



HAL
open science

Dynamique des polymères à grande densité d'interactions fortes

Ashkan Shahsavari Bedoustani

► **To cite this version:**

Ashkan Shahsavari Bedoustani. Dynamique des polymères à grande densité d'interactions fortes. Polymères. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1133 . tel-01591392

HAL Id: tel-01591392

<https://theses.hal.science/tel-01591392>

Submitted on 21 Sep 2017

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.



N° d'ordre NNT : 2017LYS81133

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED34
Matériaux

Spécialité de doctorat : Physique théorique
Discipline : Physiques des polymères

Soutenue publiquement le 10/07/2017, par :
Ashkan Shahsavari Bedoustani

Dynamique des polymères à grande densité d'interactions fortes

Devant le jury composé de :

Alain Dequidt , Maître de Conférences, Université Clermont Auvergne	Rapporteur
Sabine Cantournet , Maître de recherche, École des mines de Paris	Rapporteuse
Thierry Biben , Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
Christian Carrot , Professeur, Université Jean-Monnet Saint-Étienne	Examineur
Florence Clement , Chercheuse industrielle, Solvay	Examinatrice
Anne-Caroline Genix , Maître de Conférences, Université de Montpellier	Membre invitée
Didier Long , Directeur de Recherche CNRS, LPMA Lyon	Directeur de thèse

Remerciement

Pour remercier ceux et celles qui ont eu pour vous un geste amical qui les rend précieux dans votre vie, allez vers eux, regardez les dans les yeux, remerciez les le plus sincèrement possible et finissez par une accolade fraternelle.

Table des Matières

Introduction	11
0.1 Préambule	12
0.2 Les mécanismes de relaxation	12
0.3 La cavitation	15
0.4 Le plan du manuscrit	18
1 Modèles numériques	19
1.1 Plan du chapitre	20
1.2 Le modèle de Kremer et Grest	20
1.2.1 La description	20
1.2.2 Les paramètres de simulation	21
1.2.3 La distribution et l'agrégation des billes	23
1.2.4 Les modes de Rouse	23
1.3 Le modèle Isotrope	25
1.3.1 La description	25
1.3.2 Les paramètres de simulation	26
1.3.3 La distribution des billes et l'agrégation	27
1.3.4 Les modes de Rouse	31
1.4 Le modèle directionnel	32
1.4.1 La description	33
1.4.2 Les paramètres de simulation	36
1.4.3 La distribution des billes et l'agrégation	37
1.4.4 Les mode de Rouse	41

1.5	Conclusion	42
2	Les mécanismes de relaxation	43
2.1	Plan du chapitre	44
2.2	La relaxation de la chaîne	44
2.2.1	Systèmes isotropes	44
2.2.2	Systèmes directionnels	50
2.3	Les modes monomériques	56
2.3.1	Description et définition	56
2.3.2	Systèmes isotropes	58
2.3.3	Systèmes directionnels	63
2.4	La relaxation du module	68
2.4.1	Description de la méthode utilisée	68
2.4.2	Systèmes isotropes	69
2.4.3	Systèmes directionnels	72
2.5	Les modes multiples	74
2.5.1	Description et définition	75
2.5.2	Systèmes isotrope	81
2.5.3	Systèmes directionnels	87
2.6	Conclusion et perspectives	93
3	Comportement ultime	95
3.1	Plan du chapitre	96
3.2	Description	96
3.2.1	Déformation et la sonde du déplacement non-affine	96
3.2.2	Le paramètre d'ordre	98
3.3	Systèmes isotropes	99
3.3.1	La cavitation faible et forte	99
3.3.2	L'effet de la température	105
3.4	Systèmes directionnels	108

3.4.1	Examen général	108
3.4.2	Le paramètre d'ordre q	108
3.4.3	La sonde du déplacement non-affine (DNA)	110
3.5	Conclusion	112
	Conclusion	120
	Bibliographie	120

Introduction

Sommaire

0.1	Préambule	12
0.2	Les mécanismes de relaxation	12
0.3	La cavitation	15
0.4	Le plan du manuscrit	18

0.1 Préambule

Pendant ma thèse j'ai étudié et examiné l'effet de la densité et de l'énergie des interactions fortes intermoléculaires sur les mécanismes de relaxation ainsi que la cavitation des matériaux polymères. Dans le chapitre présent, et plus précisément dans les deux sections suivantes, nous allons présenter le point de départ et exposer les questions auxquelles nous avons apporté une réponse durant la thèse. Dans le chapitre 1 de ce manuscrit, nous allons développer deux modèles théoriques que nous avons proposés pour étudier les systèmes avec des interactions fortes : un modèle isotrope représentant des systèmes ioniques et un modèle directionnel schématisant les systèmes à liaisons hydrogènes. Dans le chapitre 2, nous allons examiner les mécanismes de relaxation pour ces deux modèles. Et pour finir, dans le chapitre 3, nous avons examiné l'effet des interactions fortes sur la cavitation des matériaux polaires.

0.2 Les mécanismes de relaxation

Les mécanismes de relaxation des polymères sans interaction forte intermoléculaire à haute température - haute par rapport à la température de la transition vitreuse - sont bien compris et ils sont décrits par les modes de Rouse [1]. La théorie de Rouse se résume de la façon suivante. Une chaîne de polymère peut être considérée comme une fonction finie de l'espace, ce qui permet mathématiquement de la définir comme une fonction périodique et donc la décomposer en une série de Fourier. Chaque coefficient de cette série nous donne des informations concernant son échelle de longueur. Dans la théorie de Rouse, le mode de relaxation d'une échelle de longueur est défini comme la fonction d'autocorrélation du coefficient de Fourier de l'échelle en question, pour plus de détail voir le chapitre 4 de la référence [2] ou la sous-section 1.2.4 de ce manuscrit.

Pour un polymère sans interaction forte intermoléculaire les fonctions d'autocorrélation de Rouse se calculent analytiquement et ce sont des fonctions exponentielles décroissantes. Ceci permet d'avoir une écriture facile du module intrinsèque, il est proportionnel à une somme de fonctions exponentielles :

$$G(t) \propto \sum_p e^{-t/\tau_p} \quad (0.1)$$

$$\tau_p = \tau_1/p^2 \quad (0.2)$$

où le τ_1 est le temps de relaxation de la chaîne entière, ce qui veut dire qu'il suffit de connaître le temps de relaxation d'une échelle de longueur donnée pour en connaître tous les autres. C'est une théorie simple et efficace qui a eu beaucoup de succès.

Rouse ne prend pas en compte la température de la transition vitreuse et cette température n'est pas définie dans sa théorie. Nous avons une autre théorie pour traiter les mécanismes de relaxation dans les polymères sans interaction forte intermoléculaire à des températures proches

de la transition vitreuse. Cette théorie est basée sur l'hétérogénéité de la dynamique et le volume libre [3, 4] et est décrite dans le chapitre 9 de la référence [5]. Dans la théorie en question, la dynamique est considérée comme hétérogénéité. Sur la figure 0.2.1, nous avons une illustration de l'hétérogénéité de la dynamique, chaque petite "brique" a une échelle de longueur de l'ordre de 3 à 5nm, les briques de couleur verte représentent les zones qui ont une dynamique lente avec un temps de relaxation supérieur à 100s, ces zones peuvent être considérées comme un solide car ils ont un temps de relaxation trop grand. Les briques grises schématisent les zones rapides avec un temps de relaxation inférieur à 100s. La transition vitreuse se produit quand les zones lentes commencent à se toucher et former un "réseau". Sur la figure 0.2.1, nous passons de l'image de gauche à l'image de droite en baissant la température au moment de la transition vitreuse.

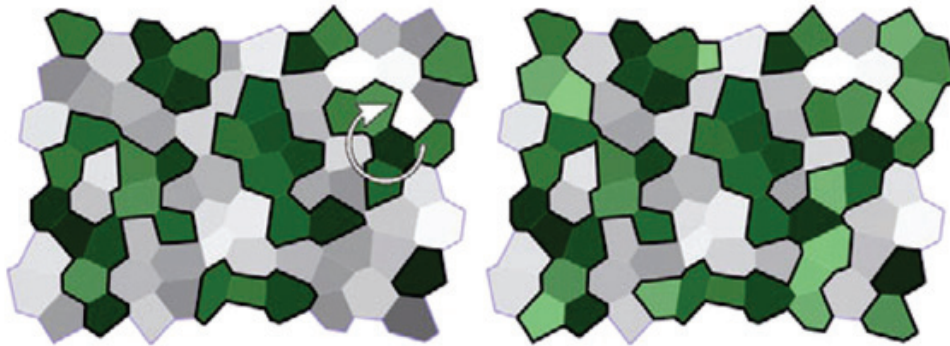


Figure 0.2.1: L'illustration de l'hétérogénéité de la dynamique dans un matériau polymère proche de la température de transition vitreuse. Les zones vertes ont une dynamique lente avec un temps de relaxation supérieur à 100s et les zones grises sont des zones avec une dynamique rapide, c'est-à-dire avec un temps de relaxation inférieur à 100s. Figure prise depuis la référence [3].

Dans ce modèle, la relaxation est décrite à l'aide du volume libre [6]. Une relaxation est possible quand il y a suffisamment d'espace vide pour qu'une bille (ou monomère autrement dit) puisse se déplacer dans la cavité créée de cette façon. La probabilité d'avoir un tel volume est très faible, néanmoins comme il y a un nombre d'essais particulièrement élevé il y a tout de même une relaxation, mais avec un temps de relaxation très grand.

Pour les systèmes avec des interactions fortes intermoléculaires, dans le même esprit que la théorie de Rouse, nous avons le modèle de Sticky Rouse (Modèle de Rouse "collant") qui décrit les polymères avec des interactions fortes intermoléculaires à basse densité de liaisons fortes et avec une énergie d'interaction forte élevée [7, 8, 9, 10]. Dans ce modèle le module s'écrit comme la somme d'un premier module $G_1(t)$ dû aux interactions fortes et d'un second, le module de Rouse, $G_2(t)$ et nous avons :

$$G(t) = G_1(t) + G_2(t) \tag{0.3}$$

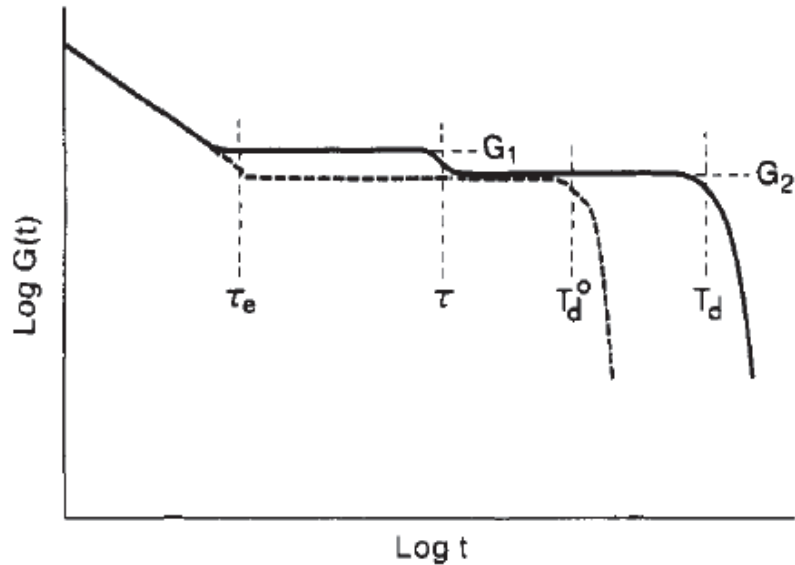


Figure 0.2.2: La comparaison des modules de relaxation des chaînes linéaires avec des interactions fortes, en noire, et des chaînes sans interaction forte, en pointillée. Figure prise depuis la référence [7].

Ceci étant dit, les mécanismes de relaxation dans les systèmes avec une grande densité d'interactions fortes ne sont pas très bien compris et il y a un certain nombre de questions que nous pouvons nous poser.

Une autre façon de s'intéresser aux mécanismes de relaxation consiste à examiner le diagramme de fragilité d'Angell [11], voir la figure 0.2.3. Sur ce diagramme nous avons le logarithme de la viscosité, ou autrement dit le logarithme du temps de relaxation, en fonction de T_g/T avec T_g la température de la transition vitreuse et T , la température. Nous venons de voir que pour les polymères sans interaction forte, par exemple pour l'o-terphenyl, proche de T_g la dynamique est hétérogène, il y a des zones rapides et des zones lentes et que l'échelle de cette hétérogénéité est de l'ordre de 3 à 5nm. Sur le diagramme d'Angell, pour ces polymères nous avons un comportement du type fragile et comme nous pouvons le voir, le temps de relaxation des systèmes fragiles ne suit pas la loi d'Arrhenius en fonction de la température. A l'opposé nous avons le dioxyde de silicium SiO_2 qui a un comportement dit fort et suit la loi d'Arrhenius. Pour le dioxyde de silicium l'échelle de longueur qui intervient est plutôt de l'ordre atomique ou moléculaire.

Ce qui est très intéressant est le fait que sur le diagramme d'Angell les matériaux avec des interactions fortes se trouvent entre le dioxyde de silicium et l'o-terphenyl. En rajoutant des interactions fortes nous passons d'un comportement fragile à un comportant fort. Nous passons de quelques nanomètres à l'échelle des liaisons. La question que nous nous posons est : quelle est l'échelle pertinente des relaxations dans les matériaux avec des interactions fortes ? Un raisonnement simple basé sur le diagramme d'Angell nous fait dire que cette échelle devrait être une échelle intermédiaire et se situer quelque part entre l'échelle des chaînes et l'échelle monomérique. Dans ce cas, quelle est l'effet de la densité et de l'énergie des interactions fortes sur l'évolution de cette

échelle ? Est-ce que nous avons la même échelle de longueur pour les systèmes ioniques et les systèmes avec des liaisons hydrogènes ?

Nous nous posons également des questions sur l'évolution des temps de relaxation à grande échelle (l'échelle de la chaîne entière) et à petite échelle (celle des monomères). Quelle est la loi qui gouverne ces temps de relaxation en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes ?

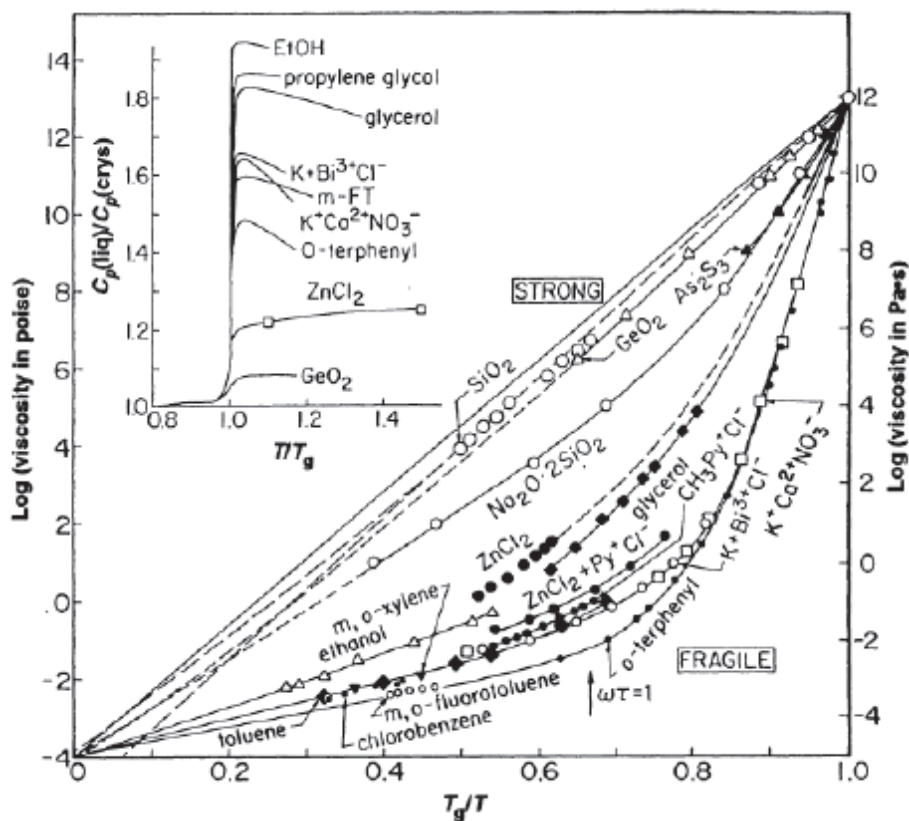


Figure 0.2.3: Le digramme de fragilité d'Angell illustrant la dépendance en température des temps de relaxation. Figure prise depuis la référence [11].

0.3 La cavitation

La fatigue et les mécanismes d'endommagement dans les matériaux polymères intéressent à la fois les chercheurs académiques et les ingénieurs industriels. D'un point de vue académique, c'est un sujet très intéressant et la compréhension des mécanismes responsables est un défi pour les chercheurs. D'un autre côté cela intéresse les ingénieurs car il y a les enjeux industriels importants.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à l'apparition de microcavités dans les matériaux polymères avec des interactions fortes intermoléculaires en fonction de leur énergie et leur densité. Le point de départ ce sont les travaux de Mourglia-Seignobos et al. [12] sur le polyamide 6-6 qui a, à la fois, des zones amorphes et des zones semi-cristallines. Pendant les tests de fatigue ils ont observé que dans un premier temps il y a des microcavités qui naissent dans les zones amorphes,

mais dans un premier temps la propagation de ces microcavités est limitée par le désordre semi-cristallin. Les zones semi-cristallines empêchent la "communication" entre microcavités et donc la propagation d'une déchirure pendant un certain temps. Ceci augmente considérablement la durée de vie du matériau. Voir l'illustration de la figure 0.3.1.

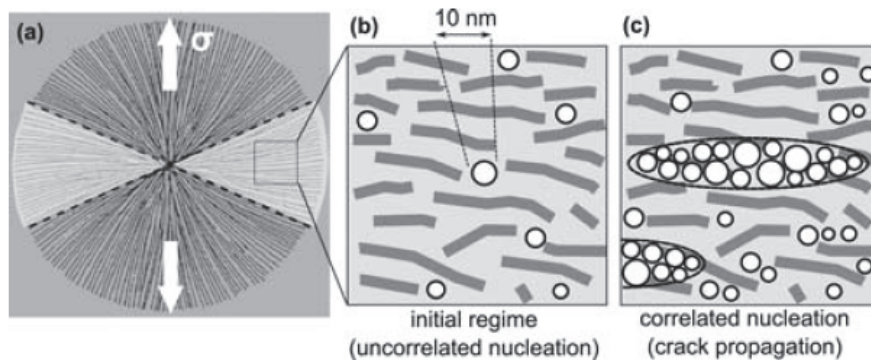


Figure 0.3.1: Polyamide 6-6, la croissance des cavités est limitée à environ 10 à 20nm en raison d'un désordre semi-cristallin. Figure prise depuis la référence [12].

Pour une compréhension théorique, Fusco et Long ont étudié les mécanismes de fatigue et d'endommagement en utilisant un réseau aléatoire de fusibles à deux dimensions [13]. L'idée est de prendre un réseau à deux dimensions de fusibles, voir la figure 0.3.2, et y faire passer un courant Mi_0 . L'intensité maximale de courant autorisée par fusible dans ce réseau est aléatoire et obéit à une certaine loi normale. Analysons deux cas de distribution, une étroite et une large.

Cas numéro un, une distribution étroite. Si un des fusibles cède, le courant qui le traversait va être pris en charge par ses voisins qui eux-mêmes ont une intensité maximale de courant autorisée qui est très proche du fusible qui vient de céder en raison d'une distribution étroite et donc ils vont couper le courant à leur tour ainsi de suite et cela entraînera une réaction en chaîne. Ceci schématise une fracture rapide dans un matériau polymère par exemple.

Cas deux, une distribution large. Si un des fusibles cède, comme dans le cas un le courant qui le traversait va être pris en charge par ses voisins (la loi des nœuds), mais dans le cas d'une distribution large, l'intensité maximale de courant autorisée des voisines n'est plus forcément proche du fusible qui vient de céder, il y a des fusibles qui vont couper le courant et d'autres qui vont le supporter plus de courant et il y a une bonne probabilité pour que la coupure du courant reste limitée à une zone du réseau. Ceci schématise les microcavités bloqués du polyamide par les zones semi-cristallines.

Comme nous venons de le voir, le désordre améliore la résistance à la fatigue. Or en ajoutant des interactions fortes intermoléculaires à un système qui n'en a pas, nous augmentons le désordre dans ce dernier. Un système sans interaction forte est ordonné dans le sens où toutes les billes (monomères) du système interagissent avec la même énergie, celle de Lennard-Jones (sans parler du potentiel liant qui attache les monomères pour créer des chaînes). En revanche, un système

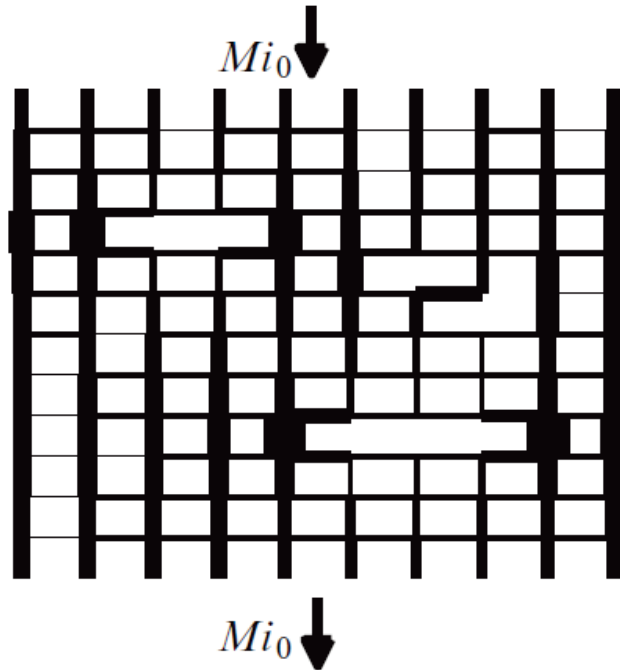


Figure 0.3.2: Cette figure illustre un réseau aléatoire de fusibles à deux dimensions. En augmentant le courant Mi_0 , les fusibles les plus faibles commencent à céder et le courant est supporté par fusibles les plus forts. Figure prise depuis la référence [13].

avec des interactions fortes est un système désordonné dans le sens où nous avons deux énergies d'interaction, une faible et une forte.

Après la discussion que nous venons d'avoir sur l'effet du désordre sur les mécanismes d'endommagement et le désordre dû à l'existence de deux énergies, l'étude des systèmes avec des interactions fortes intermoléculaires est très intéressante. Nous pouvons contrôler la "quantité" du désordre en faisant varier la densité des interactions fortes et nous pouvons jouer sur le contraste du désordre en modifiant l'énergie des interactions fortes.

A ce stade, la question que nous pouvons nous poser est la suivante : quel est l'effet de la densité et de l'énergie des interactions fortes sur les propriétés des matériaux ? Pour répondre à la première partie de la question, l'effet de la densité, un raisonnement simple basé sur les travaux que nous venons de citer nous fait dire qu'*a priori* à très basse densité ou à très haute densité d'interactions fortes le désordre n'est pas assez grand pour avoir un effet notable sur les propriétés. A basse densité nous avons quasiment que de l'énergie faible et à haute densité uniquement de l'énergie forte, donc un milieu homogène. Et puis, en ce qui concerne l'énergie, une énergie forte trop proche de l'énergie faible ne serait pas suffisamment visible pour augmenter le désordre et une énergie forte trop éloignée de l'énergie faible masquerait complètement cette dernière, ce sont donc également les énergies intermédiaires qui sont les plus intéressantes.

Pour valider le raisonnement du paragraphe précédent et identifier les densités et les énergies intéressantes, nous allons dans le chapitre 3 étudier l'effet de la densité et de l'énergie des inter-

actions fortes intermoléculaires sur la cavitation dans les polymères polaires. La cavitation est un moyen économique, numériquement parlé, pour étudier et comprendre les mécanismes de la fatigue et d'endommagement dans les matériaux polymères.

0.4 Le plan du manuscrit

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Dans le chapitre 1, nous allons décrire deux modèles que nous avons proposés pour étudier les mécanismes de relaxation dans les polymères avec des interactions fortes.
- Le chapitre 2 est consacré aux mécanismes de relaxation. Pendant ce chapitre nous allons commencer par examiner la relaxation des chaînes en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes. Ensuite, nous allons étudier la relaxation à petite échelle et nous allons faire le lien entre la relaxation du module et la relaxation à petite échelle. Et pour terminer nous allons voir la relaxation des échelles intermédiaires.
- Dans le chapitre 3 nous aborderons la cavitation dans les polymères avec des interactions fortes. Nous allons commencer par décrire la méthode utilisée et en suite nous verrons l'effet de la densité et de l'énergie des interactions fortes ainsi que de la température sur la cavitation.

Chapitre 1

Modèles numériques

Sommaire

1.1	Plan du chapitre	20
1.2	Le modèle de Kremer et Grest	20
1.2.1	La description	20
1.2.2	Les paramètres de simulation	21
1.2.3	La distribution et l'agrégation des billes	23
1.2.4	Les modes de Rouse	23
1.3	Le modèle Isotrope	25
1.3.1	La description	25
1.3.2	Les paramètres de simulation	26
1.3.3	La distribution des billes et l'agrégation	27
1.3.4	Les modes de Rouse	31
1.4	Le modèle directionnel	32
1.4.1	La description	33
1.4.2	Les paramètres de simulation	36
1.4.3	La distribution des billes et l'agrégation	37
1.4.4	Les mode de Rouse	41
1.5	Conclusion	42

1.1 Plan du chapitre

Dans ce chapitre nous allons commencer par introduire un modèle numérique de polymères sans interaction forte, le modèle de Kremer et Grest [14] bien connu dans le domaine. Ensuite, nous allons enrichir ce modèle en lui ajoutant des interactions fortes intermoléculaires afin de pouvoir étudier les propriétés des polymères polaires. Nous proposons un premier modèle dans lequel les interactions fortes intermoléculaires sont représentées à l'aide d'un potentiel isotrope, nous appellerons ce modèle isotrope. Nous avons également un deuxième modèle, dit directionnel, dans lequel les interactions intermoléculaires sont modélisées par un potentiel directionnel.

1.2 Le modèle de Kremer et Grest

Dans cette section, nous allons présenter le modèle introduit par Kremer et Grest [14] pour étudier les polymères non-polaires linaires à l'aide de la dynamique moléculaire. C'est un modèle simple, mais très générique et efficace qui a eu beaucoup de succès. Après avoir décrit le modèle, nous allons aborder les paramètres de simulation et pour finir nous allons calculer numériquement quelques quantités physiques comme la fonction de distribution radiale ou les modes de relaxation de Rouse pour nous familiariser avec ce modèle et avoir une base de comparaison pour la suite.

1.2.1 La description

La construction du modèle de Kremer et Grest est basée sur un ensemble de billes de Lennard-Jones représentées par un potentiel du même nom, voir la figure 1.2.1. Ce potentiel représente l'énergie d'interaction, en fonction de la distance, entre deux atomes ou deux molécules neutres et il s'écrit comme :

$$U_{LJ}(|\mathbf{r}_{n,m}|) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_{n,m}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_{n,m}|} \right)^6 \right), \quad \begin{cases} \forall |\mathbf{r}_{n,m}| \in \mathbb{R}^{+*} \\ \{n, m\} \in (\mathbb{N} \otimes \mathbb{N})^+ \end{cases} \quad (1.1)$$

Ensuite, pour créer un polymère, nous avons besoin de former une chaîne. Ceci se fait grâce au potentiel FENE (Finitely Extensible Nonlinear Elastic), voir la figure 1.2.1, qui se comporte comme un ressort non linéaire et il s'écrit comme :

$$U_{FENE}(|\mathbf{r}_{n,n+1}|) = -\frac{k_{FENE}(\epsilon, \sigma)}{2} R_0(\sigma)^2 \ln \left(1 - \left(\frac{|\mathbf{r}_{nn+1}|}{R_0(\sigma)} \right)^2 \right), \quad \forall |\mathbf{r}_{n,n+1}| < R_0 \quad (1.2)$$

Le potentiel liant est alors la somme des potentiels Lennard-Jones et de FENE et s'exprime comme :

$$U_{liant}(|\mathbf{r}_{n,n+1}|) = U_{LJ}(|\mathbf{r}_{n,n+1}|) + U_{FENE}(|\mathbf{r}_{n,n+1}|) \quad (1.3)$$

$$U_{liant}(|\mathbf{r}_{n,n+1}|)|_{r \sim 0.961\sigma} \simeq k_{Har}(\epsilon, \sigma) (|\mathbf{r}_{n,n+1}| - 0.961\sigma)^2 + \dots \quad (1.4)$$

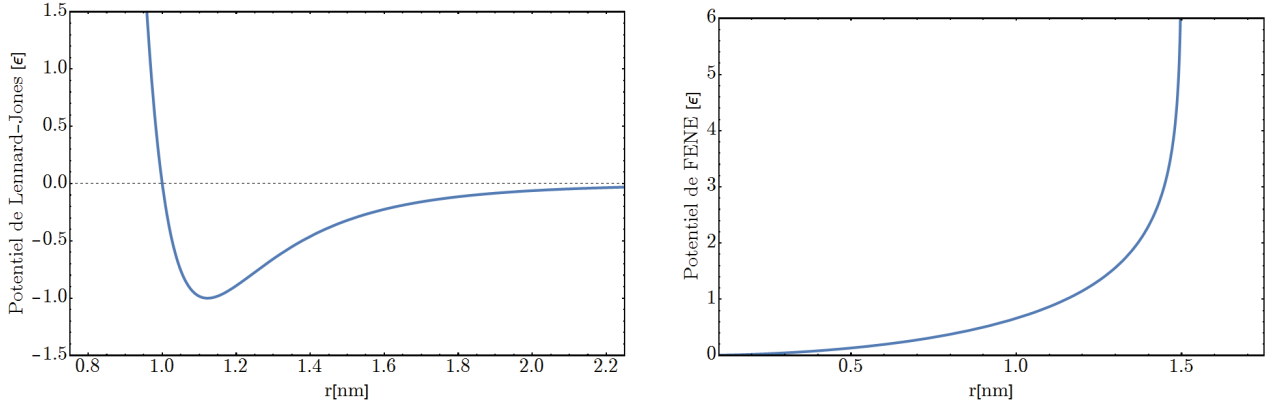


Figure 1.2.1: Le potentiel de Lennard-Jones, à gauche, est un modèle mathématique simple pour décrire l'interaction entre deux molécules neutres et le potentiel FENE, à droite, relie les billes ensemble avec des ressorts non linéaires afin de créer une chaîne. Unité : $\epsilon = 40meV$.

L'équation (1.4) est le développement en série de Taylor autour de la position d'équilibre de l'équation (1.3). Le potentiel liant se comporte, autour de son minimum, comme un potentiel harmonique, voir la figure 1.2.2, avec l'avantage qu'il est fortement non-harmonique quand on s'éloigne du minimum. Ceci fait que les chaînes ne sont pas infiniment extensibles et cela décrit mieux la physique. La rigidité est ajoutée grâce à un potentiel harmonique angle :

$$U_{angle}(\theta_{n,n+1,n+2}) = \frac{1}{2}k_{angle}(\epsilon, \sigma)(\theta_{n,n+1,n+2} - \theta_{equil})^2 \quad (1.5)$$

Comme le lecteur l'a remarqué, l'ensemble des constantes sont exprimées en fonction de ϵ et de σ , l'énergie et la longueur de Lennard-Jones. Elles sont déterminées par les relations suivantes :

$$k_{FENE}(\epsilon, \sigma) := \frac{30\epsilon}{\sigma^2} \quad R_0(\sigma) := 1.5\sigma \quad k_{angle}(\epsilon, \sigma) := 2\epsilon \quad (1.6)$$

1.2.2 Les paramètres de simulation

Nous venons de voir le modèle de Kremer et Grest, il faut maintenant le paramétrer. D'une façon générale, l'ensemble des grandeurs de ce modèle sont liées entre elles par des relations fixes telles que les relations de l'équation (1.6). Dans le tableau 1.1 nous avons l'ensemble des relations de ce modèle et leur valeur numérique. Les propriétés du modèle sont indépendantes de ϵ et de σ , elle dépendant des rapports qui lient les paramètres du modèle. Nous avons donc un modèle générique avec des propriétés bien connues. Néanmoins, ceci ne veut pas dire que nous pouvons/devons choisir n'importe quelle valeur numérique pour ϵ et σ . Ces paramètres doivent être choisis pour rendre le modèle le plus physique possible pour faciliter, par la suite, le mapping entre les simulations et l'expérience afin de pouvoir tester la théorie.

Dans le tableau 1.1 nous avons le mapping entre les grandeurs physiques, les expressions en unités de Lennard-Jones et les valeurs numériques correspondantes. Une fois les valeurs numériques de ϵ et σ fixées (choisies judicieusement !), le tableau 1.1 nous donnent l'ensemble des grandeurs.

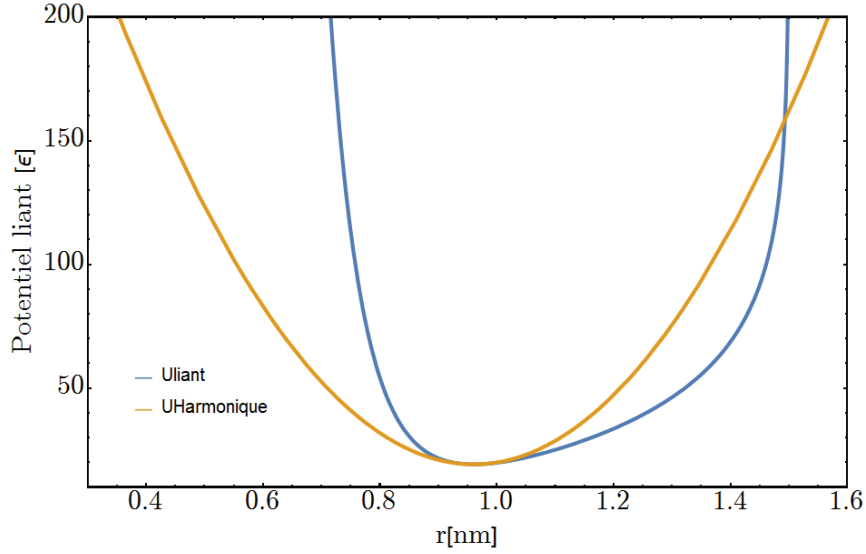


Figure 1.2.2: Le potentiel liant en bleu et son approximation harmonique en jaune. Le potentiel liant peut être approché par un potentiel harmonique proche de son minimum. Unité : $\epsilon = 40meV$.

Grandeur	Symbol	Unités de Lennard-Jones	Valeurs physiques
Longueur	r	σ	1 nm
Energie	E	ϵ	40 meV
Masse	m_m	m	1000 m_u
Unité du temps	τ_{LJ}	$\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$	15.8 ps
Pression	P	ϵ/σ^3	6.4 MPa
Rigidité de FENE	k_{FENE}	$30\epsilon/\sigma^2$	1.2eV/nm ²
Longueur de FENE	R_0	1.5σ	1.5 nm
Rigidité	k_{angle}	2ϵ	80 meV
Angle d'équilibre	θ_{angle}	π	π
Température	T_{LJ}	ϵ/k_B	481 K
Pas de calcul	δt	0.005 à 0.01 τ_{LJ}	0.158 ps
Nombre total de billes par chain	N	—	50
Nombre de chaine	N_{chaine}	—	100
Nombre total de bille	N_{Total}	—	5000
Densité	ρ	$0.85/\sigma^3$	$\sim 1.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Taille de la boîte de simulation	L_a	$\sqrt[3]{N_{Total}/\rho}$	18.4 nm

Table 1.1: Les grandeurs physiques et leur valeur en unités de Lennard-Jones et les valeurs numériques correspondantes.

Ces relations ne sont pas le fruit du hasard et peuvent se comprendre aisément. Par exemple δt , le pas de calcul prend une valeur entre 0.005 et 0.01 τ_{LJ} . Pourquoi ? τ_{LJ} , le temps de Lennard-Jones, est considéré comme le temps le plus rapide de notre système physique. La limite supérieure du pas de calcul δt , strictement inférieur à 0.5 τ_{LJ} , est fixée par le théorème de Shannon afin d'éviter un repliement du spectre. Ceci reste une limite théorique et la pratique on préfère prendre une valeur entre de 0.005 et 0.01 τ_{LJ} .

En ce qui concerne la valeur de N , longueur des chaînes, nous avons choisi une valeur suffisamment grande pour pouvoir, par la suite, faire varier la densité des liaisons fortes et suffisamment petit pour pouvoir calculer les temps de relaxation de Rouse en un temps de simulation raisonnable puisque $\tau_{Rouse} \propto N^2$. Le nombre de chaîne par boîte, $N_{chaîne}$, quant à lui, est fixé à 100, assez grand pour pouvoir faire des statistiques sur les chaînes, mais pas trop grand afin de limiter, encore une fois, le temps nécessaire pour faire des simulations.

1.2.3 La distribution et l'agrégation des billes

Regardons la distribution des billes pour le modèle de Kremer et Grest. Sur la figure 1.2.3, nous avons la fonction de distribution radiale de ce modèle. La partie inter décrit la distribution des voisines qui ne sont pas immédiates ou des billes d'une autre chaîne et le pic à $\sim 1.1nm$ correspond au minimum du potentiel Lennard-Jones, voir l'équation (1.1). La partie intra correspond à la structure interne de la chaîne et le pic à environ $0.96nm$ correspond au minimum du potentiel liant, voir équation (1.3). Et bien entendu la totale décrit la distribution des voisines indépendamment du fait qu'elles soient de la même chaîne ou pas.

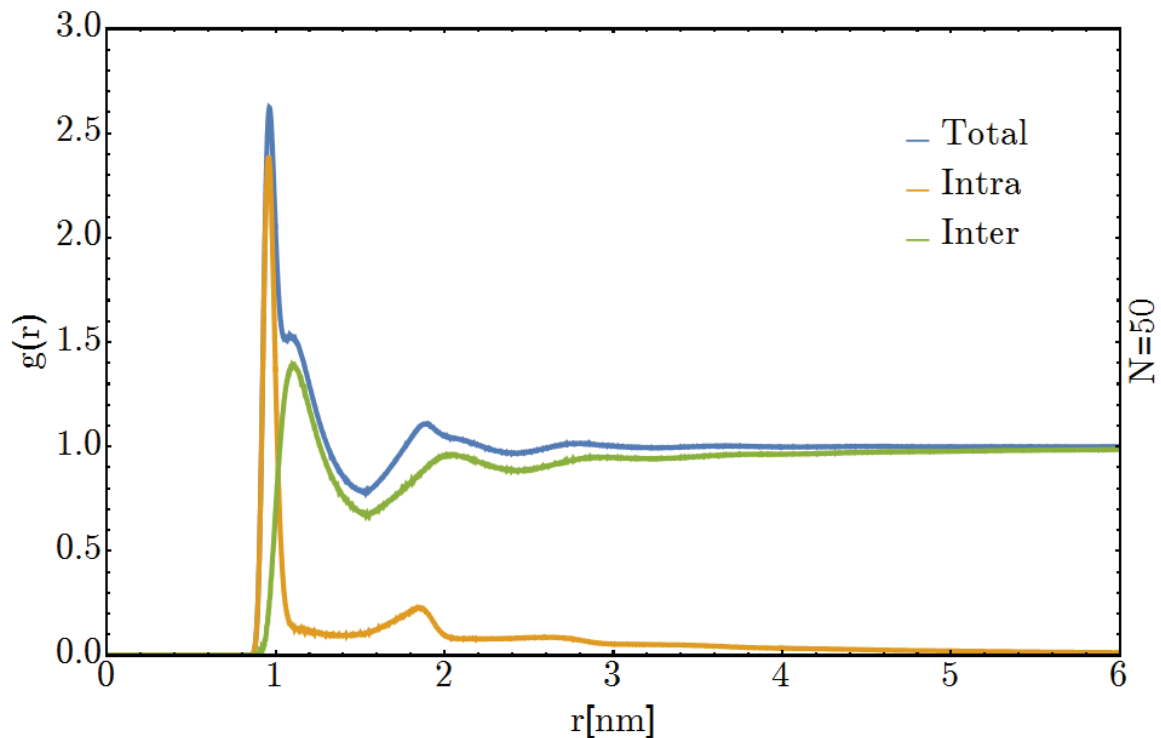


Figure 1.2.3: La fonction de distribution radiale $g(r)$ du modèle de Kremer et Grest.

1.2.4 Les modes de Rouse

Notre objectif final est d'étudier l'effet des interactions fortes sur les modes de relaxation de Rouse, ici, nous allons introduire très rapidement le modèle de Rouse [1] et voir les premiers modes de

relaxation de Rouse pour le modèle de Kremer et Grest. L'idée de Rouse, développée dans la référence [2], est à la fois simple et élégante, pour lui, un polymère $\mathbf{R}_n(t)$ est une fonction infinie du temps et finie de l'espace. Alors, comme pour toute fonction finie, nous pouvons décomposer un polymère en une série de Fourier :

$$\mathbf{R}_n(t) = \mathbf{X}_0(t) + \mathbf{X}_1(t) \cos\left(\frac{\pi n}{N}\right) + \mathbf{X}_2(t) \cos\left(\frac{2\pi n}{N}\right) + \dots \quad (1.7)$$

$$\mathbf{X}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \mathbf{R}_n(t) \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \quad (1.8)$$

Quel est l'intérêt ? Chaque coefficient de Fourier porte des informations sur une échelle de longueur donnée, proportionnelle à l'argument du cosinus de l'équation (1.8), et donc nous pouvons les utiliser comme outils pour sonder l'échelle de longueur correspondante. Rouse s'en est servi afin de déterminer les modes et les temps de relaxation des polymères en fonction de l'échelle de longueur en regardant les fonctions d'autocorrélation de ces coefficients. Pour un polymère simple et non-polaire, les fonctions d'autocorrélation peuvent être déterminées analytiquement [2] :

$$\frac{\langle X_{p\mu}(t) X_{q\nu}(0) \rangle}{\langle X_p(0)^2 \rangle} = \delta_{pq} \delta_{\mu\nu} \exp\left(\frac{-t}{\tau_p}\right) \quad (1.9)$$

$$\tau_p = \tau_1/p^2 \quad (1.10)$$

$$\tau_1 \propto \zeta \frac{N^2 \sigma^2}{k_B T} \quad (1.11)$$

où $p \in \mathbb{N}^{+*}$ est le mode sondé. $p = 1$ correspond à la relaxation de la chaîne entière alors que quand $p \rightarrow +\infty$ le mode de relaxation tend vers le temps de relaxation monomérique. Et pour terminer μ et ν correspondent à la direction dans l'espace et nous avons $\{\mu, \nu\} \in \{x, y, z\} \otimes \{x, y, z\}$. Le premier symbole Kronecker, δ_{pq} nous indique qu'il n'y a pas de corrélation entre échelles de longueurs et le second, $\delta_{\mu\nu}$, nous indiquent que le polymère est isotrope.

