur évolution en fonction de la température, de la longueur de chaîne et de l'isomérisation des photochromes. Nous observons sur le paramètre non gaussien des oscillations lorsque l'isomérisation est déclenchée. Ces oscillations montrent l'apparition d'hétérogénéités associées à l'isomérisation. Une étude complémentaire est présentée en annexe. Des résultats expérimentaux viennent de confirmer ce résultat.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés dynamiques et structurales induites par la photo-isomérisation dans une matrice polymérique dopée avec des photochromes. Nous avons choisi le PMMA-DR1 pour ses nombreuses applications (optique non-linéaire, stockage réversible de l'information, la formation de réseaux de diffraction...). Dans la première partie de cette thèse, nous avons tout d'abord déterminé une configuration initiale stable proche de l'équilibre, qui permet de converger les grandeurs physiques telles que : l'énergie totale, la température, la pression... Nous avons créé un programme qui génère une telle configuration initiale stable. Ensuite nous avons polymérisé le monomère de méthacrylate de méthyle afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne sur les grandeurs physiques mesurées au cours de nos simulations. Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales du PMMA-DR1. Les résultats obtenus montrent que la structure dépend fortement de la longueur de la chaîne est peu modifiée par l'isomérisation des photochromes. Dans la troisième partie nous avons étudié les propriétés dynamiques, en effectuant des mesures de coefficients de diffusion, en fonction de la longueur de chaîne et de la température avec ou sans isomérisation. Nous avons observé pour les différentes échelles de temps caractéristiques du milieu les modifications suivantes :

- régime balistique : dans ce régime la mobilité ne dépend ni de la longueur de la chaîne ni de l'isomérisation du photochrome. Elle dépend uniquement de la température et de la masse moléculaire.
- régime intermédiaire : ce régime est caractérisé par un plateau. Dans ce régime la mobilité des molécules dépend fortement de la température et de la longueur de la chaîne. On distingue deux cas :
 - isomérisation non déclenchée : nous avons trouvé qu'une augmentation de la longueur de chaîne ou un abaissement de la température s'accompagne d'une augmentation de la taille du plateau. Le temps d'entrée dans le régime diffusif devient alors plus long.
 - isomérisation déclenchée : dans ce cas le plateau qui sépare les régimes balistique et diffusif disparaît et est remplacé par des oscillations qui sont en phase avec l'isomérisation.
- régime diffusif : lorsque l'isomérisation est déclenchée la mobilité dans ce régime devient moins sensible à la longueur de la chaîne mais reste sensible à la température. De plus nous avons aussi observé une augmentation très importante de la dynamique des molécules de la

matrice. Nous avons également observé une augmentation de la dynamique des molécules de la matrice à des températures inférieures à la température de la transition vitreuse, fait étonnant, car nous pensions que la chaîne principale empêcherait à cette température l'isomérisation des photochromes.

Des mesures de coefficient de diffusion autour des photochromes montrent que la mobilité diminue quand on s'éloigne de ces photochromes. Ceci montre qu'il y a un gradient de dynamique. Enfin, nous avons étudié la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons. Dans le cas où l'isomérisation est désactivée, toute augmentation de la longueur de chaîne ou de la température conduit à une relaxation lente du système. Dans le cas contraire le système relaxe rapidement vers l'équilibre, et nous avons observé que même à de très basses températures le système relaxe rapidement vers l'équilibre.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés des hétérogénéités dynamiques grâce au paramètre non gaussien α_2 et à la partie self $G_s(r,t)$ de la fonction de corrélation de Van Hove. Les hétérogénéités dynamiques dépendent de la longueur de chaîne, de la température et de l'isomérisation du photochrome. Nous avons montré que l'isomérisation engendrait l'apparition d'hétérogénéités dynamiques artificielles dans la matrice. Nous avons aussi observé une modification de l'effet de cage, de la viscosité et de la diffusion au voisinage du photochrome. Ces modifications sont suffisantes pour expliquer l'apparition des SRG dans ces matériaux.

Nous comptons par ailleurs mettre à profit le programme de simulation pour l'étude des comportements des polymères amorphes en utilisant le modèle coarse-grained (en cours de développement dans l'équipe). Nous comptons étudier l'effet de la nature du photochrome, ainsi que l'effet du greffage du photochrome sur la matrice polymérique.

Bibliographie

- [1] H. Weintraub, M. Ashburner, P. N. Goodfellow, et al., *Science* **267**, 1609 (1995).
- [2] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.* **13**, 131 (1991).
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 3 edition, (2006).
- [4] D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **34**, 120 (1961).
- [5] M. H. Cohen and G.S. Grest, *Phys. Rev. B* **20**, 1077 (1979).
- [6] D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **52**, 3038 (1970).
- [7] F. W. Starr, S. Sastry, J. F. Douglas, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 125501 (2002).
- [8] A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 5098 (2006).
- [9] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [10] W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [11] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [12] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [13] A. Rahman and F. H. stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971).
- [14] D. Frenkel and B. Smit, Academic Press, 2 edition (2002).
- [15] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [16] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in ordinary Differential Equations* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971).
- [17] C. W. Gear, (Argonne National Lab Report and ANL-7126, Argonne and IL, 1966).
- [18] P. M Chaikin and T. C. Lubensky, 1 edition, Cambridge University Press (1995).
- [19] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Oxford University Press (1990).
- [20] J. P. Hansen and I. R. Mc Donald, Academic Press, 2 edition (1986).
- [21] W. F. Van Gunsteren and A. E. Mark, *J. Chem. Phys.* **108**, 6109 (1998).
- [22] K. Noriyuki, T. Shigenori and I. Satoshi, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8114 (2000).
- [23] J. A. Bouwstra and A. Schouten, J. Kroon, *Acta Crystallogr. C* **39**, 1121 (1983).
- [24] M. Sato, T. Kinoshita, A. Takizawa and Y. Tsujita, *Macromolecules.* **21**, 1612 (1988).
- [25] F. L. Labarthe, "thèse doctorat", (1998).
- [26] C. S. Paik, H. Morawetz, *Macromolecules.* **5**, 171 (1972).
- [27] C. D. Eisenbach, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1**, 287 (1980).
- [28] N. Sarkar, A. Sarkar and S. Sivaram, *Appl. Polym. Sci.* **81**, 2923 (2001).

- [29] B. Bellini, J. A. chermann, H. Klein, Ch. Grave, Ph. Dumas and V. Safarov, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S1817 (2006).
- [30] N. S. Neporent , O. V. Stolbova, *Opt. Spectrosc.* **10**, 146 (1961).
- [31] R. D. Boyd, J. A. Britten, D. E. Decker, B. W. Shore, B. C. Stuart, M. D. Perry, *Appl. Opt.* **34**, 1697 (1995).
- [32] B. D. Clymer, *Appl. Opt.* **28**, 5374 (1989).
- [33] J. M. Milleret al., *Appl. Opt.* **36**, 5717 (1997).
- [34] A. Natansohn and P. Rochon: in *Photoreactive Organic Thin Films*, ed. Z. Sekkat and W. Knoll (Academic Press, San Diego, 2002) p. 4.
- [35] X. T. Li, A. Natansohn and P. Rochon, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3791 (1999).
- [36] P. S. Ramanujam, M. Pedersen and S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3227 (1999).
- [37] C. J. Barrett, P. L. Natansohn, and P. L. Rochon, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996).
- [38] C. J. Barrett, P. L. Rochan and A. L. Natansohn, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998).
- [39] N. K. Viswanathan et al., *J. Phys. Chem. B.* **72**, 2096 (1998).
- [40] J. Kumar et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998).
- [41] P. Lefin, C. Fiorini and J-M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998).
- [42] P. Lefin, C. Fiorini and J-M. Nunzi, *Opt. Mater.* **9**, 323 (1998).
- [43] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme and P. S. Ramanujam, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 89 (1998).
- [44] J. Baschnagel and F.Varnik, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R851 (2005).
- [45] A. Soldera and N. Metatla, *Composites A* **36**, 521 (2005).
- [46] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11 225 (1996).
- [47] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren and A. Dinola, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [48] D. Born and J. Oppenheimer, *J. R. Ann. Phys. Rev.* **84**, 457 (1927).
- [49] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Oxford University Press, New York (1990).
- [50] P. G. de Gennes, Cornell University Press, Ithaca (1996).
- [51] M. Doi and S.F. Edwards, Oxford University Press, Oxford (1986).
- [52] J. Horbach and W. Kob, *Phys. Rev. E.* **64**, 041503 (2001).
- [53] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer physics*, Oxford University Press, (2003).
- [54] R. Bohmer et al., *J. Non-Cryst. Solids* 235-237, 1-9(1998).
- [55] R. Richert, *J. Phys. : Condens, Matter.* **14**, R703 (2002).
- [56] J. Menegotto, Ph. Demont and C. Lacabanne, *Polymer.* **42**, 4375 (2001).

- [57] P. G De Gennes, *Physica*. **25**, 825 (1959).
- [58] V. Teboul, M. Saiddine and J-M. Nunzi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 265701 (2009).
- [59] P. Karageorgiev, D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig and L. Brehmer, *Nat. Mat.* **4**, 699 (2005).
- [60] P.L. Rochon, E. Batalla and A.L. Natansohn, *App. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995).
- [61] D.Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995).
- [62] A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002).
- [63] G. S. Kumar and D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **89**, 1915 (1989).
- [64] M.D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [65] H. Sillescu, *J. Non-Crystal. Sol.* **243**, 81 (1999).
- [66] G. Adam and J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [67] K. Schimdt-Rohr and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- [68] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu and G. Fleischer, *Z. Phys. B* **88**, 195 (1992).
- [69] M. T. Cicerone and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **103**, 5684 (1995).
- [70] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Ziemmermann and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2851 (1995).
- [71] R. Bohmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil and H. Sillescu, *Europhys. Lett.* **36**, 55 (1996)
- [72] G. Williams and J. Fournier, *J. Chem. Phys.* **104**, 5690 (1996).
- [73] M. T. Cicerone, F. R. Blackburn and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **102**, 471 (1995).
- [74] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2827 (1997).
- [75] A. Heuer and K. Okun, *J. Chem. Phys.* **106**, 6176 (1997).
- [76] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [77] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel and S. C. Glotzer, *Nature*. **399**, 246 (1999).
- [78] R. Bohmer, G. Hinze, T. Jorg, F. Qi and H. Sillescu, *J. Phys. : Condens. Mater.* **12**, A 383 (2000).
- [79] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole and W. Kob, S. J. Plimpton, *Phys. Rev. E.* **60**, 3107 (1999).
- [80] M.D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [81] G.D. Smith, D. Bedrov and O. Borodin, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226103 (2003).
- [82] F.W. Starr, T.B. Schroder and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E.* **64**, 021802 (2001).
- [83] J.A. Forrest and R.A.L. Jones In: A. Karim and S. Kumar, Editors, *Polymer surfaces, interfaces and thin films*, World Scientific, Singapore (2000).

- [84] E.K. Lin, R. Kolb, S.K. Satija and W.L. Wu, *Macromolecules* **32**, 3753 (1999).
- [85] S.K. Kumar and J.F. Douglas, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 188301 (2001).
- [86] R. Zorn, *Phys. Rev. B.* **55**, 6249 (1997).
- [87] M. D. Ediger, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 51, 99 (2000).
- [88] J. P. Hansen and I. R. McDonald, (Academic, London, 1986).
- [89] W. Kob and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1376 (1994).
- [90] D. Thirumalai and R. D. Mountain, *Phys. Rev. E.* **47**, 479 (1993).

Listes des publications et communications

Publications

1. Isomerization-Induced Dynamic Heterogeneity in a Glass Former below and above T_g.
V. Teboul, M. Saiddine, J-M. Nunzi, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 265701 (2009).
2. Molecular Dynamics Simulation of the SRG Formation in Poly (Methyl Methacrylate) Doped with Dispersed Red 1.
M. Saiddine, V. Teboul, J. M. Nunzi, *Proceedings of 3rd ICTON Mediterranean Winter Conference (3rd ICTON-MW)* IEEE, ISBN: 978-1-4244-5746-5, 1-3 (2009).
3. Isomerization-induced motions of a DR1 probe in a molecular matrix.
V. Teboul, M. Saiddine, J-M. Nunzi. *Soumis à Phys. Rev. E*.
4. Isomerization-induced surface relief gratings formation : A comparison between the probe and the matrix dynamics.
M. saiddine, V. Teboul, J-M. Nunzi. *J. Chem. Phys.* **133**, 044902 (2010).

Communications

Etude des propriétés de transport de polymères amorphes hors d'équilibre.

M. Saiddine, V. Teboul, J-M. Nunzi

37èmes Journées d'Etudes des polymères (25-30 Octobre 2009, Monistrol-sur-Loire).

A molecular dynamics simulation of the SRG formation in poly (methyl methacrylate) doped with dispersed red 1.

M. Saiddine, V. Teboul, J-M. Nunzi

ICTON Mediterranean Winter Conference (10-12 December 2009, Angers).

Simulation of isomerisation-induced motions in a blend of different PMMA melts doped with DR1 chromophores.

M. Saiddine, V. Teboul, J-M. Nunzi

Journée surfaces et interfaces (27-29 Janvier 2010, Nantes).

Annexe

Isomerization-Induced Dynamic Heterogeneity in a Glass Former below and above T_g

V. Teboul,^{1,*} M. Saiddine,¹ and J.-M. Nunzi²

¹*Département de Physique de l'Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, F-49045 Angers, France*

²*Departments of Chemistry and Physics, Queen's University, Kingston K7L 3N6, Ontario, Canada*

(Received 5 December 2008; published 22 December 2009)

We report the first molecular dynamics simulations of the effect of the photoisomerization of probe molecules on the nonequilibrium dynamics of a glassy or supercooled molecular material. We show that the isomerization of the probe molecules creates a new mobile dynamic heterogeneity inside the matrix. Together with these induced cooperative motions, we find an important increase of the diffusion coefficient leading to liquidlike diffusion below the glass-transition temperature. This result could explain the massive mass transport that leads to surface relief grating formation in azobenzene containing amorphous materials. We find that the isomerization process controls the heterogeneity and the non-Gaussian parameter of the material, leading to extremely rapid variations of these quantities.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.265701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.265701)

PACS numbers: 64.70.pj, 61.20.Lc, 66.30.hh

A central question in the field of the glass transition is the relation between dynamic heterogeneities (DHs) and the relaxation dynamics of supercooled liquids and glassy materials [1–3]. In order to shed some light on this relation, we investigate various methods to modify the dynamic heterogeneities and then observe the resulting effects on the relaxation dynamics. Since confinement induces a cut-off in the correlation length of any cooperative mechanism present in the material, it has been seen as a promising direction of study. The liquid may be confined inside pores, micelles, or nanoparticles may be dispersed within it. However, in most cases, surface effects predominate in the dynamical properties of confined supercooled liquids. For example, depending on the surface properties of the confining medium, the dynamics is slowed down or accelerated [4–7]. In this Letter, we present a new straightforward method to modify the DH inside a supercooled or a glassy material. We show that the photoisomerization of probe molecules induces a new DH inside the matrix. We then study the modification of the matrix dynamics and find, in accordance with recent experimental results [8], an important increase of the diffusion. Under continuous holographic exposure of thin polymer films doped with azo dyes, Rochon *et al.* [9] and Kim *et al.* [10] observed the formation of surface relief gratings (SRGs) corresponding to a massive photoinduced mass transport [8,11–13] well below the glass-transition temperature of the material. Various theories have been proposed to explain this effect [14–18]. Recently, SRGs have also been observed in molecular glasses [19–21] suggesting universality in the mechanism of SRG formation. An increase of the local diffusion has been suggested [14,17] as a possible cause for SRG formation but it is still a matter of controversy.