Les modes de Rouse que nous venons de voir peuvent également être retrouvés numériquement. Nous les avons calculé pour modèle de Kremer et Grest, voir la figure 1.2.4, avec les paramètres du tableau 1.1 et à une température de $T = 581K$. Ce calcul numérique reproduit bien la théorie de Rouse et nous pouvons ajuster avec des fonctions exponentielles décroissantes vérifiant l'équation (1.10) les courbes de la figure 1.2.4.

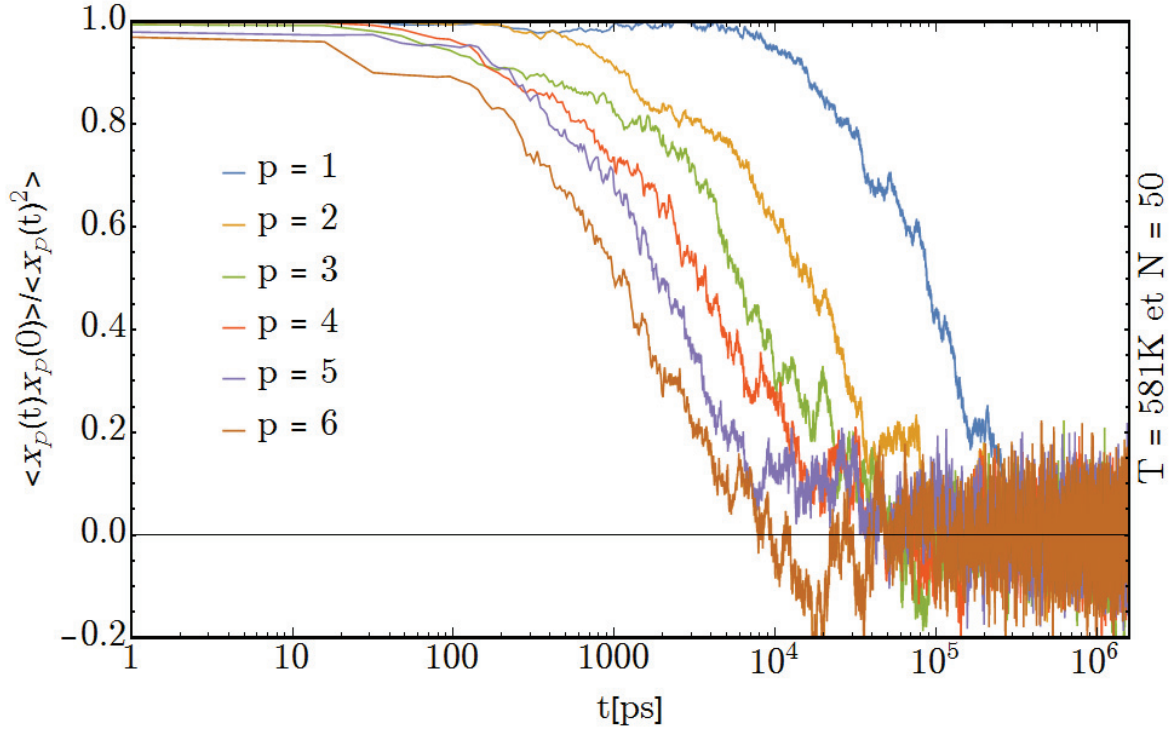


Figure 1.2.4: Les six premiers modes de relaxation de Rouse du modèle de Kremer et Grest.

1.3 Le modèle Isotrope

Dans la section 1.2 nous avons décrit le modèle de Kremer et Grest, mais notre objectif est d'étudier la dynamique et les propriétés statiques des polymères polaires. Nous allons donc adapter le modèle de Kremer et Grest pour prendre en compte les interactions fortes le long des chaînes. Pour dégrossir la tâche et nous faire guider dans notre travail, nous avons commencé par un modèle très simple et négligé l'aspect directionnel que peuvent avoir les interactions fortes. Le modèle isotrope représente des systèmes ioniques. Dans cette section notre objectif est d'avoir un modèle à deux énergies. Une énergie « faible » $E_{faible} := \epsilon_{LJ} = \epsilon$ pour les interactions faibles du type Van der Waals et une énergie « forte » $E_{forte} := \alpha(\epsilon)$ pour les interactions fortes de type liaison hydrogène ou ionique.

1.3.1 La description

La partie décrivant les interactions faibles est déjà présente dans le modèle de Kremer et Grest et elle est modélisée par le potentiel de Lennard-Jones. Pour la partie forte, nous avons tout simplement repris la forme du potentiel de Lennard-Jones et remplacé l'énergie de Lennard-Jones ϵ par une énergie variable $\alpha(\epsilon)$ qui prend des valeurs entre 4 à 8ϵ . Le modèle isotrope est donc identique au modèle de Kremer et Grest tel que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, sauf que nous ajoutons à certaines billes, en fonction de la densité d'interaction forte souhaitée, un

nouveau potentiel qui s'écrit comme :

$$U_{fort-iso}(|\mathbf{r}_{n,m}|) = 4\alpha(\epsilon) \left(\left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_{n,m}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_{n,m}|} \right)^6 \right), \quad \begin{cases} \forall |\mathbf{r}_{n,m}| \in \mathbb{R}^{+*} \\ \{n, m\} \in (\mathbb{N} \otimes \mathbb{N})^+ \end{cases} \quad (1.12)$$

Ce potentiel a la même forme que le potentiel de Lennard-Jones, mais il ne faut pas le confondre avec ce dernier. Le potentiel de Lennard-Jones est porté par l'ensemble des billes alors que le potentiel fort est porté uniquement par des billes fortes, ou autrement dit, les billes polaire. Une bille faible, interagit avec l'ensemble des billes uniquement avec une énergie faible. Une bille forte interagit avec les autres billes fortes avec une énergie forte et avec les billes faibles avec une énergie faible. Le tableau 1.2 et la figure 1.3.1 illustrent des interactions possibles dans le modèle isotrope.

Type de bille	Faible	Forte
Faible	Lennard-Jones	Lennard-Jones
Forte	Lennard-Jones	Forte

Table 1.2: Type d'interaction entre deux billes en fonction de leur type.

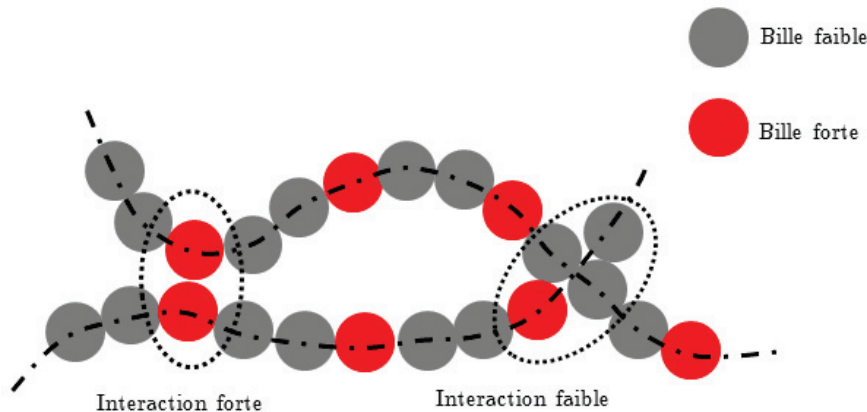


Figure 1.3.1: Illustration graphique des interactions possibles dans le modèle isotrope.

1.3.2 Les paramètres de simulation

Les paramètres du système isotrope sont les mêmes que le modèle de Kremer et Grest, sauf qu'il a deux nouveaux paramètres en plus ; α , l'énergie des interactions fortes et β , le ratio des interactions fortes ou autrement dit leur nombre divisé par le nombre total de bille dans le système.

Notre objectif est de faire varier α , l'énergie des interactions fortes, ainsi que leur ratio β , pour étudier l'impact de ces variations sur les propriétés de notre modèle telles que les modes de relaxation, la relaxation du module, la cavitation, etc.

Grandeur	Symbol	Unités de Lennard-Jones	Valeurs physiques
Energie des interactions fortes	α	5 à 8 ϵ	0.2 à 0.32 eV
Ratio des interactions fortes	β	—	0.02 à 0.33

Table 1.3: La suite du tableau 1.1, les grandeurs physiques du système isotrope.

1.3.3 La distribution des billes et l'agrégation

Comme nous l'avons fait pour le modèle de Kremer et de Grest dans la sous-section 1.2.3, ici nous allons voir quelques des propriétés du modèle isotrope, telles que la fonction de distribution radiale ou les modes de Rouse. L'objectif est de connaître l'effet de la densité et de l'énergie des interactions fortes sur la structure du modèle et de mieux le connaître afin de pouvoir interpréter les résultats que nous aurons. Sur la figure 1.2.3 nous avons la fonction de distribution radiale du modèle isotrope pour un système qui a une énergie d'interaction forte α qui est égale à 8ϵ pour plusieurs valeurs de β .

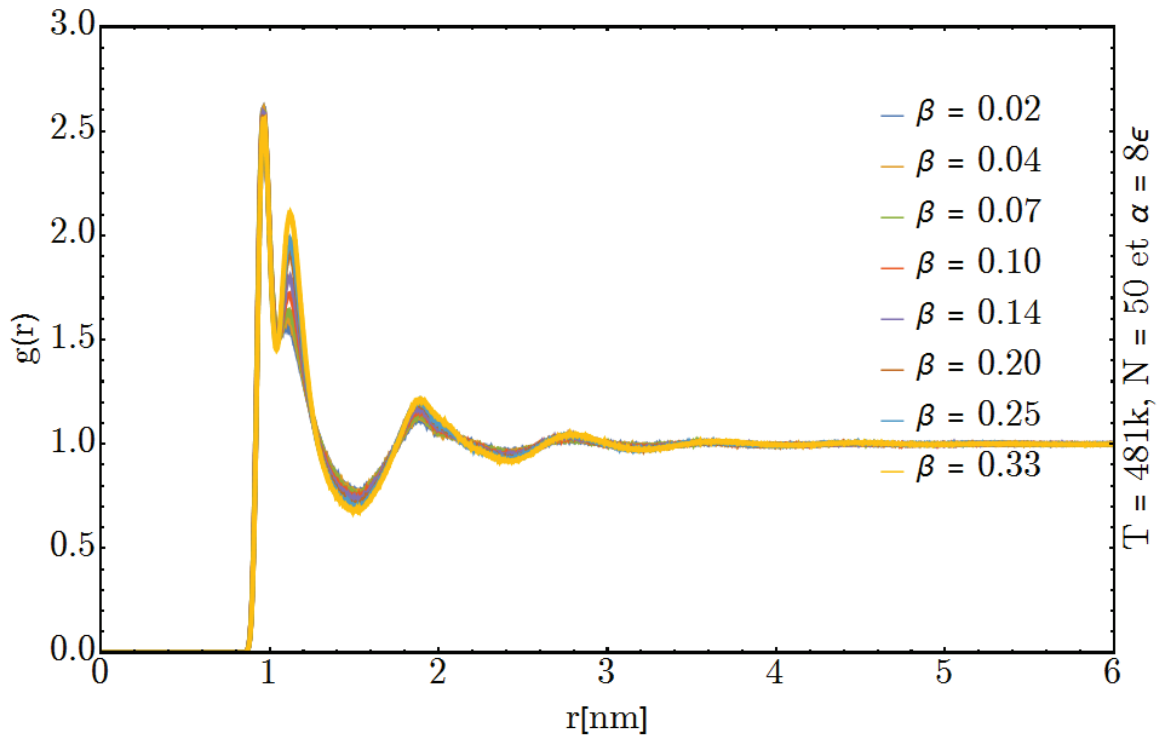


Figure 1.3.2: La fonction de distribution radiale $g(r)$ du modèle isotrope avec une énergie d'interaction forte de 8ϵ et plusieurs valeurs de β . Le pic correspondant à la première voisine appartenant à une autre chaîne augmente avec la densité des interactions fortes. Unité : $\epsilon = k_B T = 40meV$.

A première vue, la fonction de distribution radiale du modèle isotrope est plus accentuée que celle du modèle de Kremer et Grest, en particulier pour le pic qui est à $\sim 1.1nm$. Ce pic correspond à des voisins immédiats qui ne se trouvent pas sur la même chaîne. Faisons un zoom sur cette partie de la fonction de distribution radiale pour mieux voir les détails, voir sur la figure

1.3.3. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, le pic à $\sim 1.1nm$ augmente avec β , la densité des interactions forte. Souvenons-nous, l'emplacement de ce pic correspond au minimum du potentiel Lennard-Jones dans le modèle de Kremer et Grest, voir l'équation (1.1). Dans le modèle isotrope ce pic correspond également au minimum du potentiel isotrope qui modélise les interactions fortes, puisqu'il a la même forme que le potentiel de Lennard-Jones, voir l'équation (1.12). En augmentant β , donc le nombre de billes fortes, nous favorisons le nombre d'interactions fortes, d'où l'augmentation de l'amplitude du pic à $\sim 1.1nm$. Ceci peut être mis en évidence, sur la figure 1.3.4, en comparant la partie inter des fonction de distribution radiale du modèle de Kremer et Grest et le modèle isotrope.

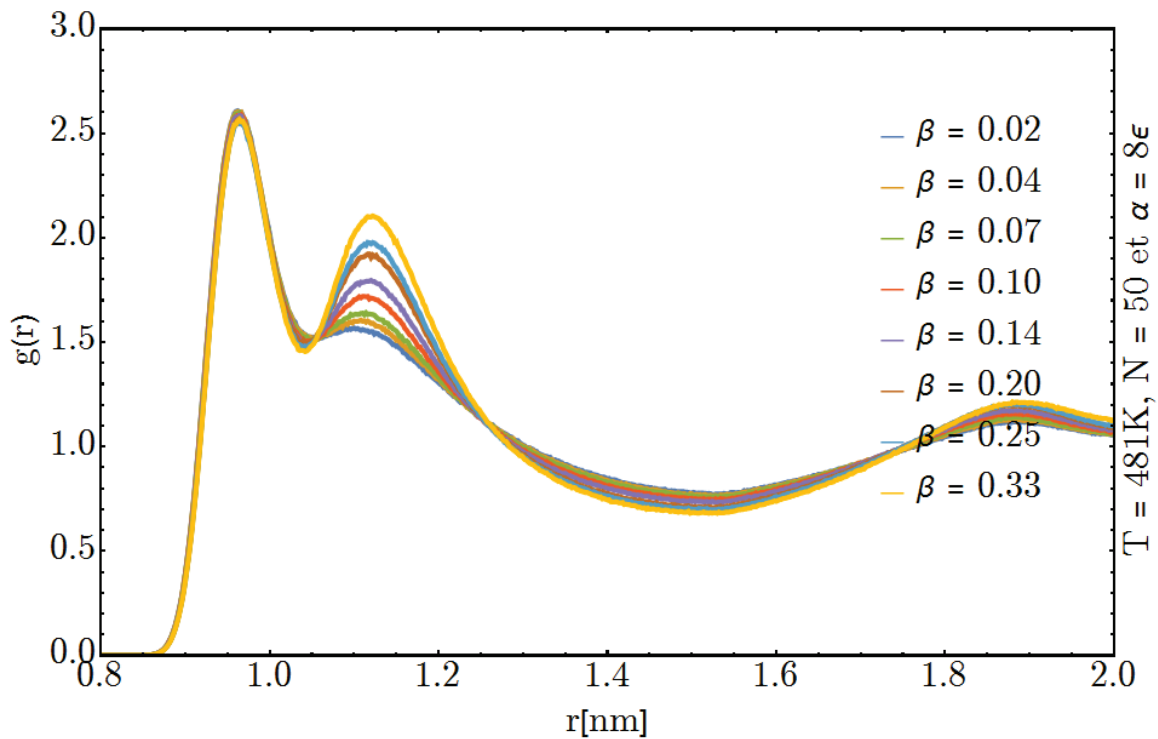


Figure 1.3.3: Un zoom sur la fonction de distribution radiale $g(r)$ du modèle isotrope pour plusieurs valeurs de β . Le nombre de premières voisines appartenant à une autre chaîne augmente avec la densité des interactions fortes. Unité : $\epsilon = k_B T = 40meV$.

De la même manière, nous pouvons observer l'effet de l'énergie des interactions fortes sur le pic à $\sim 1.1nm$, voir la figure 1.3.5. Nous venons de voir, et en expliquer la raison, qu'il y a une augmentation du nombre de liaisons fortes avec la densité des interactions fortes. L'augmentation de l'énergie a le même effet, plus le puits d'énergie est profond, plus la probabilité d'établir une liaison forte est grande, ce qui fait que le nombre de voisine immédiate augmente également avec l'énergie.

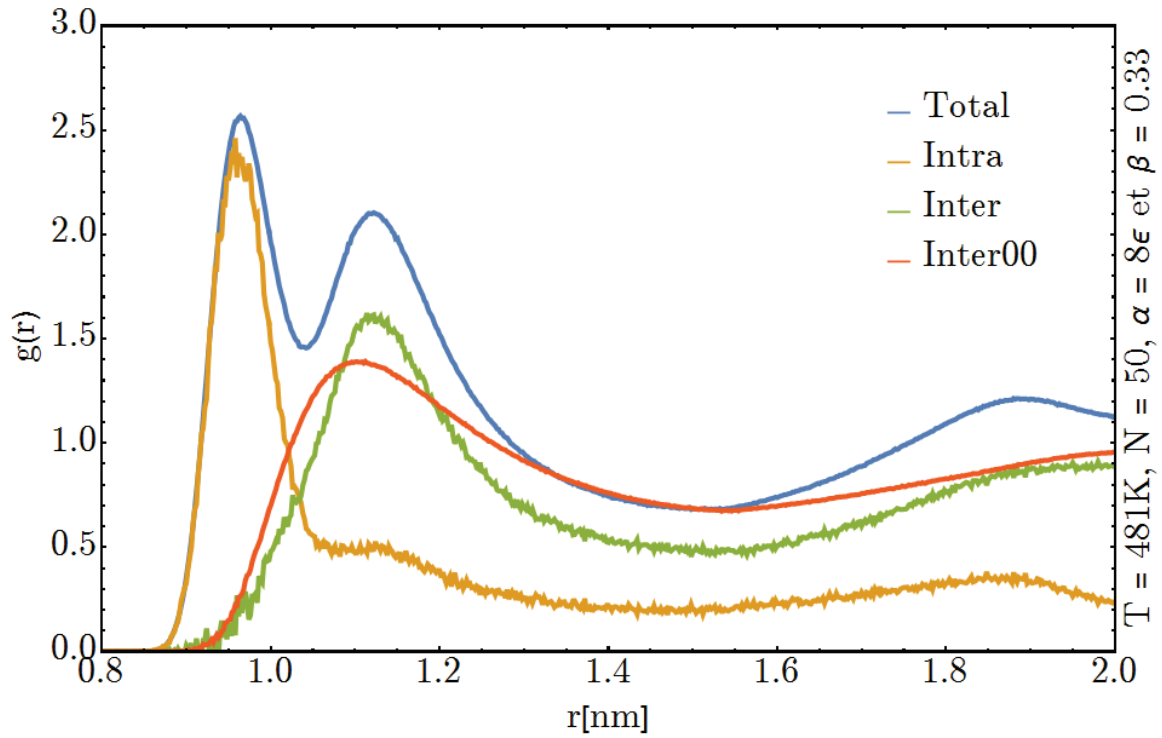


Figure 1.3.4: La fonction de distribution radiale $g(r)$ du modèle de Kremer et Grest et isotrope. Unité : $\epsilon = k_B T = 40 meV$.

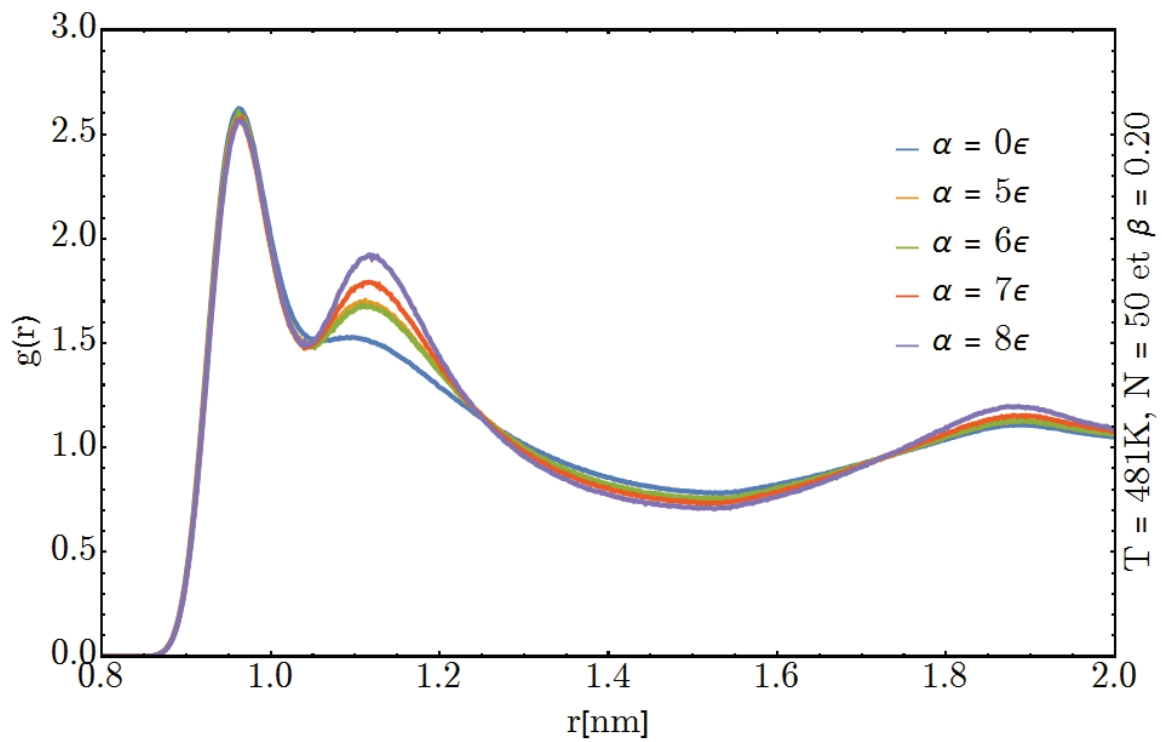


Figure 1.3.5: La fonction de distribution radiale $g(r)$ du modèle isotrope pour plusieurs énergies. Le pic à $\sim 1.1 nm$ augmente avec l'énergie, l'augmentation d'énergie des interactions fortes a un effet positif sur la probabilité de faire une liaison forte. Unité : $\epsilon = k_B T = 40 meV$.

Une autre quantité qui peut être intéressante à caractériser est le nombre de voisins fortes que peut avoir une bille forte. Pour cela nous avons calculé la fonction de distribution de nombre de voisins immédiates en fonction de l'énergie et la densité des interactions fortes. Sur la figure 1.3.6, nous avons les distributions de nombre de voisins par bille forte pour plusieurs valeurs d'énergies d'interaction forte et plusieurs valeurs de β . Pour les deux premières valeurs d'énergie, $\alpha = 5\epsilon$ et $\alpha = 6\epsilon$, nous pouvons identifier deux zones dans l'espace des phases en fonction de la densité ; une première $\forall\beta \leq 0.07$ et une seconde zone $\forall\beta > 0.07$. Dans la première zone la probabilité de trouver un nombre de voisine donné diminue avec le nombre de voisine, il est plus probable d'avoir des paires que des quadruplé de billes. Dans la seconde zone, qui concerne les systèmes avec une énergie $\alpha > 6\epsilon$, nous avons une distribution gaussienne non centrée autour de zéro, voir la figure 1.3.7.

Pour les deux premières valeurs d'énergie, $\alpha = 5\epsilon$ et 6ϵ , l'espérance mathématique est de 4 voisins, nous avons plus de chance d'avoir des quadruplés de billes fortes. Pour les systèmes qui ont une énergie d'interaction forte $\alpha = 7\epsilon$, l'espérance est de 5 voisins et pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha > 7\epsilon$, l'espérance est de 5 ou 6 en fonction de β . Pour ces systèmes la probabilité d'avoir une bille solitaire est faible voire nulle.

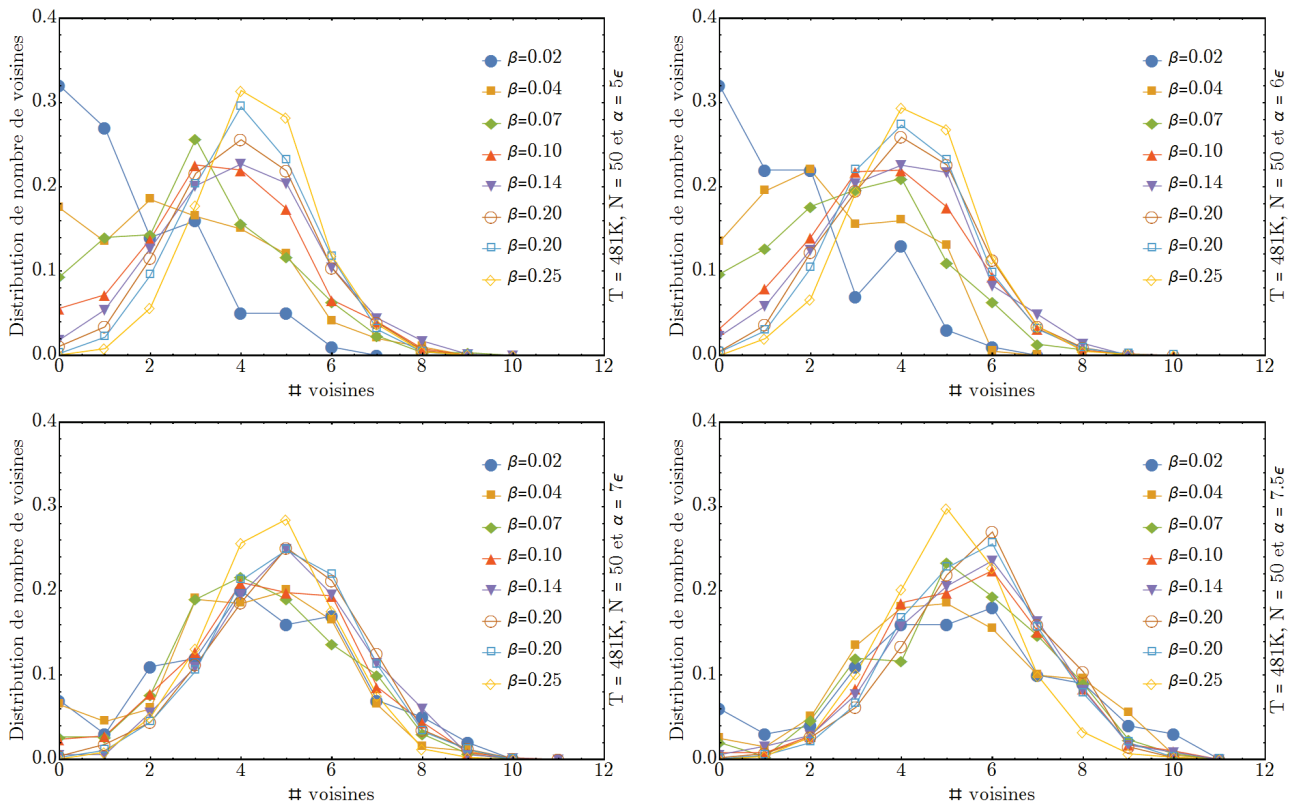


Figure 1.3.6: La fonction de distribution de nombre de voisins fortes par bille forte pour plusieurs valeurs d'énergie d'interaction α et plusieurs valeurs de β . En moyenne chaque bille forte a 5 à 6 autres voisins fortes. Unité : $\epsilon = k_B T = 40meV$.

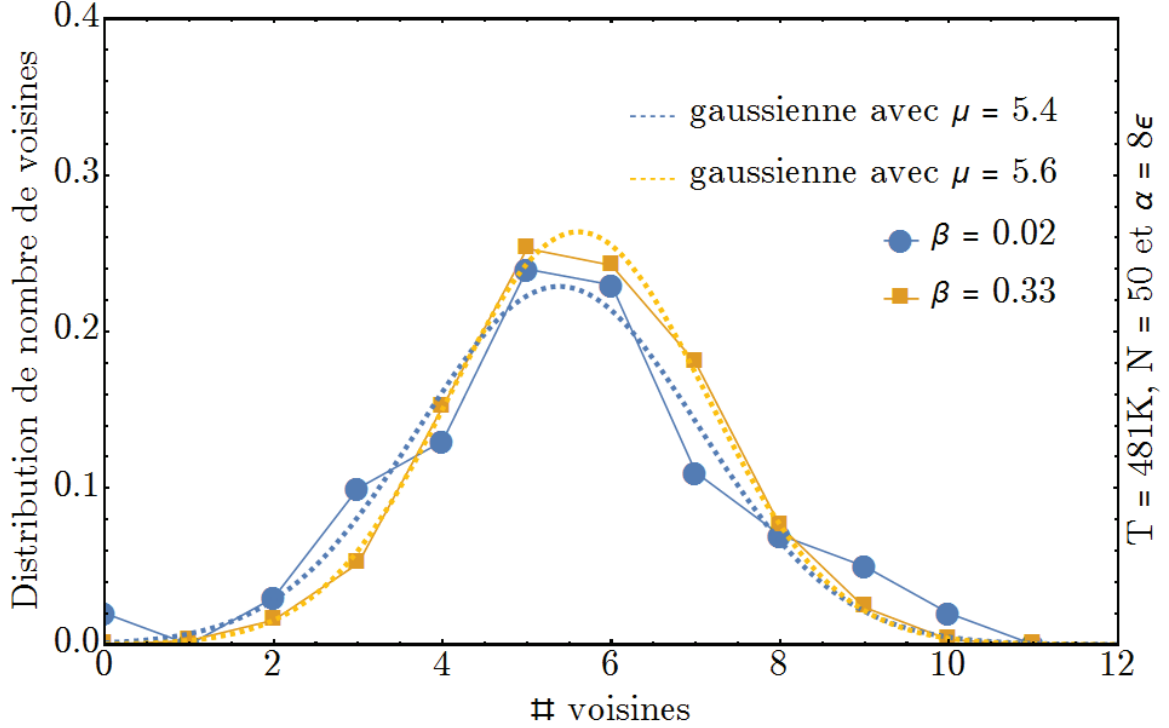


Figure 1.3.7: La fonction de distribution de nombre de voisins pour une énergie d'interaction $\alpha = 8\epsilon$ et plusieurs valeurs de β ainsi que deux ajustements gaussiens pour les deux valeurs extrêmes de β , cette fonction peut être ajustée avec une fonction gaussienne. Unité : $\epsilon = k_B T = 40 meV$.

1.3.4 Les modes de Rouse

Comme dans la sous-section 1.2.4, nous allons regarder les modes de relaxation de Rouse pour le modèle isotrope. Nous pouvons reprendre l'équation (1.9) pour étudier les modes de relaxation, mais pour le modèle isotrope cette équation n'a pas une solution analytique connue et donc la fonction $f(p, q, t, \alpha, \beta)$ de l'équation (1.13) reste à déterminer par des méthodes numériques, voir la figure 1.3.8.

$$\frac{\langle X_{p\mu}(t, \alpha, \beta) X_{q\nu}(0, \alpha, \beta) \rangle}{\langle X_p(0, \alpha, \beta)^2 \rangle} := f(p, q, t, \alpha, \beta) \quad (1.13)$$

Nous allons dans le chapitre suivant étudier systématiquement l'effet de l'énergie et de la densité des interactions fortes sur les modes de relaxation de Rouse, mais nous pouvons déjà faire une remarque intéressante. Sur la figure 1.3.8 nous pouvons constater qu'il y a un ralentissement global par rapport à ce que nous avons sur la figure 1.2.4. Nous pressentons déjà que ce ralentissement doit être une fonction croissante de α et de β , l'énergie et la densité des interactions fortes. En effet, la présence d'interactions fortes le long des chaînes devrait *a priori* ralentir la relaxation des chaînes. Nous comprenons bien que pour pouvoir relaxer une chaîne doit casser les liaisons qui la lient aux autres chaînes et plus l'énergie d'interaction est grande, plus il lui faut du temps pour casser une liaison et plus la densité des sites fortes est grande, plus le nombre de liaisons à casser grand.

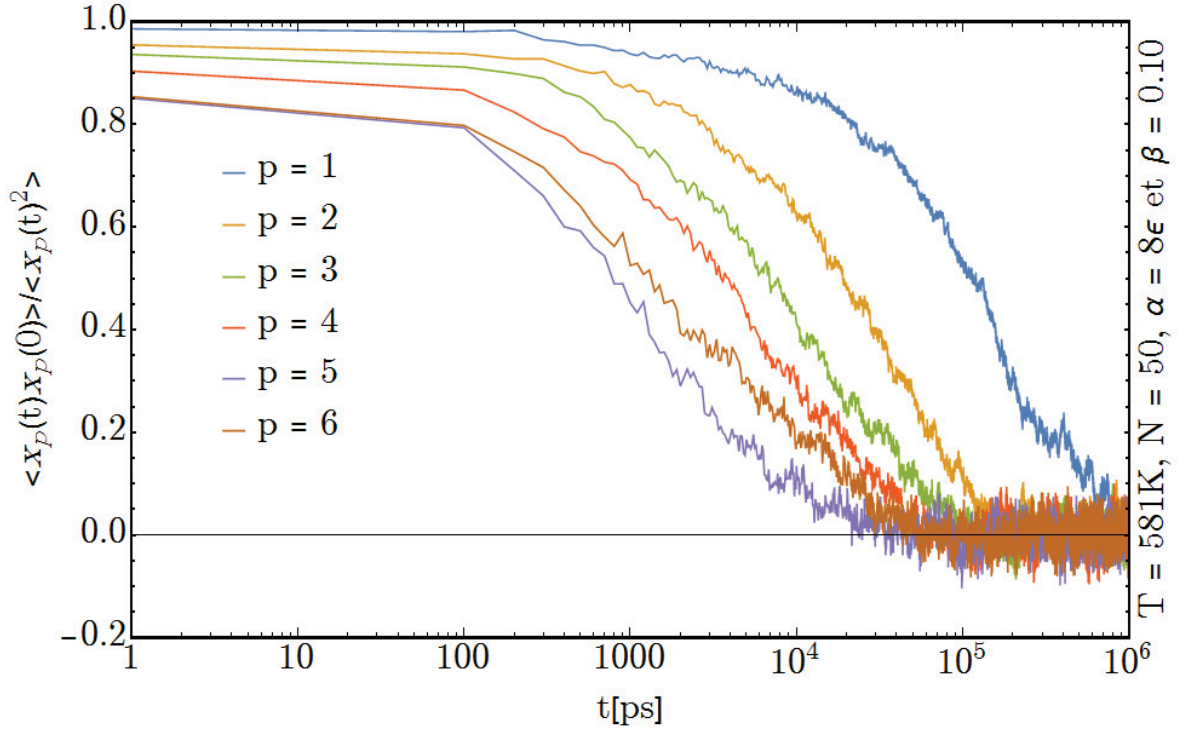


Figure 1.3.8: Les six premiers modes de relaxation de Rouse du modèle isotrope pour une énergie d'interaction $\alpha = 8\epsilon$ et un ratio $\beta = 0.10$. Les modes à grande échelle restent exponentiels, ce qui n'est pas forcément vrai pour les modes à petite échelle. Nous constatons un ralentissement en fonction de la densité et de l'énergie des interactions fortes. Unité : $\epsilon = 40\text{meV}$ et $k_B T = 1.2\epsilon$.

1.4 Le modèle directionnel

Dans la section 1.3 nous avons introduit le modèle isotrope dans lequel les interactions fortes sont modélisées par un potentiel isotrope de la même forme que le potentiel de Lennard-Jones. Ce modèle est très simple et robuste, mais il ne représente pas les polymères avec des interactions fortes directionnelles. Il a également le défaut de permettre à une bille forte d'avoir un grand nombre d'interaction forte comme nous l'avons vu sur la figure 1.3.6 et discuté dans la sous-section 1.3.3.

Dans cette section, nous allons enrichir le modèle isotrope en prenant en compte l'aspect directionnel que peuvent avoir les interactions fortes au sein des matériaux polymères. Nous allons commencer par la description du modèle et faire le lien avec le modèle isotrope. Ce lien nous permettra de comparer nos résultats. Ensuite nous examinons quelques propriétés du modèle directionnel.

1.4.1 La description

Commençons par nous intéresser au potentiel d'interaction dipôle-dipôle. L'équation (1.14) décrit le potentiel d'interaction entre deux dipôles :

$$U_{dd}(\mathbf{r}_{12}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{12}|^3} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{e}_{12})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{e}_{12})) \quad (1.14)$$

où $\mathbf{r}_{12} = |\mathbf{r}| \mathbf{e}_{12}$ est le vecteur joignant les centres des deux dipôles, les $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ sont les moments dipolaires des dipôles et nous avons $\mu = |\boldsymbol{\mu}_1| = |\boldsymbol{\mu}_2| = dq$, ϵ_0 est la permittivité du vide et d la distance entre les deux charges $+q$ et $-q$, respectivement représentée par la bille rouge et bleue sur la figure illustratrice. Nous pouvons écrire cette équation comme :

$$U_{dipole-dipole}(\mathbf{r}_{12}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{12}|^3} (\cos(\theta_{12}) - 3\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)) \text{ avec : } \theta_1 - \theta_2 = -\theta_{12} \quad (1.15)$$

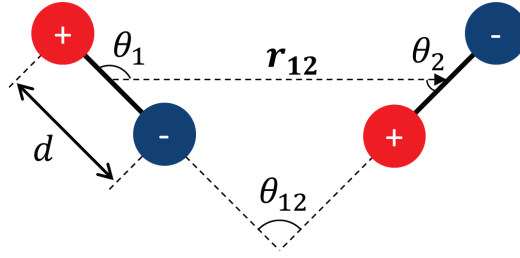


Figure 1.4.1: Illustration graphique des interactions de deux dipôles en interaction.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.4.2, ce potentiel favorise certains angles, les deux zones plus foncées - à gauche en haut et en bas à droite - délimitées par les lignes rouges, et en rejette d'autres, la zone plus claire au milieu de la figure. C'est précisément ce que nous voulons pour modéliser les interactions fortes directionnelles. Les deux questions auxquelles nous allons répondre sont : (i) comment nous allons établir un lien entre le modèle isotrope et le modèle directionnel ? (ii) comment nous allons ajouter ce potentiel au modèle Kremer et Grest ?

Pour répondre à la première question ; notre objectif est de rajouter le potentiel d'interaction dipôle-dipôle au modèle de Kremer et Grest, ce potentiel peut s'écrire :

$$U_{dd}(\mathbf{r}_{n'm'}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = -\frac{(dq)^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{n'm'}|^3} (\cos(\theta_{12}) - 3\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)) \begin{cases} \forall |\mathbf{r}_{n'm'}| \in \mathbb{R}^{+*} \\ \{n', m'\} \in N(\beta)_{foret}^2 \end{cases} \quad (1.16)$$

Nous imposons que les paramètres de l'équation (1.16) aient des valeurs fixes sauf la charge q et c'est en choisissant sa valeur que nous allons contrôler l'énergie des interactions dipôle-dipôle. Le tableau 1.4 nous donne les types d'interaction entre deux bille en fonction de leur type.

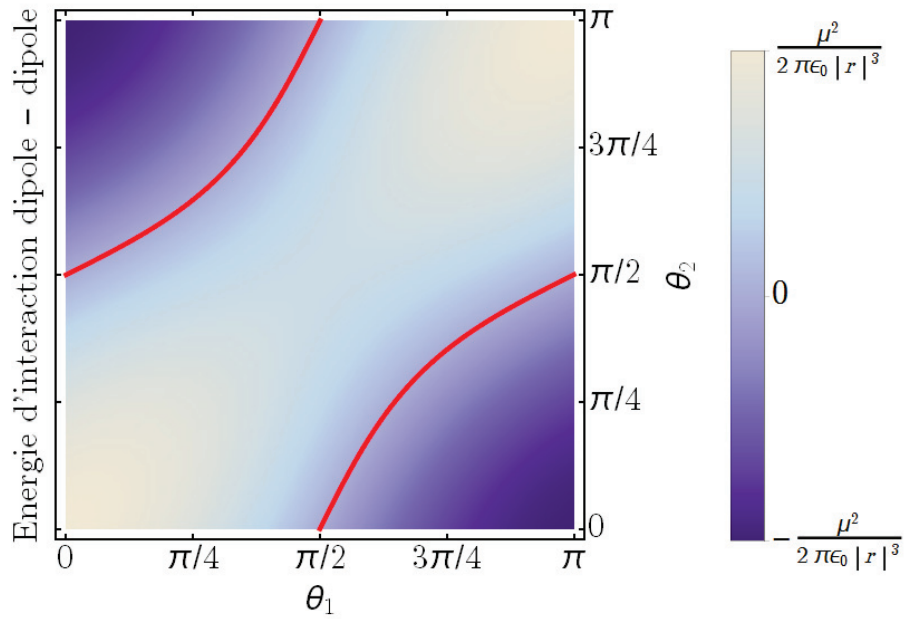


Figure 1.4.2: L'énergie d'interaction dipôle-dipôle en fonction des angles θ_1 et θ_2 , voir la figure 1.4.1

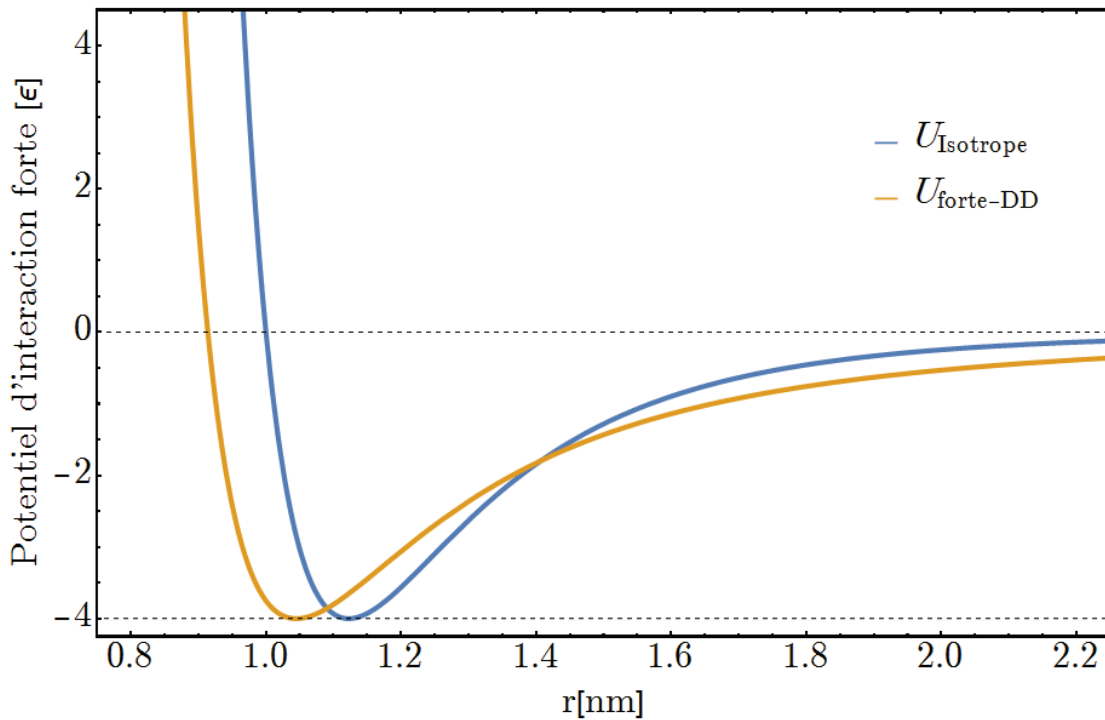


Figure 1.4.3: En bleu, le potentiel d'interaction forte pour une énergie $\alpha = 4\epsilon = 160\text{meV}$ et en jaune le potentiel directionnel aligné pour lequel la charge q a été choisie pour que sa profondeur soit de ϵ . Unité : $\epsilon = k_B T = 40\text{meV}$.

Comme nous pouvons le voir sur ce tableau, pour le modèle directionnel le potentiel d'interaction forte est la somme du potentiel de Lennard-Jones et du potentiel d'interaction dipôle-dipôle et

Type de bille	Faible	Forte
Faible	Lennard-Jones	Lennard-Jones
Forte	Lenard-Jones	Lennard-Jones + dipôle-dipôle

Table 1.4: Type d'interaction entre deux billes en fonction de leur type pour le modèle directionnel.

elle s'écrit :

$$U_{forte-dd}(\mathbf{r}_{n'm'}, \boldsymbol{\mu}_{n'}, \boldsymbol{\mu}_{m'}) = U_{LJ}(|\mathbf{r}_{n'm'}|) + U_{dipole-dipole}(\mathbf{r}_{n'm'}, \boldsymbol{\mu}_{n'}, \boldsymbol{\mu}_{m'}) \quad (1.17)$$

Dans l'alignement le plus favorable des dipôles, c'est-à-dire quand $\boldsymbol{\mu}_{n'} = -\boldsymbol{\mu}_{m'} := \boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e}$ et $\mathbf{r}_{n'm'} \wedge \mathbf{e} = 0$, ce potentiel devient :

$$U_{forte-dd}(|\mathbf{r}_{n'm'}|, \mu, -\mu) = U_{LJ}(|\mathbf{r}_{n'm'}|) - \frac{(dq)^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{n'm'}|^3} \quad (1.18)$$

Dans l'équation (1.18), qui ne dépend que de la distance entre dipôles, la seule inconnue est la charge q . Pour faire le lien avec le modèle isotrope, nous allons choisir la valeur de q de sorte que la profondeur du potentiel fort directionnel aligné coïncide avec l'énergie d'interaction du modèle isotrope, voir la figure 1.4.3. Pour cela nous devons résoudre le système suivant où les inconnus sont r_{min} et q :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} U_{forte-dd}(r, dq, -dq) |_{r=r_{min}} = 0 \\ U_{forte-dd}(r_{min}, dq, -dq) = U_{forte-iso}(2^{1/6}\sigma) \end{cases} \quad (1.19)$$

Ici, la valeur de r_{min} proprement dit ne nous intéresse pas, voir le tableau 1.5, en revanche la valeur de q nous permet de faire le lien entre les systèmes isotropes et directionnels. Par exemple un système isotrope qui a une énergie d'interaction forte $\alpha = 10\epsilon$ va avoir un système directionnel équivalent qui a une charge $q = 0.74e$, e étant la charge élémentaire pour une taille de dipôle $d = 0.5\sigma$, voir le tableau 1.5.

La valeur de α	5 ϵ	6 ϵ	7 ϵ	8 ϵ	9 ϵ	10 ϵ	11 ϵ	12 ϵ
La charge correspondent	0.520e	0.574e	0.622e	0.666e	0.706e	0.743e	0.777e	0.810e
r_{min}	1.031 σ	1.019 σ	1.009 σ	1.000 σ	0.992 σ	0.985 σ	0.979 σ	0.973 σ

Table 1.5: Les valeurs d'énergie d'interaction forte des systèmes isotropes et les charges correspondantes pour les systèmes directionnels pour une taille de dipôle $d = 0.5\sigma$ avec $\sigma = 1nm$.

Répondons à la seconde question. La façon la plus simple d'intégrer ce nouveau potentiel dans le modèle est la suivante ; nous allons tout simplement rajouter un dipôle à l'intérieur de chaque bille forte pouvant établir une interaction forte, voir la figure 1.4.4. En effet, pour résoudre nos modèles nous effectuons des simulations en dynamique moléculaire et cette façon de procéder est la plus simple et la plus adaptée.

Les dipôles sont créés en fixant deux charges, positive et négative, à l'intérieur des billes fortes. Ces charges sont fixées à l'aide d'un potentiel harmonique à une distance de $d \sim 0.5nm$ l'une à l'autre pour former un dipôle. Il faut aussi fixer l'angle formé par l'une des charges, le centre de la bille forte et l'autre charge θ_{cbc} . θ_{dp} est l'angle entre le dipôle ainsi créé et l'axe du polymère qui passe par le centre de la bille forte et ses voisines, voir la figure 1.4.4. Ceci se fait également à l'aide des potentiels harmoniques. Et pour finir, nous devons limiter la possibilité de libre rotation du dipôle autour de l'axe du polymère, pour cela, nous avons donné une masse à nos charges et nous les avons couplés au thermostat. Le rajout des charges à l'intérieur d'une bille n'est pas une chose anodine et ce modèle est complexe que le modèle isotrope et l'utilisation du potentiel FENE devient difficile. Nous avons dû remplacer le potentiel liant de l'équation (1.3) par son développement en séries limitées.

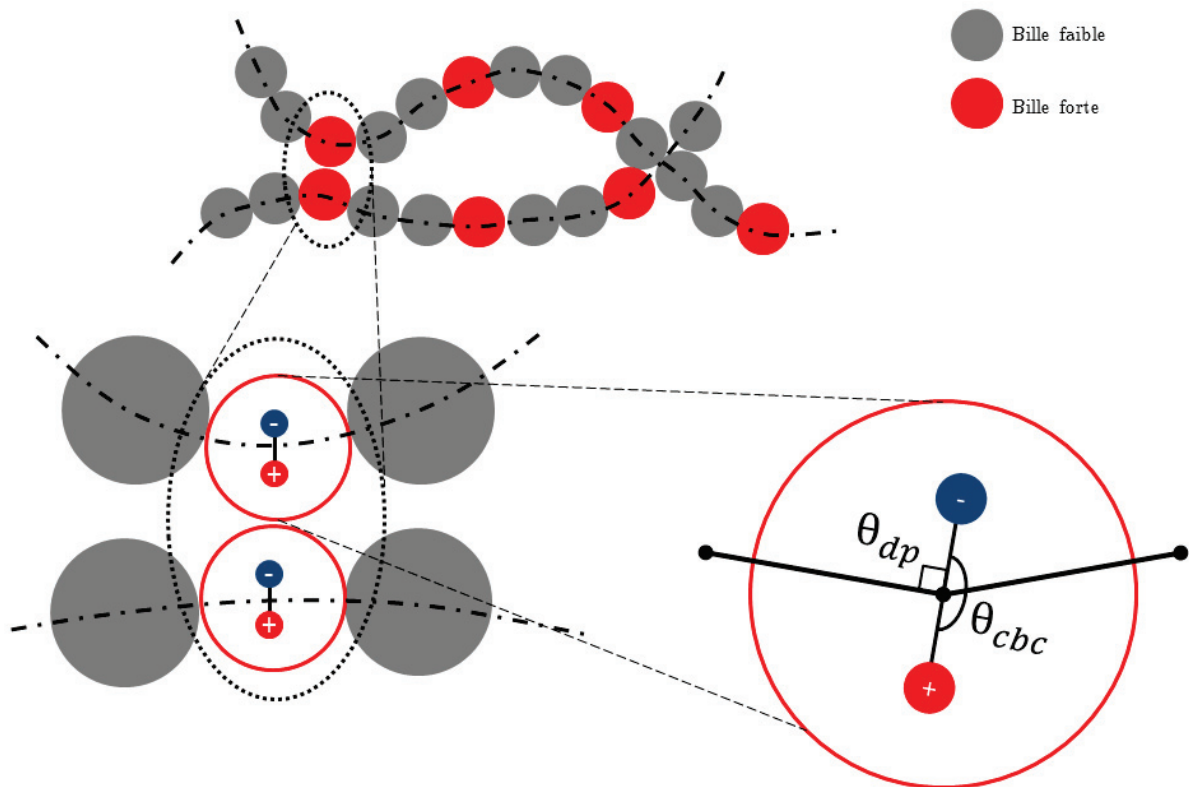


Figure 1.4.4: Illustration graphique de la façon dont un dipôle est rajouté à une bille forte.

1.4.2 Les paramètres de simulation

Dans cette sous-section nous allons donner les paramètres de simulation pour nos systèmes directionnels. Le premier paramètre est la charge, nous avons vu dans la sous-section 1.4.1 comment elle est choisie. Ensuite, la taille du dipôle, quant à elle, elle doit être petite devant la taille des billes par exemple un rapport de 5 serait une bonne taille, mais pour des raisons numériques, nous avons dû nous contenter d'un rapport de 2. Les valeurs des angles dipôle-polymère et charge-

bille-charge se comprennent assez bien, voir la figure 1.4.4. r_{equil} et k_{Har} coulent de l'équation (1.4).

Grandeur	Symbol	Unités de Lennard-Jones	Dans le SI
Charge	q	—	0.52 à 0.81 e
Distance entre chargee	d	0.5	0.5nm
Rigidité charge-charge	k_d	$\sim 500\epsilon/\sigma^2$	$\sim 20 eV/nm^2$
Angle dipôle-polymère	θ_{dp}	$\pi/2$	$\pi/2$
Angle charge-bille-charge	θ_{cbc}	π	π
Rigidité angle dipôle-polymère	$k_{\theta_{dp}}$	2ϵ	80meV
Rigidité angle charge-bille-charge	$k_{\theta_{aba}}$	2ϵ	80meV
Taille des billes	r_{equil}	~ 0.96	$\sim 0.96 nm$
Rigidité bille-bille	k_{Har}	$\sim 500\epsilon/\sigma^2$	$\sim 20 eV/nm^2$
Ratio des interactions fortes	β	—	0.02 à 0.33

Table 1.6: La suite des tableaux 1.1 et 1.3, les grandeurs physiques du système directionnel.

Remarque 1.4.1: la valeur de k_d peut paraître petite, en effet le puits de potentiel fixant les charges doit être suffisamment profond pour que les deux charges restent à une distance constante l'une par rapport à l'autre, mais ce n'est pas le cas ici. Un potentiel harmonique trop raide augmente la fréquence des vibrations du dipôle, ce qui exige une diminution du pas de calcul δt et donc un temps de simulation plus long voir trop long. Pour éviter cela, nous avons repris la même valeur que k_{Har} et pour que les charges des dipôles ne s'éloignent pas trop, nous avons utilisé l'option *distance restraints* proposée par le logiciel de calcul que nous avons utilisé, GROMACS, voir www.gromacs.org.

1.4.3 La distribution des billes et l'agrégation

Pour intégrer les dipôles dans le modèle de Kremer et Grest, nous avons dû modifier plusieurs choses dans le modèle initial. Il y a eu : le remplacement du potentiel FENE par un potentiel harmonique, le rajout de deux billes chargées à l'intérieur des billes fortes, ajouter un potentiel harmonique pour rigidifier et fixer les charges afin de créer des dipôles, etc. Ces modifications peuvent changer les propriétés du modèle directionnel.

Pour nous rassurer que l'effet de ces modifications n'est pas trop grand sur nos systèmes et qu'il reste négligeable, nous avons commencé par créer deux systèmes tests. Dans le premier, nous avons uniquement remplacé le potentiel FENE par son équivalent harmonique et dans le second, nous avons ajouté les dipôles sans charge pour pouvoir comparer l'effet de la présence des dipôles sur notre modèle. Commençons par regarder la fonction de distribution radiale du système sans dipôle, voir la figure 1.4.5 à gauche. Exactement comme pour le modèle de Kremer et Grest, la partie inter décrit la distribution des voisines qui ne sont pas immédiates ou des billes d'une autre chaîne et le pic à $\sim 1.1nm$ correspond au minimum du potentiel Lennard-Jones, voir l'équation

(1.1). La partie intra correspond à la structure interne des chaînes et le pic à $\sim 0.96\sigma$ correspond au minimum du potentiel harmonique qui lie les billes d'une même chaîne, voir le tableau 1.6.

Sur la figure 1.4.5 à droite, nous pouvons comparer la fonction de distribution radiale du modèle de Kremer et Grest avec le modèle directionnel. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, la distribution de la partie intra est moins large pour le modèle de Kremer et Grest. Ceci peut s'expliquer facilement, en effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.2.2, le potentiel harmonique équivalent qui remplace le potentiel FENE dans le modèle directionnel est moins raide sur ses extrémités que le potentiel liant de l'équation (1.3), le potentiel harmonique varie toujours comme x^2 alors le potentiel liant, quant à lui, varie dans le voisinage du zéro comme $1/x^{12}$ et comme $\ln(1 - x^2)$ dans le voisinage de $R_0 = 1.5\sigma$ donc très rapidement. Ceci fait que la distribution de la distance entre des billes est plus large pour le modèle directionnel que pour le modèle initial ou le modèle isotrope.

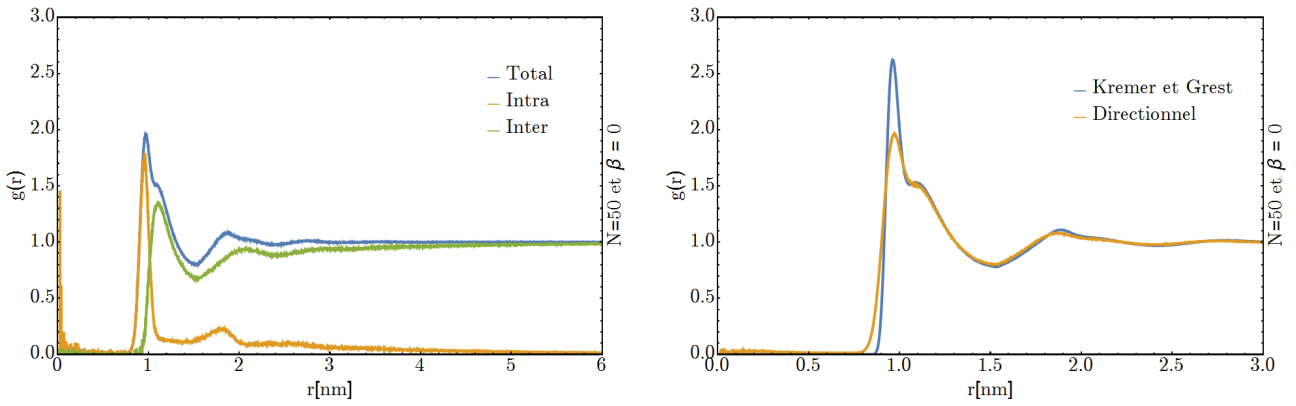


Figure 1.4.5: A gauche, la fonction de distribution radiale $g(r)$ du modèle directionnel pour une énergie d'interaction nulle et aucun dipôle et à droite, la comparaison des $g(r)$, en bleue, du modèle de Kremer et Grest et, en jaune, du modèle directionnel. La fonction de distribution radiale du modèle directionnel est plus large que celle du modèle initial car le potentiel harmonique est plus mou que le potentiel FENE.

Ensuite, la question qui se pose est celle de l'effet que le rajout des dipôles peut avoir sur notre modèle. Pour vérifier que cet effet n'est pas trop grand, nous avons créé un système avec une densité de billes forte de 33% avec une énergie d'interaction nulle (la charge des dipôles est égale à zéro) et nous avons tracer sa fonction de distribution radiale, voir la figure 1.4.6 à droit, comme nous pouvons le voir le rajout des dipôles n'a aucun effet sur $g(r)$.

Toujours sur la figure 1.4.6, mais à droite cette fois-ci, nous avons la fonction de distribution radiale du modèle directionnel avec une densité de 33%. Sur cette figure nous avons commencé à charger les dipôles progressivement. Nous constatons qu'en augmentant l'énergie d'interaction, la fonction de distribution radiale diminue pour $r = 1.12nm$. Cette valeur de r correspond à des voisines immédiates qui ne sont pas de la même chaîne. Par contre $g(r)$ augmente pour $r = 0.96nm$, cette valeur de r correspond à des voisines immédiates appartenant à la même chaîne. Pour le modèle directionnel, la valeur de $r = 0.96nm$ peut également correspondre au minimum du potentiel liant,

voir r_{min} du tableau 1.5. En augmentant l'énergie d'interaction, le potentiel dipôle-dipôle qui se comporte comme $1/r^3$ vient aider la partie en $1/r^6$ du potentiel de Lennard-Jones, d'où l'effet constaté sur la fonction de distribution radiale.

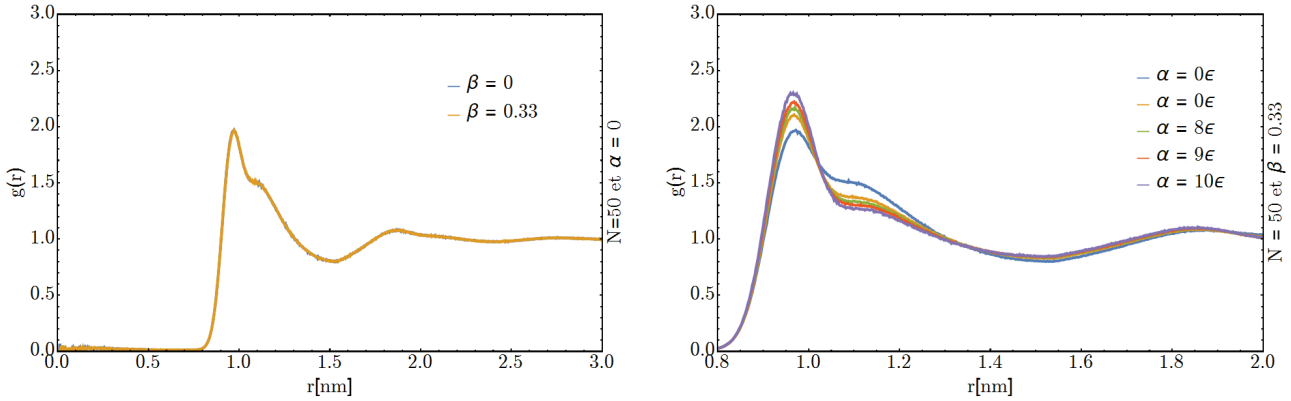


Figure 1.4.6: A gauche, la comparaison des fonctions de distribution radiale $g(r)$, en bleue, du modèle directionnel sans aucun dipôle et, en jaune, avec une densité de 33% de dipôle avec une charge nulle ; les deux fonctions coïncident ce qui montre que le fait de rajouter des dipôles est sans conséquence sur $g(r)$. A droite, $g(r)$ du modèle directionnel pour plusieurs énergies d'interaction. Unité $\epsilon = k_B T = 40meV$.

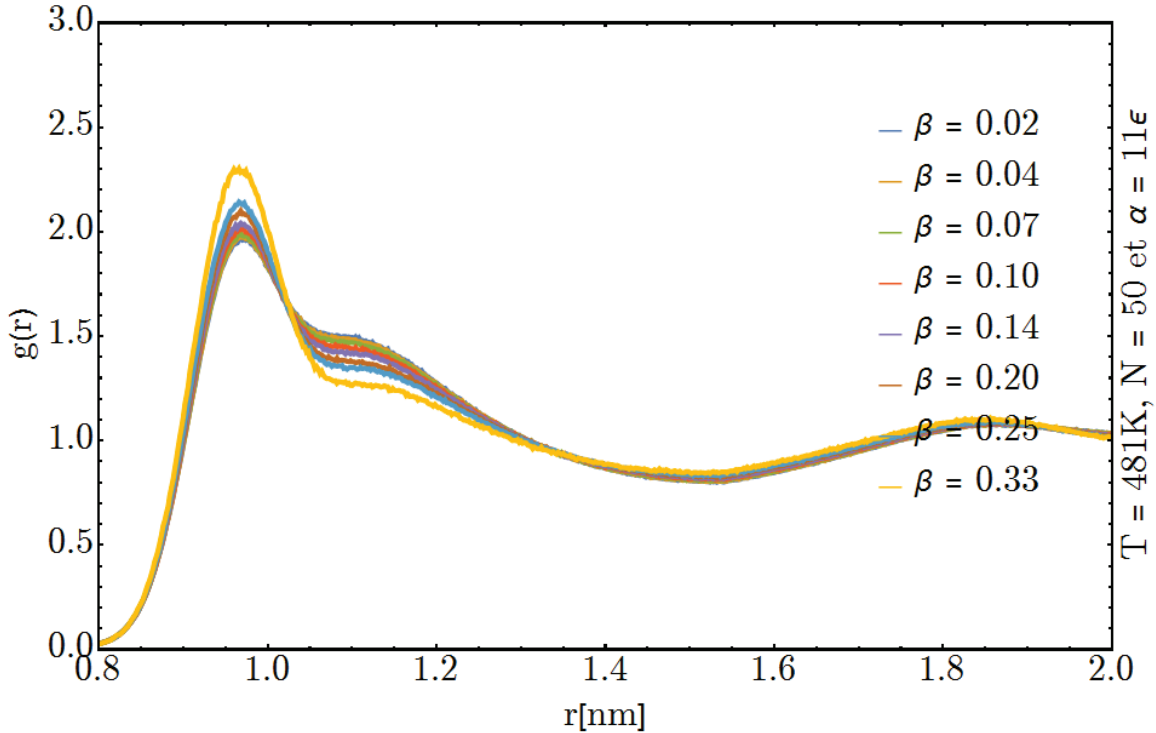


Figure 1.4.7: La fonction de distribution radiale pour plusieurs valeur de densité β . Unité : $\epsilon = k_B T = 40meV$.

Regardons à présent l'effet de la densité sur la fonction de distribution radiale des billes. Sur la figure 1.4.7 nous avons $g(r)$ pour une énergie de $\alpha = 11\epsilon$ et nous avons varié la densité des interactions fortes. En augmentant la densité nous avons le même effet que pour l'énergie, $g(r)$

diminue pour $r = 1.12nm$ et elle augmente pour $r = 0.96nm$ quand la densité augmente. Cette fois-ci c'est l'augmentation du nombre de billes fortes qui est responsable de cet effet. Il y a de plus en plus de billes fortes en interaction forte, d'où l'effet en question.

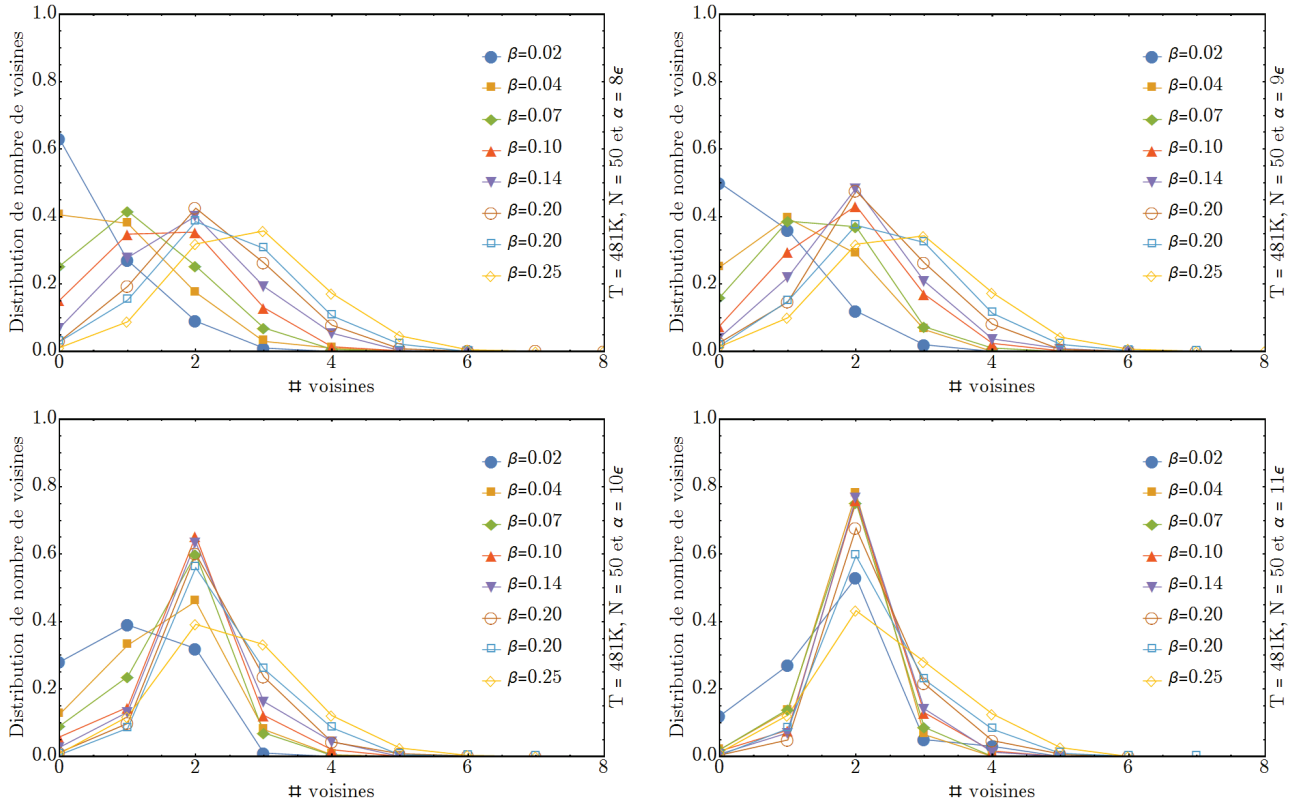


Figure 1.4.8: La fonction de distribution de nombre de voisins fortes pour une bille forte pour plusieurs valeurs d'énergie d'interaction α et plusieurs valeurs de β . En moyenne chaque bille forte a 1 à 3 autres voisins forte. Unité : $\epsilon = k_B T = 40meV$.

Comme dans la sous-section 1.3.3, nous allons étudier la fonction de distribution de nombre de voisins immédiates en fonction de l'énergie et la densité des interactions fortes. Sur la figure 1.4.8, nous avons les distributions de nombre de voisine pour plusieurs valeurs d'énergie d'interaction forte et plusieurs valeurs de β . Un peu comme pour les systèmes isotropes, nous pouvons identifier deux zones, qui disparaissent assez rapidement avec l'augmentation de l'énergie, dans l'espace des phases en fonction de la densité. Une première zone $\forall \beta \leq 0.07$ où la probabilité de trouver un nombre de voisins données diminue avec le nombre de billes et une seconde zone $\forall \beta > 0.07$ où la fonction de distribution de nombre de voisins est une fonction gaussienne, voir la figure 1.4.9.

Rappelons-nous, pour les systèmes isotropes, l'espérance mathématique des fonctions de distribution de nombre de voisine était de l'ordre de 4 à 5 voisins. Pour les systèmes directionnels ce nombre est plus proche de 2, nous avons plus de chance de trouver des triplés de billes fortes en interaction.

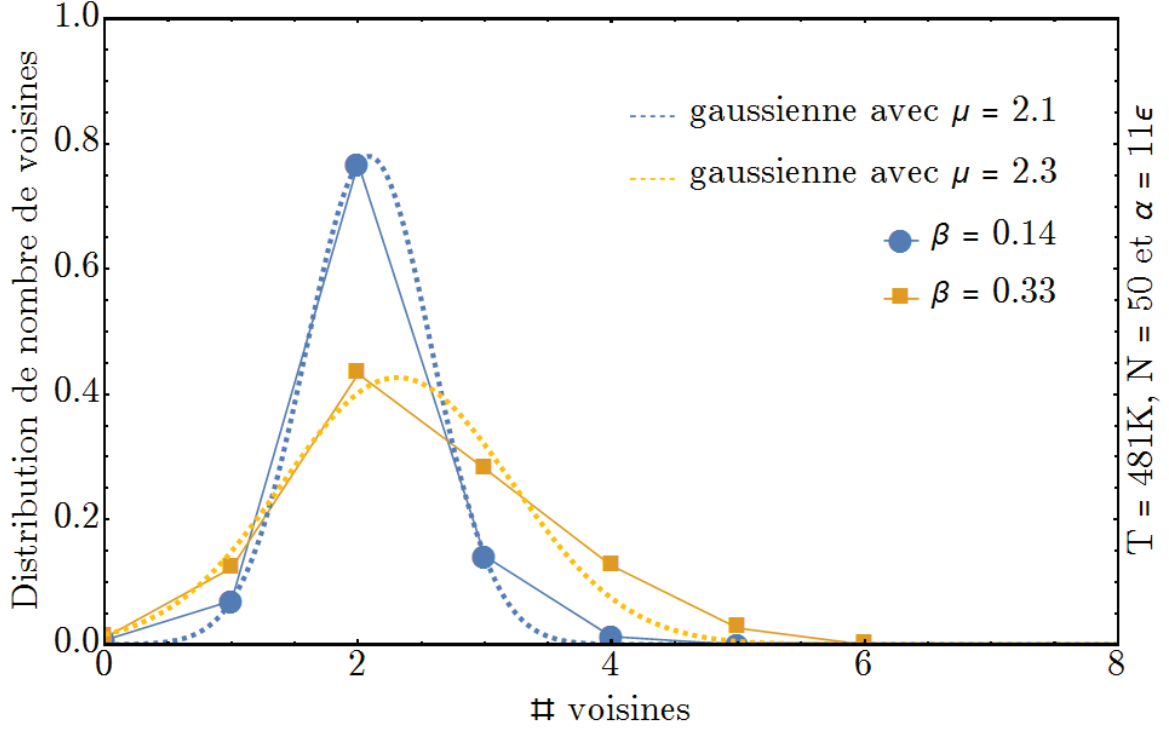


Figure 1.4.9: La fonction de distribution du nombre de voisins pour une énergies d'interaction $\alpha = 11\epsilon$ et plusieurs valeurs de β et deux ajustements gaussiens pour les deux valeurs extrêmes de β , cette fonction peut être approchée avec une fonction gaussienne. Unité : $\epsilon = k_B T = 40\text{meV}$.

1.4.4 Les mode de Rouse

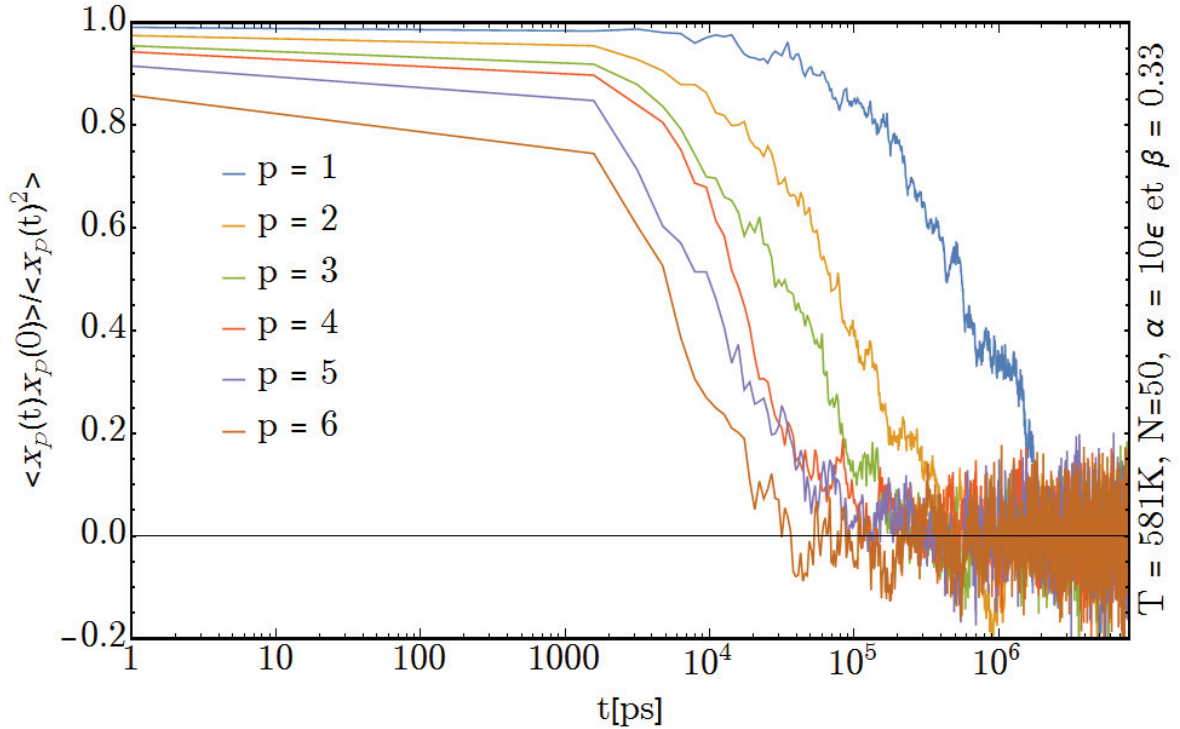


Figure 1.4.10: Les six premiers modes de relaxation de Rouse du modèle directionnel pour une énergie d'interaction $\alpha = 11\epsilon$ et un ratio $\beta = 0.33$. Unité : $\epsilon = k_B T = 40\text{meV}$.

Comme dans les sous-sections 1.2.4 et 1.3.4 nous avons examiné rapidement les modes de relaxation de Rouse pour le modèle de sans interaction fortes et le modèle isotrope, nous allons regarder ces modes pour le modèle directionnel. Pour cela, nous devons à nouveau résoudre numériquement l'équation (1.9) et trouver la fonction $f_{ad}(p, q, t, \alpha, \beta)$ en utilisant la dynamique moléculaire, voir la figure 1.4.10.

Ici aussi, sans surprise, nous constatons un ralentissement des modes de relaxation. Nous étudierons l'effet de l'énergie et la densité des interactions fortes sur les modes de relaxation à petite et à grande échelle dans le chapitre suivant.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, dans un premier temps nous avons introduit le modèle de Kremer et de Grest. Ensuite nous avons ajouté à ce modèle deux nouveaux types de potentiel, un potentiel isotrope et dans un premier temps et puis un potentiel directionnel, pour prendre en compte les interactions fortes dans le modèle de Kremer et de Grest. Nous avons vu que le nombre de voisins était de l'ordre 5 ou 6 billes pour le modèle isotrope et 2 ou 3 pour les systèmes directionnel. L'avantage du modèle isotrope est sa simplicité et son faible coût en ressource numérique et il représente mieux les systèmes ioniques. Le modèle directionnel est plus complexe que le modèle isotrope et son coût numérique est de plusieurs fois le coût du modèle isotrope. Il représente mieux les systèmes avec des liaisons hydrogènes. Dans la suite de ce travail, nous allons étudier les deux modèles.

Chapitre 2

Les mécanismes de relaxation

Sommaire

2.1	Plan du chapitre	44
2.2	La relaxation de la chaine	44
2.2.1	Systèmes isotropes	44
2.2.2	Systèmes directionnels	50
2.3	Les modes monomériques	56
2.3.1	Description et définition	56
2.3.2	Systèmes isotropes	58
2.3.3	Systèmes directionnels	63
2.4	La relaxation du module	68
2.4.1	Description de la méthode utilisée	68
2.4.2	Systèmes isotropes	69
2.4.3	Systèmes directionnels	72
2.5	Les modes multiples	74
2.5.1	Description et définition	75
2.5.2	Systèmes isotrope	81
2.5.3	Systèmes directionnels	87
2.6	Conclusion et perspectives	93

2.1 Plan du chapitre

Ce chapitre est consacré aux mécanismes de relaxation dans les polymères polaires. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les modes de relaxation pour les systèmes sans interaction forte intermoléculaire, dits les modes de Rouse, sont étudiés depuis les années cinquante et ils sont bien très compris [1, 2, 14]. Nous avons également la théorie dite Sticky Rouse [7, 8, 9, 10] qui décrit les mécanismes de relaxation dans les polymères polaires avec une faible densité d'interactions fortes, mais il manque une théorie décrivant les modes de relaxation pour les systèmes avec une grande densité d'interactions fortes intermoléculaires.

Dans ce qui suit, nous allons commencer par étudier les modes de Rouse et examiner le premier mode de Relaxation correspondant à la relaxation de la chaîne entière en fonction de la densité et de l'énergie des interactions fortes. Ensuite nous verrons que la théorie de Rouse n'est pas valable à petite échelle pour les polymères avec des interactions fortes intermoléculaires. Pour étudier la relaxation à échelle locale (échelle monomérique), nous définirons et étudierons la fonction $F_0(t)$ qui est la fonction de corrélation de paire de billes fortes (polaires) en fonction de la densité et de l'énergie des interactions intermoléculaires.

Ensuite, pour étudier des échelles intermédiaires, nous allons introduire les fonctions $F_1(t)$, $F_2(t)$, etc. qui sont les fonctions de corrélation d'agrégat de billes fortes, de deux agrégats de billes fortes successives sur une même chaîne, etc. représentant des échelles de plus en plus grandes et nous étudierons les temps de relaxation associés aux deux premières échelles, à savoir $F_1(t)$, $F_2(t)$.

2.2 La relaxation de la chaîne

Dans cette section, nous allons regarder en détail le mode de relaxation de la chaîne entière, le premier mode de Rouse. Nous allons étudier ce mode ainsi que le temps de relaxation associé en fonction de l'énergie α et le ratio β des interactions fortes pour les systèmes isotropes et pour les systèmes directionnels. Nous allons également mettre en évidence qu'il y a un ralentissement en fonction de l'énergie et du ratio (ou autrement dit la densité) des interactions fortes et nous allons donner la loi décrivant ce ralentissement.

2.2.1 Systèmes isotropes

Nous avons déjà introduit les modes de Rouse dans la sous-section 1.2.4 et nous avons vu que chaque mode de relaxation nous donne des informations sur une échelle de longueur donnée, relative à la taille de la chaîne, qui est de l'ordre de la période de la fonction cosinus de l'équation (1.8). Nous comprenons bien que pour $p = 1$, l'échelle de longueur sondée est celle de la chaîne entière et donc pour étudier la relaxation de la chaîne, nous allons tout simplement étudier le premier mode de Rouse. Commençons par une analyse qualitative de l'effet de la densité et de

l'énergie des interactions fortes sur le premier mode de Rouse.