We simulate the isomerization (iso) of dispersed red (DR1) molecules ($C_{16}H_{18}N_4O_3$, the probes) inside a matrix of methylmethacrylate (MMA) molecules ($C_5H_8O_2$). The simulation box contains 336 MMA molecules and one or seven DR1 molecules. We have used the Gear algorithm

with the quaternion method to solve the equations of motions with the following potential functions [22] (DR1) and [23] (MMA) without Coulombic interactions. The time step is 0.5×10^{-15} s. The density is set constant at 1.19 g/cm^3 . The temperature is controlled using a Berendsen thermostat [24]. The DR1 molecules are in some simulations treated as rigid bodies in the *trans* isomer in order to study the dynamics without iso. In other simulations, in order to study the iso effect, the DR1 molecules change periodically and continuously from the *trans* to the *cis* isomer in a time $t_1 = 300$ fs. This value is typical of the iso process [25]. Then it stays in the *cis* configuration during a time t_2 , changes from *cis* to *trans* in a time t_1 , and stays in the *trans* configuration during a time t_2 . Results presented in this Letter correspond to $t_2 = t_1$ or $t_2 = 30t_1$ that are short waiting time values [26]. The system (DR1 and MMA) is aged at the temperature of study during 1 ns before any treatment. We define the mobility of molecule i within a characteristic time t as the scalar displacement of molecule i during this time t [27–29]. The DH is characterized [27–32] by the transient aggregation of the molecules of highest mobility in the liquid. This concerns here the 6% most mobile molecules. In order to quantify the DH we define a cluster as a group of the most mobile MMA molecules that reside in the first neighbor shell of each other [29]. Then we define n as the maximum number of molecules belonging to the same cluster and 2ζ as the largest distance between two molecules inside the same cluster. n is then averaged over time cycles and ζ over all clusters and time cycles. These aggregations are the fingerprints of the cooperativity of motion inside the supercooled liquid and disappear around the melting temperature T_m [28–32]. When the iso is switched off, we observe typical DH in the MMA + DR1 material investigated here [33].

When the iso is switched on, the behavior of the dynamic heterogeneities changes totally. Figures 1(a) (below T_g) and 1(b) (above T_g) show the evolution of the DH for

configurations corresponding to various time windows during and following the iso. For relatively short time scales (around 1 ps), a peak develops during the iso and then decreases when the iso is stopped. For larger time scales (between 10 and 300 ps), another peak is present. This secondary peak is not modified during the iso. Figures 1(a) and 1(b) show the large increase of the heterogeneity that takes place during the iso and the decrease when the iso is

stopped. We observe in Fig. 1(b) that the induced DH is 4.7 times larger than the thermal DH at the same temperature. Thus the cooperative motions are increased for iso while it will be decreased for shear stress [30] or for a temperature increase. Figure 1(c) shows the temperature dependence of the size of the heterogeneity ($\langle n \rangle$ and $\langle \zeta \rangle$). These data are averaged on the whole set of time windows during and following the iso process. Because of the rapid decrease of the DH after the iso, these mean values are much smaller than the maximum of the DH during the iso. This figure shows a significant increase of the DH when short t_2 values are used (triangles). When large t_2 values are used, due to the average with iso off configurations, the effect is slighter.

We now turn to consider the effect on the matrix dynamics. The non-Gaussian parameter $\alpha_2(t)$ is an important characteristic of the non-Markov dynamics in supercooled liquids. $\alpha_2(t)$ is widely believed to reflect the heterogeneity. Figure 2(a) shows $\alpha_2(t)$ with and without iso at the same temperature above T_g . $\alpha_2(t)$ increases when the iso is on, and near the probe $\alpha_2(t)$ is much larger. We also observe a secondary peak on the mean $\alpha_2(t)$ with iso. The time position of this peak corresponds to $\alpha_2(t)$ without iso. This result suggests that the thermal DHs are still present inside the material at some distance from the probe. However, near the probe several secondary peaks occur at the *cis-trans* cycles periods. These peaks are induced by the isomerization process and also contribute to the mean $\alpha_2(t)$. In Fig. 2(b), we show $\alpha_2(t)$ below T_g and $\alpha_2(t)$ without iso above T_g . We define t_{thermal}^* as the time corresponding to the maximum of $\alpha_2(t)$ when the iso is off. When the iso is on, we observe peaks and dips and an envelope curve. Thus, we define two time scales: t_{short}^* and t_{mean}^* corresponding, respectively, to the peaks' oscillation and to the maximum of the envelope curve. The oscillations correspond to the *trans* and *cis* periods used in our simulation for the iso. The envelope curve has an usual shape for $\alpha_2(t)$, but the time scale $t_{\text{mean}}^* = 8$ ps is typical of a viscous liquid at a much higher temperature. At the same temperature, the characteristic time t_{thermal}^* of $\alpha_2(t)$ is higher than 1 ns when the iso is switched off. When the iso is off, Fig. 2(c) shows that t_{thermal}^* is proportional to the diffusion time scale, leading to a linear dependence with $1/D$. This is an usual relation showing the connection between the diffusion process and the heterogeneous dynamics. When the iso is on, however, t_{mean}^* is roughly constant. Different iso conditions lead to a different value of this constant. This result suggests that t_{mean}^* is controlled by the iso process while t_{thermal}^* is controlled by the diffusion process. This is, to our knowledge, the first observation of a mechanism that increases the cooperativity while decreasing the relaxation times.

Figure 3 shows the mean square displacement $\langle r^2(t) \rangle$ of the matrix molecules below T_g . At this temperature, when there is no iso, the motion is stopped on the time scale of the simulation. This is shown on the lower curve of Fig. 3.

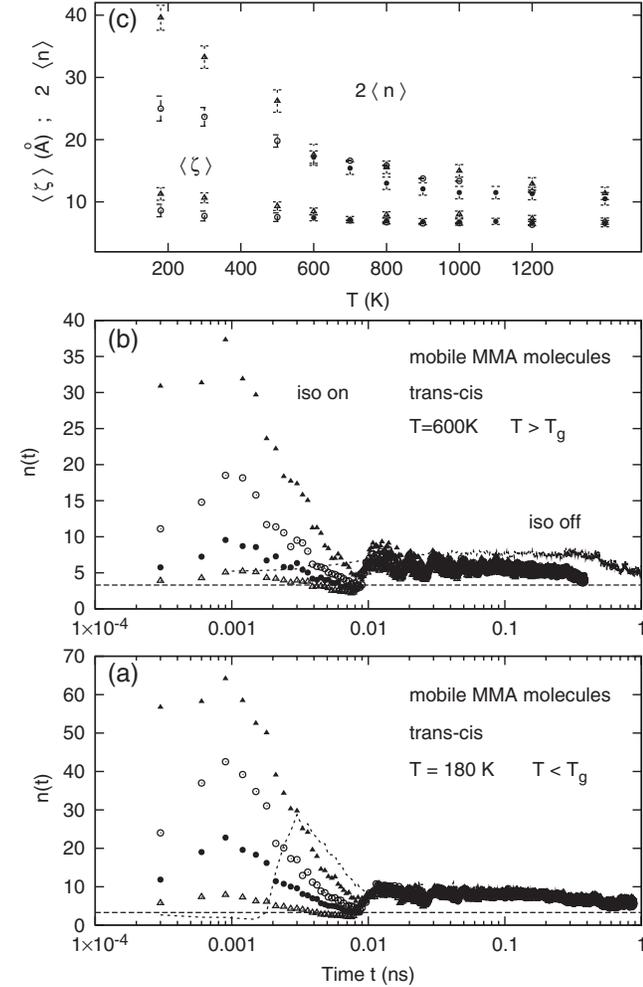


FIG. 1. (a) Number $n(t)$ of mobile MMA molecules in the largest clusters below T_g . Circles and triangles: isomerization (iso) for various time origins following the iso. Dashed line: iso off. Solid triangles, open circles, solid circles, and open triangles: during and 0.3, 0.6, or 1.5 ps after the *trans-cis* iso. We have seven DR1 and $t_2 = 30t_1$. The small dashed line corresponds to the very beginning of the creation of the induced heterogeneity, which seems to appear from a modification of the thermal heterogeneities. The straight line is the random aggregation number in the same conditions (thus the zero of the figure). (b) Same figure above T_g . (c) Half mean length $\langle \zeta \rangle$ (Å) and mean number $\langle n \rangle$ of MMA molecules of the largest clusters. Solid circles: iso off. Open circles: iso on with seven DR1 and $t_2 = 30t_1$. Open triangles: iso on with one DR1 and $t_2 = t_1$. $\langle n \rangle$ has been multiplied by a factor of 2 for figure clarity and corresponds to the upper points.

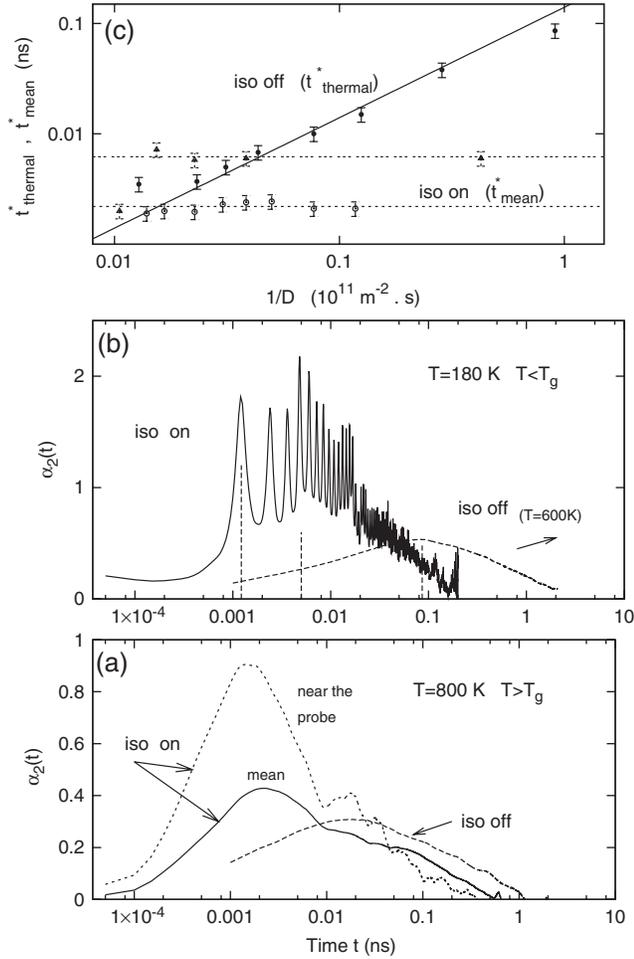


FIG. 2. (a) Continuous line: $\alpha_2(t)$ of the center of masses of the MMA molecules when the iso is switched on. We have seven DR1 and $t_2 = 30t_1$. Dotted line: same conditions but restricted to MMA molecules at a distance $R < 6 \text{ \AA}$ from a DR1 molecule. Dashed line: $\alpha_2(t)$ without iso in the same conditions. (b) Continuous line: $\alpha_2(t)$ when the iso is switched on. We have one DR1 and $t_2 = t_1$. The plot has been restricted to MMA molecules at a distance $R < 6 \text{ \AA}$ from the DR1 molecule. Dashed lines: $\alpha_2(t)$ with the iso off ($T = 600 \text{ K}$) is also shown for comparison. For a lower temperature $\alpha_2(t)$ will be increased and shifted in the direction of the arrow. The vertical lines correspond, respectively, from the left- to the right-hand side, to the characteristic times: t_{short}^* ($T = 180 \text{ K}$), t_{mean}^* ($T = 180 \text{ K}$), and t_{thermal}^* ($T = 600 \text{ K}$). (c) Characteristic time t^* of $\alpha_2(t)$ versus $1/D$. Solid circles: iso off (t_{thermal}^*), open circles: iso on (t_{mean}^*) with seven DR1 and $t_2 = 30t_1$, and open triangles: iso on (t_{mean}^*) with one DR1 and $t_2 = t_1$.

The plateau of $\langle r^2(t) \rangle$ begins around 0.5 ps and continues up to the larger times of the simulation. However, when the iso is switched on, the plateau disappears and is replaced by oscillations. The disparition of the plateau suggests induced cage breaking process as the cause for the accelerated dynamics. For each iso, the energy impulse makes the matrix molecules move slightly, leading to diffusive motion for large times. Figure 3 shows that for large times $\langle r^2(t) \rangle$ follows the Einstein law for Brownian motion

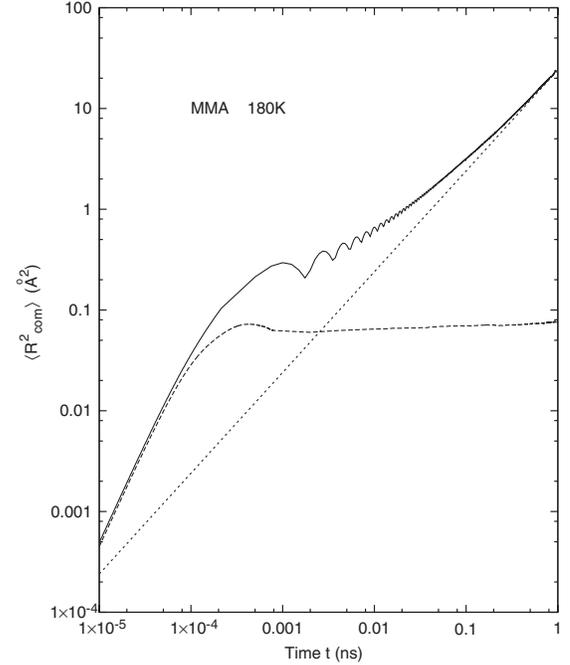


FIG. 3. Mean square displacement $\langle r^2(t) \rangle$ versus time below T_g , when the isomerization is switched on (upper curve) or off (lower curve). We have seven DR1 and $t_2 = t_1$.