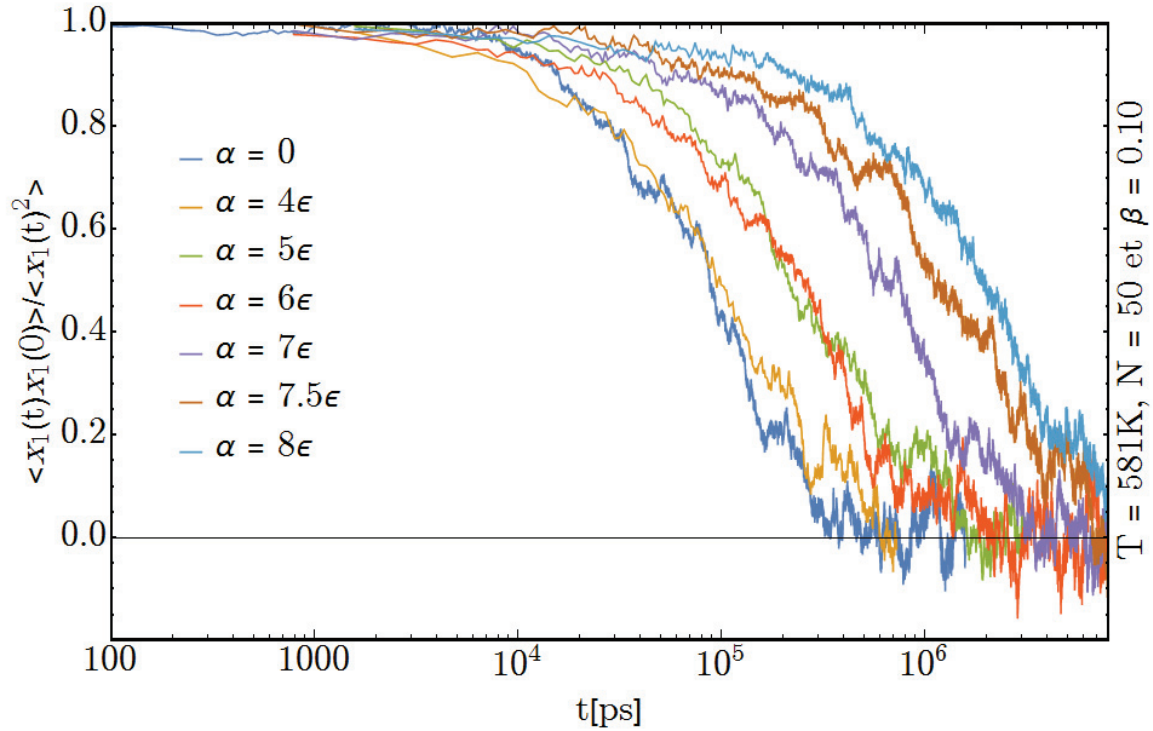


Figure 2.2.1: Le premier mode de Rouse pour un ratio de $\beta = 0.10$ et plusieurs valeurs de α . Nous observons que : (i) le premier mode peut s'ajuster avec une fonction exponentielle et (ii) il y a un ralentissement du temps de relaxation en fonction de l'énergie des interactions fortes α . Unité d'énergie : $\epsilon = 40\text{meV} = 0.83k_B T$.

Sur la figure 2.2.1, nous avons le premier mode de Rouse pour un ratio de $\beta = 0.10$ et plusieurs valeurs de l'énergie d'interaction forte α . La première chose que nous remarquons sur cette figure c'est qu'il y a un ralentissement du temps de relaxation en fonction de l'énergie des interactions fortes. Cela se comprend facilement, pour qu'une chaîne avec des interactions fortes puisse relaxer, en plus du mécanisme de relaxation habituel, elle doit se défaire des liaisons fortes qui la lient avec d'autres chaînes avec qui elle peut être en interaction. Pour se libérer d'une liaison forte il faut la casser et la probabilité de défaire une interaction varie inversement avec son énergie. En clair, plus l'énergie d'interaction est grande, plus la probabilité de défaire la liaison est petite, en augmentant l'énergie α nous augmentons le temps de vie des interactions fortes et en conséquence le temps de relaxation de la chaîne, nous pouvons le voir sur la figure.

Remarque 2.2.1: la première énergie à laquelle nous nous intéressons est $\alpha = 4\epsilon$. La raison de ce choix vient du fait que pour les valeurs de α inférieures à 4ϵ , l'effet des interactions fortes n'est pas encore visible et il y a un seuil d'activation, noté E_0 dans toute la suite, qui est situé aux alentours de $E_0 \sim 4\epsilon$.

La seconde chose remarquable est que le mode de relaxation de la chaîne reste *a priori* ajustable avec une fonction exponentielle comme pour une chaîne sans interaction. Les interactions fortes que nous avons ajoutées ont une échelle qui est très petite devant l'échelle de la chaîne, environ

un pour cinquante. Entre l'échelle de la chaîne et celle des billes il a un effet de moyennage et la chaîne se comporte comme si elle était constituée uniquement avec un seul type de billes.

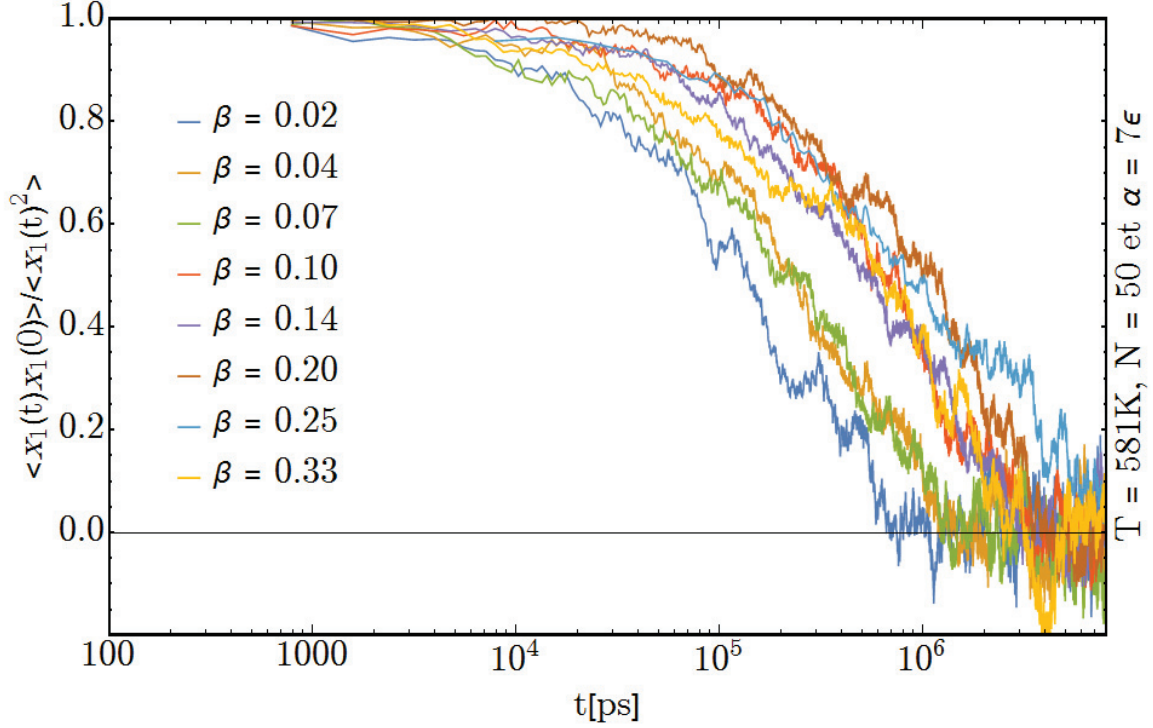


Figure 2.2.2: Le premier mode de Rouse pour une énergie d'interaction forte $\alpha = 7\epsilon$ et plusieurs valeurs de β . Nous observons que : (i) comme pour la figure 2.2.1, le premier mode s'ajuste avec une fonction exponentielle et (ii) il y a un ralentissement du temps de relaxation en fonction de β . Unité d'énergie : $\epsilon = 40\text{meV} = 0.83k_B T$.

Intéressons-nous à l'effet de la densité des interactions fortes. Sur la figure 2.2.2, nous avons tracé le premier mode de Rouse pour une énergie d'interaction $\alpha = 7\epsilon$ et plusieurs valeurs de β . Comme nous pouvons le constater, l'effet de la densité des interactions fortes est très similaire à celui de l'énergie. Nous constatons un ralentissement du temps de relaxation de la chaîne en fonction de la densité et une décroissance exponentielle en fonction du temps. En augmentant la densité des interactions fortes, nous augmentons le nombre de sites pouvant avoir une interaction forte et donc le nombre d'interactions par chaîne. Pour relaxer il faut défaire plus d'interactions et donc la probabilité que la chaîne puisse se libérer diminue en augmentant le nombre de billes pouvant avoir une interaction forte d'où une augmentation du temps de la relaxation en fonction du ratio des interactions fortes β . Et puis, la décroissance exponentielle du mode de relaxation en fonction du temps se justifie avec le même argument de l'effet de moyennage précédemment évoqué.

Analyse qualitative étant faite, commençons par regarder les choses un peu plus en détail. Dans la théorie de Rouse, les modes de relaxation sont définis par les fonctions d'autocorrélation de (1.9). Dans le cas d'un polymère simple, non polaire, les fonctions en question peuvent être calculées analytiquement et nous obtenons des fonctions exponentielles décroissantes du temps. Pour les polymères polaires les fonctions d'autocorrélation ne peuvent plus être calculées à la main et pour

les obtenir nous devons effectuer des simulations numériques.

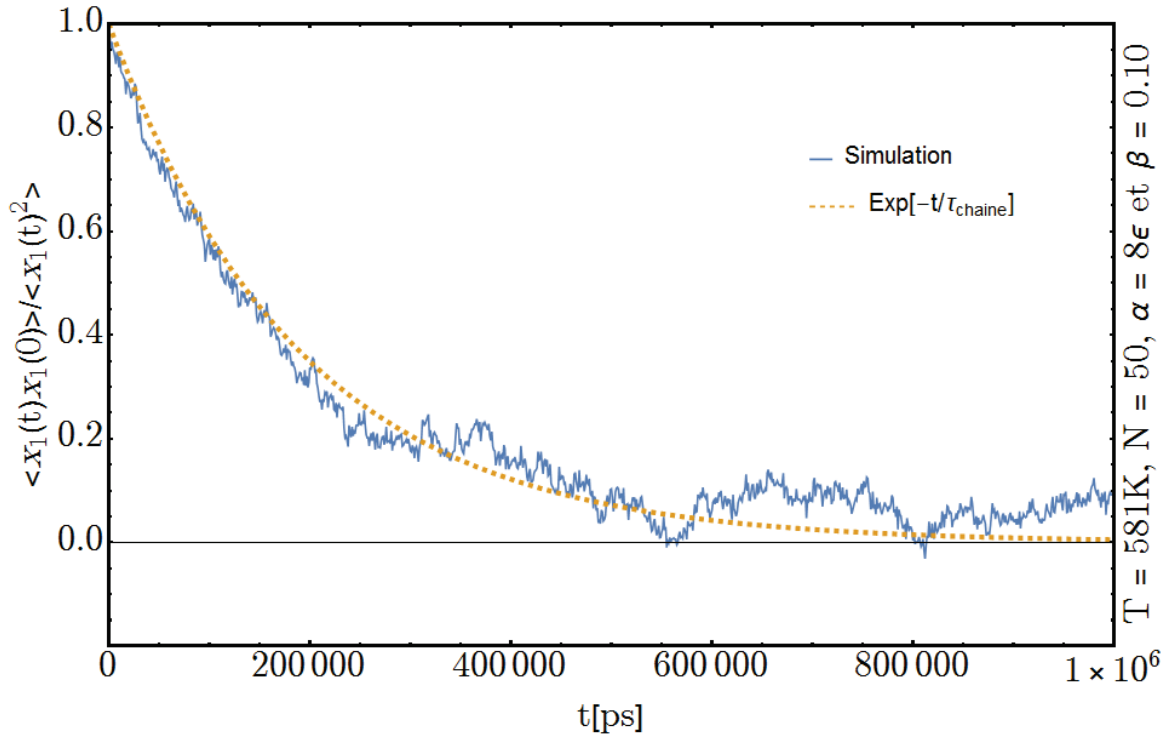


Figure 2.2.3: Le premier mode de Rouse pour un ratio de $\beta = 0.10$, une énergie de $\alpha = 8\epsilon$ en bleue et en jaune une fonction exponentielle décroissante ajusté sur ce mode. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$.

Sur la figure 2.2.3, nous avons le mode de relaxation de la chaîne pour un polymère polaire avec 10% d'interactions fortes d'une énergie $\alpha = 8\epsilon$. Cette fonction peut raisonnablement s'ajuster avec une fonction exponentielle de type $e^{-t/\tau_{chaîne}}$. Ceci est vrai pour l'ensemble des valeurs de α et de β que nous avons pues sonder. Comme nous l'avons déjà expliqué, ceci est dû au fait qu'à l'échelle de la chaîne nous sommes très loin de l'échelle des billes et il y a effet de moyennage des hétérogénéités dû à l'ajout des billes fortes. Cette ajustement avec des fonctions exponentielles décroissantes du temps avec un seul temps de relaxation est une excellente nouvelle car nous pouvons garder la même définition que Rouse pour le temps de la relation de la chaîne et étudier ce temps en fonction de l'énergie α et le ratio β des interactions fortes.

Sur la figure 2.2.4 nous avons tracé le temps de la relaxation des chaînes en fonction de l'énergie des interactions fortes α et pour plusieurs valeurs de β . Sur cette même figure nous avons également tracé, en pointillé, la loi d'Arrhenius avec plusieurs pentes, allant de zéro à $\alpha - E_0/k_B T$. Nous constatons qu'il y a un ralentissement des temps de relaxation en fonction de l'énergie des interactions fortes qui suit plutôt la loi d'Arrhenius. Discutons la pente de la loi d'Arrhenius. Cette loi est visiblement une fonction de β , le nombre des interactions fortes par unité de volume. A basse densité, $\forall \beta < 15\%$, la pente de la loi d'Arrhenius varie rapidement avec β , par exemple pour les systèmes avec une densité de liaisons forte de l'ordre 2% ($\beta = 0.02$), la loi d'Arrhenius qui s'approche le plus à des points de mesure des temps de relaxation a une pente qui est de l'ordre de

$0.3(\alpha - E_0)/k_B T$ alors que les systèmes à 10% d'interaction forte cette pente est déjà proches de la pente à $(\alpha - E_0)/k_B T$. En revanche à haute densité, $\forall \beta > 15\%$, nous constatons que la pente de la loi d'Arrhenius varie de moins en moins rapidement et elle reste très proche de $(\alpha - E_0)/k_B T$.

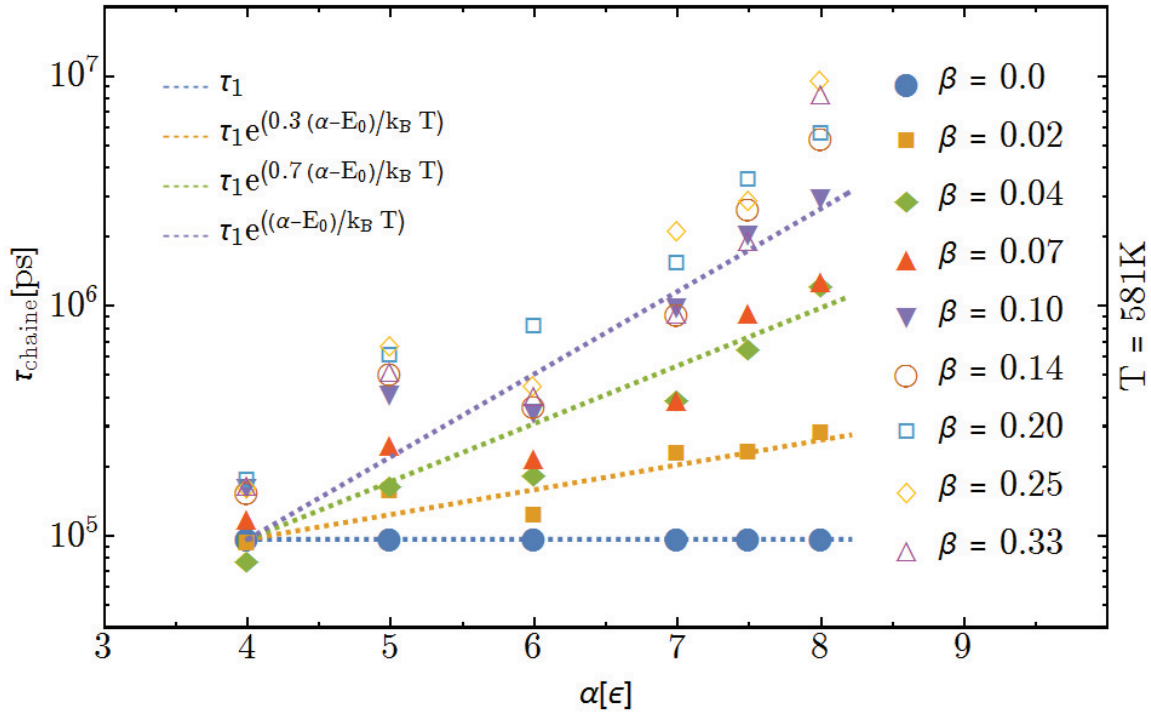


Figure 2.2.4: Le premier temps de Rouse, relatif au temps de relaxation de la chaîne entière, en fonction de l'énergie α des interactions fortes et pour plusieurs valeurs de β . Le ralentissement suit plus ou moins la loi d'Arrhenius en fonction d'énergie α . Unités : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$ et $\tau_1 \simeq 10^5 ps$.

Il est également intéressant de tracer les temps de relaxation des chaînes en fonction de β . Ceci nous permettra de mieux voir l'effet de la densité des interactions fortes sur le premier mode de Rouse et le temps de relaxation associé et identifier la fonction décrivant le mieux l'effet de la densité sur le temps de relaxation de la chaîne.

La figure 2.2.5 nous montre le temps de la relaxation de la chaîne entière en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et pour plusieurs valeurs de l'énergie α . Sur cette même figure nous avons également tracé, en pointillé, un type de loi d'Arrhenius avec une pente variable en fonction de β pour les énergies allant de $\alpha = E_0$ à $\alpha = E_0 + 4\epsilon$. Nous avons approché la dépendance en β par une fonction de type $\text{Log}_{10}(\gamma(\alpha - E_0)\beta + 1)$ où $\gamma(\alpha - E_0)$ est une fonction de α , l'énergie des interactions fortes. En ce qui concerne la base de la fonction logarithme, elle se choisit en fonction de la vitesse de variation de la fonction à ajuster, ici la dépendance en β . Donc l'équation donnant le temps de relaxation de la chaîne en fonction de l'énergie et la densité des interactions fortes, α et β , s'écrit comme :

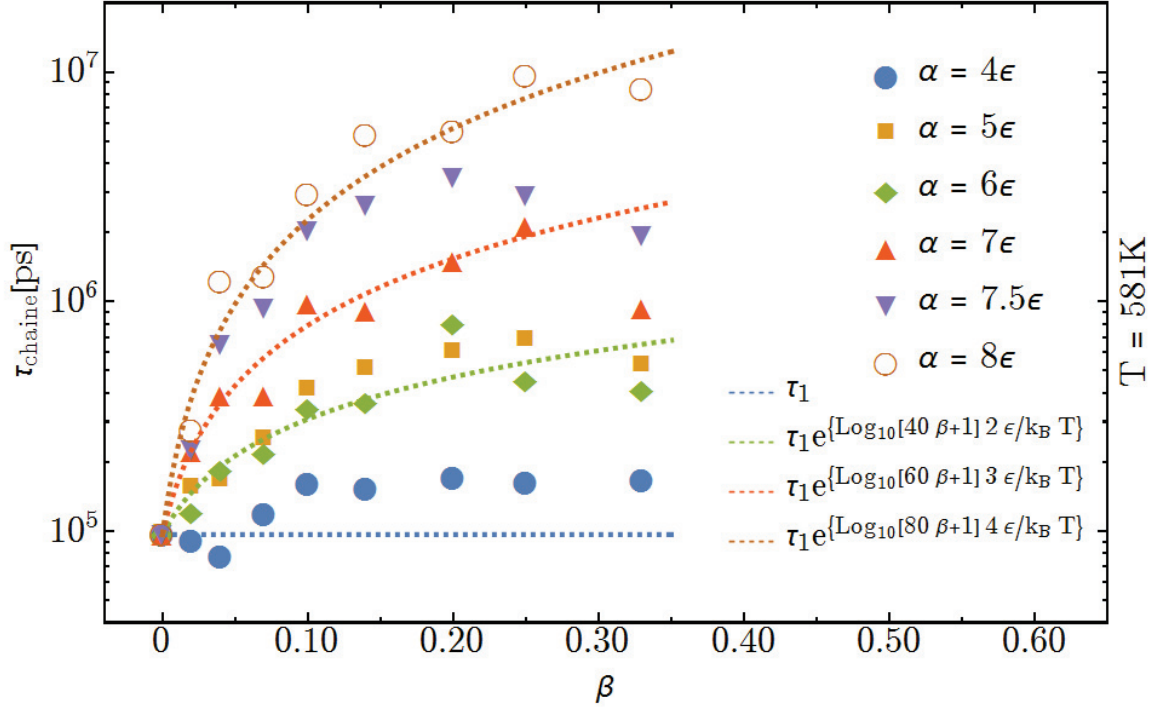


Figure 2.2.5: Le premier temps de Rouse, relatif à relaxation de la chaîne entière, en fonction de la densité β des interactions fortes et pour plusieurs valeurs d'énergie α . Le ralentissement suit la loi d'Arrhenius. Unités : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$ et $\tau_1 \simeq 10^5 ps$.

$$\tau_{chaîne}(\alpha, \beta) = \tau_1 \exp \left\{ \text{Log}_{10} \left\{ \gamma (\alpha - E_0) \beta + 1 \right\} \frac{\alpha - E_0}{k_B T} \right\} \quad (2.1)$$

où τ_1 est le temps de relaxation de la chaîne sans interaction forte et les valeurs de la fonction γ sont données dans le tableau 2.1 en fonction de la valeur de α . Une investigation de ce tableau nous amène à identifier la fonction $\gamma(\alpha - E_0)$ et elle a une forme très sympathique puisque c'est la fonction affine et nous avons :

$$\gamma(\alpha - E_0) = a(\alpha - E_0) + b \quad (2.2)$$

où a et b sont deux constantes que nous allons déterminer à l'aide d'une méthode d'ajustement de courbe, voir la figure 2.2.6.

La valeur de α	4ϵ	5ϵ	6ϵ	7ϵ	7.5ϵ	8ϵ
La valeur de $\gamma(\alpha - E_0)$	1	(?)	40.2	62.0	71.1	77.5

Table 2.1: Les valeurs de la fonction $\gamma(\alpha - E_0)$ en fonction de l'énergie des interactions fortes. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$ et $E_0 = 4\epsilon$.

a est la constante de couplage énergie-densité et b , le décalage de la fonction γ , est dû au fait que l'énergie de l'activation de l'effet des interactions fortes E_0 que nous avons pris égale à 4ϵ est en

réalité un peu plus petite. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.2.5 les valeurs de $\tau_{chaîne}$ pour $\alpha = 4\epsilon$ sont légèrement supérieures à τ_1 . La fonction (2.1) s'écrit finalement comme :

$$\tau_{chaîne}(\alpha, \beta) = \tau_1 \exp \left\{ \text{Log}_{10} \left\{ (a(\alpha - E_0) + b)\beta + 1 \right\} \frac{\alpha - E_0}{k_B T} \right\} \quad (2.3)$$

Les paramètres de cette équation et leur sens physique sont donnés dans le tableau 2.2.

quantité	valeurs
α l'énergie des interactions fortes	de 4 à 8ϵ
β le ratio des interactions fortes	de 0.02 à 0.33
τ_1 le temps de relaxation d'une chaîne sans interaction forte	$\sim 10^5 ps$
a la constante de couplage avec l'énergie	$a = 19.6\epsilon^{-1}$
b le décalage de la fonction γ	$b = 1.4$
E_0 l'énergie à partir de laquelle l'effet des interaction forte devient mesurable	$\sim 4\epsilon$
$k_B T$ l'énergie thermique	ϵ

Table 2.2: Le sens et les valeurs des quantités de l'équation (2.31). Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV$.

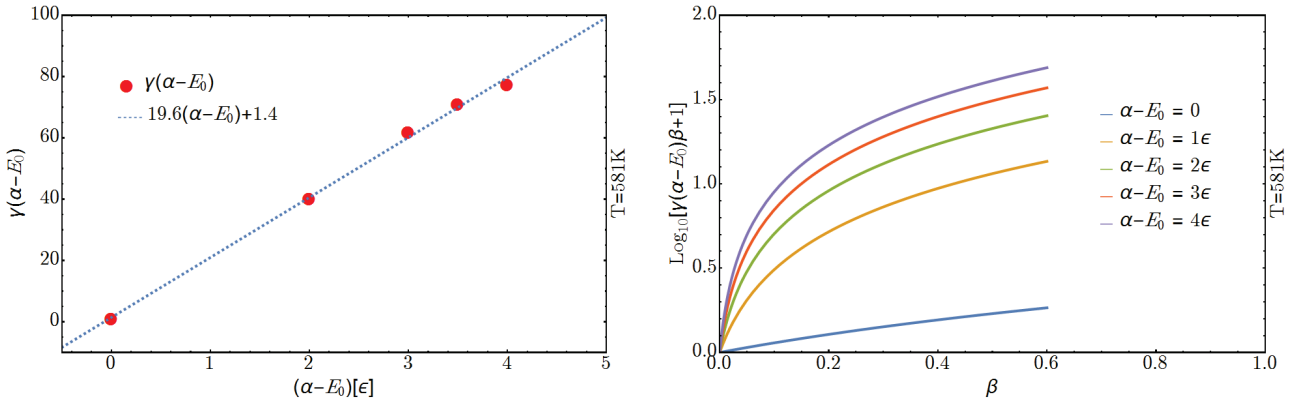


Figure 2.2.6: A gauche, les valeurs de la fonction γ mesurées en rouge et l'ajustement de la fonction $a\alpha + b$ passant par ces points. A droite, la fonction donnant la dépendance en β pour plusieurs valeur d'énergie. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$ et $E_0 = 4\epsilon$.

2.2.2 Systèmes directionnels

Dans cette sous-section nous allons reprendre les étapes de la sous-section 2.2.1 et les discuter pour les systèmes dans lesquels les interactions fortes sont modélisées à l'aide du potentiel d'interaction dipôle-dipôle. Nous allons voir que dans les systèmes directionnels les effets des interrelations fortes sont relativement les mêmes que pour les systèmes isotropes, mais moins marqués.

Commençons par une analyse qualitative. Sur la figure 2.2.7 nous avons tracé le premier mode de Rouse pour un ratio de $\beta = 0.10$ et plusieurs valeurs de l'énergie d'interaction forte α . Comme dans le cas isotrope, la première chose que nous remarquons c'est qu'il y un ralentissement du temps de relaxation de la chaîne en fonction de l'énergie des interactions fortes. Le raisonnement

est le même que pour les systèmes isotropes, pour qu'une chaîne puisse relaxer, elle doit se libérer des liaisons fortes qui la lient à ses voisines. Se libérer d'une liaison forte revient à casser une interaction et la probabilité de défaire une interaction diminue avec l'augmentation de l'énergie. Plus l'énergie d'interaction est grande, plus la probabilité de défaire la liaison est petite. En augmentant l'énergie α nous augmentons le temps de vie des interactions fortes et en conséquence le temps de libération de la chaîne de ses voisines avec qui elle est en interaction.

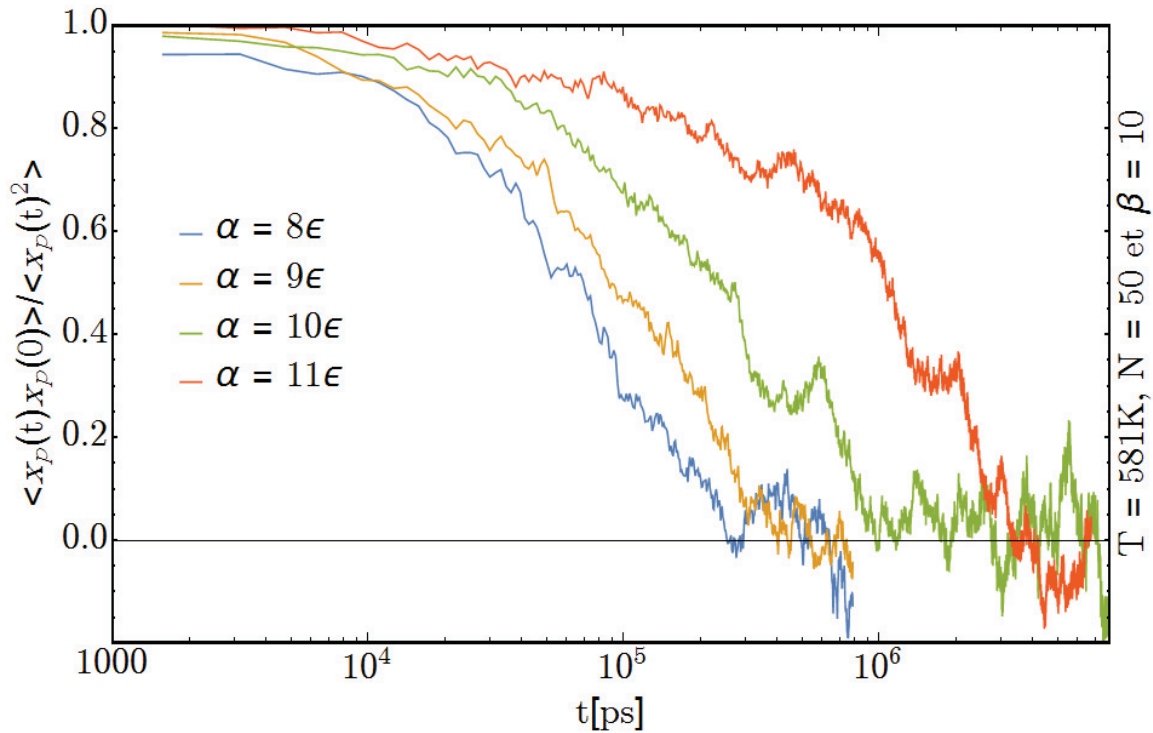


Figure 2.2.7: Le premier mode de Rouse pour un ratio de $\beta = 0.10$ et plusieurs valeurs de α . Comme dans le cas isotrope, nous observons (i) que le premier mode peut s'ajuster avec une fonction exponentielle et (ii) un ralentissement du temps de relaxation en fonction de α . Unité d'énergie : $\epsilon = 40\text{meV} = 0.83k_B T$.

Dans les systèmes isotrope la première valeur d'énergie qui nous intéressait était de $\alpha = E_0 = 4\epsilon$, voir la remarque 2.2.1. Nous avons vu que c'était l'énergie à partir de laquelle l'effet des interactions fortes sur nos systèmes commençait à devenir visible. Dans le cas des systèmes directionnels, cette énergie est égale à $E_{0-Dir}8\epsilon$. Ceci peut se comprendre en examinant la figure 1.4.2 du chapitre précédent. Ce tableau nous donnait l'énergie d'interaction dipôle-dipôle en fonction des angles θ_1 et θ_2 . Les interactions sont favorisées pour certaines directions et elles sont rejetées pour d'autres, ce qui diminue l'effet de l'énergie et il faut sonder des énergies plus élevées pour en voir l'effet.

La seconde chose que nous pouvons remarquer, comme dans le cas isotrope, c'est que le premier mode de Rouse est une fonction exponentielle décroissante du temps. Ceci est dû au fait qu'il y a un effet de moyennage et les hétérogénéités qui sont introduites en ajoutant les interactions fortes ne sont pas vues par la chaîne. Intéressons-nous à ce mode de relaxation en fonction de β , voir la figure 2.2.8. Nous avons déjà introduit et discuté l'augmentation des temps de relaxation en

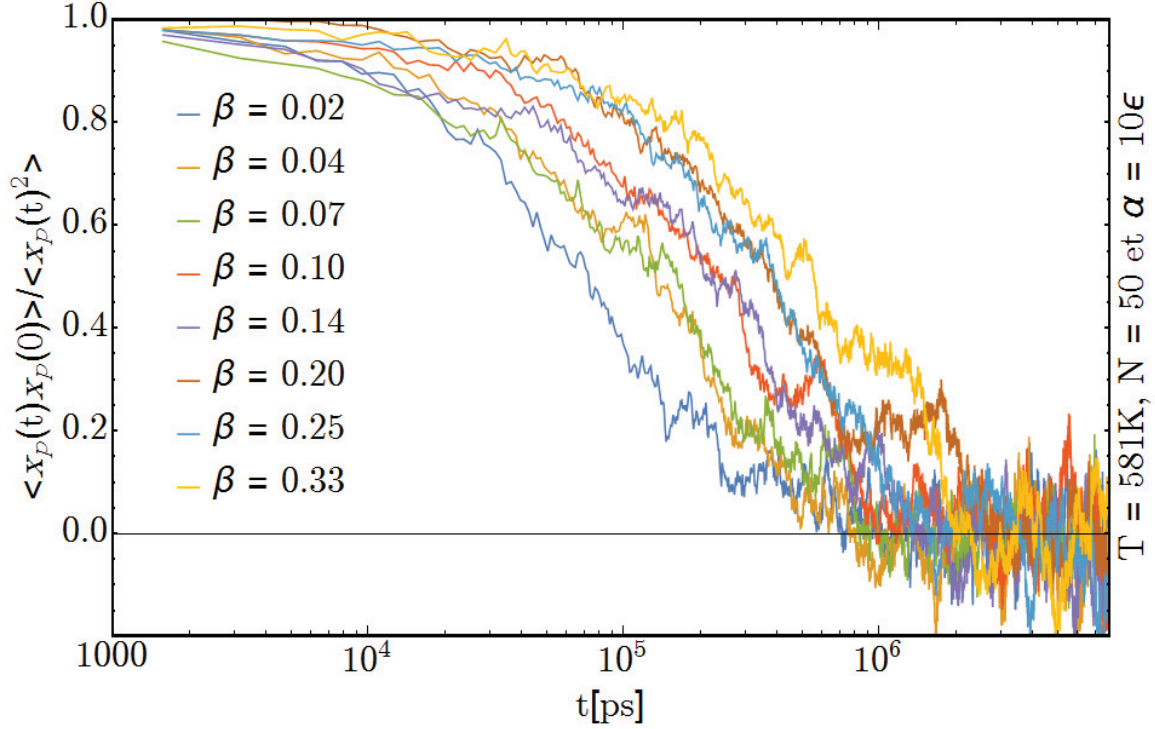


Figure 2.2.8: Le premier mode de Rouse pour une énergie d'interaction $\alpha = 10\epsilon$ et plusieurs valeurs de β . Nous observons (i) que, comme pour la figure 2.2.1, le premier mode s'ajuste avec une fonction exponentielle et (ii) un ralentissement du temps de relaxation en fonction de β . Unité d'énergie : $\epsilon = 40\text{meV} = 0.83k_B T$.

fonction de la densité des interactions fortes dans le cas des systèmes isotropes. Il y a aussi, pour les-mêmes raisons que précédemment, un ralentissement de la relaxation de la chaîne en fonction de la densité des lisons fortes dans cas des systèmes directionnels, voir sur la figure 2.2.2. En augmentant la densité des interactions fortes, nous augmentons le nombre de sites pouvant avoir une interaction forte et donc le nombre d'interactions par chaîne. Pour relaxer il faut défaire plus d'interactions et donc la probabilité que la chaîne puisse se libérer diminue d'où une augmentation du temps de la relaxation en fonction du ratio β .

Passons à une analyse plus détaillée du premier mode de Rouse pour les systèmes directionnels. Rappelons-nous que, l'écriture mathématique des interactions fortes directionnelles étant trop complexe pour que les fonctions d'autocorrélation donnant les modes de relaxation puissent se calculer analytiquement. Nous utilisons la simulation numérique pour résoudre l'équation (1.9) et calculer le temps de relaxation de la chaîne en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes. Ceci implique que pour proposer un modèle théorique, nous devons ajuster les données de simulation à l'aide de fonctions mathématiques bien connues. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.2.9 le mode de relaxation de la chaîne pour un polymère polaire s'ajuste avec une fonction exponentielle de type $e^{-t/\tau_{chaîne}}$, comme dans le cas isotrope. Ceci est expliqué par l'effet de moyennage discuté un peu plus tôt. Nous pouvons garder la même définition que Rouse pour le temps de la relation de la chaîne et étudier ce temps de relaxation en fonction de α et de β .

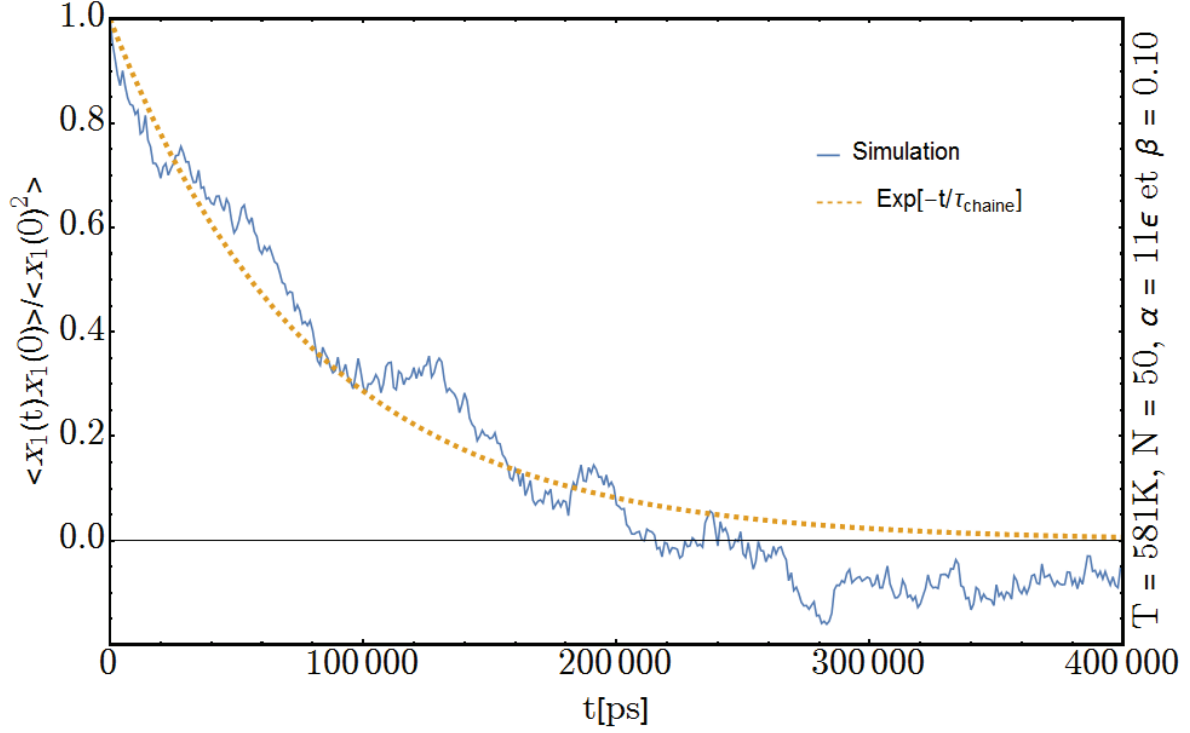


Figure 2.2.9: Le premier mode de Rouse pour un nombre de lisons fortes par unité de volume $\beta = 0.10$, une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$ ainsi que son ajustement avec une fonction exponentielle de type $e^{-t/\tau_{\text{chaîne}}}$. Unité d'énergie : $\epsilon = 40\text{meV} = 0.83k_B T$.

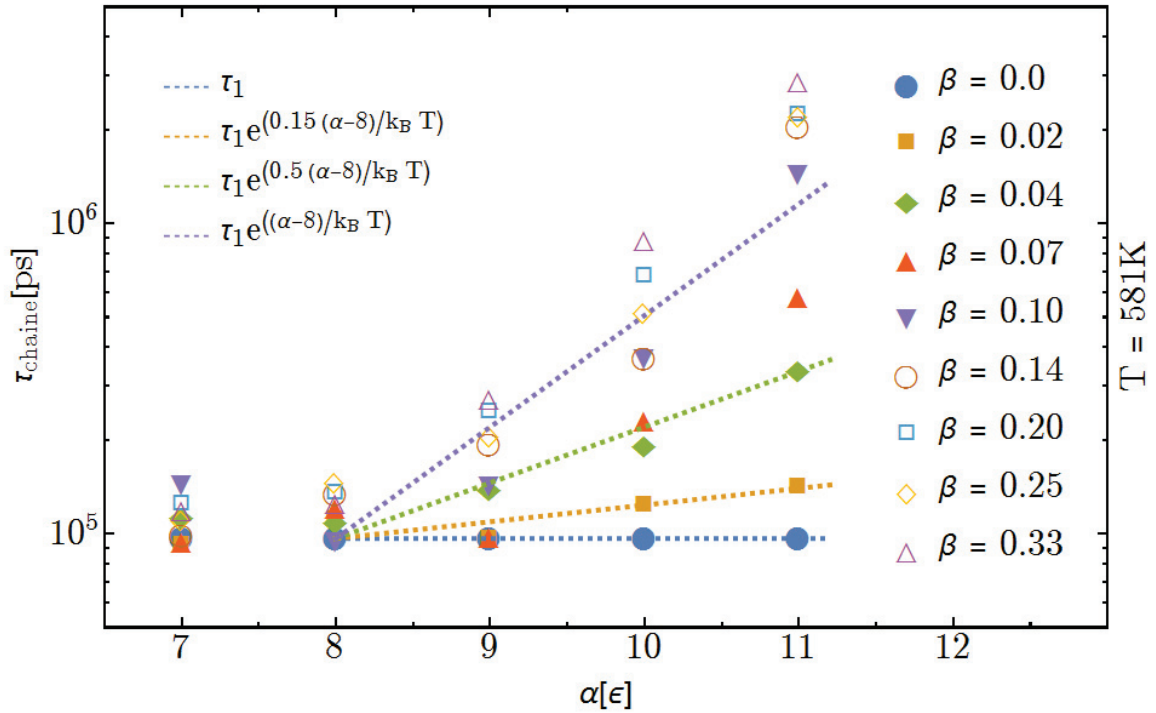


Figure 2.2.10: Le premier temps de Rouse, relatif à relaxation de la chaîne entière, en fonction de l'énergie α des interactions fortes et pour plusieurs valeurs de ratio β . Le ralentissement suit la loi d'Arrhenius. Unité d'énergie : $\epsilon = 40\text{meV} = 0.83k_B T$.

La figure 2.2.10 est l'équivalent directionnelle de la figure 2.2.4. Sur cette figure nous avons tracé le temps de la relaxation de la chaine, les points discrets, en fonction de l'énergie des interactions fortes α et pour plusieurs valeurs de β . Et en pointillé, nous avons la loi d'Arrhenius avec plusieurs pentes, allant de zéro à $(\alpha - E_{0-Dir})/k_B T$. Nous constatons qu'il y a une augmentation du temps de relaxation en fonction de l'énergie des interactions fortes, exactement comme dans le cas isotrope, avec deux différences. Premièrement, nous avons une énergie d'activation de l'effet des interactions fortes qui est le double pour les systèmes directionnels, à savoir $E_{0-Dir} \sim 8\epsilon$, pour la raison discutée un peu plus haut dans le texte. Deuxièmement, bien que les variations sont plus importantes dans les systèmes isotropes, pour les mêmes écarts d'énergies l'augmentation du temps de relaxation de la chaine reste comparable pour les deux modèles isotrope et directionnel. Par exemple, pour des systèmes avec une densité de 20%, un $\Delta E = 3\epsilon$ donne un $\Delta\tau_{chaîne}$ de l'ordre d'une décade.