(dashed line). For large times, we then observe a liquidlike diffusion law. The diffusion coefficients D calculated from this law are displayed in Fig. 4. The oscillations in $\langle r^2(t) \rangle$ correspond to the *cis-trans* iso process. It is maximum for the *cis* isomer and minimum for the *trans* isomer.

Figure 4 shows the diffusion coefficient of the matrix molecules versus temperature. When the iso is switched off, we observe an Arrhenius evolution $D = D_1 \exp(-E_{a1}/T)$ with $E_{a1} = 4000 \text{ K}$. The diffusion coefficients in Fig. 4 may also be fitted with a MCT law: $D = D_0(T - T_c)^\gamma$ with $T_c = 447.2 \text{ K}$ and $\gamma = 2.3$. From this result and the typical temperature difference between T_c and T_g , we tentatively estimate T_g to be at this density around 400 K. When the iso mechanism is switched on, the diffusion coefficient increases. For low temperature, these diffusion coefficients are typical of viscous liquids and not of glassy materials. We thus observe in Fig. 4 a liquidlike diffusion mechanism at a temperature much below T_g . This compartment is validated by recent experimental data [8]. The diffusion evolution is the sum of two Arrhenius laws: $D = D_1 \exp(-E_{a1}/T) + D_2 \exp(-E_{a2}/T)$ with $E_{a2} = 250 \text{ K}$. This result suggests that the iso adds a new Arrhenius process to the original dynamics of the matrix. The inverse of the alpha relaxation times ($1/\tau_\alpha$) shows a similar behavior. τ_α is here calculated as the time where the normalized intermediate scattering function decays to a value $1/e$, evaluated for a wave number of 1.38 \AA^{-1} , which corresponds to the location of the first peak in the static structure factor. The inset shows the breakdown of the Stokes-Einstein (SE) relation at low temperature with

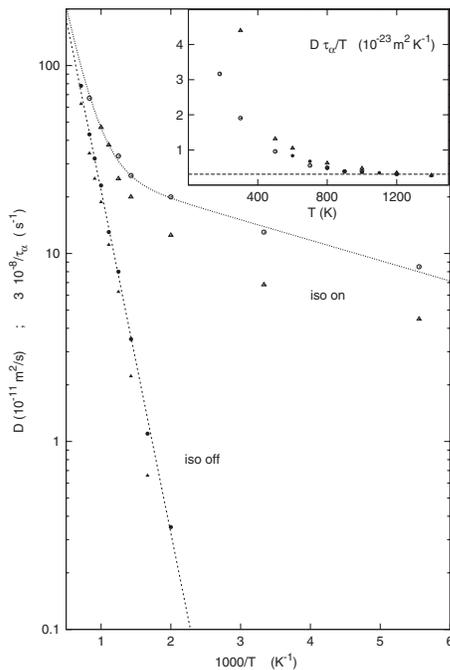


FIG. 4. Diffusion coefficient and $1/\tau_\alpha$ of the matrix versus $1/T$. Iso on (seven DR1 and $t_2 = 30t_1$): open circles (D) and open triangles ($1/\tau_\alpha$). Iso off: filled circles (D) and filled triangles ($1/\tau_\alpha$). The dashed line fit (iso off) corresponds to $D = D_1 \exp(-E_{a1}/T)$ with $E_{a1} = 4000$ K. When the iso is switched on, the diffusion coefficient increases. The dotted line fit (iso on) follows the law: $D = D_1 \exp(-E_{a1}/T) + D_2 \exp(-E_{a2}/T)$ with $E_{a2} = 250$ K. This result suggests that the iso adds a new Arrhenius process to the original dynamics of the matrix. We estimate [26] that D must be multiplied by a rough factor 10^{-7} if compared with typical SRG experimental conditions. Inset: breakdown of the Stokes-Einstein relation at low T . Filled circles: iso off, open circles: iso on with seven DR1 and $t_2 = 30t_1$, and open triangles: iso on with one DR1 and $t_2 = t_1$.

and without iso. A commonly proposed explanation for the breakdown of the SE relation [34] is the presence of dynamical heterogeneity. Because of the heterogeneity, diffusion is enhanced relative to viscosity. The figure shows that the breakdown is larger when the iso is on in the $t_2 = t_1$ condition and roughly equal to the iso off breakdown in the $t_2 = 30t_1$ condition. This result is consistent with the mean sizes of the heterogeneity displayed in Fig. 1's inset.

In conclusion, our study shows that the isomerization of probe molecules in glassy materials creates a new mobile heterogeneity inside of the material. The characteristic times t_{short}^* and t_{mean}^* of this DH are directly controlled by the isomerization process, and its size is also dependent on the isomerization conditions. This result suggests a new method to study the effect of the heterogeneity on the material dynamics, using the photoisomerization of probe molecules to control the heterogeneity. Finally, these results suggest a possible control of the dynamical properties

of amorphous materials and of the glass-transition mechanism via the creation of heterogeneity which may lead to a new route for cryopreservation of biomaterials.

We wish to thank professor O. Andersson for valuable comments and interesting discussions.

*victor.teboul@univ-angers.fr

- [1] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [2] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999).
- [3] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [4] P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder, *Europhys. Lett.* **59**, 701 (2002).
- [5] V. Krakoviack, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065703 (2005).
- [6] J. Horbach *et al.*, *Phys. Rev. E* **54**, R5897 (1996).
- [7] V. Teboul, *Int. J. Nanotechnology* **5**, 851 (2008).
- [8] P. Karageorgiev *et al.*, *Nature Mater.* **4**, 699 (2005).
- [9] P. L. Rochon, E. Batalla, and A. L. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995).
- [10] D. Y. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995).
- [11] A. Natansohn *et al.*, *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002).
- [12] J. A. Delaire *et al.*, *Chem. Rev.* **100**, 1817 (2000).
- [13] G. S. Kumar *et al.*, *Chem. Rev.* **89**, 1915 (1989).
- [14] C. J. Barrett, P. L. Rochon, and A. L. Natansohn, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998).
- [15] C. J. Barrett, A. L. Natansohn, and P. L. Rochon, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996).
- [16] J. Kumar *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998).
- [17] P. Lefin, C. Fiorini, and J. M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998).
- [18] T. G. Pedersen and P. M. Johansen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2470 (1997).
- [19] T. Tanino *et al.*, *J. Mater. Chem.* **17**, 4953 (2007).
- [20] H. Nakano *et al.*, *J. Mater. Chem.* **18**, 242 (2008).
- [21] E. Ishow *et al.*, *Chem. Mater.* **18**, 1261 (2006).
- [22] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11 225 (1996).
- [23] A. Soldera and N. Metatla, *Composites A* **36**, 521 (2005).
- [24] H. J. C. Berendsen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [25] C. M. Stuart, R. M. Frontiera, and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12 072 (2007).
- [26] We have tested the effect of the time variation of t_1 and t_2 on the matrix dynamics. We find that the dependence is roughly linear with time variations. Typical experimental light exposure leads to a value of 1 ms between iso. Taking also into account the weak DR1 concentration of our simulations, we estimate that our diffusion coefficient must be multiplied by a rough factor 10^{-7} if compared with typical SRG experiments. P. Lefin, C. Fiorini, and J. M. Nunzi, *Opt. Mater. (Amsterdam)* **9**, 323 (1998).
- [27] C. Bennemann *et al.*, *Nature (London)* **399**, 246 (1999).
- [28] V. Teboul, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 244116 (2008).
- [29] W. Kob *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2827 (1997).
- [30] R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- [31] V. Van Hoang, *Physica (Amsterdam)* **400B**, 278 (2007).
- [32] M. Aichele *et al.*, *J. Chem. Phys.* **119**, 5290 (2003).
- [33] V. Teboul, M. Saiddine, and J. M. Nunzi (to be published).
- [34] M. Dzugutov, S. I. Simdyankin, and F. H. M. Zetterling, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195701 (2002).

Molecular Dynamics Simulation of the SRG Formation in Poly(Methyl Methacrylate) Doped with Dispersed Red 1

M. Saiddine¹, V. Teboul¹, J. M. Nunzi²

¹Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications, FRE CNRS 2988, Université d'Angers
2 Bd Lavoisier, F-49045 Angers, France.

²Department of chemistry and physics at Queen's University
Kingston K7L 3N6, Ontario, Canada.

Tel: +33 24 173 5004, Fax: +33 24 173 5216, E-mail: victor.teboul@univ-angers.fr

ABSTRACT

We report large scale molecular dynamics simulations of the photoisomerization of chromophores dispersed inside a glassy polymer. We study the nonequilibrium dynamics of the polymers and of the chromophores at constant temperatures. We observe an huge increase of the diffusion coefficient of both the polymer and the chromophore when the isomerization is switched on. This result suggests a simple explanation (P. Lefin, C. Fiorini, J.M. Nunzi, Pure Appl. Opt. 7, 71 (1998)) for the mass transport and the SRG formation that appear in illuminated azo-polymers.

1. INTRODUCTION

Illuminating thin polymer films doped with azo-dyes Rochon *et al.* and Kim *et al.* [1,2] observed the formation of surface relief gratings (SRG) corresponding to a massive photoinduced mass transport [3,4,5,6] well below the glass transition temperature of the material. Various theories have been proposed to explain this effect. However the origin of the effect remains elusive. Recently SRG have also been observed in molecular glasses suggesting universality in the mechanism of SRG formation.

2. CALCULATION

In this article we present molecular dynamics simulations of the effect of the photoisomerization of probe molecules on the nonequilibrium dynamics of a glassy polymer.

We simulate the photoisomerization of dispersed red (DR1) molecules (the probes) inside a matrix of poly(methyl methacrylate) (PMMA). The simulation box contains 336 monomers and 7 DR1 molecules. We have used the Gear algorithm with the quaternion method to solve the equations of motions with the following potential functions without Coulombic interactions [7,8]. Monomers in the polymer chains are bounded with an harmonic potential which characteristic frequency is fitted to experimental data. We have used here short polymer chains ($n = 3$) in order to fasten the calculations. However polymer scaling laws may be used to compare with experimentally larger chains. Due to these short chains we are clearly here below the entanglement conditions. This number of polymer chains corresponds to $N = 50$ bounds inside the simulation cell. The time step of our simulations is 0.5×10^{-15} s. The density is set constant at 1.19 g/cm^3 . The temperature is controlled using a Berendsen thermostat [9].

In order to study the effect of photoisomerization, the DR1 molecules change periodically and continuously from the trans to the cis isomer and then from the cis to the trans isomer. The DR1 molecule changes from trans to cis uniformly in a time $t_1 = 300$ fs. This value is typical of the isomerization process. Then it stays in the cis configuration during a time t_2 , changes from cis to trans in a time t_1 and stays in the trans configuration during a time t_2 . Results presented in this letter correspond to $t_2 = 2t_1$, that are short waiting time values.

3. RESULTS

We observe in Figure 1 the typical behavior of viscous liquids for temperatures in between their melting temperatures and their glass transition temperatures. For the shorter time scales, between 0 and 0.3 ps, we observe the ballistic regime. On this time scale the molecules are moving almost freely before the collisions with their neighbors. Then around 0.3 ps the collisions modify the curve. And for time scales between 0.3 ps and 5 ps we observe a plateau. This plateau appears because the molecules stay trapped inside the cage of their neighbors. Then for larger time scales the molecules escape the cage leading to diffusive motion. The diffusion regime follows the Brownian motion relation: $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ leading to the diffusion coefficient of the liquid.

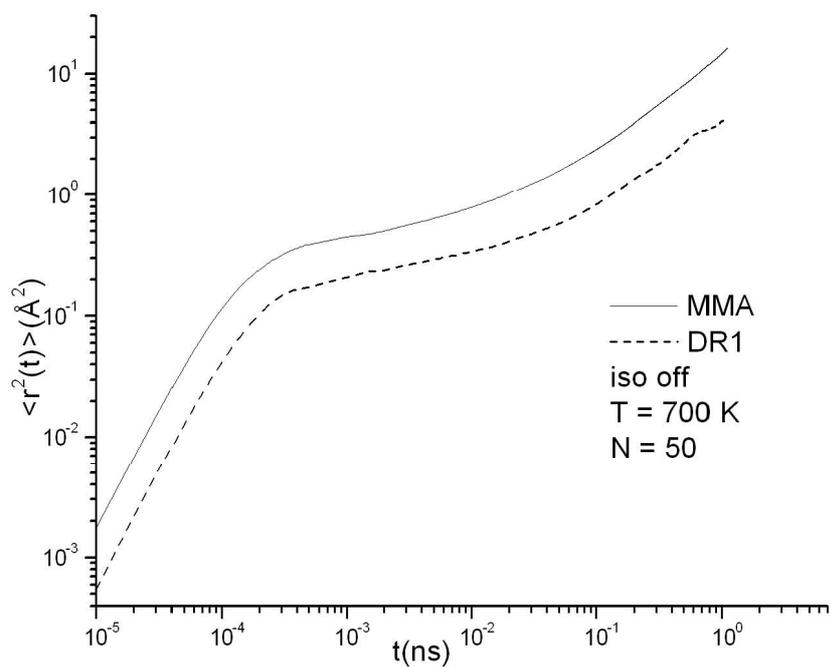


Figure 1. Mean square displacement of the centers of masses of the MMA monomers and of the DR1 when the isomerization is switched off.

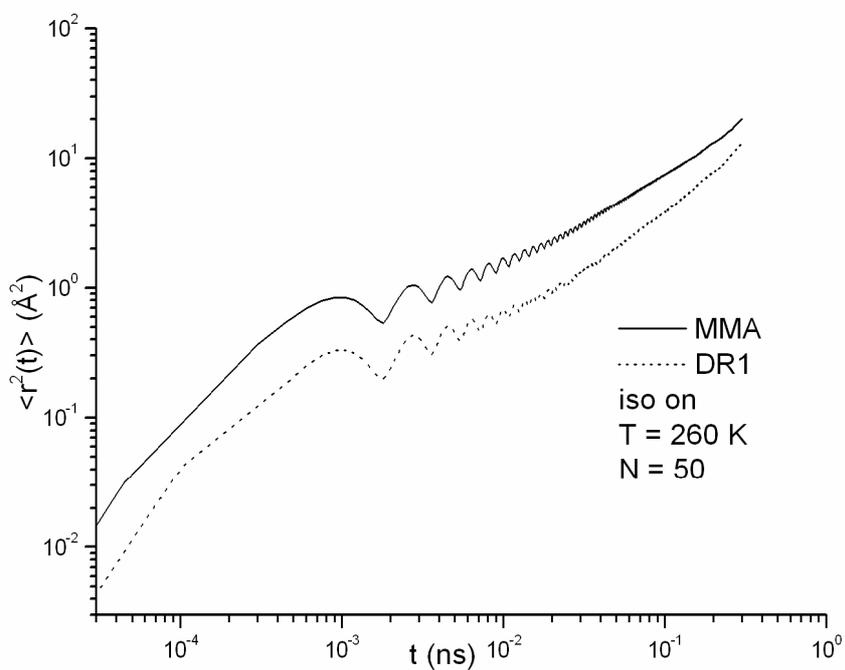


Figure 2. Mean square displacement of the centers of masses of the MMA monomers and of the DR1 when the isomerization is switched on.

In Figure 2 we show the mean square displacement when the isomerization is switched on. As discussed above, the mean square displacement is related to the diffusion process. Figure 2 shows that as expected the ballistic

regime is unchanged. The ballistic regime is controlled by the temperature of the sample and thus is not expected to be affected by the isomerization process. Then oscillations appear in the time scale of the plateau regime. The isomerization permits periodically to some molecules to escape the cages of their neighbors. Due to these oscillations the diffusive regime appears for shorter times than without isomerization. We observe a diffusive regime that is typical of a liquid at much higher temperature. At this temperature, the motion is stopped when the isomerization is switched off. Figure 2 shows that the isomerization leads to an increase of the diffusion near the chromophores. While the diffusion decreases when we move away from the chromophores.

4. CONCLUSION

We have used molecular dynamics simulations to study the SRG formation from the microscopic point of view. We have found an huge increase of the diffusion coefficient of both the polymer and the chromophore when the isomerization was switched on. This result is in agreement with recent experiments. The modification of the diffusion coefficient in the vicinity of the illuminated chromophores has been suggested as a possible cause for the SRG formation. Molecules will flee the zones of high diffusivity and be trapped in the zones of low diffusivity. However, the detailed microscopic mechanism that is at the origin of this increase of the diffusion coefficient is still unknown. Work is in progress to answer this question.

REFERENCES

- [1] P.L. Rochon, E.Batalla, A.L. Natansohn, *App. Phys. Lett.* **66**, 136(1995).
- [2] D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *App. Phys. Lett.* **66**, 1166(1995).
- [3] P. Karageorgiev et al., *Nat. Mat.* **4**, 699-703 (2005).
- [4] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002).
- [5] J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **100**, 1817 (2000).
- [6] G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Chem. Rev.* **89**, 1915 (1989).
- [7] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1125 (1996).
- [8] A. Soldera, N. Metatla, *Composites A* **36**, 521 (2005).
- [9] H.J.C. Berendsen et al., *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).

Isomerization-induced motions of a DR1 probe in a molecular matrix.

V. Teboul¹, M. Saiddine¹, J-M. Nunzi²

1. *Institut des sciences et technologies moléculaires d' Angers,
UMR CNRS 6200, Université d' Angers,
2 Bd Lavoisier, F-49045 Angers, France*

2. *Departments of chemistry and physics at Queen' s University,
Kingston K7L 3N6, Ontario, Canada*

Abstract

We report molecular dynamics simulations of the effect of the photoisomerization of probe molecules on the nonequilibrium dynamics of a glassy molecular matrix. We observe a huge decrease of the probe and matrix viscosity and alpha relaxation time and similarly a huge increase of the diffusion coefficients when the probe isomerization is switched on. These results suggest that SRG formation is induced by the increase of the diffusion coefficient in the vicinity of the probe. Our simulations show that the motions are accelerated after the trans to cis isomerization while they are slowed down after the cis to trans isomerization. Thus the accelerated motion is not due to an increase of the free volume. We then investigate the stress time evolution. Results show that accelerated motions are not directly induced by the stress variation. Then investigating the distribution of the molecules around the probe, we show that some matrix molecules are pushed away by the probe during the trans to cis probe isomerization. These motions bring some molecules into unstable positions on the border of the cages of their neighbors. The relaxation brings them into positions that are sometimes outside the cages of their neighbors. These results suggest that the induced diffusion results from an induced cage escaping process. This process explains the cooperative motions recently observed in these materials.

PACS numbers: 64.70.pj, 61.20.Lc, 66.30.hh

I. INTRODUCTION:

Illuminating thin polymer films doped with azo-dyes J.P. Rochon, E. Batalla and A.L. Natansohn¹ and independantly D.Y. Kim, S.K. Triparthy, L. Li and J. Kumar² observed the formation of surface relief gratings (SRG) corresponding to a massive photoinduced mass transport³⁻⁷ well below the glass transition temperature of the material. Recently SRG have been observed in molecular glasses⁸⁻¹⁰ suggesting universality in the mechanism of SRG formation. Since the discovery of the SRG, a number of theories have been proposed to explain the effect^{6,11-18}. However its microscopic origin still remains elusive. Forces or equivalently pressure gradients are supposed to be created inside the material that then result in viscoelastic motions. The proposed origins for the microscopic forces include thermal diffusion¹⁸, probes diffusion^{14,15}, pressure gradients induced by the isomerization^{11,12}, dipole attraction¹⁶, permittivity gradients¹⁷, and electric field gradients¹³. Surprisingly none of the proposed mechanisms do take into account the very particular nature of the amorphous media, mostly polymers, where these process take place. Indeed, amorphous materials are known to be highly cooperative in their dynamical behavior, below and above their glass transition temperature. Amorphous materials also display unexplained universality in their behavior.

Molecular dynamics (MD) simulations are invaluable tools¹⁹⁻²¹ to gain insights into the microscopic processes that take place in condensed matter physics. In this paper we thus use MD simulations to study the microscopic processes that lead to the massive mass transports during the isomerization of the DR1 probe. We observe a huge decrease of the viscosity and alpha relaxation time and similarly a huge increase of the diffusion coefficient when the probe isomerization is switched on. These results suggest that SRG formation is induced by the increase of the diffusion coefficient in the vicinity of the probe. Our simulations show that the motions are accelerated after the trans to cis isomerization while they are slowed down after the cis to trans isomerization. The motion is thus accelerated when the probe is in the *cis* configuration while it slows down when the probe is in the *trans* configuration. As the *cis* configuration is larger in volume than the *trans* configuration, this result suggests that the accelerated motion is not due to an increase of the free volume but rather to the motion induced by the probe. We show that around the probe the matrix motion is faster than the probe motion. This result suggests that the matrix motions drive

the dynamics of the probe. We then investigate the pressure time evolution. And our results show that the accelerated motions are not directly induced by the pressure variation. Then investigating the distribution of the molecules around the probe, we show that some matrix molecules are pushed away by the probe during the trans to cis probe isomerization. These motions bring some molecules into unstable positions on the border of the cages of their neighbors. The relaxation brings them into positions that are sometimes outside the cages of their neighbors. These results suggest that the induced diffusion results from an induced cage escaping process. This process explains the cooperative motions recently observed in these materials. The article is organized as follows: In section 2 we describe the simulation procedure, then in section 3 we describe and discuss the results and section 4 is the conclusion.

II. CALCULATION:

We present molecular dynamics simulations of the effect of the photoisomerization of probe molecules on the nonequilibrium dynamics of a glassy molecular material. We simulate the photoisomerization of dispersed red (*DR1*) molecules (the probes) inside a matrix of methyl methacrylate (*MMA*) molecules ($C_5O_2H_8$). The simulation box contains 336 *MMA* and 7 *DR1* molecules. We use the Gear algorithm with the quaternion method²¹ to solve the equations of motions with the following potential functions^{22,23} without Coulombic interactions. The time step is $0.5 \cdot 10^{-15}s$. The density is set constant at $1.19g/cm^3$. The temperature is controlled using a Berendsen thermostat²⁴. In order to study the effect of photoisomerization, the *DR1* molecules change periodically and continuously from the *trans* to the *cis* isomer and then from the *cis* to the *trans* isomer. The *DR1* molecule changes from *trans* to *cis* uniformly in a time $t_1 = 300fs$. This value is typical of the isomerization process²⁵. Then it stays in the *cis* configuration during a time t_2 , changes from *cis* to *trans* in a time t_1 and stays in the *trans* configuration during a time t_2 . Results presented in this article correspond to $t_2 = 20.t_1$, that are short waiting time values. We have tested the effect of the time variation of t_1 and t_2 on the matrix dynamics. We find that the dependence is roughly linear with time variations. Typical experimental light exposure leads to a value of $1ms$ between isomerizations. Taking also into account the weak *DR1* concentration of our simulations, we estimate that our diffusion coef-

ficient must be multiplied by a rough factor 10^{-7} if compared with typical SRG experiments.

III. RESULTS AND DISCUSSION:

When the isomerization is switched off, our simulations show typical features of glass formers. In particular below the glass transition temperature the dynamics is frozen on the time scales of the simulations²⁶. We will thus focus here on the dynamical behavior when the isomerization is switched on. In Figure 1 we show the mean square displacement (MSD) together with the non Gaussian parameter $\alpha_2(t)$ when the isomerization is switched on. The inset shows the same mean square displacement in logarithmic scale. In this Figure we observe the three characteristic regimes of supercooled glass-formers however with some modifications. For short time scales, we observe the ballistic regime. In this regime molecules move freely because this time scale is shorter than the mean collision time. As expected the ballistic regime is unchanged by the isomerization. The ballistic regime only depends on the temperature of the sample and thus is not affected. We observe that the ratio between the matrix and probe motions in this regime is still equal to the mass ratio between the two molecules. Following the ballistic regime we usually observe a plateau in the mean square displacement. This plateau appears because, on this time scale, molecules are trapped inside the cages constituted by their neighbors. However Figure 1 shows oscillations of the MSD in the time scale of the plateau regime. This result suggests that the isomerization permits periodically to some molecules to escape the cages of their neighbors. Due to these oscillations the diffusive regime appears for shorter times than without isomerization. The diffusion of the matrix and the probe observed here are typical of a liquid at a much higher temperature. However the evolution of the non Gaussian parameter $\alpha_2(t)$ shows that this is not an usual liquid. For usual liquids the dynamics is governed by Gaussian van Hove correlation functions and Markov dynamics, and thus $\alpha_2(t) = 0$. The non Gaussian parameter $\alpha_2(t)$ is however different from zero for supercooled liquids²⁷⁻³⁰ due to non-Markov dynamics. $\alpha_2(t)$ is also believed to be a signature of cooperative motions in these liquids^{30,31}. Figure 1 suggests that the Non-Markov dynamics and associated cooperative motions are still present in the material, while the diffusion is liquidlike²⁶. Figure 1 also shows that the matrix motions near the probe are still faster than the probe motions when

the isomerisation is switched on. The isomerization-induced motion of the probe may induce the molecular motions of the matrix. Or in another scenario the probe isomerization may induce a modification of the matrix that will then drive the dynamics. This result suggests the second scenario. The matrix modifications induced by the probe isomerization drive the dynamics. We also observe that the matrix motion is maximum when the DR1 probe is in the cis configuration. While the motion is much slower in the trans configuration. The cis configuration has a larger size than the trans configuration³ and thus corresponds to a decrease of the free volume in the material. As a result the cis configuration is expected to increase the stress inside the material. The matrix motion may thus be induced by a free volume increase in the trans configuration or by a stress increase³²⁻³⁴ in the cis configuration. In this view our results suggest that free volume is not the driving mechanism, because the molecules move when the free volume is minimum. We also observe that $\alpha_2(t)$ increases when the DR1 is in the trans configuration and decreases when the DR1 is in the cis configuration. This result is related to the oscillations of the mean square displacement. $\alpha_2(t)$ increases when the molecular motions are hindered.

We now turn to consider the Intermediate scattering function (ISF) $F_s(Q, t)$. Figure 2 shows the matrix and the probe intermediate scattering functions $F_s(Q, t)$ well below the glass transition temperature. The intermediate scattering function is related to the local structural rearrangements and to the local viscosity of the material. While the MSD is related to the diffusion processes and to the global dynamical behavior. For usual liquids above their melting temperature the viscosity is related to the diffusion coefficient via the Stokes-Einstein relation^{35,36}. However due to the appearance of cooperative motions the relation breaks down for lower temperatures. Thus the MSD evolution is not sufficient here to characterize the dynamics and to be more complete we need to evaluate the evolution of $F_s(Q, t)$. We observe however in Figure 2 a similar behavior for $F_s(Q, t)$ and the viscosity than the one observed in Figure 1 for the MSD and diffusion coefficient. Figure 2 shows that the structural relaxation time and the viscosity decreases hugely when the isomerization is on. The isomerization thus accelerates hugely the dynamics, leading to a non-frozen dynamics below the glass transition temperature. The structural relaxation is faster when the DR1 is in the cis configuration, and slower in the trans configuration. Similarly than for the MSD behavior, these results suggest that stress increase³²⁻³⁴ may be the driving mechanism. However when the isomerization is switched off the dynamics

is frozen equivalently if the DR1 is chosen in the trans or in the cis configuration. The simulations in the cis or in the trans configuration show that the pressure difference is quite small between the two configurations at equilibrium.

In order to test the stress induced explanation we show in Figure 3 the pressure variations during and following the probe isomerization. Figure 3 shows that the pressure increases sharply during the isomerization and then decreases rapidly to its mean value without isomerization. Amazingly, the pressure evolution is roughly the same for the cis to trans isomerization and for a trans to cis isomerization. The pressure is also approximately the same after the isomerization in the cis configuration and in the trans configuration. This result is in accordance with structure calculations when the isomerization is switched off. The structure factor and radial distribution function (displayed in Figure 4) calculated when the DR1 is in the cis configuration is the same than in the trans configuration. A tentative explanation is that the free volume modification tends to disappear rapidly due to the randomization with the whole sample. As the motion is hugely increased with the isomerization, the free volume modification can equilibrate itself with the rest of the sample. A comparison between Figure 1, 2 and 3 shows that the molecular motions persist after the trans to cis isomerisation, well after the pressure has decreased to its mean and constant value. These results suggest that the pressure variations are not directly the causis of the diffusive motions observed in Figure 1 and 2.