L'augmentation du temps de relaxation de la chaine est également une fonction de la densité. Par exemple pour les systèmes avec une densité de liaisons fortes de l'ordre de 4%, la loi arrhenienne qui s'approche le plus à des points de mesure des temps de relaxation a une pente de $\sim 0.5(\alpha - E_{0-Dir})/k_B T$ alors que les systèmes à 25% d'interaction forte sont plus proches de la pente à $(\alpha - E_{0-Dir})/k_B T$. Encore une fois, comme pour les systèmes isotropes, nous constatons qu'à partir d'une densité de l'ordre de 10% la vitesse de ralentissement du temps de relaxation de la chaine en fonction de l'énergie des interactions fortes semble ralentir et les pentes pour les systèmes avec une densité allant de 10 à 33% restent proches de $(\alpha - E_{0-Dir})/k_B T$.

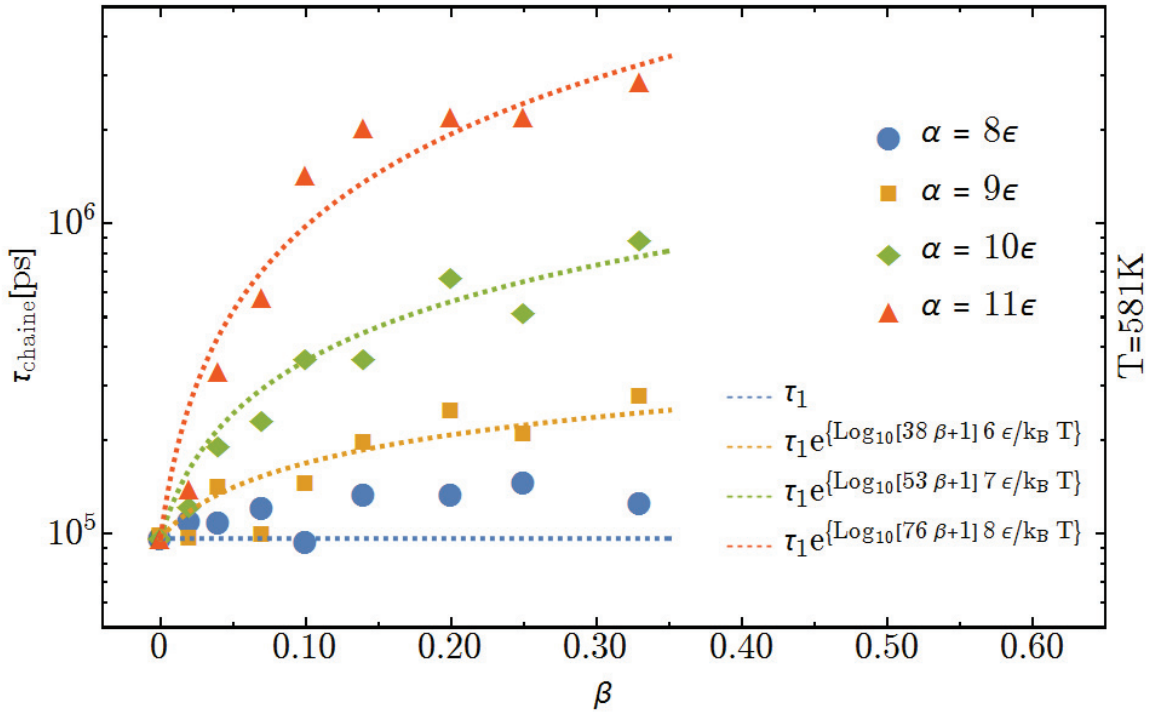


Figure 2.2.11: Le premier temps de Rouse, relatif à relaxation de la chaine entière, en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β des interactions fortes et pour plusieurs valeurs d'énergie α . Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$.

Il est plus facile de voir l'effet de la densité des interactions fortes sur la figure 2.2.11. Cette figure est très identique à la figure 2.2.5 et nous allons voir que la loi décrivant le comportement des temps de relaxation en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes est la même que pour les systèmes isotropes.

Il suffit donc de reprendre l'équation (2.1) et retrouver les bons paramètres pour qu'elle décrive les systèmes directionnels :

$$\tau_{chaîne-Dir}(\alpha, \beta) = \tau_1 \exp \left\{ \text{Log}_{10} \left\{ \gamma_{Dir}(\alpha - E_{0-Dir}) \beta + 1 \right\} \frac{\alpha - E_{0-Dir}}{k_B T} \right\} \quad (2.4)$$

$$\gamma_{Dir}(\alpha - E_0) = \tilde{a}(\alpha - E_{0-Dir}) + \tilde{b} \quad (2.5)$$

où \tilde{a} et \tilde{b} sont deux constantes qui doivent être ajustées à partir du tableau 2.3, ci-après :

La valeur de α	8 ϵ	9 ϵ	10 ϵ	11 ϵ
La valeur de $\gamma_{Dir}(\alpha - E_{0-Dir})$	1	37.6	52.7	75.9

Table 2.3: Les valeurs de la fonction $\gamma_{Dir}(\alpha - E_{0-Dir})$ en fonction de l'énergie d'interaction forte. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$ et $E_{0-Dir} = 8\epsilon$.

Le tableau 2.3 aide à déterminer les paramètres de la fonction $\gamma_{Dir}(\alpha - E_{0-Dir})$ et pour les systèmes directionnels nous avons $\tilde{a} = 24$ et $\tilde{b} = 5.8$, voir la figure 2.2.12.

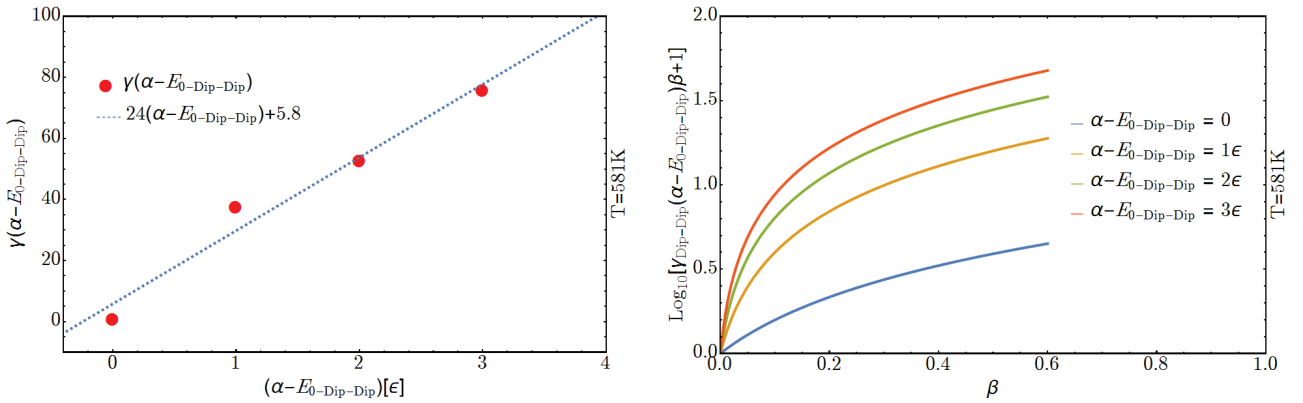


Figure 2.2.12: A gauche, les valeurs de la fonction donnant la dépendance en β en rouge et l'ajustement de la fonction $\tilde{a}\alpha + \tilde{b}$ passant par ces points. A droite, la fonction $h(\alpha, \beta)$ pour plusieurs valeur d'énergie. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV = 0.83k_B T$ et $E_{0-Dir} = 8\epsilon$.

La fonction de l'équation (2.4) s'écrit finalement comme :

$$\tau_{chaîne}(\alpha, \beta) = \tau_1 \exp \left\{ \text{Log}_{10} \left\{ \left(\tilde{a}(\alpha - E_0) + \tilde{b} \right) \beta + 1 \right\} \frac{\alpha - E_0}{k_B T} \right\} \quad (2.6)$$

L'ensemble des quantités de cette équation avec leur sens physique sont décrites et détaillées dans le tableau 2.4.

quantité	valeurs
α l'énergie des interactions fortes	de 8 à 11ϵ
β le ratio des interactions fortes	de 0.02 à 0.33
τ_1 le temps de relaxation d'une chaine sans interaction forte	$\sim 10^5 ps$
\tilde{a} la constante de couplage avec l'énergie	$\tilde{a} = 24\epsilon^{-1}$
\tilde{b} le décalage de la fonction γ_{Dir}	$\tilde{b} = 5.8$
E_0 l'énergie à partir de laquelle l'effet des interaction forte devient mesurable	$\sim 8\epsilon$
$k_B T$ l'énergie thermique	ϵ

Table 2.4: Le sens et les valeurs des quantités de l'équation (2.6). Le décalage \tilde{b} est dû au fait que l'énergie de l'activation de l'effet des interactions fortes E_{0-Dir} n'est pas exactement égale à 8ϵ . Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV$.

2.3 Les modes monomériques

Dans la sous-section précédente, nous avons décrit l'effet des interactions fortes sur le temps de relaxation de la chaine en fonction de l'énergie et de la densité. Maintenant nous allons nous intéresser au temps de relaxation à petite échelle, plus précisément au temps de relaxation des billes avec une interaction forte. Dans cette sous-section, nous allons tout d'abord montrer que la théorie de Rouse n'est plus valable pour les modes à petite échelle pour les polymères polaires. Ensuite, nous allons définir une nouvelle fonction $F_0(t)$ qui va nous aider à donner et étudier le temps de relaxation à l'échelle des billes en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes. D'une certaine façon cette section peut être considérée comme une introduction à la section 2.5 dans laquelle nous définirons et développerons les modes multiples et verrons que la fonction $F_0(t)$ est la première d'un ensemble de fonctions \mathcal{F} tel que $\mathcal{F} = \{F_0, F_1, F_2, F_3, \dots\}$ que nous introduirons.

2.3.1 Description et définition

Dans la théorie de Rouse, il suffit de connaître l'un des modes et le temps de relaxation associé pour en connaître tous les autres car les modes sont liés entre eux avec la relation de l'équation (1.10). Par exemple le temps monomérique peut être obtenu à partir du temps de relaxation de la chaine. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.3.1 montrant le sixième mode de relaxation d'un de nos systèmes isotrope avec une densité de 10% et une énergie d'interaction forte de 8ϵ , les choses sont différentes pour les polymères polaires. Les modes de relaxation à petites échelles ne sont plus forcément des fonctions exponentielles décroissantes avec un seul temps de relaxation par mode. Pour avoir un bon ajustement nous avons besoin d'une fonction à deux exponentielles et deux temps de relaxation par mode¹. La relation $\tau_p = \tau_1/p^2$ est, dans les meilleurs des cas,

¹ *A priori* nous ne connaissons pas le nombre d'exponentielles et de temps de relaxation par mode, mais comme nous avons deux types de billes, des billes faibles et des billes fortes, il est raisonnable de penser qu'il nous faut deux fonctions exponentielles.

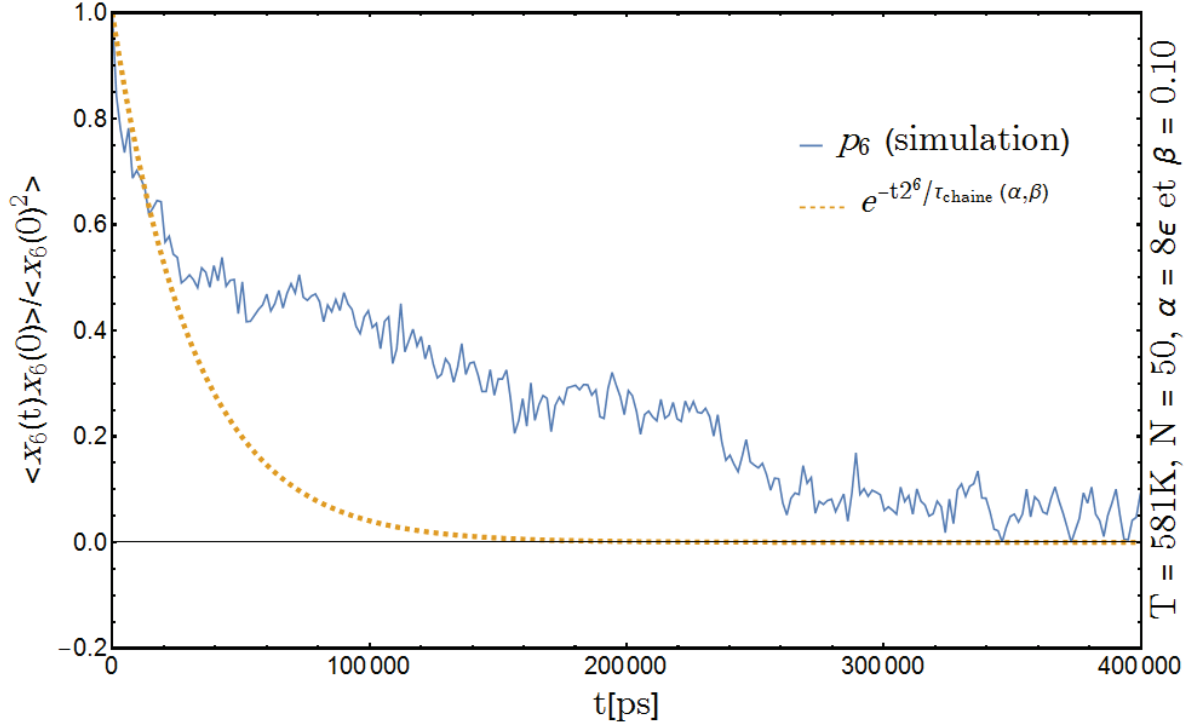


Figure 2.3.1: Le sixième mode de Rouse pour un système avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$ et une densité de liaison forte de 10% avec ses deux ajustements possibles. En orange pointillé, un ajustement en utilisant la théorie de Rouse, $\tau_{cha\grave{e}ne}(\alpha, \beta) / 2^6 \sim 2 \times 10^4 ps$ et en vert pointillé un ajustement avec une fonction double exponentielle, $\tau_{A6} \sim 10^4 ps$ et $\tau_{A6} \sim 2 \times 10^5 ps$. Unité d'énergie : $\epsilon = 40 meV = 0.83 k_B T$.

incomplète et ne peut plus être utilisée. Pour le système de la figures 2.3.1 avec des interactions fortes nous avons un premier temps qui est le temps de relaxation monomérique des billes qui n'interagissent pas avec un potentiel fort $\tau_{A6} \sim 10^4 ps \sim \tau_{cha\grave{e}ne}(\alpha = 0, \beta = 0) / 2^6$ et un second temps $\tau_{A6} \sim 2 \times 10^5 ps$ qui est dû aux billes avec des interactions fortes. Ceci se généralise sans difficulté à l'ensemble de nos systèmes.

Maintenant que nous savons que la relation (1.10) n'est plus valable, il va nous falloir une autre solution pour estimer le temps de relaxation à petite échelle. Par exemple, pour trouver le temps de relaxation d'une bille forte nous allons introduire une nouvelle quantité qui est la fonction $F_0(t)$. Comment elle est définie ? A l'instant t , nous créons une liste de l'ensemble des couples de billes fortes qui sont en interaction, par exemple pour les chaînes de la figure 2.3.2 la liste sera composée des couples : $C_{(1,2)}$, $C_{(2,3)}$ et $C_{(4,5)}$. La fonction $F_0(t)$ n'est que la taille de cette liste et nous avons $F_0(t) = 3$. Ensuite, nous allons regarder dans le temps si ces mêmes couples sont toujours en interaction, par exemple sur la figure 2.3.3 qui n'est autre que la figure 2.3.2 à l'instant $t + \Delta t$, nous avons les couples $C_{(1,2)}$ et $C_{(2,3)}$ qui sont cassés et le couple $C_{(4,5)}$ qui est toujours en interaction. Nous avons deux nouveaux couples, les couples $C_{(1,4)}$ et $C_{(6,7)}$, qui ne seront, bien entendu, pas comptés car ils ne sont pas dans la liste initiale, nous avons donc $F_0(t + \Delta t) = 1$.

Comme le lecteur a dû le remarquer, la fonction $F_0(t)$ n'est autre que la fonction de corrélation

de paire de billes fortes. Elle est importante car elle nous aide à estimer la durée de vie moyenne de couple de billes fortes et nous allons considérer ce temps dans la suite comme le temps de relaxation des billes fortes et nous parlerons du temps de relaxation monomérique fort.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.3.4 la fonction $F_0(t)$ peut être ajusté avec une fonction exponentielle de type $e^{-t/\tau_{F_0}}$ où τ_{F_0} est le temps de vie de paire forte qui nous intéresse. Cette durée de vie, nous la définissons comme le temps de relaxation des billes fortes. Dans les sous-sections 2.3.2 et 2.3.3 nous allons étudier les temps τ_{F_0} en fonction de la température, de l'énergie et de la densité des interactions fortes pour les systèmes isotropes et les systèmes directionnels.

2.3.2 Systèmes isotropes

Dans la sous-section 2.3.1 nous avons défini ce qui est le temps de relaxation monomérique fort, cette sous-section est dédiée à l'étude de ce temps de relaxation, noté $\tau_{F_0}(\alpha, \beta, T)$, en fonction de la température, de l'énergie et de la densité des interactions fortes pour les systèmes isotropes. Nous allons voir que l'effet de la densité reste négligeable pour les énergies d'interaction forte α allant jusqu'à 7ϵ et que cet effet commence à se manifester seulement pour $\alpha \geq 8\epsilon$. Objectif final sera de déterminer la loi décrivant le temps de relaxation monomérique fort en fonction de l'énergie et de la température.

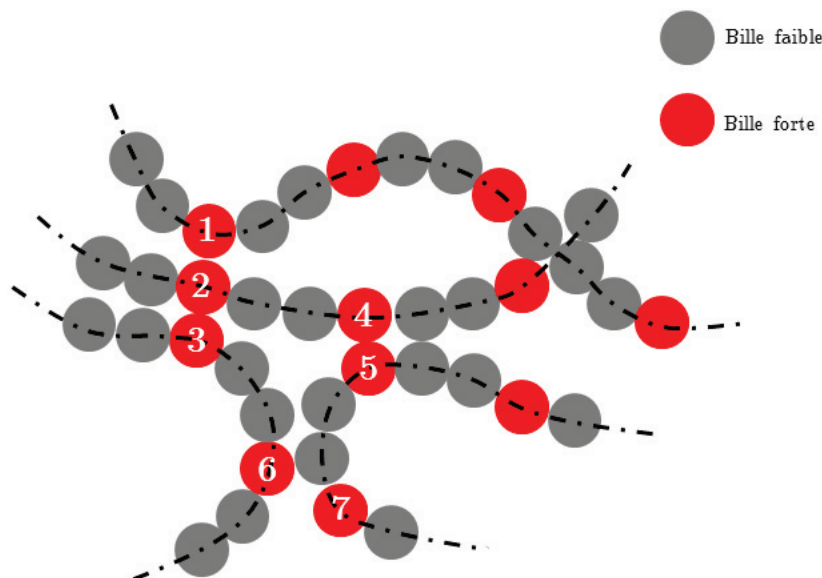


Figure 2.3.2: Illustration graphique de plusieurs chaines en interaction à un instant t . En gris, les billes avec une interaction faible (non-polaires) et en rouge les billes qui peuvent interagir avec une interaction forte (polaire).

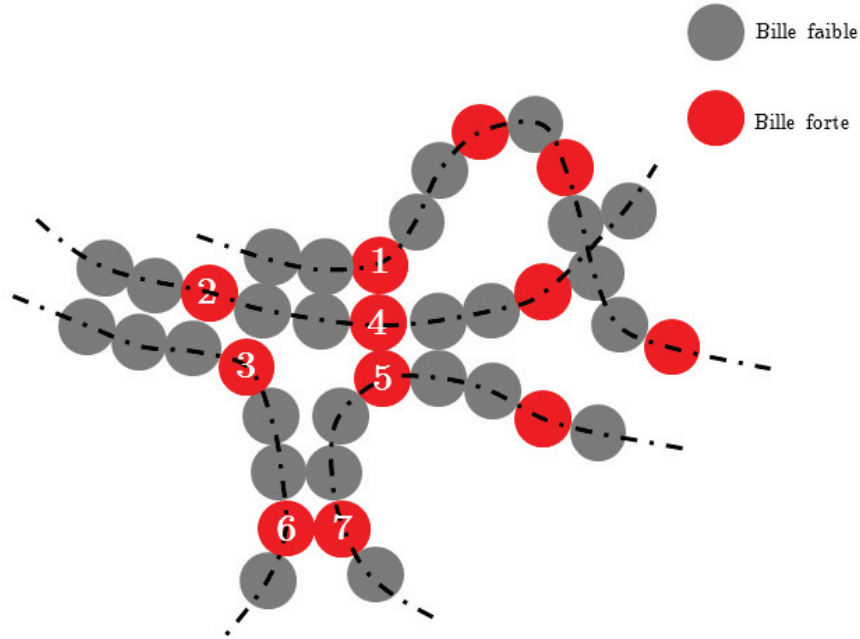


Figure 2.3.3: Illustration graphique des chaines en interaction de la figure 2.3.2 à un instant $t + \Delta t$. En gris, les billes avec une interaction faible (non-polaires) et en rouge les billes qui peuvent interagir avec une interaction forte (polaire).

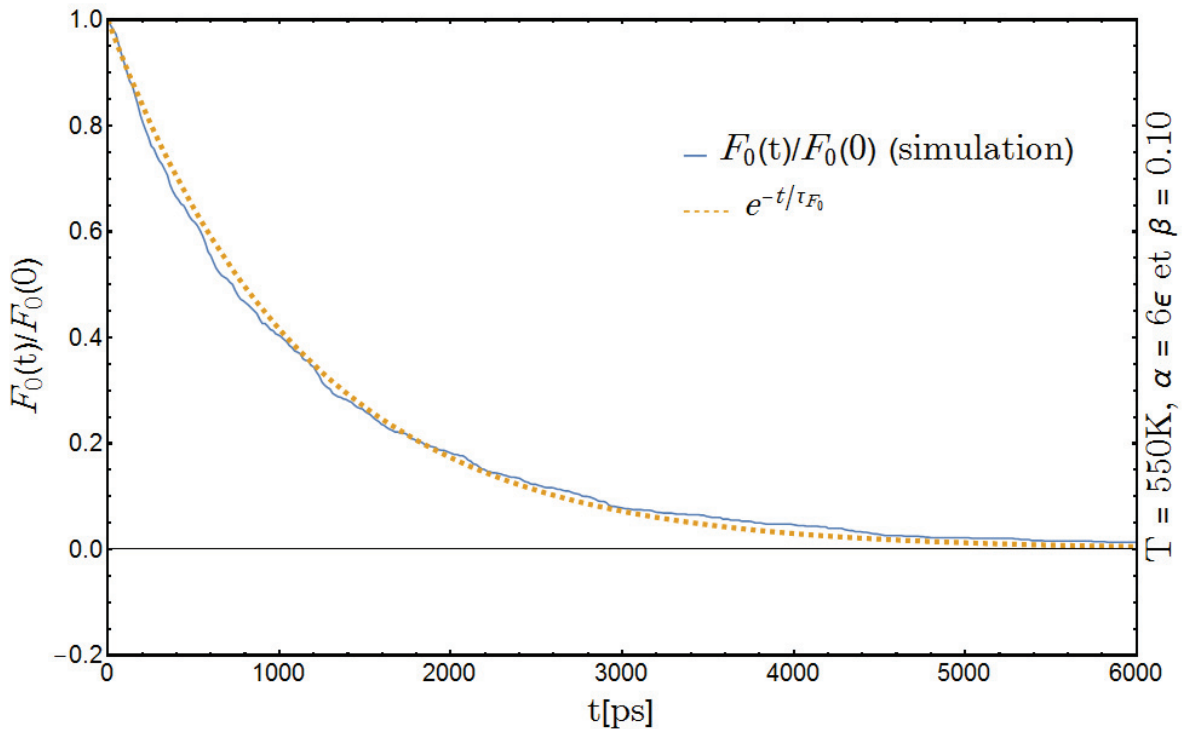


Figure 2.3.4: La fonction $F_0(t)$ normalisée qui correspond à la relaxation des interactions fortes pour un système avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ et une densité de liaison forte de 10%. Le temps de décroissance, $\tau_{F_0} \sim 10^3 ps$, correspond au temps de vie d'une interaction forte entre deux billes. Unité d'énergie : $\epsilon = 40 meV = 0.87 k_B T$.

L'effet de l'énergie et de la température

Nous commençons par une analyse qualitative de l'effet de l'énergie sur le temps de relaxation monomérique fort. Pour cela, nous avons tracé sur la figure 2.3.5 le temps τ_{F_0} obtenu numériquement en fonction de l'énergie α et pour plusieurs valeurs de β le nombre d'interactions fortes par unité de volume à une température $T = 430K$. Sur cette même figure nous avons également en pointillé bleu la loi d'Arrhénius avec une pente de 2.3, nous verrons cela en détail un peu plus loin. Comme nous le constatons il y a une augmentation du temps de relaxation monomérique fort en fonction de l'énergie. Nous remarquons également que pour la plus grande valeur de l'énergie $\alpha = 8\epsilon$ il y a un élargissement de la distribution du temps de relaxation monomérique fort en fonction de β , nous allons revenir sur ce point dans la sous-section 2.3.2.

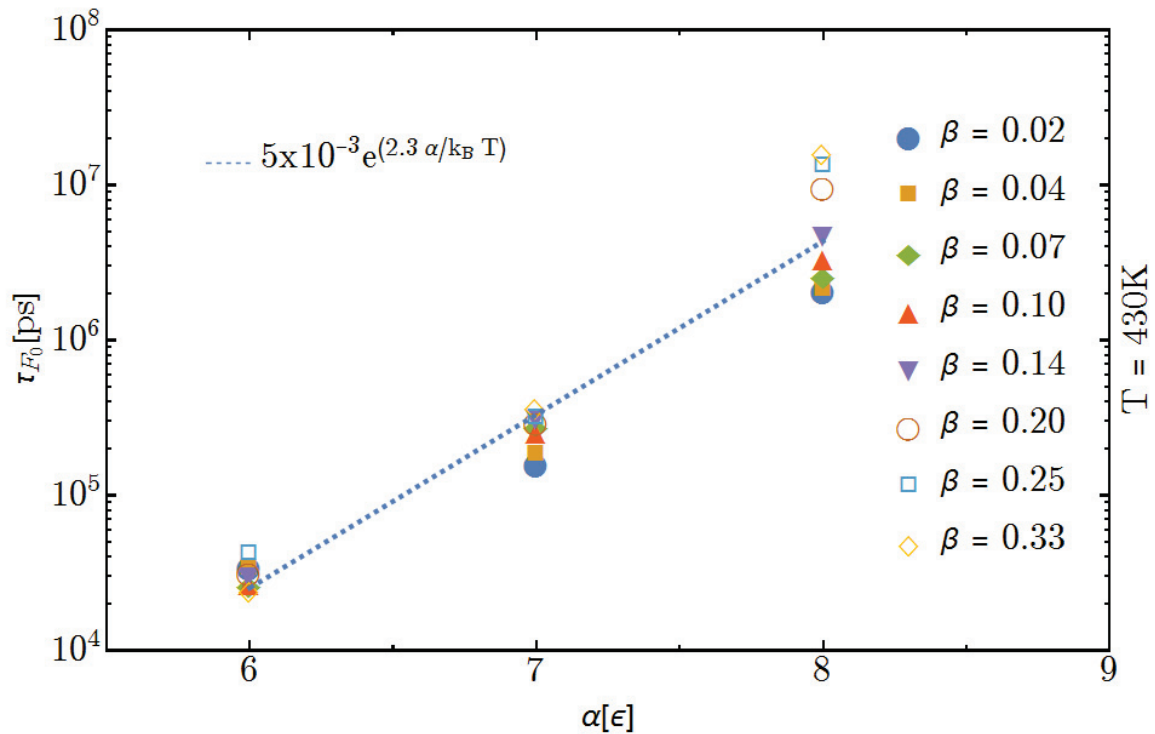


Figure 2.3.5: Le temps τ_{F_0} en fonction de l'énergie et pour plusieurs valeurs de β pour une température de $430K$. Ce temps semble suivre la loi d'Arrhénius avec une pente de 2.3 tracée en pointillé bleu. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

Sur la figure 2.3.6 nous avons tracé la même chose que sur la figure 2.3.5, mais pour deux autres températures, $470K$ et $550K$. Sur ces graphiques, nous observons une augmentation du temps de relaxation en fonction de l'énergie avec la même pente que pour $T = 430K$. Nous constatons également un glissement vers le bas de l'ensemble des points quand la température augmente, par exemple pour une énergie de $\alpha = 6\epsilon$ nous avons : $\tau_{F_0}(6\epsilon, \beta, 430K) \sim 2 \times 10^4 ps$ alors que $\tau_{F_0}(6\epsilon, \beta, 550K) \sim 1 \times 10^3 ps$.

Pour étudier ce glissement en fonction de la température, nous pouvons tracer le temps de relaxation monomérique fort $\tau_{F_0}(\alpha, \beta, T)$ en fonction de la température, voir les figures 2.3.7 et

2.3.8. Sur ces figures nous avons tracé le temps de relaxation monomérique fort en fonction de la température pour une seule énergie d'interaction forte α , respectivement égale à 6ϵ , 7ϵ et 8ϵ par graphique. Nous observons une diminution du temps de relaxation monomérique fort quand la température augmente. D'une façon plus précise, le temps τ_{F_0} varie comme $1/T$ en échelle logarithmique. Notre analyse nous donne deux éléments très importants pour la suite ; (i) nous avons une dépendance de type affine, proportionnelle à l'énergie des interactions fortes α , et (ii) en faisant varier la température, le temps de relaxation monomérique fort varie comme l'inverse de la température. Sans surprise, cela nous pousse vers la loi d'Arrhénus.

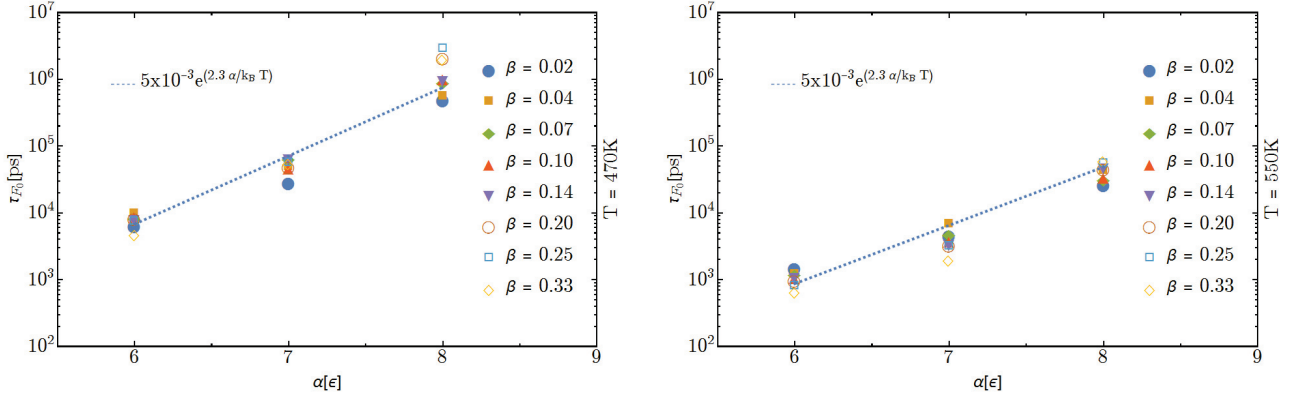


Figure 2.3.6: Le temps τ_{F_0} en fonction de l'énergie et pour plusieurs valeurs de β pour une température de $470K$ à gauche et $550K$ à droite. Ce temps suit la loi d'Arrhénus avec une pente de 2.3 tracée en pointillé bleu. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

Poussons notre investigation un peu plus loin. Notre objectif final est d'identifier la loi décrivant le temps de relaxation des billes fortes en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes qu'elles peuvent avoir entre elles ainsi que la température. L'intuition basée sur le raisonnement physique que nous avons eu en faisant l'analyse des figures 2.3.5 à 2.3.8 nous guide vers une loi de type Arrhénus. Ceci rend les choses très simple car par cette loi nous n'avons besoin que deux paramètres à ajuster. La loi en question s'écrit alors comme :

$$\tau_{F_0}(\alpha, T) = \tau_{F_0}^0 \exp \left\{ \Lambda \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.7)$$

où $\tau_{F_0}^0$ est une constante homogène à un temps et Λ la pente de la loi d'Arrhénus qui *a priori* ne dépend pas de β . Ces deux paramètres sont fixés grâce à une méthode d'ajustement de courbe appliquée par exemple à la figure 2.3.5 sur laquelle nous avons tracé le temps τ_{F_0} en fonction de l'énergie et nous avons : $\tau_{F_0}^0 = 5 \times 10^{-3} ps$ et $\Lambda = 2.3$.

L'effet de la densité

Dans cette sous-section nous allons étudier l'effet du nombre d'interactions fortes par unité de volume β , ou autrement dit l'effet de la densité, sur le temps de relaxation monomérique fort.

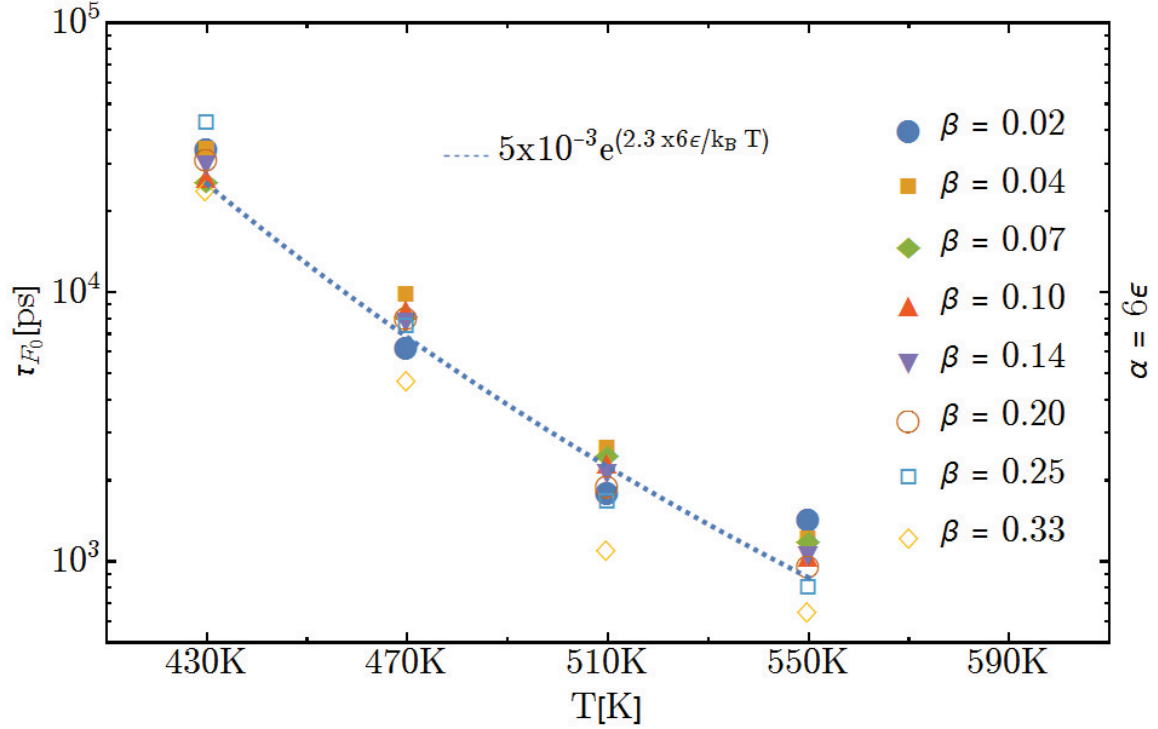


Figure 2.3.7: Le temps τ_{F_0} correspondant au temps de vie de paire forte en fonction de la température et pour plusieurs ratios d'interaction forte β et pour une énergie d'interaction $\alpha = 6\epsilon$. Il y a une augmentation des temps de vie quand la température diminue en accord avec la loi d'Arrhénius de l'équation (2.7), tracée en pointillé bleu. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

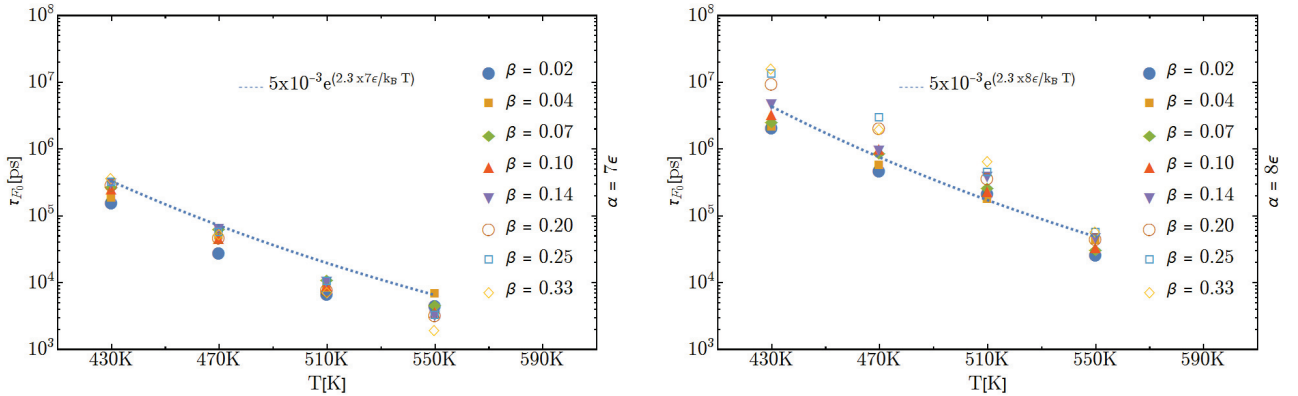


Figure 2.3.8: Le temps τ_{F_0} correspondant au temps de vie de paire forte en fonction de la température et pour plusieurs ratios d'interactions fortes β et pour une énergie d'interaction $\alpha = 7\epsilon$ sur la gauche et $\alpha = 8\epsilon$ sur la droite. Il y a une augmentation des temps de vie quand la température diminue pour les deux figures et c'est la même loi que pour les systèmes à une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

Sur la figure 2.3.9, nous avons tracé le temps de relaxation monomérique fort en fonction du β , le ratio des interactions fortes. Comme nous pouvons le voir l'effet du β est quasiment inexistant pour les valeurs de α égales à 6 et 7 ϵ . Les points de mesure du temps τ_{F_0} peuvent être traversés avec une fonction affine de pente nulle et l'écart entre la fonction affine en question et les points de mesure peut être interprété comme une erreur.

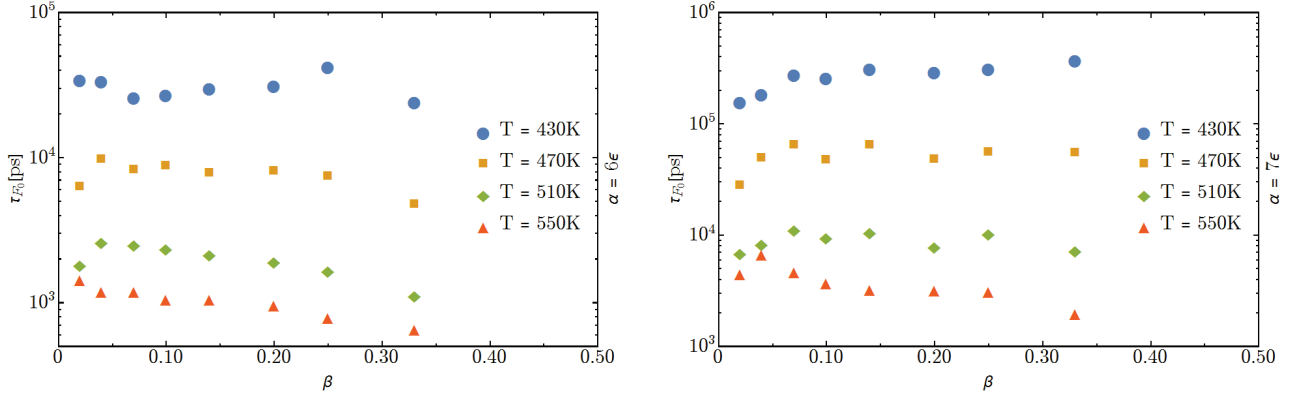


Figure 2.3.9: Le temps τ_{F_0} en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et pour une énergie de $\alpha = 6\epsilon$ à gauche et à droite pour une énergie $\alpha = 7\epsilon$. L'effet de β n'est pas encore activé pour ces deux énergies et les points de mesure peuvent être traversés par une fonction affine de pente nulle.

En revanche, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.3.10, les choses sont un peu différentes pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$, nous pouvons difficilement, du point de vue intellectuel, traverser les point de mesure de τ_{F_0} avec une fonction affine de pente nulle. La fonction affine traversant les points de mesures de la figure 2.3.10 a une pente qui est de l'ordre $0.45\alpha/k_B T$. En résumé, il n'y a pas de dépendance en β pour des énergies d'interaction forte inférieures à 8ϵ . Ceci peut se voir également dans l'équation (2.2), dans la partie de l'équation (2.1) qui prend en compte l'effet de β sur le temps de relaxation de la chaîne. Ici, l'effet de la densité des interactions fortes commence à se manifester pour la plus grande valeur de l'énergie que nous avons pu sonder. Pour la suite nous allons négliger cette dépendance en β pour toutes les valeurs de l'énergie.