To understand the causis of the diffusive motions observed in the Figures 1 and 2, we display in Figure 4 the radial distribution function (RDF) $g_{mma-mma}(r)$ between matrix (MMA) centers of masses, together with the same function $g_{mma-dr1}(r)$ between matrix (MMA) and probe (DR1) centers of masses. The probe is in the cis configuration in the lower Figure and in the trans configuration in the upper Figure. We observe that $g_{mma-mma}(r)$ (continuous lines) are approximately identical in the two Figures. The matrix structure is thus unchanged wether the DR1 is in the cis or the trans configuration. $g_{mma-dr1}(r)$ is displayed with full circles in the Figures. In the trans configuration the first peak(s) of $g_{mma-dr1}(r)$ is approximately located on the same position than the first peak of $g_{mma-mma}(r)$. This result shows that in the trans configuration, the probe (DR1) molecules do not perturbate strongly the matrix (MMA) structure. In the cis configuration however,

the corresponding maxima of $g_{mma-dr1}(r)$ are shifted and located on the first minimum of $g_{mma-mma}(r)$. Integrating the different $g(r)$ functions we obtain the number of matrix molecules $N(r) = (N/V) \int_0^r g(r) 4\pi r^2 dr$ that are located in a shell of radius r from another matrix molecule or from a probe molecule. We find that when the probe is in the *cis* configuration, the maximum of $g_{mma-dr1}(r)$ around 7.5 Å corresponds to matrix molecules that were located around the first peak of $g_{mma-dr1}(r)$ in the *trans* configuration, and equivalently around the first peak of $g_{mma-mma}(r)$. This result shows that these molecules have been pushed away by the *trans* – *cis* isomerization. As a result some matrix molecules belonging to the second shell of neighbors will also be pushed away. But are these induced motions large enough to push some matrix molecules from the first to the second shell of neighbors and thus out of the cages constituted by their first neighbors ?

Because matrix molecules are mainly surrounded by other matrix molecules that create the cages that hinpige the motions, we will now turn to consider again the radial distribution function between matrix (MMA) centers of masses $g_{mma-mma}(r)$. The RDF between matrix molecules shows that the new positions of the molecules surrounding the probe are located on the first minimum of the RDF $g_{mma-mma}(r)$. These positions are unstable and will lead some molecules to come back to the first peak position of $g_{mma-mma}(r)$ while others will be pushed away, by the potential gradient between matrix molecules, to the second peak position escaping the cage of their neighbors and leading to the diffusive motion. Due to its weakness and to the rapidity of the isomerization followed by a large waiting time, the mean structure of the matrix ($g_{mma-mma}(r)$) is not modified in our simulations.

In order to verify this picture, in Figure 5 we show the mean force potential²¹ that determines the motions of the matrix molecules when the probes do not push them. The positions of the matrix molecules before and after the isomerization are displayed as circles on the Figure. Figure 5 shows that after the isomerization, as supposed above, some molecules are located on unstable positions that lead to a return to the first well of the potential. While other molecules are located on positions that lead to a motion to the second well of the potential, escaping the cage of their neighbors. The diffusive motion of Figure 1 and 2 thus arise from an induced cage breaking process that leads to a reorganization of the matrix molecules. These results suggest that this motion then induce an avalanche of cooperative motions, the induced dynamical heterogeneities that were observed previously in reference²⁶. It also explains why the induced motions are only observed in Figure 1 and 2 during and

after the trans to cis isomerisation and not during the cis to trans isomerization. Because the cis to trans isomerization keeps matrix molecules in stable positions while the trans to cis process pushes some matrix molecules to unstable positions outside of the neighbors shell. These results are also in accordance with the fact observed above in Figure 1 that it is the matrix motions, not the probe motions, that drive the dynamics.

IV. CONCLUSION:

We have used molecular dynamics simulations to study the SRG formation from the microscopic point of view. We have found an huge increase of the diffusion coefficient of both the polymer and the chromophore when the isomerization was switched on. This result is in agreement with recent experiments. The modification of the diffusion coefficient in the vicinity of the illuminated chromophores is found as the cause for the SRG formation. Molecules flee the zones of high diffusivity and are trapped in the zones of low diffusivity. Practically, they will move from bright to dark regions if they are exposed to a gradient of illumination. We then have investigated the microscopic origins of this diffusion process. Results show that the motion of some of the matrix molecules pushed away by the trans to cis isomerization lead them to the second shell of neighbors and thus outside of the cages, inducing the diffusive motions observed.

Figure captions:

Figure 1:

Mean square displacement of the probe (continuous line) and of the matrix near ($d < 6 \text{ \AA}$) the probe (dashed dotted line) versus time, when the isomerization is switched on. $T=180\text{K}$ thus we are below the glass transition temperature. When the isomerization is off at the same temperature, the matrix MSD reaches the plateau around $\langle r^2(t) \rangle = 0.1 \text{ \AA}^2$ and then stays constant. Thus the isomerisation hugely increases the motion on this Figure. More precisely, the motion is accelerated when the DR1 probe is in the cis configuration and roughly stopped in the trans configuration. The dashed line is the non Gaussian parameter $\alpha_2(t)$ near the probe ($d < 6 \text{ \AA}$). $\alpha_2(t)$ increases when the probe is in the trans configuration and decreases when the probe is in the cis configuration. Inset: Same mean square displacements in a logarithmic scale.

Figure 2:

Intermediate scattering function $F_s(Q, t)$ for $Q = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$ corresponding to the maximum of the structure factor of the matrix at the density of study. The dashed line corresponds to the probe and the continuous line to the matrix near the probe ($d < 6 \text{ \AA}$). When the isomerization is off at the same temperature the function reaches a plateau around 0.95 and then stays constant. The figure shows that the isomerization hugely decreases the structural relaxation time thus the viscosity of the matrix around the probe. The α structural relaxation is accelerated when the DR1 probe is in the cis configuration and roughly stopped in the trans configuration.

Figure 3:

Variation of the pressure versus time during and after the isomerization. Bottom: details of the same Figure. We observe pressure peaks during the isomerization process. These peaks then relax rapidly during the time following the isomerization. We do not observe significative differences between the cis and the trans configuration.

Figure 4:

Radial distribution function $g(r)$ between centers of masses of MMA molecules (continuous

lines) or between MMA and DR1 centers of masses (full circles). The DR1 is in the trans configuration in the upper Figure and in the cis configuration in the lower Figure. The temperature is $T=600$ K.

Figure 5:

Mean force potential between MMA molecules $V = -T \log(g(r))$ in Kelvin. The first circle represents the mean position of molecules trapped in the potential well. The cis-trans isomerization pushes the molecule to the second circle position (obtained from Figure 4). The molecule will then return to its initial position or continue to the second potential well (2). In this second case the molecule escapes the cage of its neighbors, leading to induced diffusion.

-
- ¹ P.L. Rochon, E. Batalla, A.L. Natansohn, *App. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995)
 - ² D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *App. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995)
 - ³ A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002)
 - ⁴ J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **100**, 1817 (2000)
 - ⁵ G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Chem. Rev.* **89**, 1915 (1989)
 - ⁶ K.G. Yager, C.J. Barrett, *Curr. Opin. Sol. Stat. Mat. Sci.* **5**, 487 (2001)
 - ⁷ P. Karageorgiev, D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig, L. Brehmer, *Nat. Mat.* **4**, 699-703 (2005)
 - ⁸ T. Tanino, S. Yoshikawa, T. Ujike, D. Nagahama, K. Moriwaki, T. Takahashi, Y. Kotani, H. Nakano, Y. Shirota, *J. Mat. Chem.* **17**, 4953 (2007)
 - ⁹ H. Nakano, T. Tanino, T. Takahashi, H. Ando, Y. Shirota, *J. Mat. Chem.* **18**, 242 (2008)
 - ¹⁰ E. Ishow, B. Lebon, Y. He, X. Wang, L. Bouteiller, L. Galmiche, K. Nakatani, *Chem. Mat.* **18**, 1261 (2006)
 - ¹¹ C.J. Barrett, P.L. Rochon, A.L. Natansohn, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998)
 - ¹² C.J. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996)
 - ¹³ J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.Y. Kim, T.S. Lee, S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998)
 - ¹⁴ P. Lefin, C. Fiorini, J.M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998)
 - ¹⁵ P. Lefin, C. Fiorini, J.M. Nunzi, *Opt. Mat.* **9**, 323 (1998)

- ¹⁶ T.G. Pedersen, P.M. Johansen, Phys. Rev. Lett. **79**, 2470 (1997)
- ¹⁷ O. Baldus, S. Zilker, App. Phys. B **72**, 425 (2001)
- ¹⁸ G. Pawlik, A.C. Mitus, A. Miniewicz, F. Kajzar, Nonlin. Opt. Quant. Opt., **35**, 21 (2006)
- ¹⁹ K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, F. Varnik, J. Phys.: Cond. Matt. **16**, S429 (2004)
- ²⁰ S. Chaussedent, V. Teboul, A. Monteil, Curr. Opin. Sol. Stat. Matt. Sci. **7**, 111 (2003)
- ²¹ M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Oxford University Press, New York (1990)
- ²² W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc. **118**, 11225 (1996)
- ²³ A. Soldera, N. Metatla, Composites A **36**, 521 (2005)
- ²⁴ H.J.C. Berendsen, J.P.M Postma, W. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, J. Chem. Phys. **81** 3684 (1984)
- ²⁵ C.M. Stuart, R.M. Frontiera, R.A. Mathies, J. Phys. Chem. A **111**, 12072 (2007)
- ²⁶ V. Teboul, M. Saiddine, J.M. Nunzi, Phys. Rev. Lett. **103**, 265701 (2009)
- ²⁷ V. Teboul, Eur. Phys. J. B **51**, 111 (2006);
- ²⁸ V. Teboul, S. Maabou, L.C. Fai, A. Monteil, Eur. Phys. J. B **43**, 355 (2005);
- ²⁹ V. Teboul, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 244116 (2008)
- ³⁰ M.D. Ediger, Ann. Rev. Phys. Chem. **51**, 99 (2000)
- ³¹ C. Donati, S.C. Glotzer, P.H. Poole, Phys. Rev. Lett. **82**, 5064 (1999)
- ³² R.A. Riggleman, K. Yoshimoto, J.F. Douglas, J.J. de Pablo, Phys. Rev. Lett. **97**, 045502 (2006)
- ³³ H.N. Lee, K. Paeng, S.F. Swallen, M.D. Ediger, R.A. Stamm, G.A. Medvedev, J.M. Caruthers, J. Polym. Sci. **47**, 1713 (2009)
- ³⁴ R.A. Riggleman, H.N. Lee, M.D. Ediger, J.J. de Pablo, Phys. Rev. Lett. **99**, 215501 (2007)
- ³⁵ M. Dzugutov, S.I. Simdyankin, F.H.M. Zetterling, Phys. Rev. Lett. **89**, 195701 (2002)
- ³⁶ S.H. Chen, F. Mallamace, C.Y. Mou, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, L. Liu, P.N.A.S. **103**, 12974 (2006)

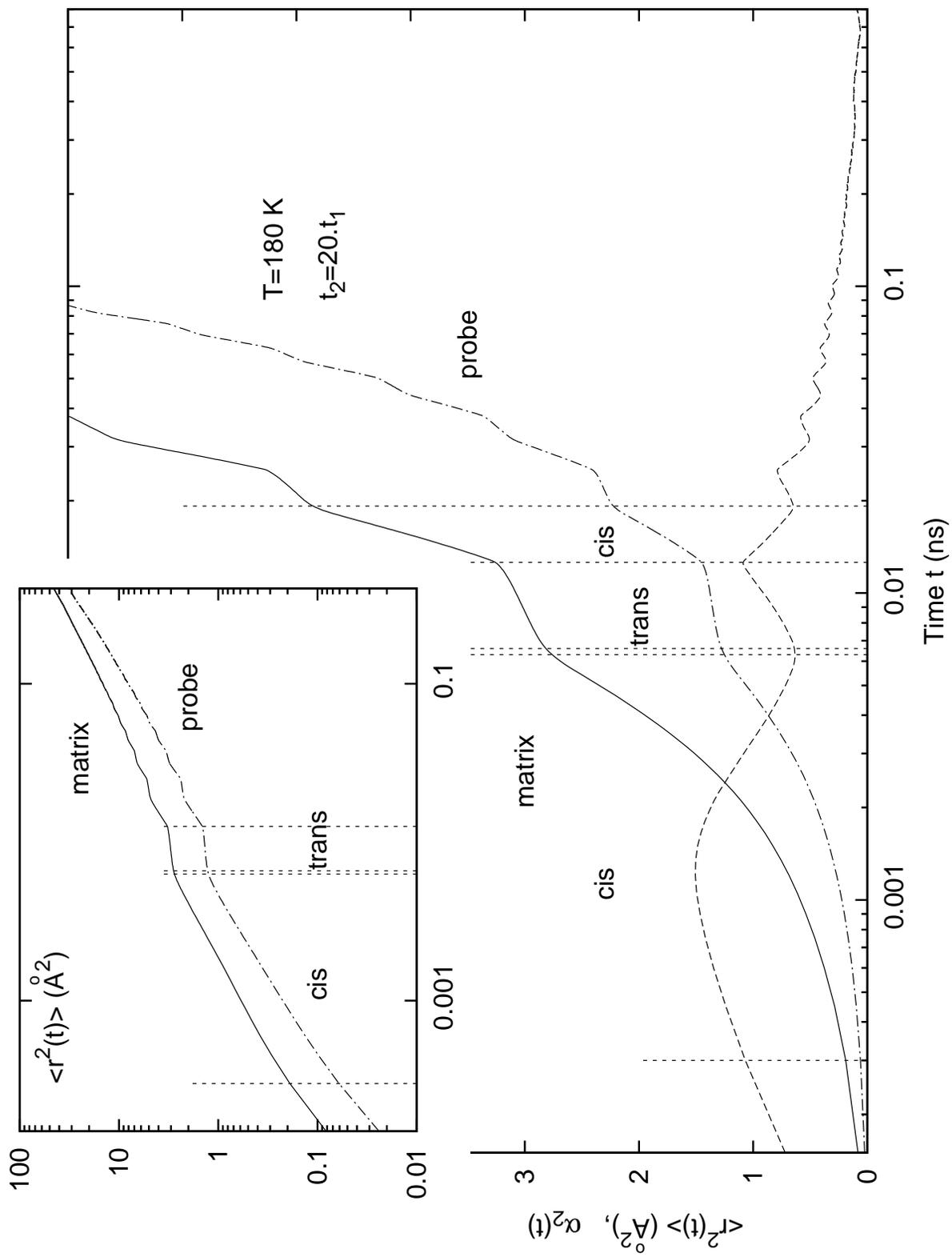


Figure 1

01Mar2010

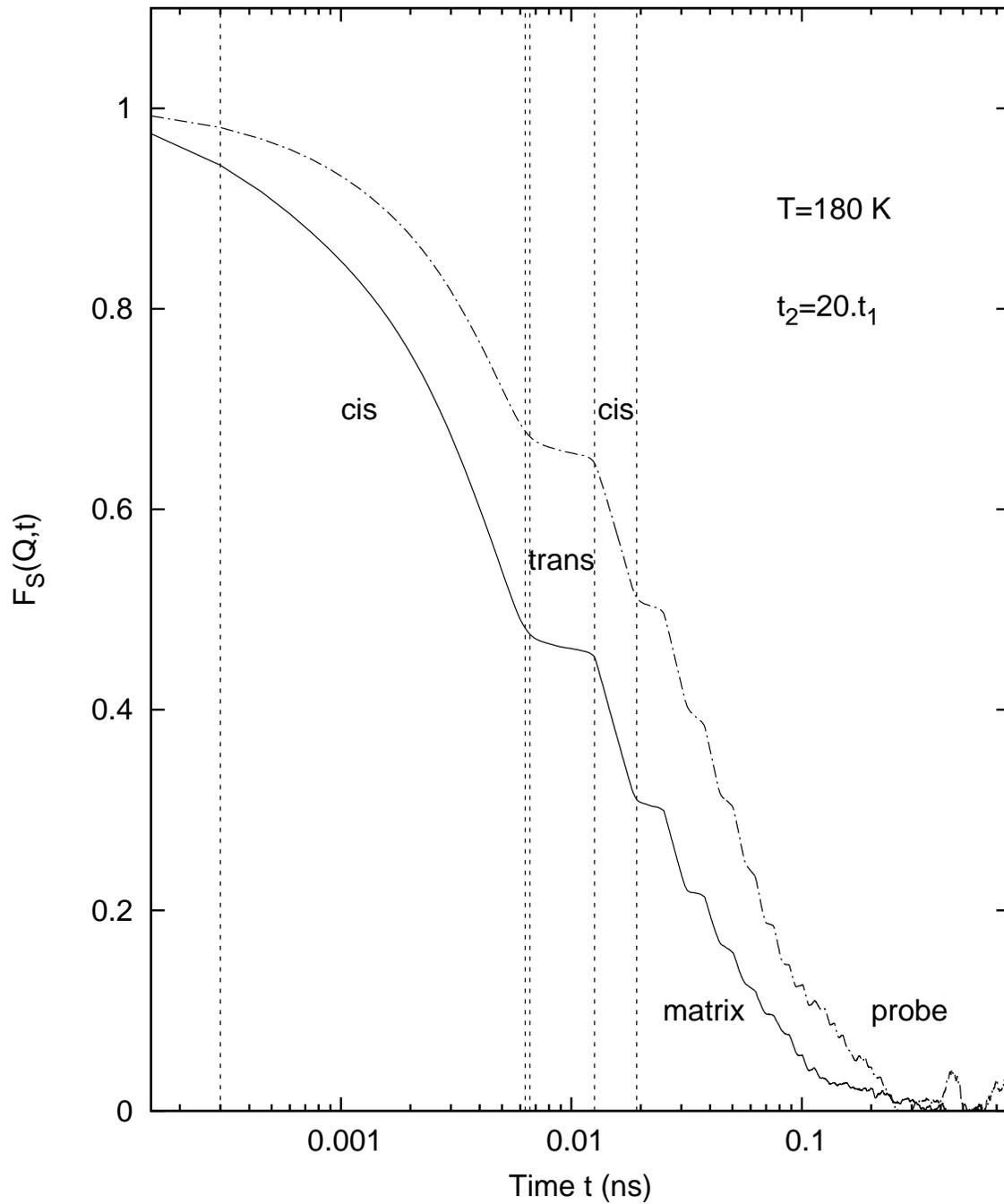


Figure 2

01Mar2010

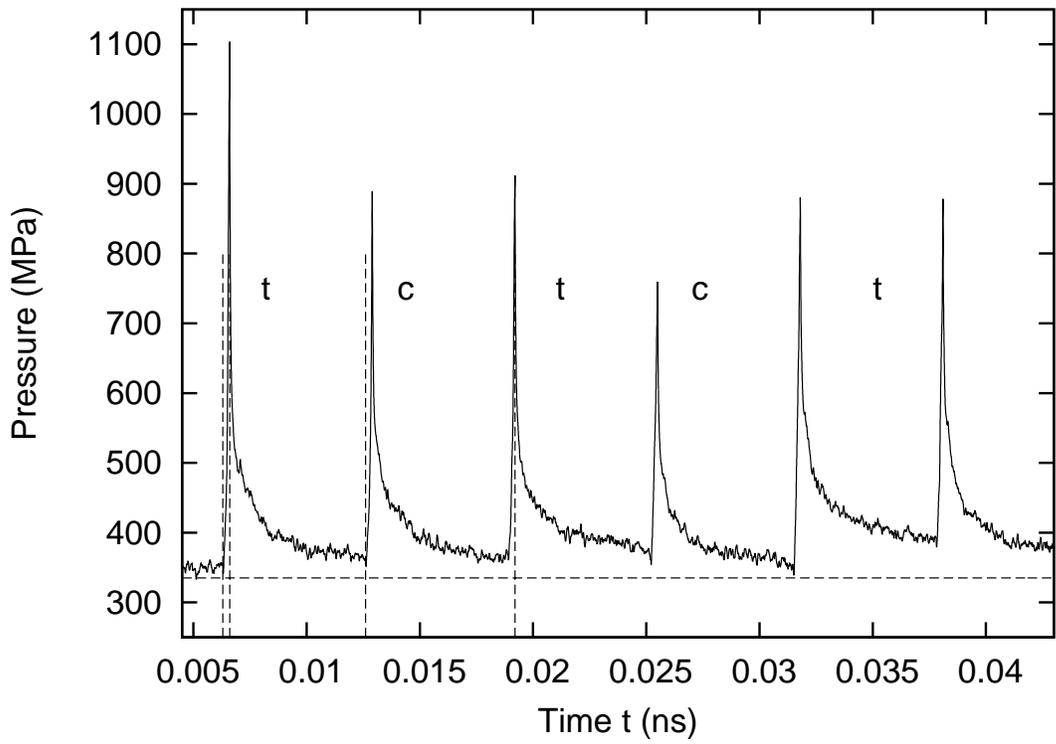
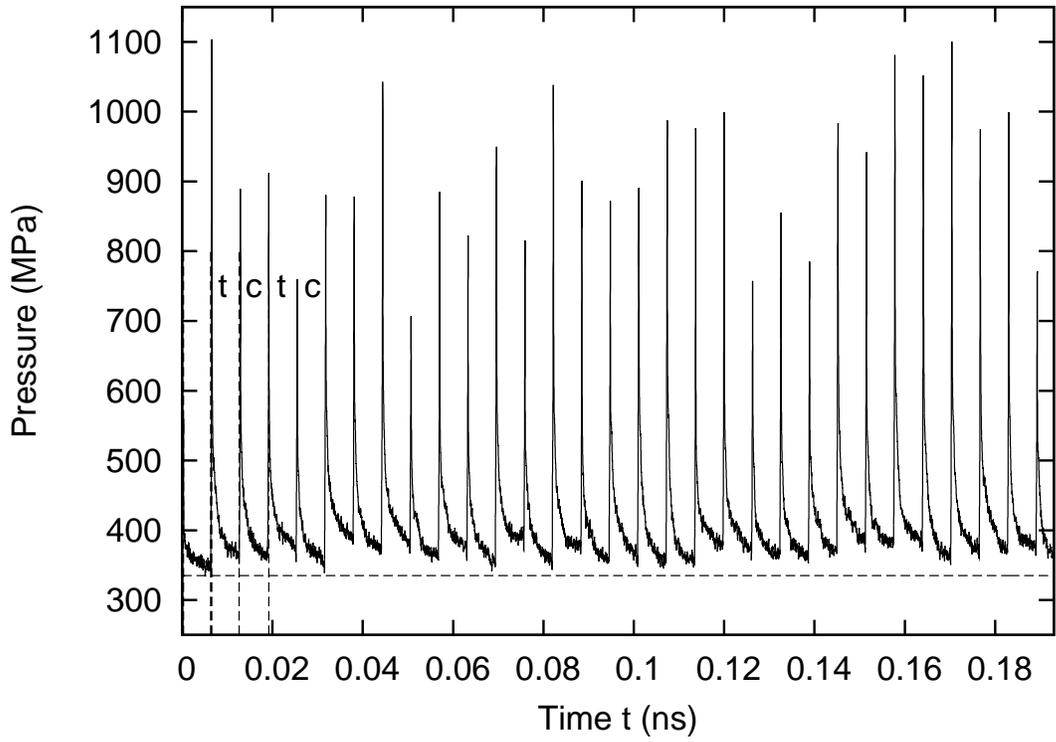


Figure 3

01Mar2010

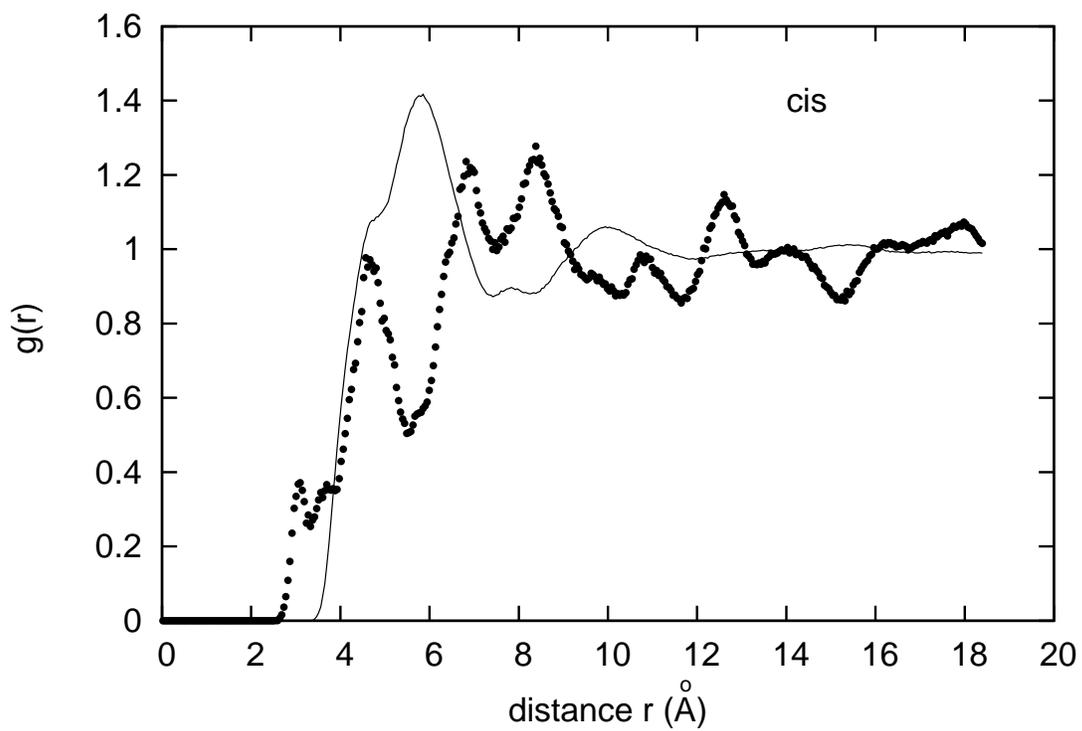
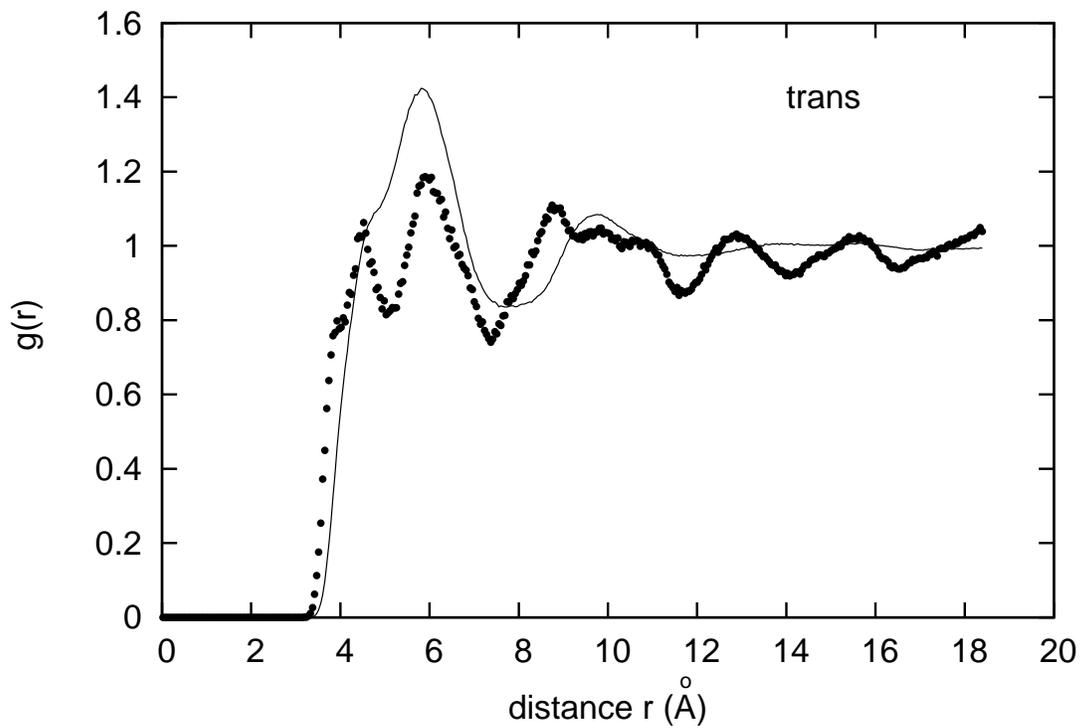