2.3.3 Systèmes directionnels

Dans cette sous-section nous allons reprendre les étapes de la sous-section 2.3.2 et nous allons étudier le temps de relaxation monomérique fort, noté $\tau_{F_0-Dir}(\alpha, \beta, T)$ des systèmes directionnels en fonction de la température, de l'énergie et de la densité des interactions fortes. Nous allons voir que l'effet de la densité est négligeable comme c'était le cas des systèmes isotropes et nous allons donner la loi décrivant le temps de relaxation monomérique fort en fonction de la température et de l'énergie des interactions fortes.

L'effet de l'énergie et de la température

Une analyse qualitative de l'effet de l'énergie sur le temps monomérique fort nous donnera des informations précieuses. Sur la figure 2.3.11, nous avons tracé le temps τ_{F_0-Dir} obtenu numériquement en fonction de l'énergie α et pour plusieurs valeurs de β , le nombre d'interactions fortes par unité de volume, à une température $T = 430K$. Sur la figure en question nous avons également,

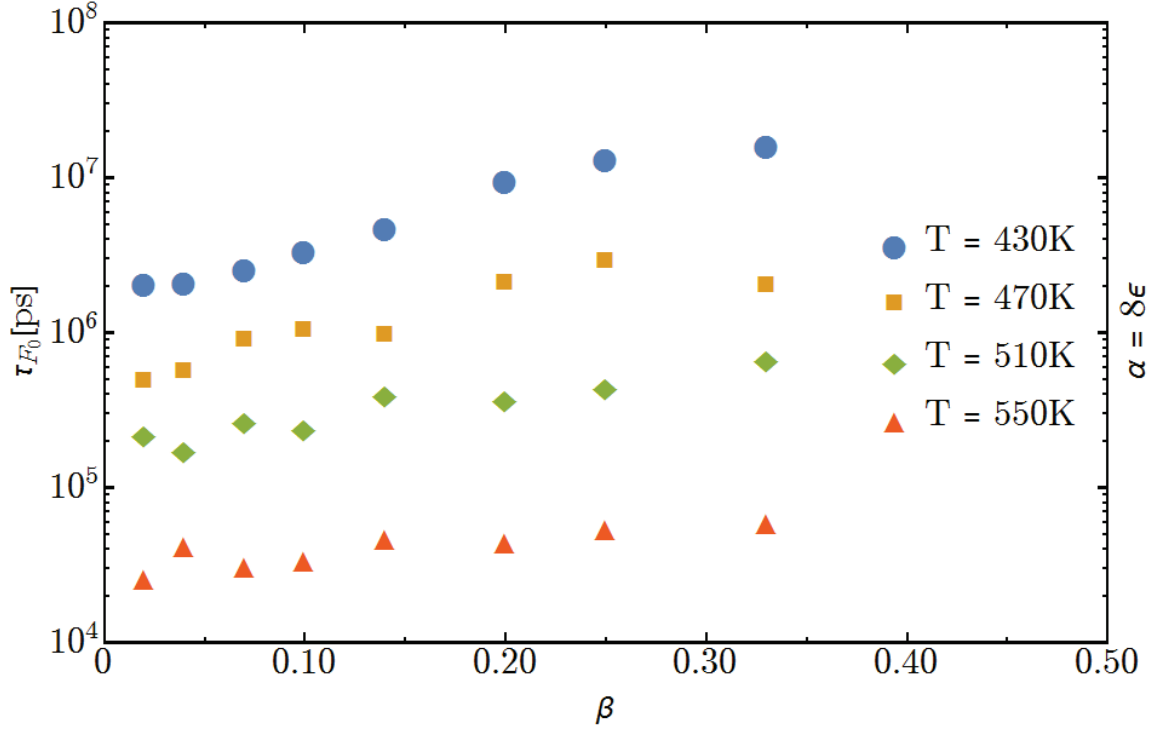


Figure 2.3.10: Le temps τ_{F_0} en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β pour une énergie de $\alpha = 8\epsilon$. L'effet de β est activé pour ces deux énergies et les points de mesure peuvent être traversés par une fonction affine de pente $0.45\alpha/k_B T$.

en pointillé bleu, la loi d'Arrhénius avec une pente de 1.4 qui semble être une bonne loi afin de décrire l'évolution du temps monomérique fort pour les systèmes directionnels. Comme nous le constatons il y a une augmentation du temps de relaxation monomérique fort en fonction de l'énergie. Nous remarquons également que, contrairement aux systèmes isotropes, la distribution du temps de relaxation monomérique fort en fonction de β est quasiment le même pour les valeurs d'énergie sondées, nous allons revenir sur ce point dans la sous-section 2.3.3.

Nous pouvons tracer le temps de relaxation monomérique fort pour d'autres températures et discuter l'effet de la température. Sur la figure 2.3.12 nous avons τ_{F_0-Dir} pour deux autres températures, 470K et 550K. Nous constatons une augmentation du temps de relaxation en fonction de l'énergie avec la même pente que pour $T = 430K$. Nous observons également un glissement vers le bas de l'ensemble des points quand la température augmente, par exemple pour une énergie de $\alpha = 10\epsilon$ nous avons : $\tau_{F_0-Dir}(10\epsilon, \beta, 430K) \sim 5 \times 10^5 ps$ alors que $\tau_{F_0-Dir}(6\epsilon, \beta, 550K) \sim 1 \times 10^4 ps$. Nous constatons bien que la même loi d'Arrhénius reste valable pour ces températures.

Comme dans le cas des systèmes isotropes, pour étudier ce glissement en fonction de la température nous avons tracé le temps de relaxation monomérique fort $\tau_{F_0-Dir}(\alpha, \beta, T)$ en fonction de la température, voir les figures 2.3.13 et 2.3.14. Sur ces figures nous avons tracé le temps de relaxation monomérique fort en fonction de la température et pour une seule énergie d'interaction forte α à chaque fois, respectivement égale à 8ϵ , à 10ϵ et à 11ϵ . Il y a une diminution du temps de

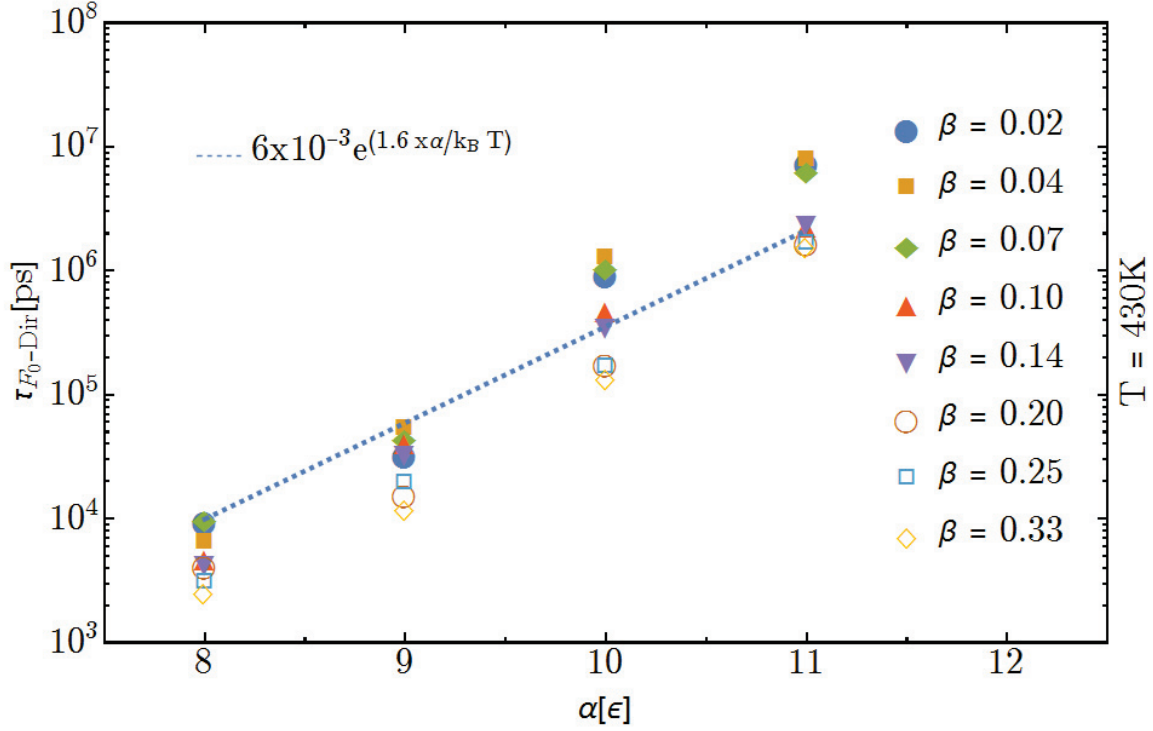


Figure 2.3.11: Le temps τ_{F_0-Dir} en fonction d'énergie et pour plusieurs valeurs de β pour une température de 430K. Ce temps suit la loi d'Arrhénius avec une pente de 1.4 tracée en pointillé bleu. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

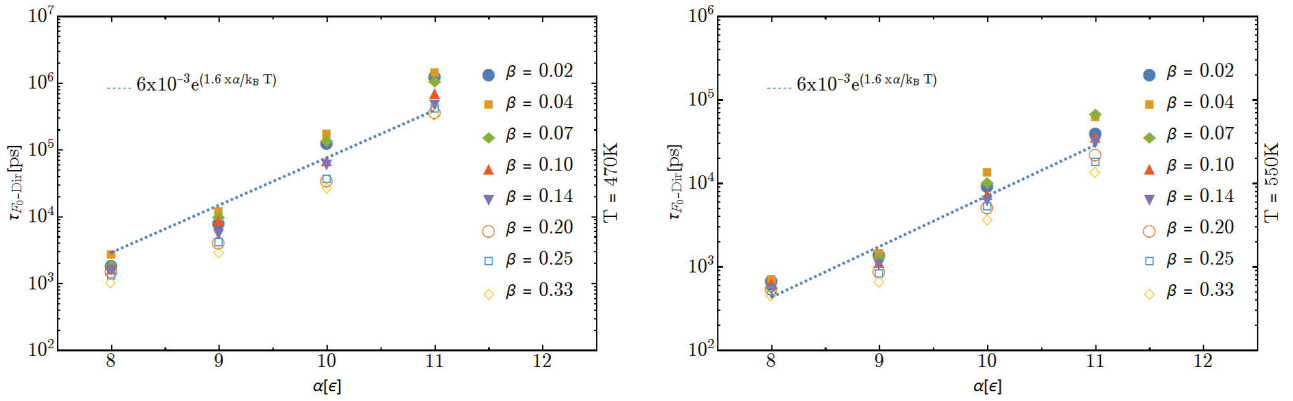


Figure 2.3.12: Le temps τ_{F_0-Dir} en fonction d'énergie et pour plusieurs valeurs de β pour une température de 470K à gauche et 550K à droite. Ce temps suit la loi d'Arrhénius avec une pente de 1.4 tracée en pointillé bleu. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

relaxation monomérique fort avec l'augmentation de la température. Plus précisément, le temps τ_{F_0-Dir} se comporte comme $1/T$ en échelle logarithmique. L'analyse qualitative nous donne deux éléments très importants en échelle logarithmique ; (i) il y a une dépendance de type affine, proportionnelle à l'énergie des interactions fortes α , et (ii) en faisant varier la température, le temps de relaxation monomérique fort varie comme l'inverse de la température. Comme dans le cas isotrope et sans surprise, cela nous pousse vers la loi d'Arrhénius. Une investigation plus poussée et une analyse quantitative sont nécessaires. Nous voulons identifier la loi décrivant le temps de

relaxation des billes fortes en fonction de l'énergie et de la densité des interactions ainsi que la température. Nous venons de voir, à travers de l'analyse qualitative, que cette loi est de même type que la loi d'Arrhénius et nous allons l'écrire comme :

$$\tau_{F_0-Dir}(\alpha, T) = \tau_{F_0-Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Dir} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.8)$$

où $\tau_{F_0-Dir}^0$ est une constante homogène à un temps et Λ_{Dir} la pente de la loi d'Arrhénius pour les systèmes directionnels. Ces deux paramètres sont fixés grâce à une méthode d'ajustement de courbe appliquée aux données de la simulation et nous avons : $\tau_{F_0-Dir}^0 = 6 \times 10^{-3} ps$ et $\Lambda_{Dir} = 1.6$.

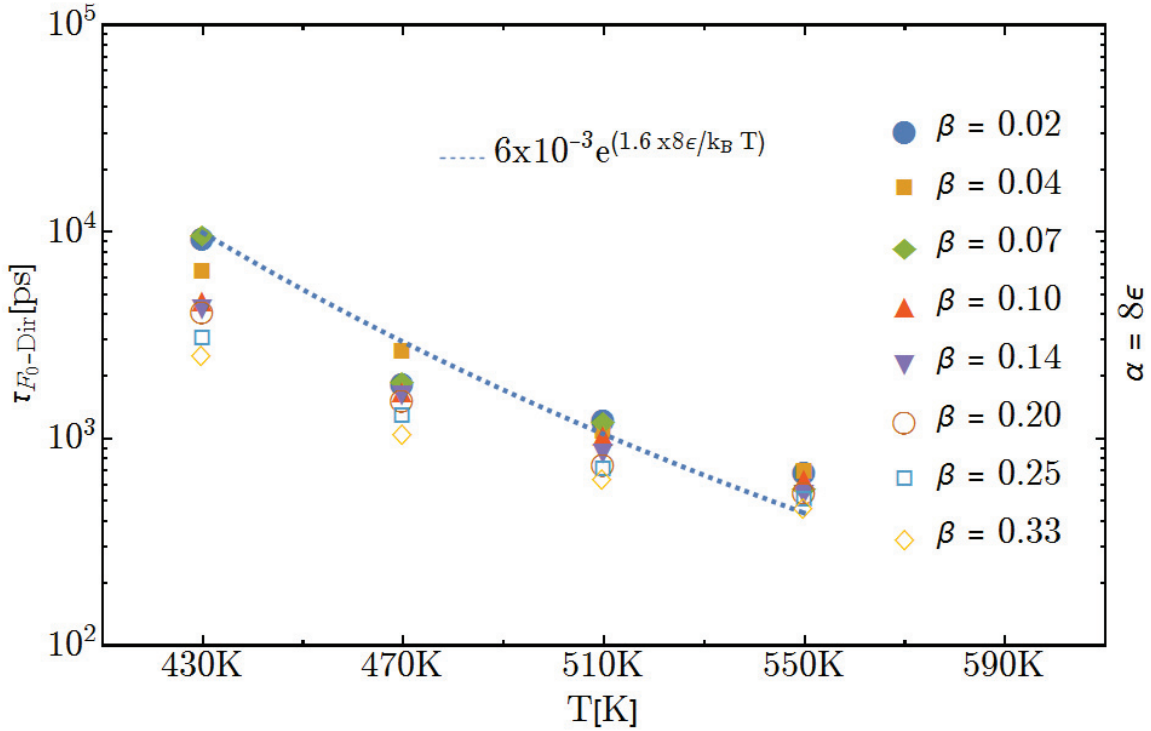


Figure 2.3.13: Le temps τ_{F_0-Dir} correspondant au temps de vie de paire forte en fonction de la température et pour plusieurs ratios d'interaction forte β et pour une énergie d'interaction $\alpha = 8\epsilon$. Il y a une augmentation des temps de vie quand la température diminue en accord avec la loi d'Arrhénius de l'équation (2.8), tracée en pointillé bleu. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

L'effet de la densité

Dans cette sous-section nous allons étudier l'effet du nombre d'interactions fortes par unité de volume β , ou autrement dit la densité, sur le temps de relaxation monomérique fort des systèmes directionnels. Sur chaque graphique de la figure 2.3.15, nous avons le temps de relaxation monomérique fort en fonction de β , pour plusieurs températures et pour une énergie donnée. Une des choses remarquables que nous constatons c'est que le temps de relaxation monomérique fort diminue légèrement quand la densité des interactions fortes augmente. Ceci peut s'expliquer de la façon simple. A haute densité, une fois qu'une bille forte est détachée d'une voisine avec qui

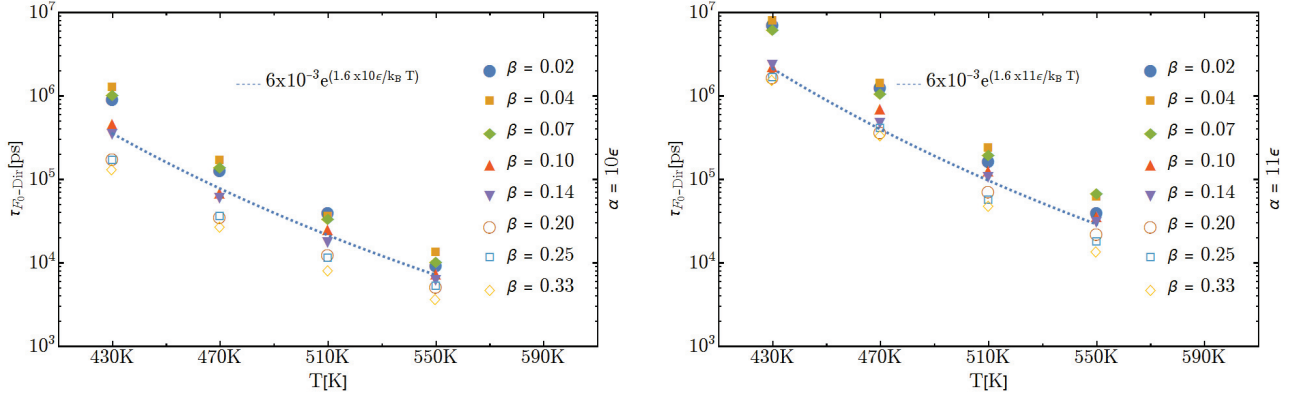


Figure 2.3.14: Le temps τ_{F_0-Dir} correspondant au temps de vie de paire forte en fonction de la température et pour plusieurs ratios d'interaction forte β et pour une énergie d'interaction $\alpha = 10\epsilon$ sur la gauche et $\alpha = 11\epsilon$ sur la droite. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $k_B\epsilon = 481K$.

elle était en interaction, elle a toutes ses chances pour rencontrer une autre bille forte et faire une liaison avec et de ce fait se faire éloigner de son ex-voisine. En revanche, à basse densité une bille forte qui vient de casser sa liaison forte avec une de ses voisines a peu de chances de rencontrer une autre bille forte et la probabilité qu'elle retourne vers son ex-voisine est plus forte qu'à haute densité. Quoiqu'il en soit, d'une façon générale l'effet de la densité reste faible et inférieur à une décade et c'est la raison pour laquelle dans toute la suite nous allons négliger l'effet de β sur les temps de relaxation monomérique fort.

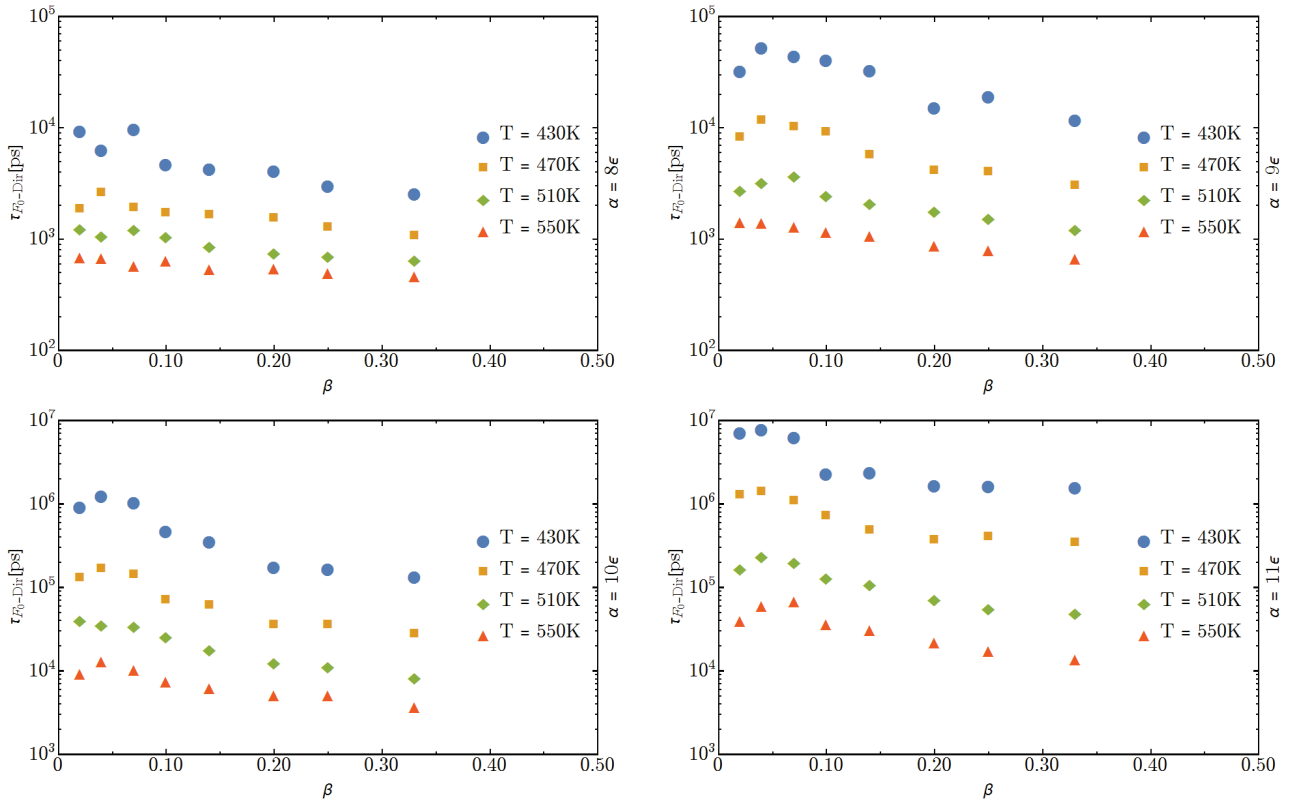


Figure 2.3.15: Le temps τ_{F_0} en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β pour des énergies α allant de 8ϵ à 11ϵ .

2.4 La relaxation du module

Une autre façon pour étudier le temps de relaxation monomérique fort et, d'une façon générale les propriétés de nos systèmes, est de regarder la relaxation du stress ou du module. Dans cette section nous allons examiner la relaxation du module en fonction de l'énergie et du nombre d'interactions fortes par unité de volume. La température sera de $430K$ pour tous les systèmes étudiés, cette température est choisie afin de pouvoir comparer la relaxation du module et le temps de relaxation monomérique fort que nous avons calculé dans la section précédente. Nous mettrons en évidence l'effet des interactions fortes sur la relaxation du module. Nous verrons que cet effet ne se manifeste qu'à partir d'une densité d'interactions fortes de l'ordre de 15 ou 20% pour les systèmes isotropes et presque pour toutes les valeurs de β pour les systèmes directionnels. Nous retrouverons le temps de relaxation monomérique fort dans les courbes de la relaxation du module.

2.4.1 Description de la méthode utilisée

Pour obtenir la relaxation du module numériquement, nous commençons par déformer à volume constant la boîte de simulation d'un pourcentage donné. Pour cela, nous appuyons sur l'une des faces de la boîte de simulation, par exemple la face xx , et nous tirons sur les quatre autres faces très légèrement afin de conserver le volume de la boîte, voir la figure 2.4.1. Cette déformation doit se faire le plus rapidement possible. Une fois la boîte déformée, nous la maintenons déformée et nous mesurons le stress sur la face enfoncée. Pour obtenir le module, il suffit de diviser le stress par la déformation.

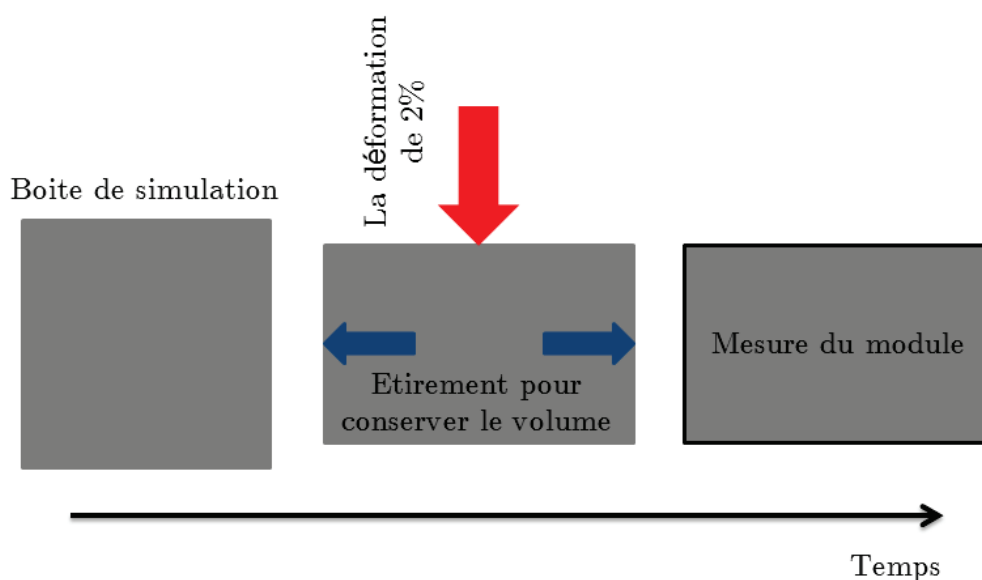


Figure 2.4.1: Illustration de la déformation de la boîte de simulation pour mesure de la relaxation du module. L'une des faces est enfoncée alors que les autres faces sont tirées vers l'extérieur afin de garder un volume constant.

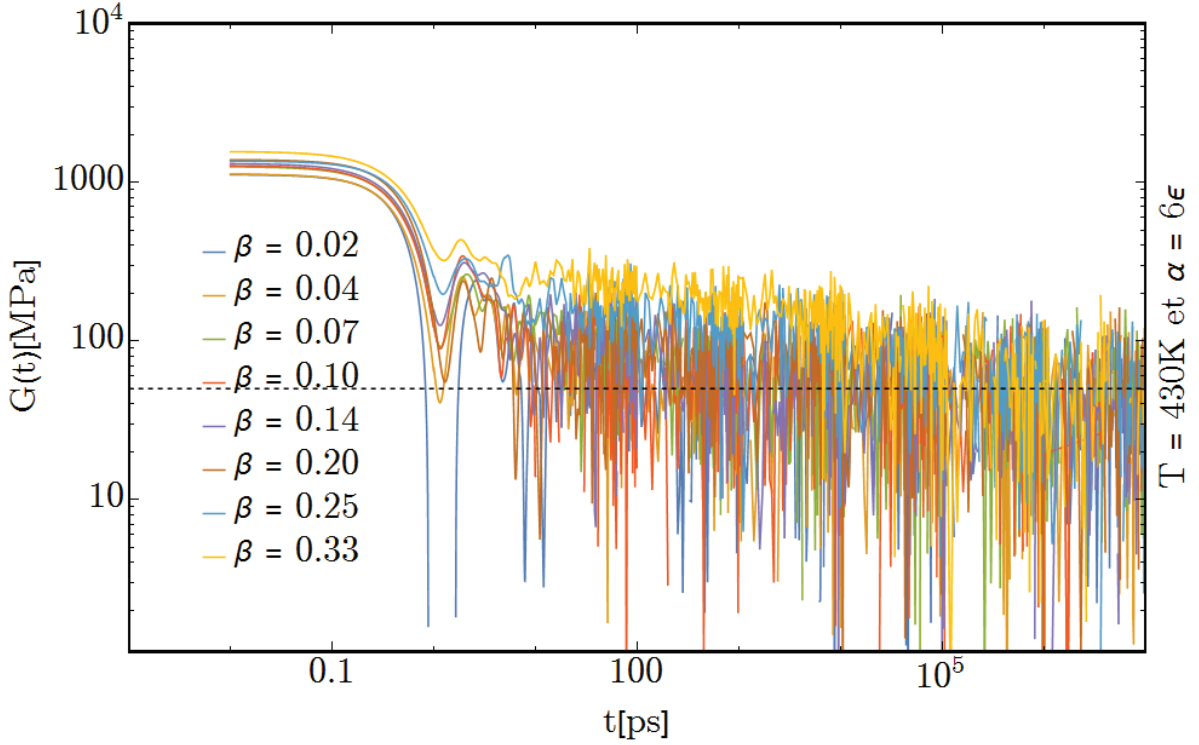


Figure 2.4.2: Exemple de la relaxation du module pour les systèmes isotropes avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 6\epsilon$ à une température $T = 430K$ et pour plusieurs valeurs de β . L'unité d'énergie : $\epsilon = 40 \text{ meV}$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

Dans notre cas, nous avons déformé nos boîtes de simulation de 2% en $\sim 0.158ps$, ce temps n'est pas choisi par hasard, en effet il correspond au temps $\tau_{LJ}/10$, voir le tableau 1.1. τ_{LJ} est le temps qu'il faut à une bille de Lennard-Jones n'appartenant pas à une chaîne et sans interaction forte pour se déplacer environs d'une distance égale à son propre rayon. En le choisissant $\tau_{LJ}/10$ nous sommes sûrs que la boîte de simulation n'aura pas le temps de se relaxer pendant la déformation même.

2.4.2 Systèmes isotropes

Dans cette sous-section nous allons examiner la relaxation du module, telle qu'elle a été définie dans la sous-section 2.4.1, pour les systèmes isotropes. Nous allons étudier l'effet de l'énergie et de la densité des interactions forte sur la relaxation du module en examinant l'apparition d'un plateau dans les courbes de la relaxation du module.

Sur la figure 2.4.2 nous avons la relaxation du module pour les systèmes isotropes avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 6\epsilon$ à une température $T = 430K$ et pour toutes les valeurs de β . La première chose à remarquer est le fait qu'en augmentant la densité des interactions fortes l'amplitude du module augmente, ce n'est pas surprenant. La chose la plus intéressante sur cette figure, c'est le plateau formé entre $t = 10ps$ et $t = 10^5ps$ pour certaines valeurs de β . Examinons ce plateau de plus près.

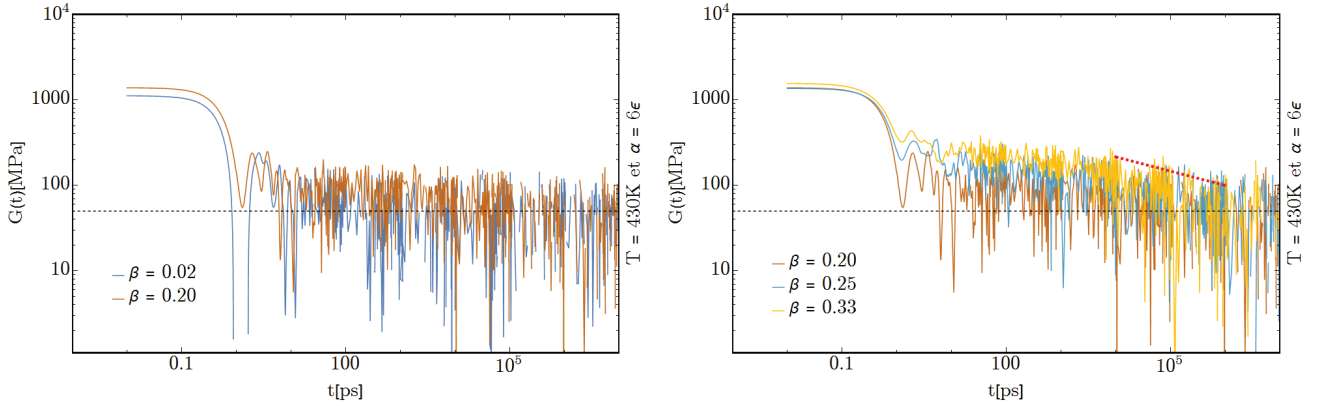


Figure 2.4.3: La relaxation du module pour les systèmes à une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ et à une température de $430K$. Nous observons un plateau dans la relaxation du module pour $\beta \geq 0.20$ qui disparaît entre $t = 10^4 ps$ et $t = 10^5 ps$. L'unité d'énergie : $\epsilon = 40 meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

Intéressons-nous à la figure 2.4.3. À gauche sur cette figure nous avons la relaxation du module pour deux valeurs de β , 0.02 et 0.20, à une énergie d'interaction forte égale à $\alpha = 6\epsilon$. Nous constatons que pour les valeurs de t supérieures à $10ps$ il n'y a pas de différence notable entre les deux courbes, les deux systèmes sont relaxés² et le module fluctue autour d'une valeur de $50MPa$. Sur la même figure, à droite cette fois, nous avons tracé la relaxation du stress pour des valeurs de β égales à 0.20, 0.25 et 0.33. Nous constatons l'apparition d'un plateau entre $t = 10ps$ et $t = 10^5ps$ pour $\beta = 0.25$ et $\beta = 0.33$. Avant de discuter ce plateau, voyons le cas des systèmes avec des énergies d'interaction forte plus élevée, c'est-à-dire $\alpha = 7\epsilon$ et $\alpha = 8\epsilon$.

Sur la figure 2.4.4 qui nous montre la relaxation du module pour des systèmes qui ont une énergie d'interaction forte de $\alpha = 7\epsilon$, à gauche nous avons les courbes pour les systèmes qui ont un β égale à 0.02 et 0.20. Pour ces systèmes, toujours pour les valeurs de t supérieures à $10ps$, il n'y a pas de différence entre les courbes, les deux systèmes sont complètement relaxés. Sur la même figure nous avons tracé sur à droite la relaxation du module pour des valeurs de β égales à 0.20, 0.25 et 0.33. Pour les systèmes avec une énergie $\alpha = 7\epsilon$, nous avons un plateau entre $t = 10ps$ et $t = 10^6ps$ pour $\beta = 0.25$ et $\beta = 0.33$.

Les choses sont quasiment les-mêmes pour les systèmes qui ont une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$, voir la figure 2.4.5. Sur cette figure, à gauche, nous avons la relaxation du module pour deux valeurs de β , 0.02 et 0.14. Nous constatons pour ces valeurs de β que pour les valeurs de t supérieures à $10ps$ il n'y a pas de différence entre les courbes. Sur la même figure, à droite, nous avons tracé la relaxation du module pour des valeurs de β égales à 0.14, 0.20 et 0.33. Nous constatons l'apparition d'un plateau entre $t = 10ps$ et $t = 10^7ps$ pour $\beta = 0.20$ et $\beta = 0.33$. La différence qu'il y a ici c'est que le plateau en question apparaît plus rapidement en fonction de β que pour les systèmes qui ont une énergie inférieure à 8ϵ , c'est-à-dire à 14% d'interactions fortes

²La valeur de $50MPa$ est un artefact numérique pour éviter un module qui relaxe à zéro, ce qui serait problématique pour avoir des courbes en échelle logarithmique.

à la place de 20%.

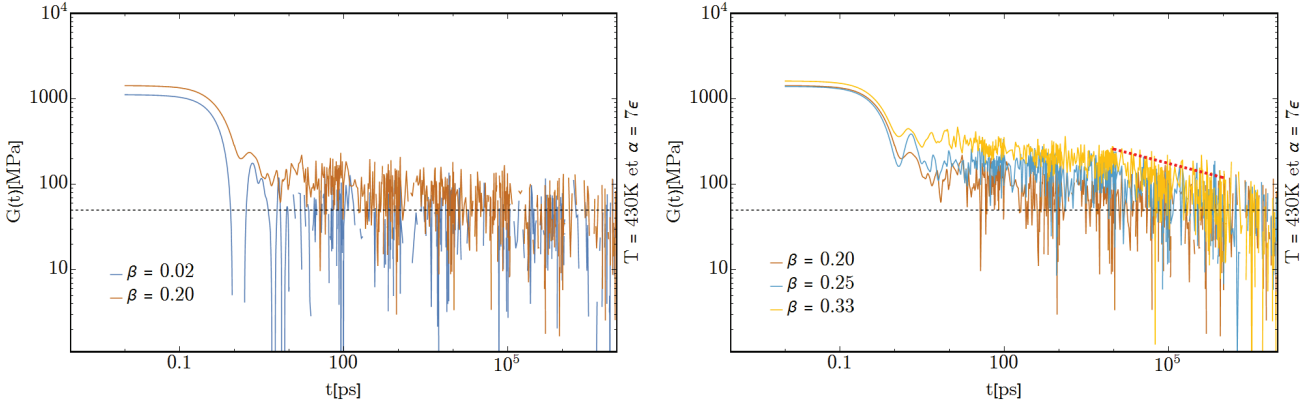


Figure 2.4.4: La relaxation du module pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 7\epsilon$ et à une température de $430K$. Nous observons un plateau dans la relaxation du module pour $\beta \geq 0.20$ qui disparaît entre $t = 10^5ps$ et $t = 10^6ps$. L'unité d'énergie : $\epsilon = 40$ meV et $\epsilon/k_B = 481K$.

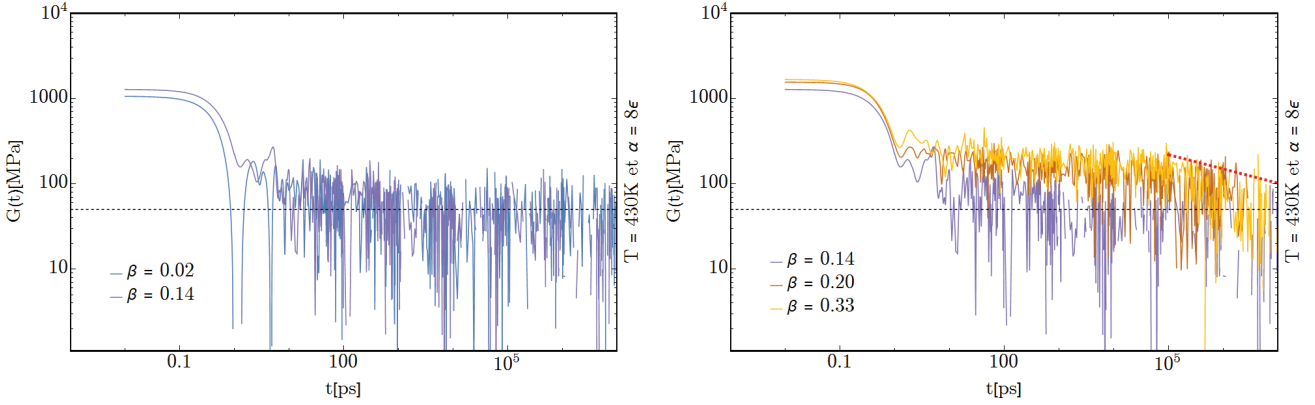


Figure 2.4.5: La relaxation du module pour les systèmes à une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$ et à une température de $430K$. Nous observons un plateau dans la relaxation du module pour $\beta \geq 0.14$ qui disparaît entre $t = 10^6ps$ et $t = 10^7ps$. L'unité d'énergie : $\epsilon = 40$ meV et $\epsilon/k_B = 481K$.

L'explication de ces plateaux est en rapport avec le temps de relaxation monomérique fort est très intéressante. Rappelons-nous la figure 2.3.5 qui nous donnait le temps $\tau_{F_0}(\alpha, \beta, T)$ en fonction de l'énergie à une température égale à $430K$, la relaxation du module a été calculée pour la même température et nous pouvons comparer les choses. Nous avons $\tau_{F_0}(\alpha = 6\epsilon, \beta, T) \sim 3 \times 10^4ps$, $\tau_{F_0}(\alpha = 7\epsilon, \beta, T) \sim 3 \times 10^5ps$ et $\tau_{F_0}(\alpha = 8\epsilon, \beta, T) \sim 5 \times 10^6ps$. Si nous nous intéressons au moment où le plateau des courbes de la relaxation du module commence à disparaître, nous allons trouver que pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ le plateau disparaît entre $t = 10^4ps$ et $t = 10^5ps$, pour $\alpha = 7\epsilon$ nous sommes plutôt entre $t = 10^5ps$ et $t = 10^6ps$ et pour $\alpha = 8\epsilon$ ce temps s'étale entre $t = 10^5ps$ et $t = 10^7ps$. Nous retrouvons les mêmes ordres de grandeur que le temps de relaxation monomérique fort. Ces plateaux sont dus au fait que les paires de billes fortes en interaction ont besoin de plus de temps pour se défaire et laisser le système relaxer.

Nous remarquons également que le plateau dû aux interactions fortes n'est pas présent pour toutes les valeurs de la densité et il apparaît vers une densité de l'ordre de 20 à 25% pour les systèmes avec une énergie $\alpha = 6\epsilon, 7\epsilon$ et à partir de 14% pour $\alpha = 8\epsilon$. Ce sont les seuils d'activation de l'effet des interactions fortes sur la relaxation du module, avant ce seuil, leur contribution est négligeable dans la relaxation du module. Une autre chose que nous pouvons souligner, c'est que l'activation de l'effet des interactions fortes est relativement brutale et il n'y a pas une transition douce. Ceci peut signifier que l'effet observé n'est pas seulement une somme de contribution individuelle des interactions fortes, mais qu'il devrait y avoir une contribution collective due à la répartition spatiale des interactions fortes ou autrement dit la structure microscopique de nos systèmes.

2.4.3 Systèmes directionnels

L'objectif de cette sous-section est d'étudier la relaxation du module pour les systèmes directionnels. Commençons par une analyse qualitative en examinant la figure 2.4.6 sur laquelle nous avons la relaxation du module pour les systèmes directionnels avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$. La première chose que nous remarquons c'est le plateau qui est formé pour les temps courts. Pour les systèmes isotropes nous avons un plateau similaire qui apparaissait pour les densités d'interaction forte supérieures égale à 15 ou 20%, la différence majeure que nous constatons c'est que pour les systèmes directionnels le plateau existe pour toutes les densités d'interaction fortes et que son amplitude varie beaucoup en fonction de la densité. La seconde chose remarquable sur cette figure c'est la façon dont ce plateau disparaît, par rapport des systèmes isotropes la pente est beaucoup plus important.

Nous allons regarder les choses un peu plus en détail et essayer de faire le lien avec nos précédentes études. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.4.7, le plateau des courbes de la relaxation du module existe entre $t \sim 10ps$ et 10^4ps et son amplitude varie en fonction de β , le nombre d'interactions fortes par unité de volume. En se référant à la figure 2.3.11, nous pouvons noter que $\tau_{F_0-Dir}(\alpha = 8\epsilon, \beta, T = 430K)$, le temps de relaxation monomérique fort est compris entre 10^3ps et 10^4ps pour les systèmes de la figure 2.4.7. Nous pouvons en conclure que le plateau en question est dû aux billes avec une interaction forte. En effet, pour les temps inférieurs à 10^3 ou 10^4ps la relaxation du module est empêchée par les billes fortes en interaction et il faut attendre suffisamment longtemps pour que les liaisons fortes se cassent pour pouvoir relaxer.

La seconde chose très intéressante que nous observons sur la figure 2.4.7 c'est la pente à laquelle le module entame sa relaxation à partir de $t \sim 10^4ps$, cette pente est de $-1/2$ pour toutes les valeurs de β . Cette valeur est très intéressante car elle nous indique que nous sommes entrés dans le régime de Rouse. Résumons les événements. A des temps très courts, la réponse de la boîte de simulation à la déformation très rapide que nous lui avons imposée est surtout due au potentiel de Lennard-Jones. Ensuite nous avons la contribution des interactions fortes qui est présente jusqu'à $\sim 10^4ps$ avant de passer en régime de Rouse tel que nous le connaissons [2]. Cela peut se confirmer

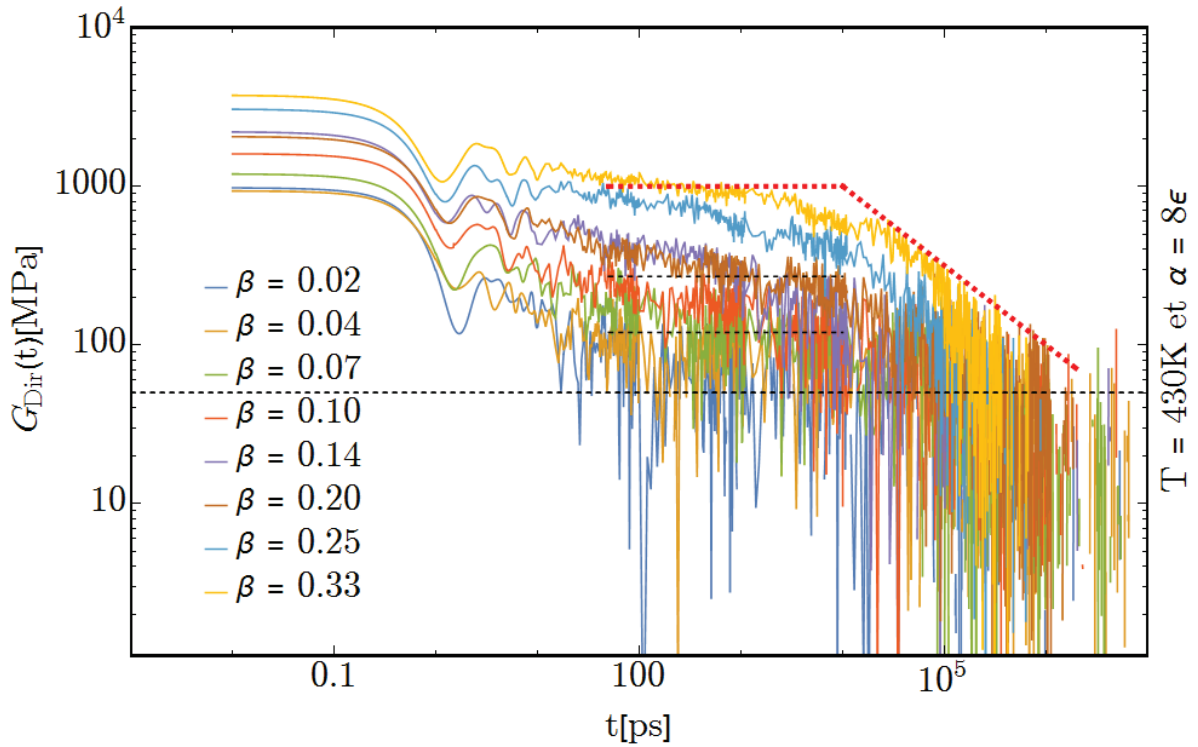


Figure 2.4.6: La relaxation du module pour les systèmes directionnels avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$, à une température $T = 430K$ et pour plusieurs valeurs de β .

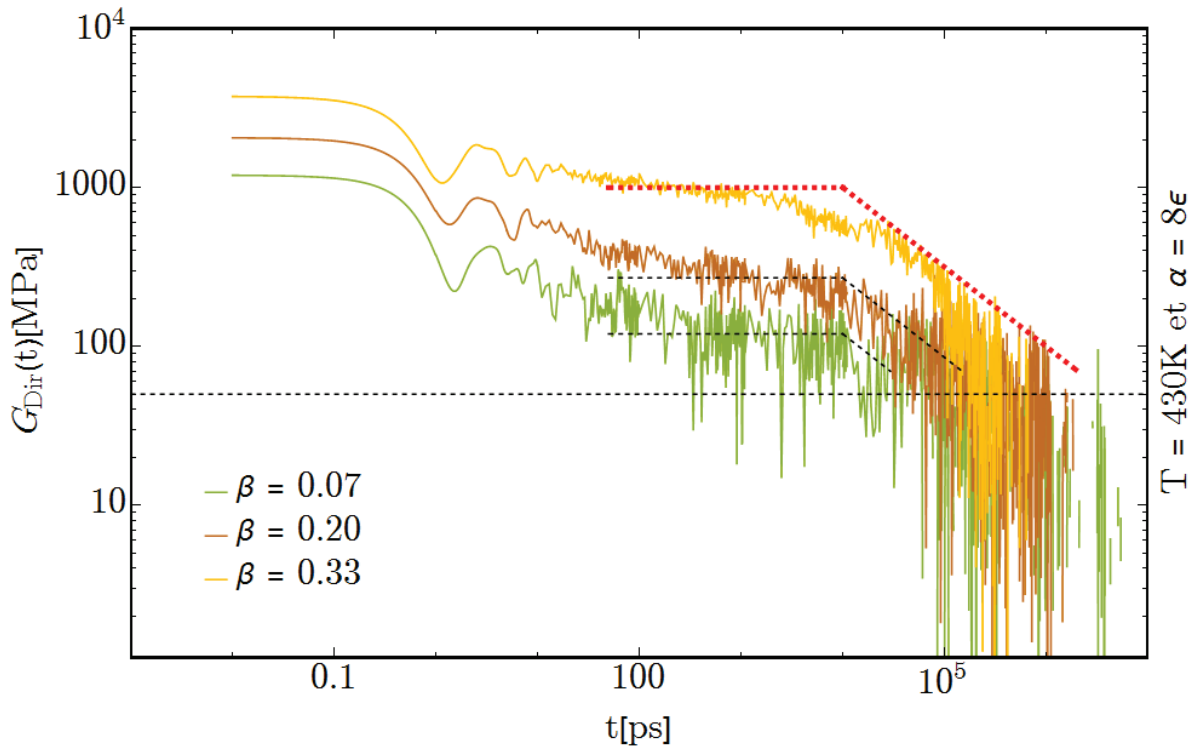


Figure 2.4.7: Sur cette figure nous avons la relaxation du module pour les systèmes directionnels avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$, à une température $T = 430K$ et pour trois valeurs de β . Pour les temps courts nous constatons un plateau qui cède la place à une pente de $t^{-1/2}$ entre $10^4 ps$ et $10^5 ps$. L'unité d'énergie : $\epsilon = 40 \text{ meV}$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

en examinant la relaxation du module pour d'autres valeurs d'énergies d'interaction forte, nous devrions toujours avoir le plateau en question pour des temps inférieurs à $\tau_{F_0-Dir}(\alpha, \beta, T)$ (peu importe son amplitude, mais la logique voudrait qu'il soit une fonction croissante de l'énergie) et qui disparaît avec la même pente, à savoir $-1/2$, indépendamment de la valeur d'énergie.

Sur la figure 2.4.8 nous avons la relaxation du module pour les systèmes directionnels avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 9\epsilon$, en haut, et $\alpha = 10\epsilon$, en bas de la figure. Sur l'ensemble des courbes nous avons le plateau dû aux interactions fortes et la fameuse pente de $-1/2$ commence à $t \sim 10^4 ps$ pour les systèmes un $\alpha = 9\epsilon$ et à $t \sim 10^5 ps$ pour les systèmes un $\alpha = 10\epsilon$. Rappelons que $\tau_{F_0-Dir}(\alpha = 9\epsilon, \beta, T = 430K) \sim 10^4$ à $10^5 ps$ et $\tau_{F_0-Dir}(\alpha = 10\epsilon, \beta, T = 430K) \sim 10^5$ à $10^6 ps$. Sur les deux graphiques de gauche nous constatons également que l'amplitude du plateau en question augmente avec β , le nombre d'interactions fortes par unité de volume.

En comparant la relaxation du module des systèmes isotropes et des systèmes directionnels nous remarquons deux différences. La première concerne l'effet de la densité des interactions fortes sur la relaxation du module, plus précisément le plateau qui existe pour les temps courts³. Dans les systèmes isotropes que nous avons étudié l'effet de la densité est assez faible, le plateau dû aux interactions fortes est distinguable pour des densités supérieures à 15 ou 20% en fonction de l'énergie et l'amplitude de ce dernier varie très peu en fonction de la densité. La seconde différence concerne la pente à laquelle disparaît le plateau en question. Pour Les systèmes isotropes, cette pente est très petite et difficilement mesurable, en revanche pour les systèmes directionnels cette pente est de $-1/2$, ce qui nous indique clairement que nous sommes en régime de Rouse.

Une question très intéressante qui se pose à ce moment là est la suivante : d'où est-ce que ça vient la différence qu'il y a entre les courbes de la relaxation du module des systèmes isotropes et directionnels ? Est-ce que cette différence est due aux énergies sondées ? De 6 à 8 ϵ pour les systèmes isotropes contre 8 à 10 ϵ pour les systèmes directionnels. Ou alors la différence en question vient du fait que la structure et la nature des interactions fortes sont différentes ? Cette différence est due à la structure et construction des interactions fortes. L'argument que nous pouvons donner vient des systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$. Nous avons des données concernant cette énergie à la fois pour les systèmes isotropes et les systèmes directionnels et la relaxation du module de ces systèmes ne se comporte pas de la même façon dans le cas isotrope que directionnel.

2.5 Les modes multiples

Dans la section 2.3 nous avons annoncé l'existence d'un ensemble de fonctions $\mathcal{F} = \{F_0, F_1, F_2, \dots\}$ et nous avons défini et étudié la fonction $F_0(t)$. Ici, nous allons donner la définition des autres fonctions membres de \mathcal{F} et nous allons voir que ce sont des fonctions exponentielles décroissantes

³Par courts nous entendons inférieur au temps de relaxation monomérique fort pour la même énergie et même température.

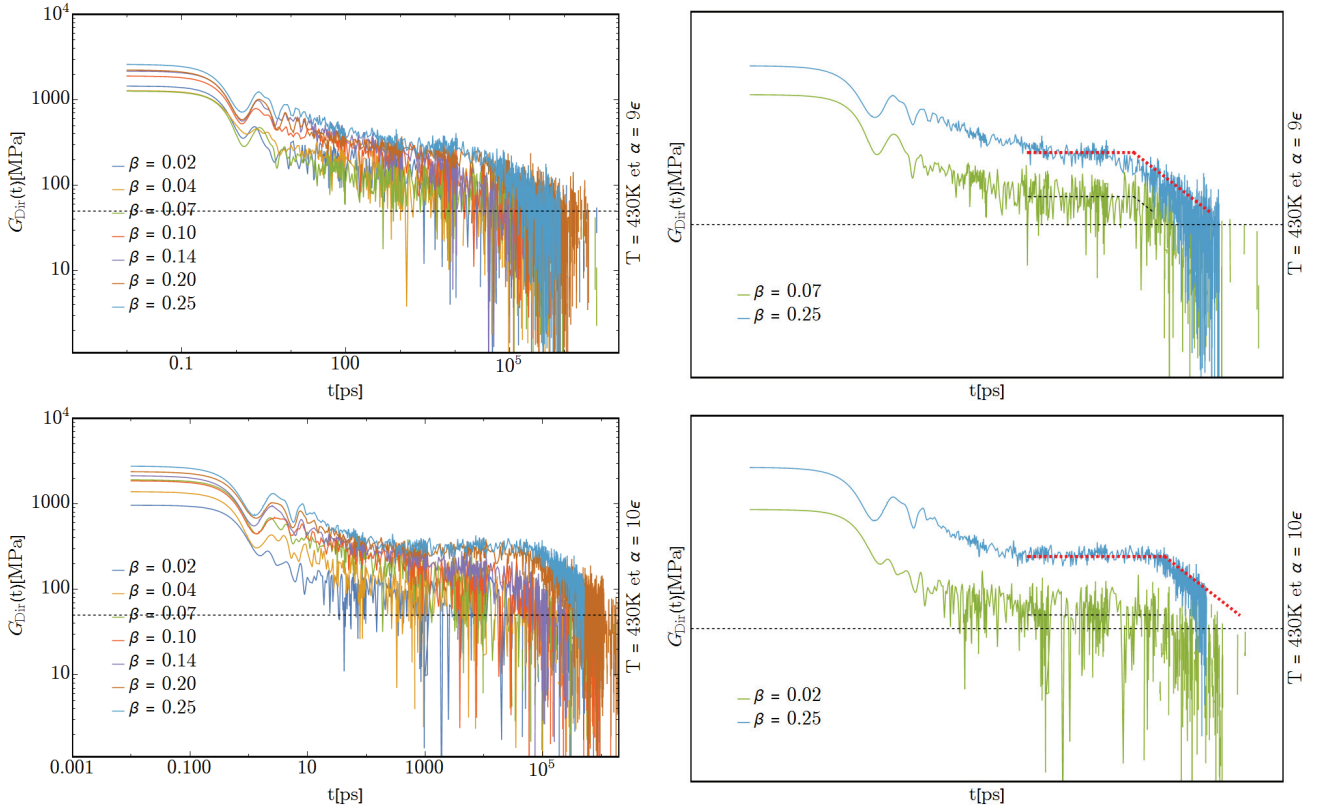


Figure 2.4.8: A gauche, nous avons la relaxation du module pour les systèmes directionnels avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 9\epsilon$, en haut et en bas $\alpha = 10\epsilon$ à une température $T = 430K$ et pour trois valeurs de β . Sur la droite, la relaxation du module pour deux valeurs de β . Pour les temps courts, c'est-à-dire inférieur au temps de relaxation monomérique fort, il y a un plateau qui cède la place à une pente de $t^{-1/2}$ entre 10^3ps et 10^3ps . L'unité d'énergie : $\epsilon = 40 \text{ meV}$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

de temps et nous allons également examiner l'effet de la densité des interactions fortes et la température sur les temps de relaxation associés à ces fonctions.

2.5.1 Description et définition

La fonction F_1

Nous avons vu, dans la sous-section 2.3.1, que la fonction F_0 est la fonction de corrélation de paire et qu'elle nous permet de mesurer le temps de relaxation des paires de billes fortes. Ce temps de relaxation, nous l'avons défini comme le temps de relaxation des billes fortes et nous l'avons nommé le temps de relaxation monomérique fort. Dans le même esprit, la fonction F_1 est définie comme la fonction de corrélation d'agrégat. Qu'est-ce qu'un agrégat ? Un agrégat est formé par un ensemble de billes fortes en interaction, pour plus d'informations le lecteur est invité à se rendre aux sous-sections 1.3.3 et 1.4.3. La fonction F_1 va nous renseigner sur le temps qu'il faut, en moyenne, pour qu'une bille forte se libère de toutes ses voisines fortes sans compter les nouvelles voisines avec qui elle peut établir de nouvelles liaisons.

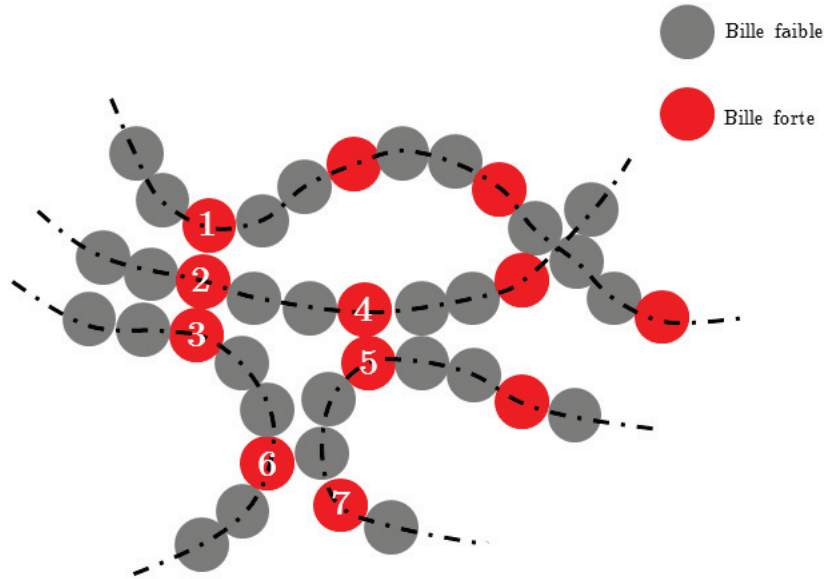


Figure 2.5.1: Illustration graphique de plusieurs chaines en interaction un instant t . En gris, les billes avec une interaction faible (non-polaires) et en rouge les billes qui peuvent interagir avec une interaction forte.

Pour mieux comprendre l'idée, prenons la figure 2.5.1. Cette figure est l'illustration de plusieurs chaines en interaction. Comme nous pouvons le voir sur cette figure la bille 2 est en interaction forte avec deux de ces voisines, 1 et 3 formant un agrégat que nous notons $A_{(1,2,3)}$; c'est notre premier agrégat et nous avons trois autres agrégats ; $A_{(1,2)}$, $A_{(3,2)}$ et $A_{(4,5)}$. Avant d'aller plus loin, définissons les propriétés d'un agrégat :

1. $A_{(n,m,\dots)}$ peut avoir un nombre infini de membres, mais dans le cadre physique ce nombre est limité et la distribution de nombre de billes par agrégat est donnée sur les figures 1.3.6 et 1.3.7, pour les systèmes isotropes - en moyenne nous avons 5 à 7 billes par agrégat - et sur les figures 1.4.8 et 1.4.9, pour les systèmes directionnels - 1 à 3 billes par agrégat.
2. L'ordre des membres d'un agrégat n'a aucune importance et $A_{(n,m,o,\dots)}$ est invariant par permutation et nous avons $A_{(n,m,o,\dots)} = A_{(o,m,n,\dots)} = A_{(m,n,o,\dots)} = \dots$
3. $A_{(n,m,\dots)}$ est une liste de billes en interaction, définie à un moment donné dans le temps et elle ne changera pas même si les billes ne sont plus en interaction.

Pour définir la fonction mathématiquement $F_1(t)$, nous allons nous aider en définissant la fonction $f_{\{n,A_{(n,m,\dots)}\}}(t)$, cela va grandement faciliter le travail. La fonction $f_{\{n,A_{(n,m,\dots)}\}}(t)$ est une fonction qui va nous donner l'évolution de nombre d'interactions de la bille n avec l'agrégat $A_{(n,m,\dots)}$. n peut être membre de A ou pas, ici c'est le cas. Nous verrons l'importance de cette propriété quand nous définirons les fonctions F_p pour $p = 2, 3, \dots$. En prenant en compte les propriétés des

agrégats, nous comprenons bien que la fonction $f_{\{n,A_{(n,m,...)}\}}(t)$ est une fonction décroissante dans le temps et qui tend vers zéro, ou une constante. Dans le cas de la figure 2.5.1, nous avons :

fonction $f(t)$ à l'instant t	valeurs
$f_{\{1,A_{(1,2)}\}}(t)$	1
$f_{\{2,A_{(1,2,3)}\}}(t)$	2
$f_{\{3,A_{(3,2)}\}}(t)$	1
$f_{\{4,A_{(4,5)}\}}(t)$	1

Table 2.5: Les valeurs des fonctions $f(t)$ de la figure 2.5.1 à l'instant t dans le temps.

$f_{\{5,A_{(4,5)}\}} = f_{\{4,A_{(4,5)}\}}$ et la valeur de la fonction f est nulle pour les billes 6 et 7. Sur la figure 2.5.2 nous sommes à l'instant $t + \Delta t$ et nous avons l'évolution de de nos agrégats pendant un temps Δt . Les agrégats $A_{(1,2,3)}$, $A_{(1,2)}$ et $A_{(3,2)}$ se sont défaits, l'agrégat $A_{(4,5)}$ est toujours présent et nous avons trois nouveaux agrégats qui se sont formés : $A_{(1,4,5)}$, $A_{(1,4)}$ et $A_{(6,7)}$. Ces nouveaux agrégats ne nous intéressent pas dans le cas de la fonction f et restons concentrer sur les 4 agrégats initiaux. A $t + \Delta t$ nous avons donc :

fonction $f(t + \Delta t)$ à l'instant t	valeurs
$f_{\{1,A_{(1,2)}\}}(t + \Delta t)$	0
$f_{\{2,A_{(1,2,3)}\}}(t + \Delta t)$	0
$f_{\{3,A_{(3,2)}\}}(t + \Delta t)$	0
$f_{\{4,A_{(4,5)}\}}(t + \Delta t)$	1

Table 2.6: Les valeurs des fonctions $f(t + \Delta t)$ de la figure 2.5.1 à l'instant $t + \Delta t$ dans le temps.

Maintenant que nous connaissons la définition et le sens de la fonction f , nous pouvons donner la définition mathématique de la fonction $F_1(t)$:

$$F_1(t) = \frac{1}{N_{forte}} \sum_{n=1}^{N_{forte}} f_{\{n,A_{(n,m,...)}\}}(t) \quad (2.9)$$

ou pour un système qui tend vers infinie :

$$F_1(t) = \lim_{N_{forte} \rightarrow +\infty} \frac{1}{N_{forte}} \int_0^{N_{forte}} dn f_{\{n,A_{(n,m,...)}\}}(t) \quad (2.10)$$

Comme nous l'avons dit un peu plus haut, la fonction $F_1(t)$ est la fonction de corrélation d'agrégat et elle va nous renseigner sur le temps de vie des agrégats de billes fortes. Ce temps est intéressant car c'est le temps qu'il faut à un « morceau » de la chaîne, avec une longueur de l'ordre de quelques billes (3 ou 4), pour se relaxer puisque le temps de relaxation des billes faibles $\tau_{Mono-faible}$ est négligeable devant le temps de relaxation des billes fortes τ_{F_0} . Si nous faisons le constat que la relaxation d'une chaîne entière commence par la relaxation partielle, à plus petite échelle, de la

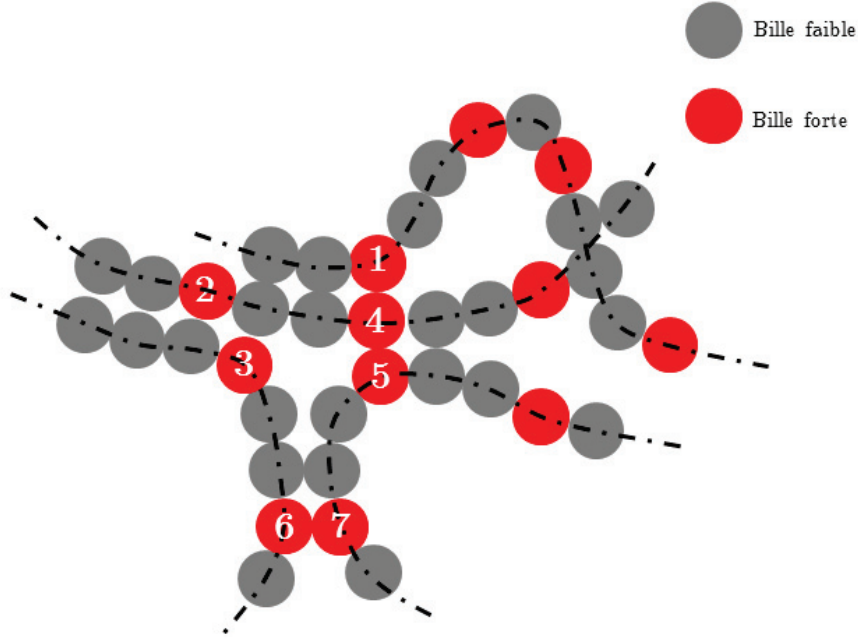


Figure 2.5.2: Illustration graphique de plusieurs chaînes en interaction un instant $t + \Delta t$.

chaîne, nous nous rendons compte de l'importance du temps τ_{F_1} . C'est le deuxième plus petite échelle, après celle de la fonction F_0 , à relaxer. Dans les sous-sections 2.5.2 et 2.5.3, nous allons étudier la fonction F_1 en fonction de la densité et de la température.

La généralisation de F_1 à $F_2, F_3 \dots$

Ici, nous allons définir la fonction F_2 . Comme la fonction F_1 était une prolongation de la fonction F_0 dans le sens où nous passons à l'échelle d'une seule bille forte à l'échelle d'un agrégat de billes fortes, la fonction F_2 est une extension de la fonction F_1 . Nous passons de l'échelle d'un agrégat à l'échelle de deux agrégats successifs sur la même chaîne. F_2 est la fonction de corrélation de deux agrégats voisins immédiats sur la même chaîne. Pour construire F_2 , nous choisissons deux billes fortes qui se suivent sur la même chaîne, disons les billes 1 et 2. Ensuite nous créons une liste de l'ensemble des billes qui sont en interaction forte avec les deux billes choisies précédemment, disons $A_{(1,n,m,\dots)}$ et $A_{(2,o,p,\dots)}$, et à chaque pas de calcul nous vérifions si les billes de ces deux listes sont toujours en interaction avec l'une des billes 1 ou 2. La fonction F_2 nous donne des informations sur le temps de relaxation de l'échelle qui est de l'ordre de la distance qui sépare deux agrégats puisque le temps de relaxation des billes faibles $\tau_{Mono-faible}$ est négligeable devant le temps de relaxation des billes fortes τ_{F_0} .

Nous allons reprendre la très sympathique fonction $f(t)$ et la généraliser. Nous avons $f_{\{n,A_{(n,m,\dots)}\}}(t)$ qui nous donner le nombre d'interactions fortes entre la bille n et la liste $A_{(n,m,\dots)}$. Rien ne nous empêche de donner en argument une seconde liste à la fonction $f(t)$, par exemple $A_{(o,m,\dots)}$ et écrire $f_{\{n,A_{(n,m,\dots)},A_{(o,p,\dots)}\}}(t)$ ou d'une façon un peu plus formelle : $f_{\{n,A_{(n,m,\dots)} \cup A_{(o,p,\dots)}\}}(t)$. D'une façon

générale, nous pouvons recommencer la manipulation autant de fois que nous le souhaitons, q fois par exemple et nous aurons $f_{\{n, \bigcup_{i=1}^q A_{(n_i, m_i, \dots)}\}}(t)$, ce qui est une généralisation de la fonction $f(t)$.

$$F_2(t) = \frac{1}{2N_{forte}} \sum_{n=1}^{N_{forte}} f_{\{n, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}\}}(t) + f_{\{n+1, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}\}}(t) \quad (2.11)$$

$$F_2(t) = \frac{1}{2N_{forte}} \sum_{n=1}^{N_{forte}} \sum_{i=n}^{n+1} f_{\{i, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}\}}(t) \quad (2.12)$$

ou pour un système qui tend vers infinie :

$$F_2(t) = \lim_{N_{forte} \rightarrow +\infty} \frac{1}{2N_{forte}} \int_0^{N_{forte}} dn \sum_{i=n}^{n+1} f_{\{i, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}\}}(t) \quad (2.13)$$

Il faut avoir en esprit que la somme sur $n+1$ s'effectue uniquement si n et $n+1$ appartiennent à la même chaîne. De la même façon, la fonction F_3 est la fonction de relaxation de trois agrégats successifs sur la même chaîne et va nous donner des informations sur le temps de relaxation d'un morceau de la chaîne qui a une taille comparable à celle qui sépare trois billes fortes sur une même chaîne et elle s'écrit comme :

$$F_3(t) = \frac{1}{3N_{forte}} \sum_{n=1}^{N_{forte}} f_{\{n, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}, A_{(n+2, o, \dots)}\}}(t) + f_{\{n+1, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}, A_{(n+2, o, \dots)}\}}(t) + f_{\{n+2, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}, A_{(n+2, o, \dots)}\}}(t) \quad (2.14)$$

$$F_3(t) = \frac{1}{3N_{forte}} \sum_{n=1}^{N_{forte}} \sum_{i=n}^{n+2} f_{\{i, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}, A_{(n+2, o, \dots)}\}}(t) \quad (2.15)$$

ou pour un système qui tend vers l'infinie :

$$F_3(t) = \lim_{N_{forte} \rightarrow +\infty} \frac{1}{3N_{forte}} \int_0^{N_{forte}} dn \sum_{i=n}^{n+2} f_{\{i, A_{(n, m, \dots)}, A_{(n+1, p, \dots)}, A_{(n+2, o, \dots)}\}}(t) \quad (2.16)$$

Encore une fois, la somme sur $n+2$ s'effectue uniquement si les billes n et $n+2$ appartiennent toutes les deux à la même chaîne ! De la même manière on peut définir la fonction F_q qui est fonction de corrélation de q agrégats sur la même chaîne :

$$F_q(t) = \frac{1}{q \times N_{forte}} \sum_{n=1}^{N_{forte}} \sum_{i=n}^{n+q} f_{\{n, \bigcup_{i=1}^q A_{(n_i, m_i, \dots)}\}}(t) \quad (2.17)$$

ou pour un système qui tend vers infinie :

$$F_q(t) = \lim_{N_{forte} \rightarrow +\infty} \frac{1}{q \times N_{forte}} \int_0^{N_{forte}} dn \sum_{i=n}^{n+q} f_{\{n, \bigcup_{i=1}^q A_{(n_i, m_i, \dots)}\}}(t) \quad (2.18)$$

La fonction F_q est la fonction de corrélation de q agrégats voisins immédiats sur la même chaîne. Comme pour les fonctions F_1 et F_2 qui sont les fonctions de corrélation d'un morceau de chaîne

d'une longueur de l'ordre de 2 ou 3 billes pour F_1 et de l'ordre de la distance séparant deux billes fortes de la même chaîne pour F_2 , la fonction F_q est la fonction de corrélation d'un morceau de chaîne qui a une longueur de q billes fortes. Un exemple concret ; pour une chaîne qui a 30% de billes fortes, F_5 est la fonction de corrélation d'un bout de la chaîne qui fait environ ~ 15 billes. 30% de billes fortes signifie qu'environ une bille sur trois peut établir des interactions fortes et F_5 est la fonction de corrélation d'un morceau de chaîne qui a une longueur de 5 bille fortet que et $5 \times 3 = 15$.

Nous voyons bien qu'en augmentant q la fonction F_q tend vers la fonction de corrélation de la chaîne entière. Pour reprendre l'exemple précédent, une chaîne, disons de 50 billes, qui a 30% de billes fortes, la fonction F_{15} doit être très proche du premier mode de Rouse, celui de la chaîne entière puisque la chaîne contient 15 billes fortes, $50 \times 30\% = 15$.

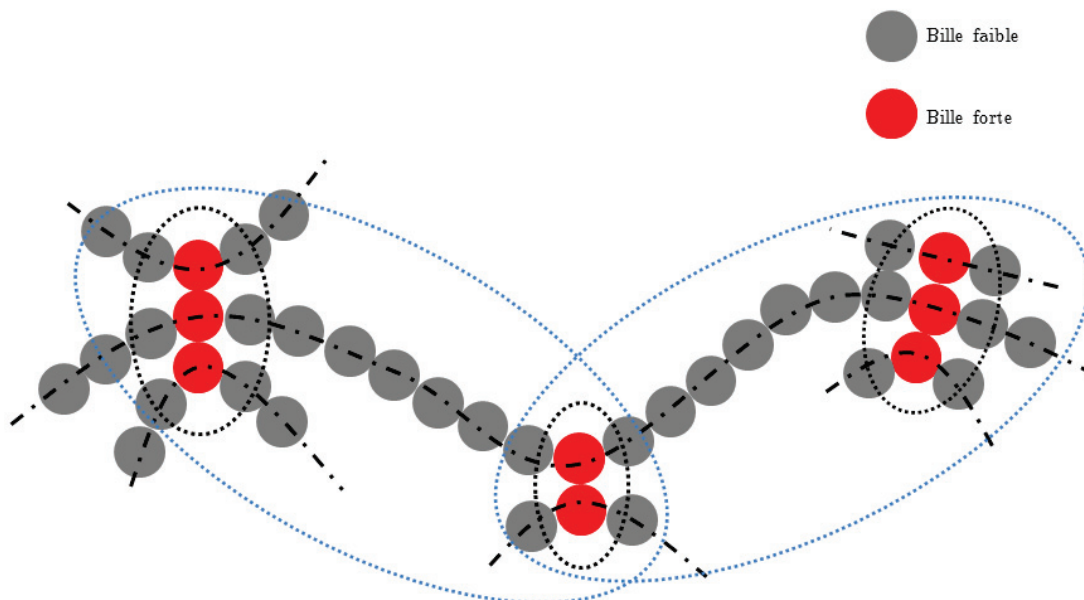


Figure 2.5.3: Illustration d'une partie d'une chaîne à 12.5% de billes fortes qui est en interaction avec d'autres chaînes. La fonction F_1 est la fonction de corrélation des zones délimitées par les pointillés noirs et le temps typique de relaxation de ces zones est τ_{F_1} . La fonction F_2 est la fonction de corrélation des zones délimitées par les pointillés bleus et le temps typique de relaxation de ces zones est τ_{F_2} et la fonction τ_{F_3} est la fonction de corrélation de toute la partie de la chaîne de cette figure.

Sur la figure 2.5.3 nous avons l'illustration d'une partie d'une chaîne à 12.5% de billes fortes qui est en interaction en plusieurs points. La fonction F_0 est la fonction de corrélation de paire et le temps τ_{F_0} est le temps qu'il faut, en moyenne bien entendu, à deux billes rouges en interaction sur l'image pour se quitter. Les zones délimitées par les pointillés noirs sont des agrégats de billes fortes en interaction, ces zones ont comme fonction de corrélation F_1 et leur temps typique de relaxation est τ_{F_1} . La fonction F_2 est la fonction de corrélation des zones délimitées par les pointillés bleus est le temps typique de relaxation de ces zones est τ_{F_2} et la fonction τ_{F_3} est la fonction de corrélation de toute la partie de la chaîne de cette figure.

Dans les deux sous-sections suivantes nous allons étudier les fonctions F_1 , F_2 et F_3 en fonction de la température et de la densité des interactions fortes à la fois pour les systèmes isotropes et pour les systèmes directionnels.

2.5.2 Systèmes isotrope

Dans cette sous-section, nous allons étudier les fonctions $F_1(t)$ et $F_2(t)$ en fonction de la densité des interactions fortes et en fonction de la température pour les systèmes isotropes. Nous avons calculé ces fonctions pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ et pour les températures allant de $430K$ à $581K$.

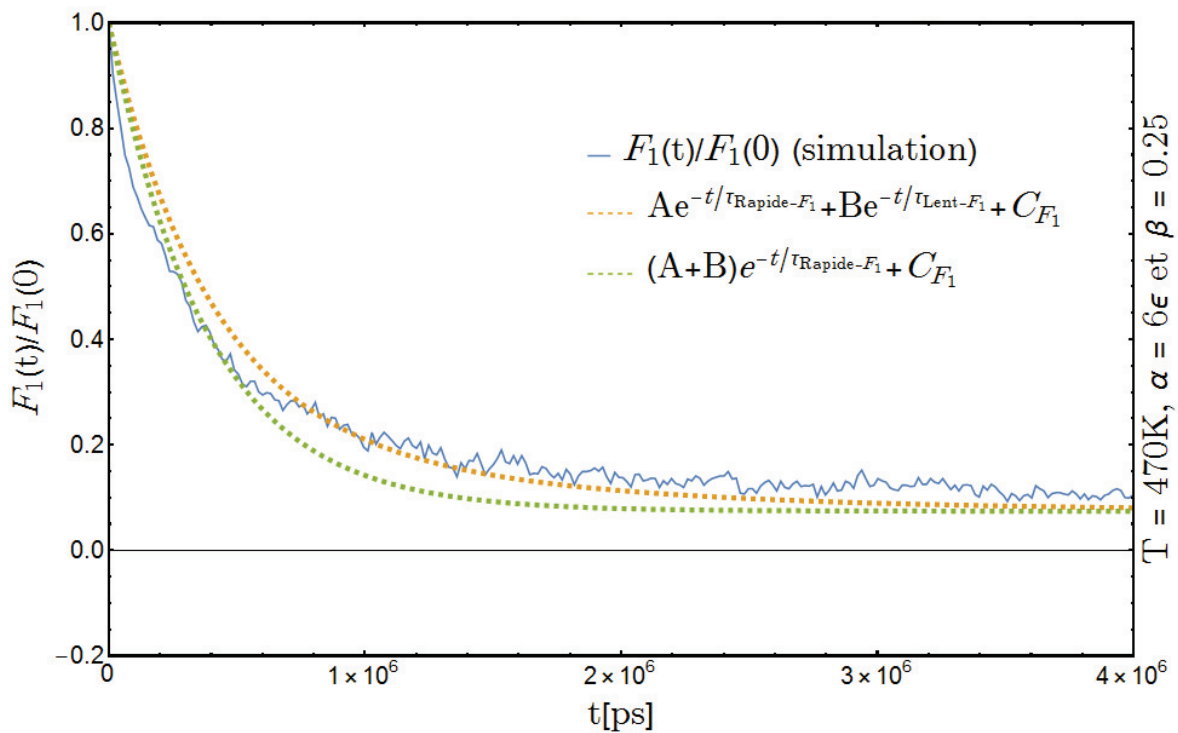


Figure 2.5.4: La fonction $F_1(t)$ correspondant à la relaxation des agrégats forts avec son ajustement avec une fonction de type $Ae^{-t/\tau_{Rapide-F_1}} + Be^{-t/\tau_{Lent-F_1}} + C_{F_1}$ pour un système avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ et une densité de liaisons fortes de 25% à une température de $T = 470K$. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

La fonction F_1

Sur la figure 2.5.4 nous avons tracé la fonction $F_1(t)$ pour un de nos systèmes isotrope avec une énergie $\alpha = 6\epsilon$, une densité d'interactions fortes de 25% et à une température de $470K$. Il y a deux remarques : (i) la fonction $F_1(t)$ ne relaxe pas à zéro, elle tend vers une constante C_{F_1} et (ii) la partie variable de cette fonction n'est pas forcément une seule fonction exponentielle décroissante avec un seul temps de relaxation, mais plutôt une somme de deux fonctions exponentielles avec deux temps de relaxation $\tau_{Rapide-F_1}$ et τ_{Lent-F_1} . Examinons cela de plus près en commençant par

étudier la constante C_{F_1} en fonction de β , le nombre d'interactions fortes par unité de volume, et de la température.

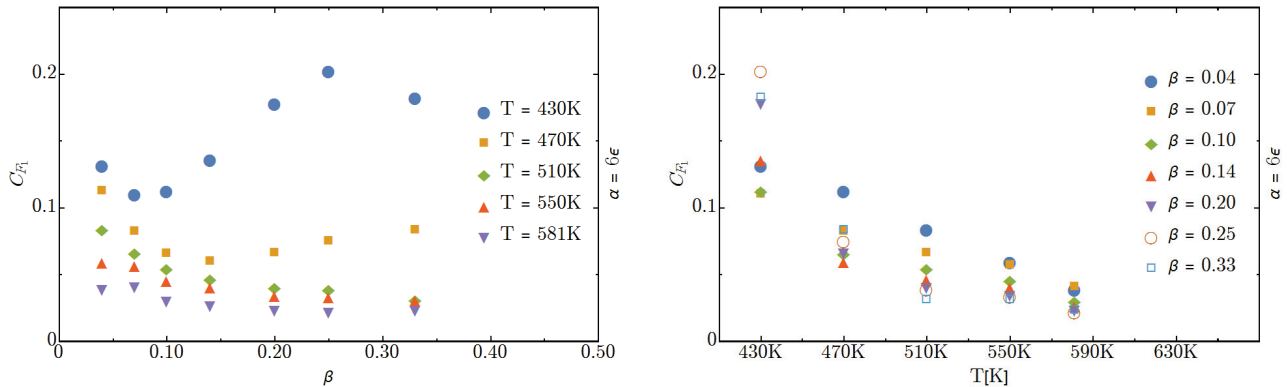


Figure 2.5.5: La constante C_{F_1} de la fonction $F_1(t)$ en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β à gauche et à droite en fonction de la température. La valeur de C_{F_1} augmente quand la température baisse, mais l'effet de β semble désordonné.

Sur la figure 2.5.5 à gauche, nous avons tracé la constante C_{F_1} en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et à droite, nous avons cette même constante en fonction de la température. Les variations en fonction de β sont plutôt désordonnées et faible - faible sauf peut-être à $T=430K$, mais nous négligeons cette variation - et la constante C_{F_1} semble plutôt indépendante du β . Quant à effet de la température, la constante C_{F_1} augmente quand la température diminue. Quel sens physique peut-on donner à C_{F_1} ?

Elle est due à deux phénomènes différents. La première est due à la définition de cette fonction et la taille finie de la boîte de simulation ; il y a une chance pour que certaines billes de la partie de l'agrégat déjà relaxée reviennent et refassent leur liaison forte. Le second phénomène est un peu plus compliqué à expliquer. Comme nous l'avons vu dans la sous-section 1.3.3, sur les figures de 1.3.6 à 1.3.7, le nombre de billes par agrégat varie entre 2 - voire zéro pour des billes seules - et 11 billes par agrégat. Dans le cas des agrégats trop nombreux, les billes qui se trouvent proches de la surface de l'agrégat peuvent quitter ce dernier, mais elles seront rapidement - rapide devant la durée de vie de l'agrégat - remplacées par d'autres billes, ce qui fait que le noyau de l'agrégat peut relaxer à des temps trop grands pour être mesurés.