Figure 4

01Mar2010

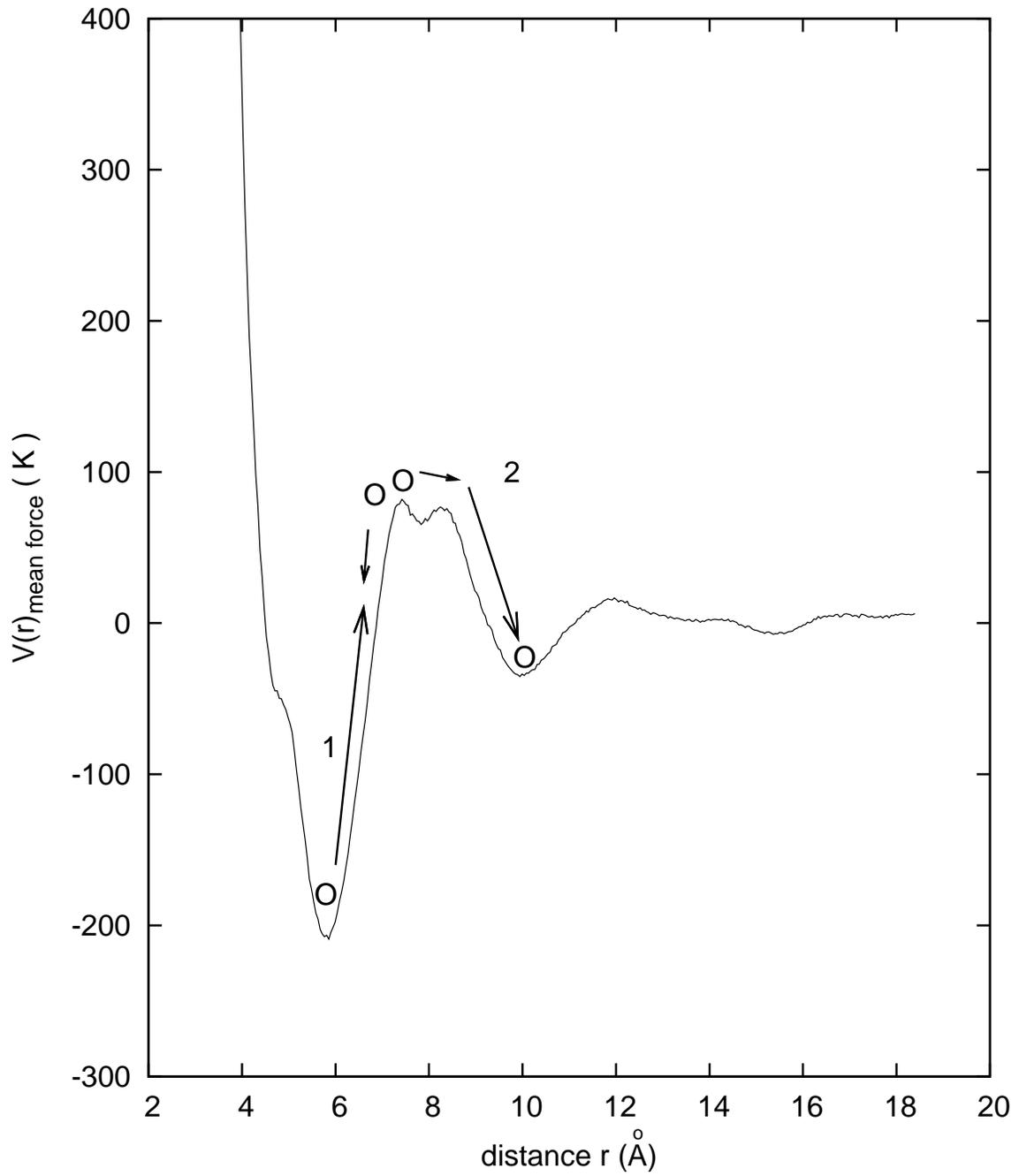


Figure 5

01Mar2010

Isomerization-induced surface relief gratings formation: A comparison between the probe and the matrix dynamics

M. Saiddine,¹ V. Teboul,^{1,a)} and J. M. Nunzi²

¹*Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers, UMR CNRS 6200, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier, Angers F-49045, France*

²*Department of Chemistry and Department of Physics, Queen's University, Kingston, Ontario K7L 3N6, Canada*

(Received 14 May 2010; accepted 28 June 2010; published online 23 July 2010)

We report molecular dynamics simulations of the effect of the photoisomerization of probe molecules on the nonequilibrium dynamics of a bulk amorphous matrix. Is it the matrix or the probe that drives the dynamics in SRG formation? In the first picture, the probe isomerization induces the motion of the probe inside the matrix. The motion of the probe then induces molecular motions inside the matrix. In the second picture, the probe isomerization induces a modification of the matrix diffusion mechanism. The diffusion of the matrix then induces the motion of the embedded probe. To answer this question, we compare the motion of the probe molecules and the motion of the matrix molecules in various thermodynamic conditions. We show that when the isomerization is switched on, the matrix molecules surrounding the probe move faster than the probe. Around the probe, the structural relaxation time of the matrix molecules is shorter than the probe relaxation time and the diffusion of the matrix molecules is larger than the probe diffusion. These results show that the matrix motions drive the dynamics. © 2010 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3465577]

I. INTRODUCTION

Under continuous holographic exposure of thin polymer films doped with azodyes, Rochon, Batalla, and Natansohn,¹ and Kim, Tripathy, Li, and Kumar² observed the formation of surface relief gratings (SRGs) corresponding to a massive photoinduced mass transport^{3–6} well below the glass transition temperature of the material. Various theories have been proposed to explain this effect.^{7–11} Recently, SRGs have also been observed in molecular glasses,^{12–14} suggesting universality in the mechanism of SRG formation. An increase of the local diffusion has been suggested^{7,10} as a possible cause for SRG formation but it is still a matter of controversy.

An important question in this context is whether the probe motion or the matrix motion drives the dynamics. Solving this question is important (i) to shed some light on the mechanisms that lead to SRG formation and (ii) to choose the best materials for SRG formation. For instance, if the matrix drives the dynamics, the relative size of the matrix and probe molecules is the important parameter to optimize SRG formation. However, if the probe drives the dynamics, the probe molecules and their intermolecular potential functions with the matrix are the important parameters. Molecular dynamics (MD) simulations are invaluable tools^{15–17} to gain insights in the microscopic processes^{18–25} that take place in condensed matter physics. In this paper, we use MD simulations to study the microscopic processes involved during the isomerization of the dispersed red (DR1) molecule inside a bulk amorphous matrix and answer the question of the driving mechanism.

II. CALCULATION

In this article, we present molecular dynamics simulations of the effect of the photoisomerization of probe molecules on the nonequilibrium dynamics of a glassy molecular material. We simulate the photoisomerization of DR1 molecules ($C_{16}H_{18}N_4O_3$, the probes) inside a matrix of methylmethacrylate ($C_5H_8O_2$, MMA) molecules. The simulation box contains 336 MMA molecules and seven DR1 molecules. This corresponds to 5327 centers of forces in the simulation box. We have used the Gear algorithm with the quaternion method¹⁵ to solve the equations of motions with the following potential functions^{26,27} without Coulombic interactions. The time step is 0.5×10^{-15} s. The density is set constant at 1.19 g/cm^3 . The temperature is controlled using a Berendsen thermostat.²⁸ The DR1 molecules are, in some simulations, treated as rigid bodies in the *trans* or *cis* isomer in order to study the dynamics without photoisomerization. In other simulations, in order to study the effect of photoisomerization, the DR1 molecules change periodically and continuously from the *trans* to the *cis* isomer and then from the *cis* to the *trans* isomer. The DR1 molecule changes from *trans* to *cis* uniformly in a time $t_1=300$ fs. This value is typical of the isomerization process.²⁹ Then it stays in the *cis* configuration during a time t_2 , changes from *cis* to *trans* in a time t_1 , and stays in the *trans* configuration during a time t_2 . Results presented in this paper correspond to $t_2=30t_1$, which are short waiting time values.³⁰

III. RESULTS AND DISCUSSION

In order to discriminate between the two different mechanisms (the DR1 or the matrix drives the dynamics), we

^{a)}Electronic mail: victor.teboul@univ-angers.fr.

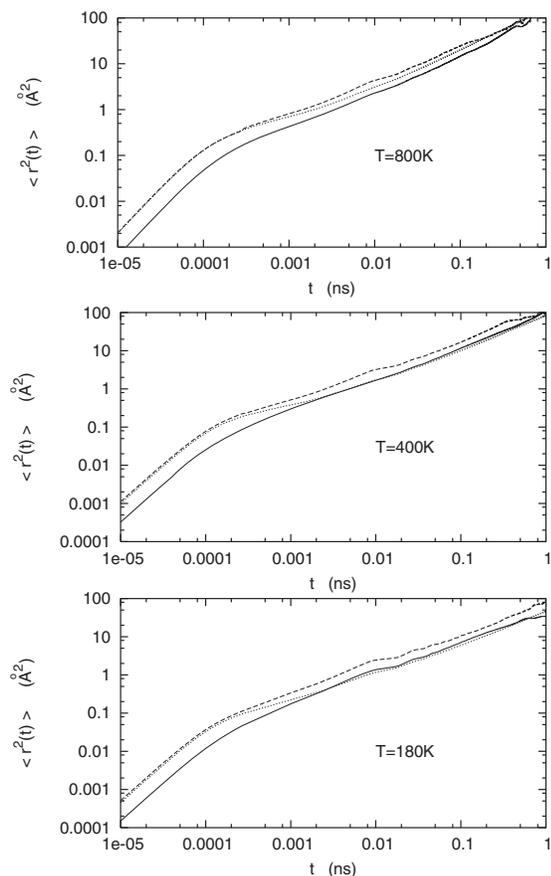


FIG. 1. MSD of the centers of masses of the matrix and probe molecules for temperatures below, around, and above T_g . Continuous line: MSD of the probe molecules. Dashed line: MSD of the matrix molecules surrounding the probes ($R < 6 \text{ \AA}$). Dotted line: MSD of the mean matrix molecules.

will make a comparison between the probe and the matrix motions. In the first picture (the probe drives the dynamics), we expect that the probe will move faster than the matrix because the matrix will not be allowed to diffuse if the probe does not. Thus in this picture, each matrix molecule can only diffuse as much as the probe or less. For similar reasons, in the second picture (the matrix drives the dynamics), the matrix will move faster than the probe. In Fig. 1 we show the mean square displacement (MSD) of the matrix centers of masses together with the MSD of the probe centers of masses. If we consider a shell of radius $R = 6 \text{ \AA}$ around the probe, we observe that the matrix molecules move faster than the probe molecules. This result suggests that the second picture is correct. The matrix, modified by the probe isomerization, drives the dynamics. However, we observe a few differences from the picture 2 expected results, which we will explain below. (i) If we consider the whole set of matrix molecules, the mean diffusion of the matrix is, at low temperature, roughly equal to the probe diffusion or even slower. This effect comes from the fact that at low temperature, the isomerization induced motion is the only mechanism that permits diffusion. As a result, matrix molecules far from the probe will diffuse much less than molecules around the probe. Also, for large enough shells the matrix diffusion is slower than the probe diffusion.

(ii) If we consider large time scales even for $R < 6 \text{ \AA}$

around the probe, we observe that the diffusion of the matrix progressively approaches the diffusion of the probes and finally reaches it. Which one of the two pictures is consistent with this result? In the first picture, because the probe moves faster than the matrix, the number of matrix molecules staying around the probe will decrease with time leading to large fluctuations in the $R < 6 \text{ \AA}$ matrix MSD. These fluctuations are not observed in Fig. 1. In the second picture, the MSDs of the probe and matrix molecules are connected by the relation

$$\langle r_{\text{matrix}}^2(t) \rangle < \langle r_{\text{probe}}^2(t) \rangle + 4R^2.$$

As a result, the two curves will collapse for large t . This is what we observed on the figure. Moreover, if we restrict the matrix molecules to be inside the shell only for their initial positions ($R < 6 \text{ \AA}$ for $t = 0$), we observe that $\langle r_{\text{matrix}}^2(t) \rangle$ is not much different from the MSD with the molecules restricted inside the shell $R < 6 \text{ \AA}$ during the whole trajectory. This result shows that most of the matrix molecules that were moving around the probe at time $t = 0$ are still moving around the probe at large t . The probe and matrix molecules around the probe are thus moving together. This result suggests the following scenario. The probe isomerization pushes some matrix molecules away from the cage of their neighbors inducing a diffusive motion in the matrix. Matrix molecules around the probe then move. However, they will stop moving when they will be far from the probe. The probe embedded inside the matrix will move due to the matrix molecules motion. The matrix molecules that will stay in the vicinity of the probe will then have a chance to continue their induced motion.

(iii) For short time scales ($t < 0.5 \text{ ps}$), the matrix and probe are moving freely inside the cage of their neighbors that are mainly matrix molecules. The motions are thus for this ballistic time scale determined by the temperature and the mass of the molecule. Because the mass of the matrix is smaller than the mass of the probe molecule, the matrix will move faster than the probe. We observe the typical ratio $M_{\text{probe}}/M_{\text{matrix}} = 3.14$ between the two MSDs. As a result, in both pictures, the matrix is faster than the probe in the ballistic regime, while for large time scales in picture 1, the probe molecules become faster. Thus in picture 1 there is a crossover between the probe and matrix dynamics. In order to prove that picture 2 is correct, we must show that we are above the time scale of this possible crossover. The crossover between these two mechanisms will appear between the end of the ballistic regime (around 0.5 ps) and the beginning of the diffusive regime (around 5 ps in Fig. 1). Figure 1 shows that around the probe, the matrix is still faster than the probe in this time scale. This result supports again the second picture.

In Fig. 2, we show the diffusion coefficients D of the probe and matrix molecules versus temperature. In Fig. 2(a), the isomerization is switched off while in Fig. 2(b), it is switched on. In Fig. 2(b), these coefficients have been calculated from the beginning of the diffusive time regime in order to avoid the convergence effect discussed above. We see in Fig. 2(a) that when the isomerization is switched off, both diffusion coefficients follow Arrhenius laws with the tem-

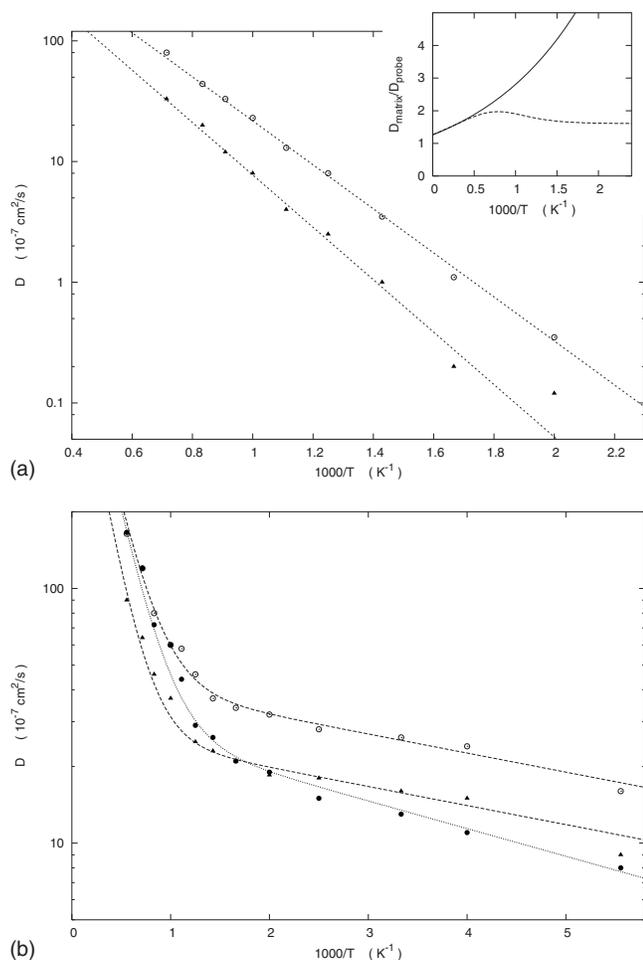


FIG. 2. (a) Diffusion coefficients of the matrix and probe molecules vs $1000/T$ when the isomerization is switched off. Full triangles: probe molecules. Empty circles: matrix molecules. When the isomerization is off, the differences between molecules around the probe and far from the probes are quite slight and not displayed to increase the figure clarity. The lines are guides for the eyes, showing an Arrhenius behavior for both molecules. (Inset) Ratio between the diffusion coefficient of the matrix (around the probe): D_{matrix} and of the probe, D_{probe} vs temperature. Continuous line: isomerization switched off. Dashed line: isomerization switched on. These ratios are obtained from the fits of the diffusion coefficients displayed in (a) and (b). (b) Diffusion coefficients of the matrix and probe molecules vs $1000/T$ when the isomerization is switched on. Full triangles: probe molecules. Empty circles: matrix molecules around the probe ($R < 6 \text{ \AA}$). Full circles: mean matrix molecules. The lines are guides for the eyes, obtained from the sums of two Arrhenius laws.

perature. The diffusion of the matrix molecules is faster than the probe diffusion in the whole temperature range studied. Figure 2(a) shows that the smaller and lighter matrix molecules move faster than the larger probe molecules. The inset shows that the difference increases sharply when the temperature decreases. The inset of Fig. 2(a) shows that at high temperature, the diffusion ratio is the same whether the isomerization is switched on or off. This result suggests that the diffusion is roughly not affected by the isomerization in this temperature range.

When the isomerization is switched on, the inset and Fig. 2(b) show that the matrix molecules are still faster around the probe than the probe molecules. However, the difference between the matrix and probe diffusion is weaker. For low temperatures the ratio is temperature independent.

This result suggests that the diffusion mechanism induced by the probe isomerization is temperature independent and that this mechanism is much larger than the thermal diffusion at low temperature.

For very large t , the diffusion coefficient of the probe and matrix will be equal because the matrix moves faster but needs the probe vicinity to continue its motion. This is true as long as the isomerization mechanism predominates on the thermal diffusion. For high temperatures, the thermal diffusion will lead to a faster matrix even at large times. This figure shows that the diffusion coefficient of the matrix for $R < 6 \text{ \AA}$ is larger than the diffusion coefficient of the probe for the whole set of temperatures considered. If we consider the whole matrix, however, we observe that for high temperatures the matrix moves faster than the probe $D_{\text{matrix}} > D_{\text{probe}}$. However, the ratio $D_{\text{matrix}}/D_{\text{probe}}$ decreases when the temperature decreases. The diffusion coefficients of the probe and of the matrix are then eventually equal for $T < 600 \text{ K}$. Which one of the two pictures, (i) the probe's motion or (ii) the matrix motions drive the dynamics, corresponds to these results? In the first picture, the probe molecules move faster than the matrix molecules whatever the radius R of the shell containing the matrix molecules studied. Near the probe, some matrix molecules will be carried by the probe's motion and will thus diffuse during a period τ_{α} at the same rate than the probe. However, the average motion of the matrix molecules inside a shell of radius R around the probe will be necessarily slower than the probe's motion, due to averaging with molecules that are not carried by the probe's motion. In the second picture, the neighboring matrix molecules move faster than the probes for short and intermediate time scales. However, for large enough time scales the probe will eventually diffuse faster than the matrix molecules because the probe stays indefinitely inside the diffusive shell while the matrix molecules do not. When T decreases, in the first picture the ratio $D_{\text{matrix}}/D_{\text{probe}}$ is expected to decrease sharply, as the thermally activated matrix molecules will move slower. While in the second picture, the ratio $D_{\text{matrix}}/D_{\text{probe}}$ is expected to stay approximately constant in a shell of radius R surrounding the probe, provided that R is short enough. Figure 2 shows that the second picture is correct.

For the diffusion mechanism we have shown that the second picture is correct. The diffusion mechanism is not directly governed by the probe motion. However, it is governed by the matrix modifications induced by the probe isomerization. We will now turn to consider the viscosity. Is the viscosity directly governed by the probe motion or not? The diffusion is usually related to the motion of the most mobile molecules while the viscosity is related to the motions of the slowest molecules. For the low temperatures investigated here, the two mechanisms are usually different, leading to a breakdown of the Stokes–Einstein relation.^{31–33}

Investigating the viscosity behavior is thus important. For this purpose, in Fig. 3 we show the normalized incoherent intermediate scattering functions for the wave vector Q that corresponds to the first maximum of the matrix structure factor. The time scale corresponding to a decrease of this function by a factor $1/e$ is the α structural relaxation time,

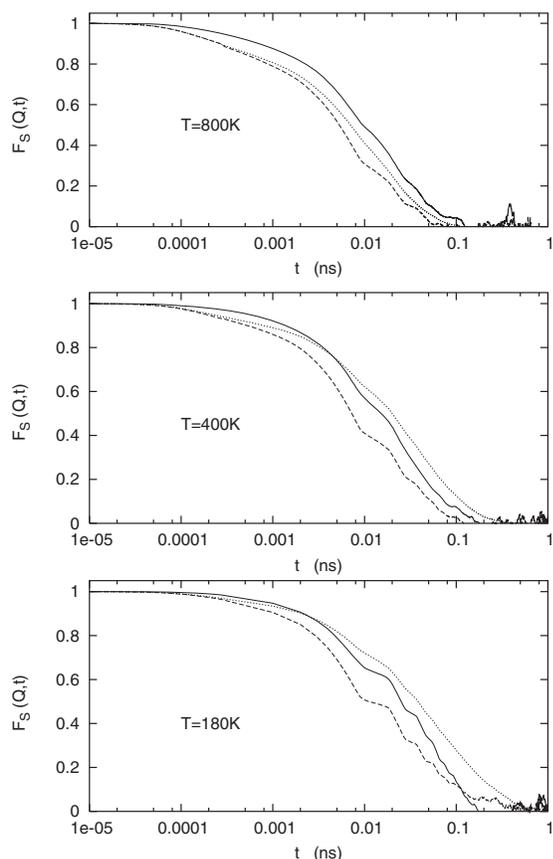


FIG. 3. Incoherent intermediate scattering functions (IISF) of the matrix and probe molecules for temperatures below, around, and above T_g . Continuous line: IISF of the probe molecules. Dashed line: IISF of the matrix molecules surrounding the probes ($R < 6 \text{ \AA}$). Dotted line: IISF of the mean matrix molecules. The wave vector is $Q = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$ and corresponds to the maximum of the static structure factor of the matrix. The oscillations are induced by the periodic isomerizations.

which is related to the local viscosity of the matrix. For temperatures below T_g , the probe is slower than the matrix surrounding it but faster than the mean matrix molecules. While above T_g , the probe is slower than the matrix surrounding it and than the mean matrix molecules. The α relaxation is thus, in both cases, slower for the probe than for the matrix, if we consider a shell of radius $R = 6 \text{ \AA}$ around the probe. This result again supports the second picture.

IV. CONCLUSION

To summarize our results, we have used molecular dynamics simulations to elucidate the following problem: does the matrix or the probe drive the dynamics when the isomerization is switched on? In the first picture, the isomerization of the probe pushes the probe inside the matrix, and then the matrix is carried by the probe motion. While in the second picture, the probe isomerization induces a cage breaking mechanism inside the matrix that permits its diffusion. In other words, the probe isomerization induces a modification of the matrix diffusion mechanism and the matrix carries the embedded probe. To solve this question, we have compared the diffusive motions of the matrix molecules and of the

probe molecules for various temperatures. Results show that the matrix molecules near the probes are moving faster than the probes. This result shows that the second picture is correct. This is the matrix, modified by the probe isomerization, which induces the observed accelerated diffusive motions.

- ¹ P. L. Rochon, E. Batalla, and A. L. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995).
- ² D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995).
- ³ P. Karageorgiev, D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig, and L. Brehmer, *Nature Mater.* **4**, 699 (2005).
- ⁴ A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **102**, 4139 (2002).
- ⁵ J. A. Delaire and K. Nakatani, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **100**, 1817 (2000).
- ⁶ G. S. Kumar and D. C. Neckers, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **89**, 1915 (1989).
- ⁷ C. J. Barrett, P. L. Rochon, and A. L. Natansohn, *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998).
- ⁸ C. J. Barrett, A. L. Natansohn, and P. L. Rochon, *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996).
- ⁹ J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, and S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998).
- ¹⁰ P. Lefin, C. Fiorini, and J. M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998).
- ¹¹ T. G. Pedersen and P. M. Johansen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2470 (1997).
- ¹² T. Tanino, S. Yoshikawa, T. Ujike, D. Nagahama, K. Moriwaki, T. Takahashi, Y. Kotani, H. Nakano, and Y. Shiota, *J. Mater. Chem.* **17**, 4953 (2007).
- ¹³ H. Nakano, T. Tanino, T. Takahashi, H. Ando, and Y. Shiota, *J. Mater. Chem.* **18**, 242 (2008).
- ¹⁴ E. Ishow, B. Lebon, Y. He, X. Wang, L. Bouteiller, L. Galmiche, and K. Nakatani, *Chem. Mater.* **18**, 1261 (2006).
- ¹⁵ M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1990).
- ¹⁶ K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, and F. Varnik, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S429 (2004).
- ¹⁷ S. Chaussedent, V. Teboul, and A. Monteil, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7**, 111 (2003).
- ¹⁸ C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel, and S. C. Glotzer, *Nature (London)* **399**, 246 (1999).
- ¹⁹ W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2827 (1997).
- ²⁰ R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4915 (1998).
- ²¹ R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- ²² V. Van Hoang, *Physica B* **400**, 278 (2007).
- ²³ M. Aichele, Y. Gebremichael, F. W. Starr, J. Baschnagel, and S. C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **119**, 5290 (2003).
- ²⁴ V. Teboul, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 244116 (2008).
- ²⁵ V. Teboul and Y. Le Duff, *J. Chem. Phys.* **107**, 10415 (1997).
- ²⁶ W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- ²⁷ A. Soldera and N. Metatla, *Composites, Part A* **36**, 521 (2005).
- ²⁸ H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- ²⁹ C. M. Stuart, R. M. Frontiera, and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12072 (2007).
- ³⁰ We have tested the effect of the time variation of t_1 and t_2 on the matrix dynamics. We find that the dependence is roughly linear with time variations. Typical experimental light exposure leads to a value of 1 ms between isomerizations. Taking also into account the weak DR1 concentration of our simulations, we estimate that our diffusion coefficient must be multiplied by a rough factor 10^{-7} if compared with typical SRG experiments; P. Lefin, C. Fiorini, and J. M. Nunzi, *Opt. Mater.* **9**, 323 (1998).
- ³¹ M. Dzugasov, S. I. Simdyankin, and F. H. M. Zetterling, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195701 (2002).
- ³² S. H. Chen, F. Mallamace, C. Y. Mou, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, and L. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 12974 (2006).
- ³³ V. Teboul, M. Saiddine, and J. M. Nunzi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 265701 (2009).

Titre de la thèse : Simulation numérique de mouvements moléculaires photo-induits par la photo-isomérisation de molécules chromophores diluées dans un polymère.

Résumé de la thèse : Ce travail est consacré à l'étude du comportement de la matière condensée soumise à une perturbation via l'isomérisation de molécules sondes photochromes du type azo-benzènes. Une description microscopique de la matière est utilisée de manière à obtenir une meilleure compréhension des processus physiques donnant lieu à la formation des réseaux de relief en surface (SRG) dans ce type de matériaux, processus toujours incompris. L'étude utilise des simulations à l'échelle atomique par dynamique moléculaire hors d'équilibre où l'énergie produite par le processus de photo-isomérisation est absorbée par un thermostat, après sa dégradation thermique à l'intérieur de la matrice hôte. La photo-isomérisation est introduite de manière périodique, par une modification continue des photochromes de la forme trans vers la forme cis et inversement. De manière à déterminer l'effet des longueurs de chaînes du polymère hôte, des matrices de degrés de polymérisation variées sont utilisées dans cette étude ainsi que des polymères "vivants" en cours de polymérisation. Une modification des propriétés de transport engendrant des mouvements massifs de matière en dessous de la température de transition vitreuse est observée ainsi qu'une stimulation de la coopérativité intrinsèque de la matrice hôte.

Discipline : Milieux denses et matériaux.

Mots clefs : Dynamique moléculaire, isomérisation, azo-benzène, réseaux de relief en surface.

Intitulé et adresse du laboratoire :

Institut des Sciences et Technologies Moléculaires d'Angers (MOLTECH ANJOU)
UMR CNRS 6200, Université d'Angers, 2 boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex 01.

Title : Simulations of molecular motions induced by the photo-isomerization of probe molecules in a polymer matrix.

Abstract: This work is devoted to the study of condensed matter perturbed via the photo-isomerization of dispersed red1 probe molecules. A microscopic description of matter is used to obtain a better understanding of the physical processes giving rise to the formation of surface relief grating (SRG) in such materials, processes which are still misunderstood. The study uses simulations at the atomic scale molecular dynamics out of equilibrium where the energy produced by the photo-isomerization is absorbed by a thermostat after thermal degradation within the host matrix. The photo-isomerisation is introduced by a continuous change of the photochromes from the trans to the cis configuration and vice versa. In order to determine the effect of the chain lengths of the polymer host matrices, various degrees of polymerization are used in this study. A modification of the transport properties resulting in massive movements of material below the glass transition temperature and a stimulation of the intrinsic cooperativity of the host matrix are observed.

Keywords : Molecular dynamics, isomerization, azo-benzene, surface relief grating.