Le second point mérite un peu plus d'explication. Prenons l'exemple de l'agrégat de la figure 2.5.6, il est constitué de plusieurs billes fortes en interactions, mais pas seulement, il a également dans son cœur deux billes faibles, ceci peut arriver qu'une ou plusieurs billes faibles soient prises à l'intérieur d'un agrégat de billes fortes. Au début de la mesure de la fonction $F_1(t)$, nous avons la bille 1 se trouve à proximité de la bille 2 qui, quant à elle, elle fait partie de la surface de l'agrégat. Ensuite la bille 2 commence à se détacher et quitter son agrégat ceci aura comme effet la relaxation partielle de la fonction $F_1(t)$. Un peu plus tard dans le temps la bille 1 remplace la bille 2 qui vient de quitter son agrégat. Ce remplacement n'a pas d'impact immédiat sur la fonction $F_1(t)$, mais l'arrivée de 1 empêchera le cœur de l'agrégat se relaxer, ou en tout cas il

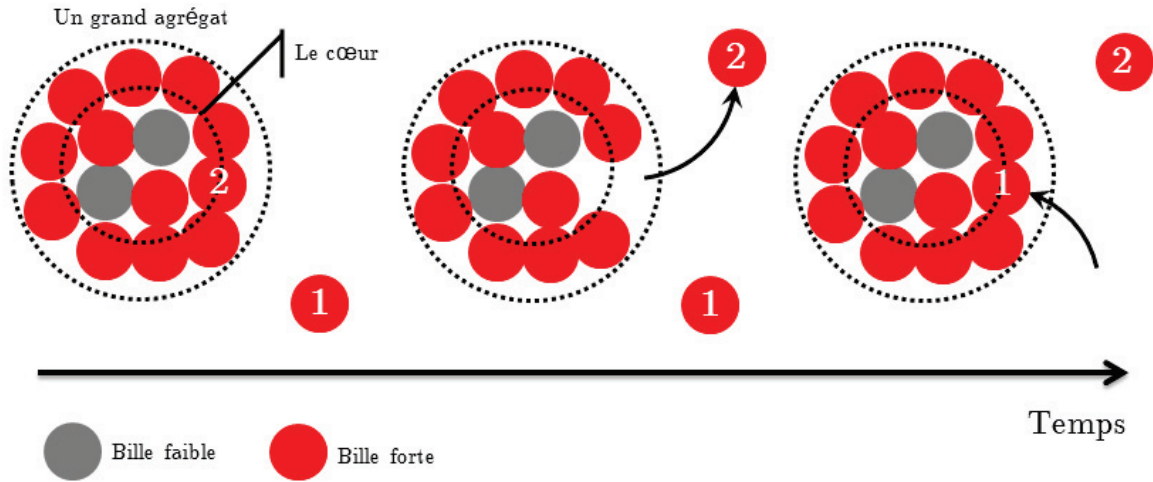


Figure 2.5.6: Illustration d'un grand agrégat dont le cœur ne relaxe pas. Il y a la surface de l'agrégat qui relaxe partiellement, comme par exemple sur la figure, la bille 1 vient remplacer la bille 2, mais pas le cœur. L'arrivée de la bille 1, bloque la relaxation du cœur.

ralentit considérablement la relaxation de ce dernier, d'où la présence de la constante C_{F_1} .

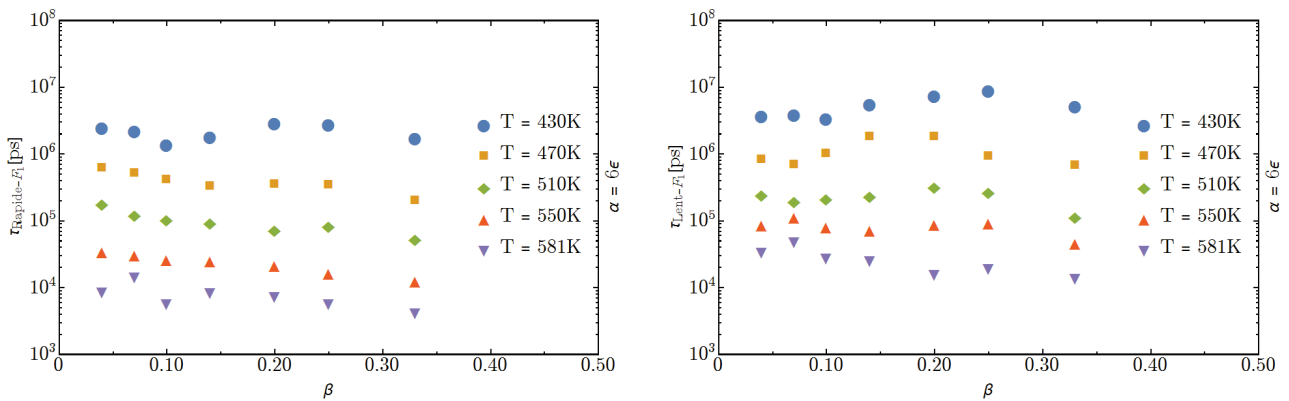


Figure 2.5.7: Le temps $\tau_{Rapide-F_1}$, à gauche, et le temps τ_{Lent-F_1} , à droite, en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β pour une énergie de $\alpha = 6\epsilon$. L'effet de β n'est pas présent pour cette énergie et les points de mesure peuvent être traversés par une fonction affine de pente nulle.

Concentrons-nous sur les temps de relaxation rapide et lent d'agrégat et examinons l'effet de la densité des interactions fortes sur ces temps. Sur la figure 2.5.7 nous avons tracé ces deux temps de relaxation en fonction de β , le nombre d'interaction forte par unité de volume. Comme nous pouvons le remarquer, l'effet de β est inexistant et les temps $\tau_{Rapide-F_1}$ et τ_{Lent-F_1} fluctuent autour d'une valeur indépendamment de la valeur de β . β pourrait avoir un effet sur ces temps à des énergies plus grandes que celle que nous avons pu sonder.

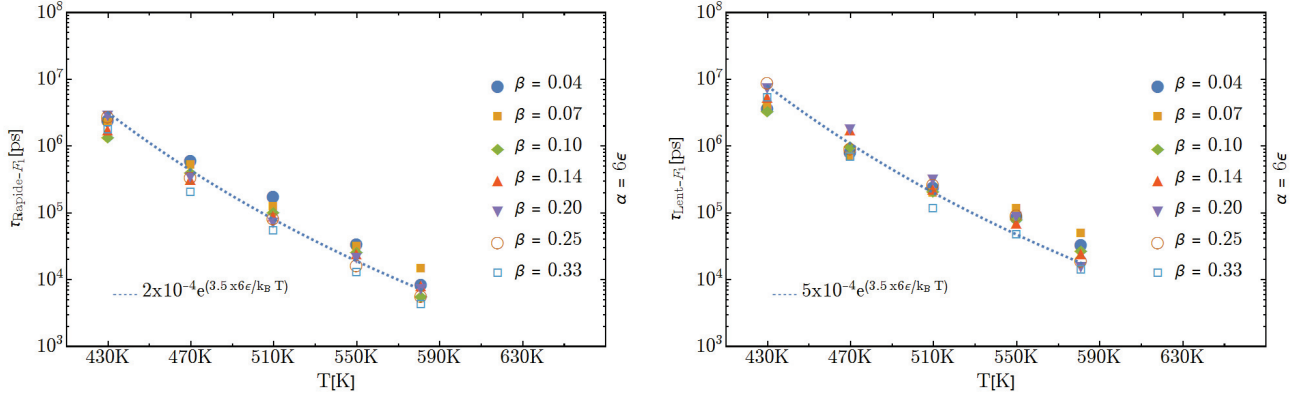


Figure 2.5.8: Le temps $\tau_{Rapide-F_1}$, à gauche, et le temps τ_{Lent-F_1} , à droite, en fonction de la température et plusieurs valeurs de β . Ces temps suivent la loi d'Arrhenius. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

Le point suivant à aborder est l'effet de la température sur le temps rapide et le temps lent. Sur la figure 2.5.8 nous avons sur la gauche de la figure $\tau_{Rapide-F_1}$ et sur la droite de la figure τ_{Lent-F_1} . La première chose que nous remarquons c'est que ces deux temps suivent la loi d'Arrhenius :

$$\tau_{Rapide-F_1}(\alpha, T) = \tau_{Rapide-F_1}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Rapide-F_1} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.19)$$

$$\tau_{Lent-F_1}(\alpha, T) = \tau_{Lent-F_1}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Lent-F_1} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.20)$$

avec $\Lambda_{Rapide-F_1} = \Lambda_{Lent-F_1} = 3.5$, $\tau_{Rapide-F_1}^0 = 2 \times 10^{-4} ps$ et $\tau_{Lent-F_1}^0 = 5 \times 10^{-4} ps$. La seconde remarque est que $\tau_{Rapide-F_1}$ et τ_{Lent-F_1} ne sont pas très différents et ils sont du même ordre de grandeur, par exemple à une température $T = 581K$ nous avons $\tau_{Rapide-F_1} \sim \tau_{Lent-F_1} \sim 10^4 ps$. En nous basant les deux points évoqués, nous considérons qu'un seul temps de relaxation suffit pour décrire la relaxation de l'agrégat. Cela également peut se voir sur la courbe en vert de la figure 2.5.4. Nous posons alors :

$$\tau_{F_1}(\alpha, T) = \tau_{F_1}^0 \exp \left\{ \Lambda_{F_1} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.21)$$

avec $\Lambda_{F_1} = 3.5$ et $\tau_{F_1}^0 \sim 10^{-4} ps$.

La fonction F_2

Ici, nous allons nous intéresser à la fonction $F_2(t)$. Sur la figure 2.5.9 nous avons la fonction $F_2(t)$ pour un de nos systèmes isotrope avec une énergie $\alpha = 6\epsilon$, une densité d'interactions fortes de 25% et à une température de 470K. Comme pour la fonction F_1 il y a deux remarques. Premièrement, la fonction $F_2(t)$ ne relaxe pas à zéro, elle tend vers une constante C_{F_2} . Deuxièmement, la fonction $F_2(t)$ n'est pas exactement une seule fonction exponentielle décroissante avec un seul temps de

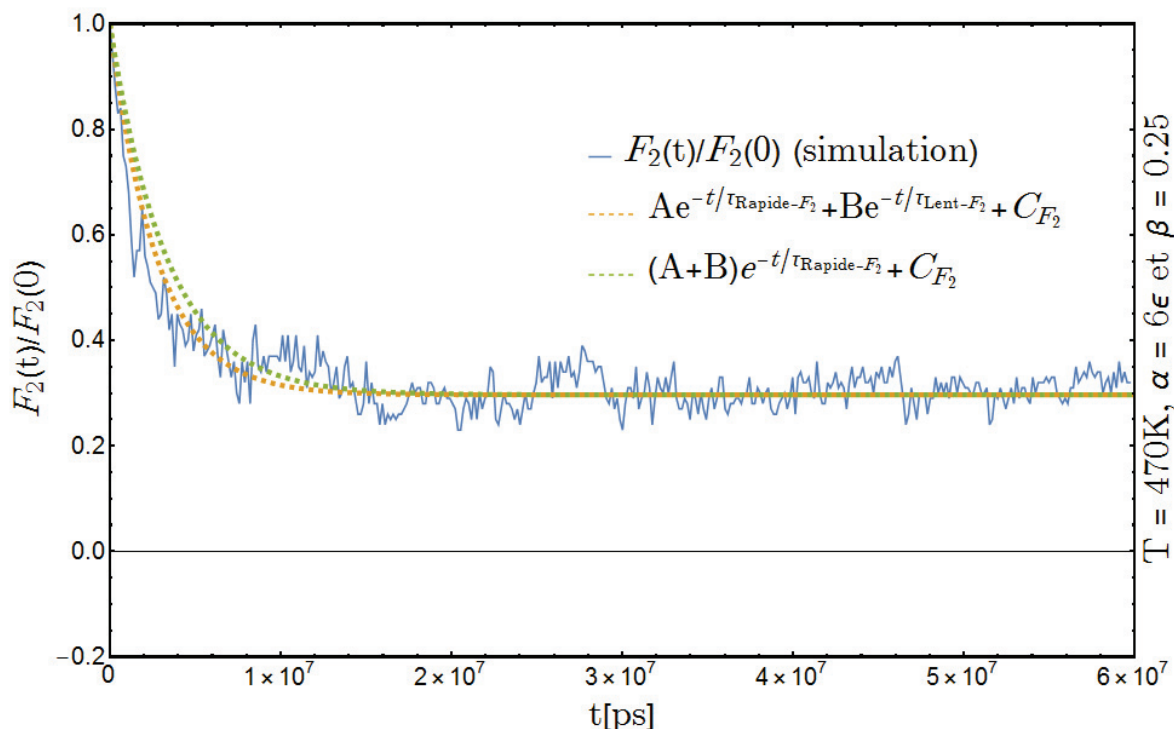


Figure 2.5.9: La fonction $F_2(t)$ correspondant à la relaxation de deux agrégats forts successifs sur une même chaîne avec son ajustement avec une fonction de type $Ae^{-t/\tau_{Rapide-F_2}} + Be^{-t/\tau_{Lent-F_2}} + C_{F_2}$ pour un système avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ et une densité de liaison forte de 25% à une température de $T = 470K$. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

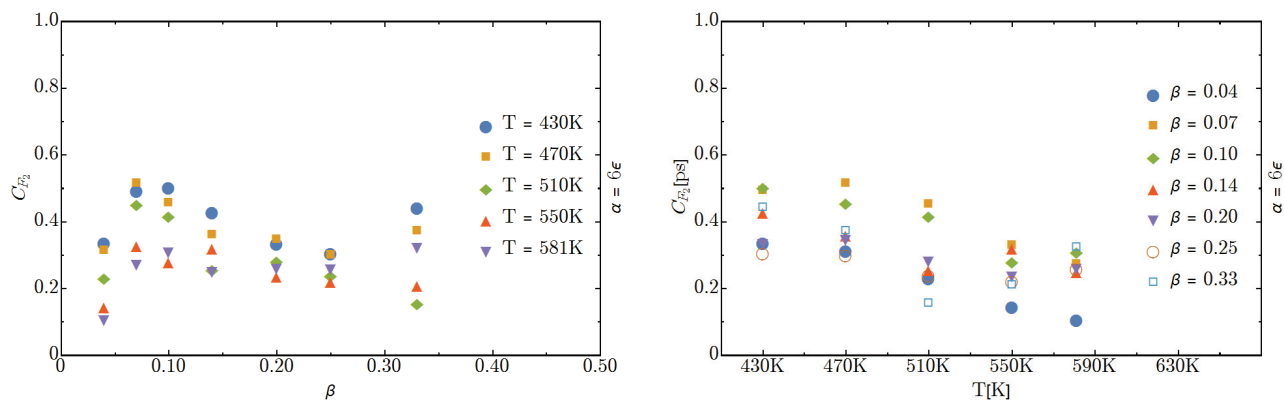


Figure 2.5.10: La constante C_{F_2} en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β à gauche et à droite en fonction de la température. La valeur de C_{F_2} est une fonction décroissante de la température, mais l'effet de β semble désordonné.

relaxation, mais plutôt une somme de deux fonctions exponentielles avec deux temps de relaxation $\tau_{Rapide-F_2}$ et τ_{Lent-F_2} .

Sur la gauche de la figure 2.5.10, nous avons tracé la constante C_{F_2} en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et sur la même figure à droite, nous avons tracé la constante C_{F_2} en fonction de la température. Les variations en fonction de β sont plutôt désordonnées et faibles. Nous faisons l'hypothèse que cette constante est indépendante du β . Et puis

cette constante est une fonction décroissante de la température.

Quant au sens physique de C_{F_2} , la discussion est la même que pour la constante de la fonction F_1 . Une partie de C_{F_2} est due à la définition de cette fonction et la taille finie de la boîte de simulation ; il y a une chance pour que certaines billes de la partie de l'agrégat déjà relaxée reviennent et refassent leur liaison forte. Une autre partie de C_{F_2} est due au fait que le centre des grands agrégats ne relaxe pas, voir la figure 2.5.6 et la discussion de la constante C_{F_1} .

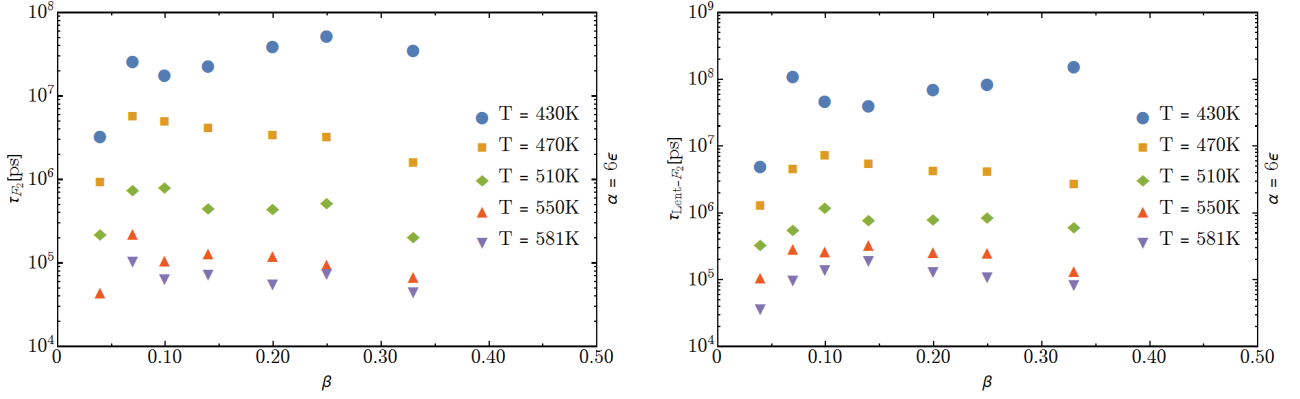


Figure 2.5.11: Le temps $\tau_{Rapide-F_2}$, à gauche, et le temps τ_{Lent-F_2} , à droite, en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β pour une énergie de $\alpha = 6\epsilon$. En fonction de β , il y a un saut dans les temps de relaxation entre 4 et 10%.

Sur la figure 2.5.11 nous pouvons constater l'effet de β , le nombre d'interaction forte, sur les temps de relaxation rapide et lent. Pour les points avec une densité supérieure égale à 10% ($\beta \geq 0.10$), l'effet de β est inexistant et les temps $\tau_{Rapide-F_2}$ et τ_{Lent-F_2} fluctuent autour d'une valeur indépendamment de la valeur de β . Par contre, nous pouvons constater un saut entre $\beta = 0.07$ et 0.10 , à la fois pour le temps $\tau_{Rapide-F_2}$ et le temps τ_{Lent-F_2} .

Le dernier point à aborder pour la fonction $F_2(t)$ est l'effet de la température sur les temps rapide et lent. Sur la figure 2.5.12 nous avons sur la gauche de la figure $\tau_{Rapide-F_2}$ et sur la droite de la figure τ_{Lent-F_2} . Ces graphiques ressemblent beaucoup à celle de la fonction F_1 à une différence prêt. Comme nous l'avion déjà remarqué en examinant l'effet de la densité des interactions fortes, les points qui ont une densité inférieure à 10% ($\beta < 0.10$) se détachent des autres points. Malgré cela nous voyons que ces deux temps suivent la loi d'Arrhenius et ils peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\tau_{Rapide-F_2}(\alpha, T) = \tau_{Rapide-F_2}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Rapide-F_2} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.22)$$

$$\tau_{Lent-F_2}(\alpha, T) = \tau_{Lent-F_2}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Lent-F_2} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.23)$$

avec $\Lambda_{Rapide-F_2} = \Lambda_{Lent-F_2} = 3.5$, la même valeur que pour la fonction F_1 , $\tau_{Rapide-F_2}^0 = 10^{-3} ps$ et $\tau_{Lent-F_2}^0 = 2 \times 10^{-3} ps$. Comme pour la fonction F_1 , les temps $\tau_{Rapide-F_1}$ et τ_{Lent-F_1} ne sont pas très différents et ils sont de même ordre de grandeur, par exemple à une température $T = 581K$

nous avons $\tau_{Rapide-F_1} \sim \tau_{Lent-F_1} \sim 10^4$ à $10^5 ps$. En nous basant sur les deux points évoqués, nous considérons qu'un seul temps de relaxation suffit pour décrire la relaxation de l'agrégat. Nous posons alors :

$$\tau_{F_2}(\alpha, T) = \tau_{F_1}^0 \exp \left\{ \Lambda_{F_2} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.24)$$

avec $\Lambda_{F_2} = 3.5$ et $\tau_{F_2}^0 \sim 10^{-3} ps$. Nous remarquons qu'il y a un rapport de 10 entre le temps $\tau_{F_2}^0$ de la loi d'Arrhenius de la fonction F_2 et le temps $\tau_{F_1}^0$ de la fonction F_1 .

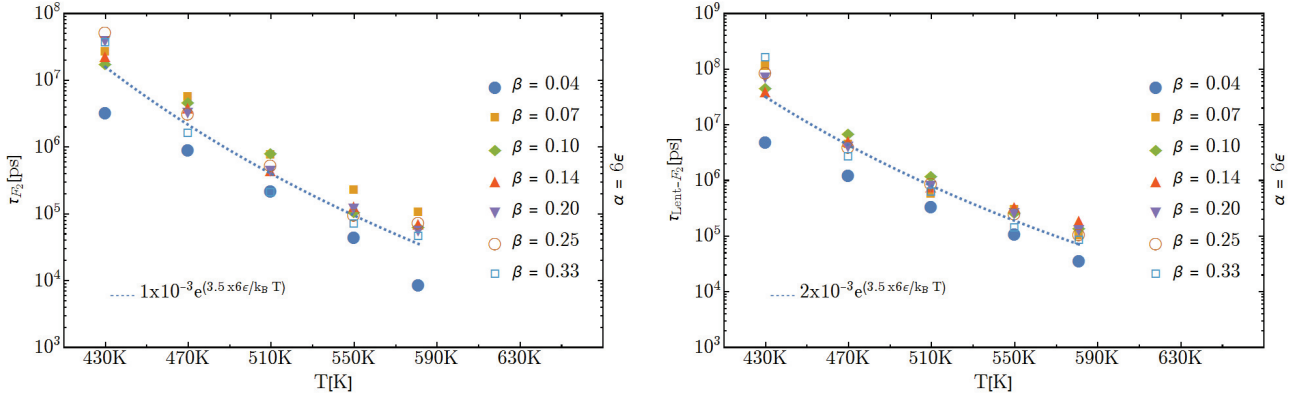


Figure 2.5.12: Les temps $\tau_{Rapide-F_2}$, à gauche, et τ_{Lent-F_2} , à droite, en fonction de la température et plusieurs valeurs de β . Ces temps suivent la loi d'Arrhenius. Unité : $\epsilon = 40 meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

2.5.3 Systèmes directionnels

Dans cette sous-section nous allons reprendre les étapes de la sous-section 2.5.2 et les appliquer aux systèmes directionnels. Nous allons étudier les fonctions $F_1 - Dir(t)$ et $F_2 - Dir(t)$ en fonction de la densité des interactions fortes et en fonction de la température pour les systèmes directionnels. La valeur d'énergie d'interaction forte sondé est $\alpha = 10\epsilon$ et la température est comprise de $430K$ à $581K$.

La fonction $F_1 - Dir$

Sur la figure 2.5.13 nous avons tracé la fonction $F_1 - Dir(t)$ pour un système directionnel avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 10\epsilon$, une densité de 33% de billes fortes et à une température de $470K$. Il y a deux remarques, premièrement la fonction $F_1 - Dir(t)$ ne relaxe pas à zéro, elle tend vers une constante $C_{F_1 - Dir}$ et deuxièmement la partie variable de cette fonction n'est pas une seule fonction exponentielle décroissante avec un seul temps de relaxation, mais une somme de deux fonctions exponentielles avec deux temps de relaxation $\tau_{Rapide-F_1 - Dir}$ et $\tau_{Lent-F_1 - Dir}$.

Examinons la constante $C_{F_1 - Dir}$. Sur la gauche de la figure 2.5.14, nous avons tracé $C_{F_1 - Dir}$ en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et sur la même figure à droite, nous avons tracé $C_{F_1 - Dir}$ en fonction de la température. Les variations en fonction de β sont

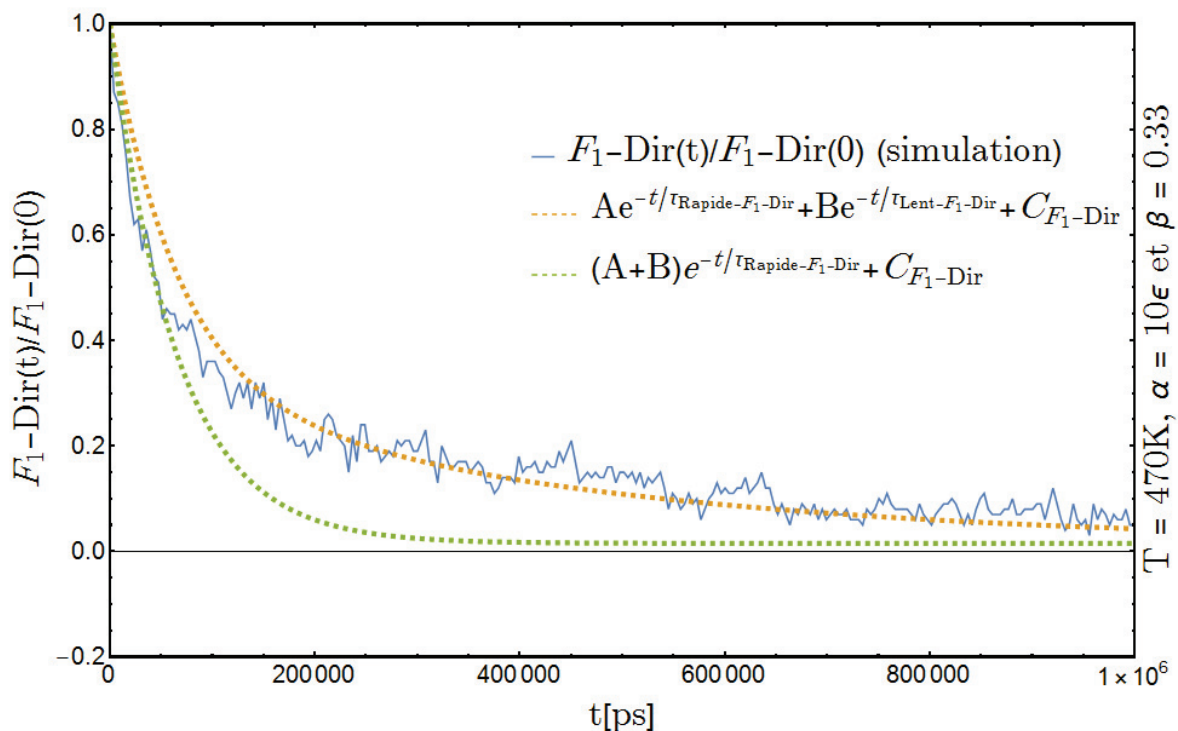


Figure 2.5.13: La fonction $F_1 - Dir(t)$ correspondant à la relaxation des agrégats forts avec son ajustement avec une fonction de type $Ae^{-t/\tau_{Rapide-F_1-Dir}} + Be^{-t/\tau_{Lent-F_1-Dir}} + C_{F_1-Dir}$ pour un système avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 6\epsilon$ et une densité de liaison forte de 33% à une température de $T = 470K$. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

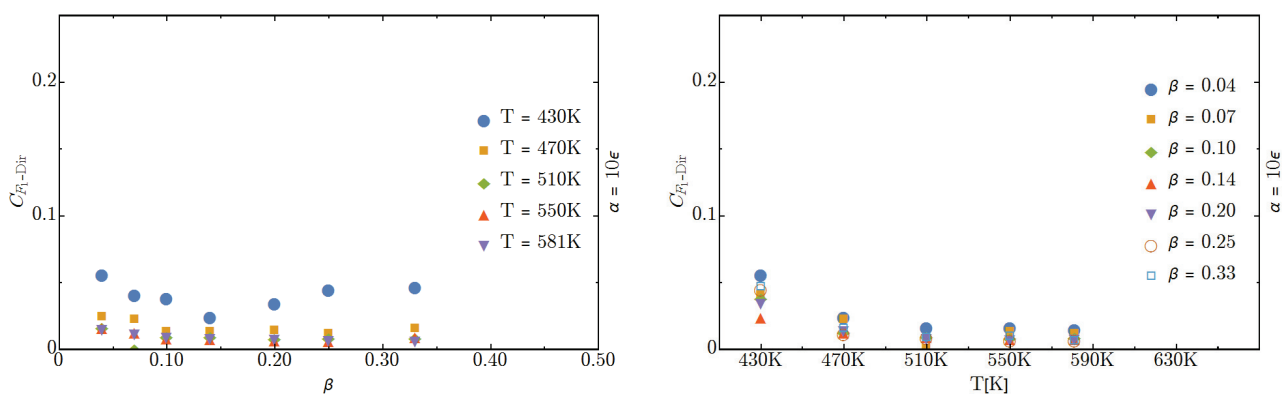


Figure 2.5.14: La constante C_{F_1-Dir} de la fonction $F_1-Dir(t)$ en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β à gauche et à droite en fonction de la température. La valeur de C_{F_1-Dir} augmente quand la température baisse, mais l'effet de β semble désordonné.

comme dans le cas isotrope désordonnées et faibles. Nous faisons l'hypothèse que cette constante est indépendante du β . Cette constante est une fonction décroissante de la température. La différence entre les systèmes isotropes et directionnels que nous remarquons en comparant les figures 2.5.5 et 2.5.14 est les valeurs de C_{F_1-Dir} sont très inférieures à celles de C_{F_1} .

Le sens physique de C_{F_1-Dir} est la même que pour la constante de la fonction F_1 . Une partie de C_{F_1-Dir} est due à la définition de cette fonction et la taille finie de la boîte de simulation ; il y a

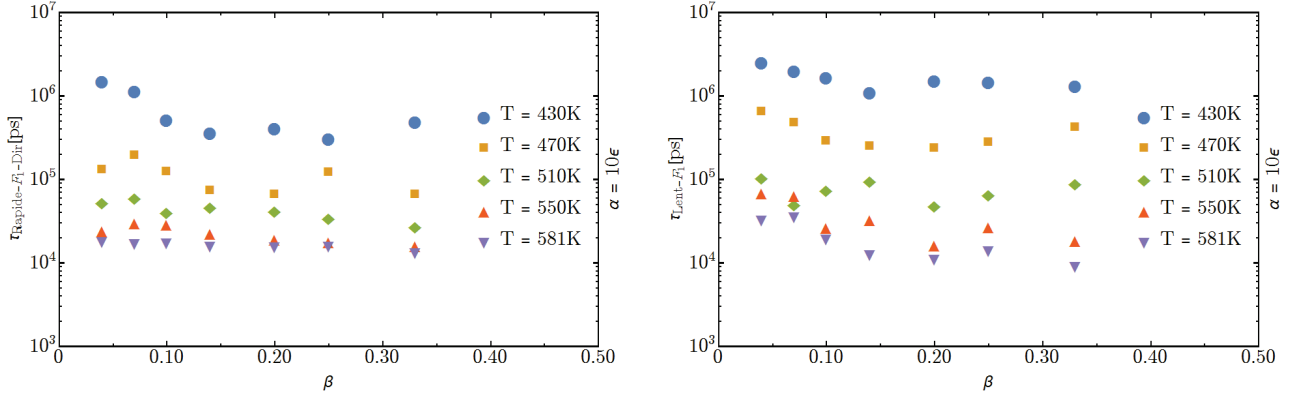


Figure 2.5.15: Les temps $\tau_{Rapide-F_1-Dir}$, à gauche, et τ_{Lent-F_1-Dir} , à droite, en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β pour une énergie de $\alpha = 10\epsilon$. L'effet de β n'est pas présent pour cette énergie et les points de mesure peuvent être traversés par une fonction affine de pente nulle.

une chance pour que certaines billes de la partie de l'agrégat déjà relaxée reviennent et refassent leur liaison forte. Une autre partie de C_{F_1-Dir} est due au fait que le centre des grands agrégats ne relaxe pas, voir la figure 2.5.6 et la discussion de la constante C_{F_1} . Le fait que cette constante pour les systèmes directionnels est très inférieure à celle des systèmes isotropes se comprend en comparant les figures 1.3.6 et 1.4.8 montrant les fonctions de distribution de nombre de voisins forte. Comme nous pouvons le constater sur ces figures, la taille des agrégats est beaucoup plus petite pour les systèmes directionnels que pour les systèmes isotropes.

Nous allons nous concentrer sur les temps de relaxation rapide et lent d'agrégat des systèmes directionnels et examinons l'effet de la densité des interactions fortes sur ces temps. Sur la figure 2.5.15 nous avons tracé ces deux temps de relaxation en fonction de β , le nombre d'interaction forte par unité de volume. Comme nous pouvons le remarquer, l'effet de β est quasiment inexistant et les temps $\tau_{Rapide-F_1-Dir}$ et τ_{Lent-F_1-Dir} fluctuent autour d'une valeur indépendamment de la valeur de β .

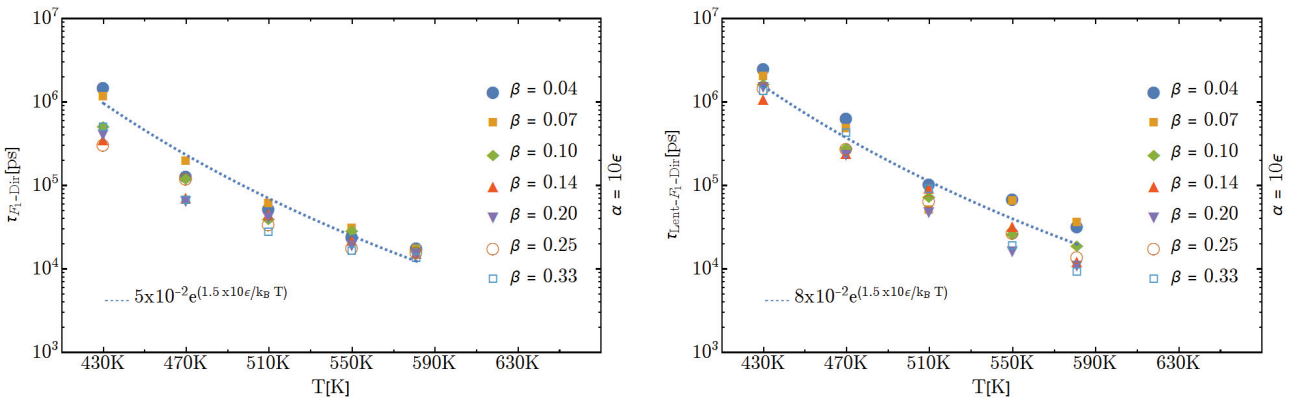


Figure 2.5.16: Les temps $\tau_{Rapide-F_1-Dir}$, à gauche, et τ_{Lent-F_1-Dir} , à droite, en fonction de la température et plusieurs valeurs de β . Ces temps suivent la loi d'Arrhenius. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

Le point suivant est l'effet de la température sur les temps rapide et lent. Sur la figure 2.5.16 nous avons sur la gauche de la figure $\tau_{Rapide-F_1-Dir}$ et sur la droite de la figure τ_{Lent-F_1-Dir} . La première chose que nous remarquons est que ces deux temps suivent la loi d'Arrhenius :

$$\tau_{Rapide-F_1-Dir}(\alpha, T) = \tau_{Rapide-F_1-Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Rapide-F_1-Dir} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.25)$$

$$\tau_{Lent-F_1-Dir}(\alpha, T) = \tau_{Lent-F_1-Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Lent-F_1-Dir} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.26)$$

avec $\Lambda_{Rapide-F_1-Dir} = \Lambda_{Lent-F_1-Dir} = 1.5$, $\tau_{Rapide-F_1-Dir}^0 = 8 \times 10^{-2} ps$ et $\tau_{Lent-F_1-Dir}^0 = 8 \times 10^{-2} ps$. La seconde remarque est que $\tau_{Rapide-F_1-Dir}$ et τ_{Lent-F_1-Dir} ne sont pas très différents et ils sont de même ordre de grandeur, par exemple à une température $T = 430K$ nous avons $\tau_{Rapide-F_1-Dir} \sim \tau_{Lent-F_1-Dir} \sim 10^6 ps$. En nous basant les deux points évoqués, nous considérons qu'un seul temps de relaxation suffit pour décrire la relaxation de l'agrégat. Cela également peut se voir sur la courbe en vert de la figure 2.5.4. Nous posons alors :

$$\tau_{F_1-Dir}(\alpha, T) = \tau_{F_1-Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{F_1} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.27)$$

avec $\Lambda_{F_1-Dir} = 1.5$ et $\tau_{F_1-Dir}^0 \sim 5 \times 10^{-2} ps$.

La fonction F_{2-Dir}

Sur la figure 2.5.17 nous avons la fonction $F_{2-Dir}(t)$ pour un de nos systèmes directionnels avec une énergie $\alpha = 10\epsilon$, une densité d'interactions fortes de 33% et à une température de 470K. Comme pour les autres fonctions F_q il y a deux remarques. Premièrement, la fonction $F_{2-Dir}(t)$ ne relaxe pas à zéro, elle tend vers une constante $C_{F_{2-Dir}}$. Deuxièmement, la fonction $F_{2-Dir}(t)$ n'est pas exactement une seule fonction exponentielle décroissante avec un seul temps de relaxation, mais plutôt une somme de deux fonctions exponentielles avec deux temps de relaxation $\tau_{Rapide-F_2-Dir}$ et τ_{Lent-F_2-Dir} .

Sur la gauche de la figure 2.5.18, nous avons tracé la constante $C_{F_{2-Dir}}$ en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et sur la même figure à droite, nous avons tracé la constante $C_{F_{2-Dir}}$ en fonction de la température. Les variations en fonction de β sont plutôt désordonnées et faibles. Nous faisons l'hypothèse que cette constante est indépendante du β . Cette constante est plus ou moins une fonction décroissante de la température.

Le sens physique de $C_{F_{2-Dir}}$, la discussion est la même que pour toutes les autres constantes que nous avons étudiées. Une partie de $C_{F_{2-Dir}}$ est due à la définition de cette fonction et la taille finie de la boîte de simulation. Une autre partie de $C_{F_{2-Dir}}$ est due au fait que le centre des grands agrégats ne relaxe pas, voir la figure 2.5.6 et la discussion de la constante C_{F_1} .

Sur la figure 2.5.19 nous pouvons constater l'effet de β , le nombre d'interaction forte, sur les temps de relaxation rapide et lent. L'effet de β est inexistant et les temps $\tau_{Rapide-F_2-Dir}$ et τ_{Lent-F_2-Dir} fluctuent autour d'une valeur indépendamment de la valeur de β .

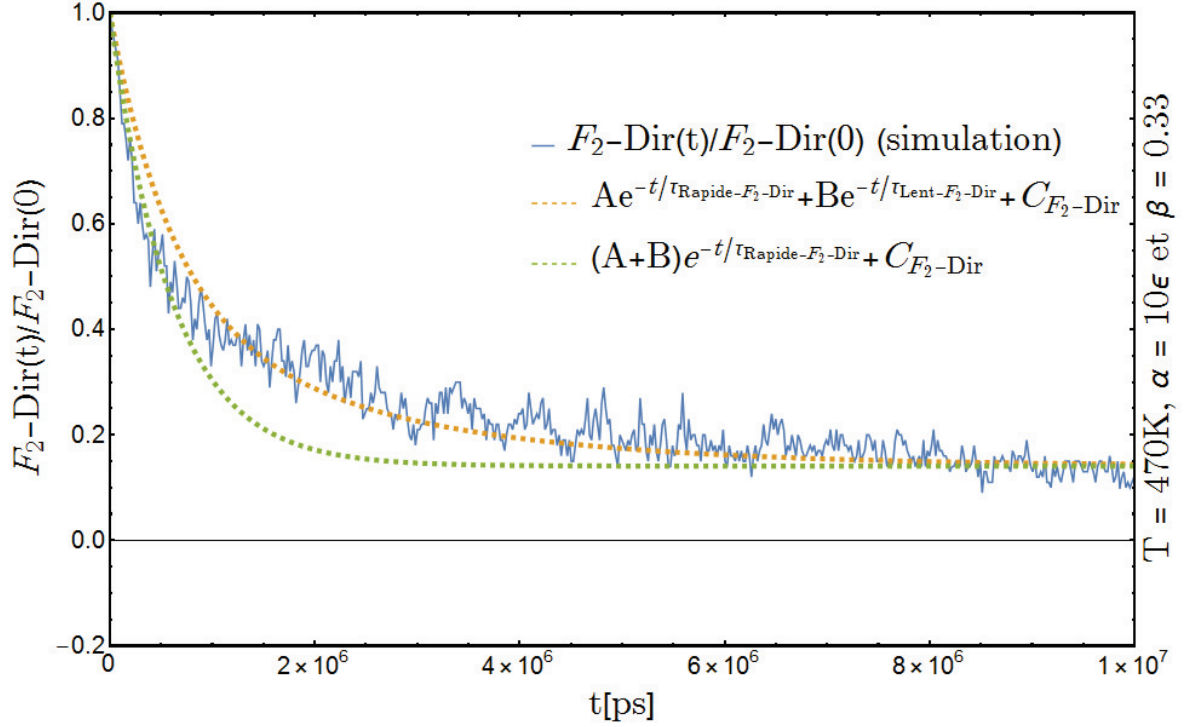


Figure 2.5.17: La fonction $F_{2-Dir}(t)$ correspondant à la relaxation de deux agrégats forts successifs sur une même chaîne avec son fit avec une fonction de type $Ae^{-t/\tau_{Rapide-F_2-Dir}} + Be^{-t/\tau_{Lent-F_2-Dir}} + C_{F_2-Dir}$ décroissante pour un système avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 10\epsilon$ et une densité de liaison forte de 33%. Unité d'énergie : $\epsilon = 40meV$.

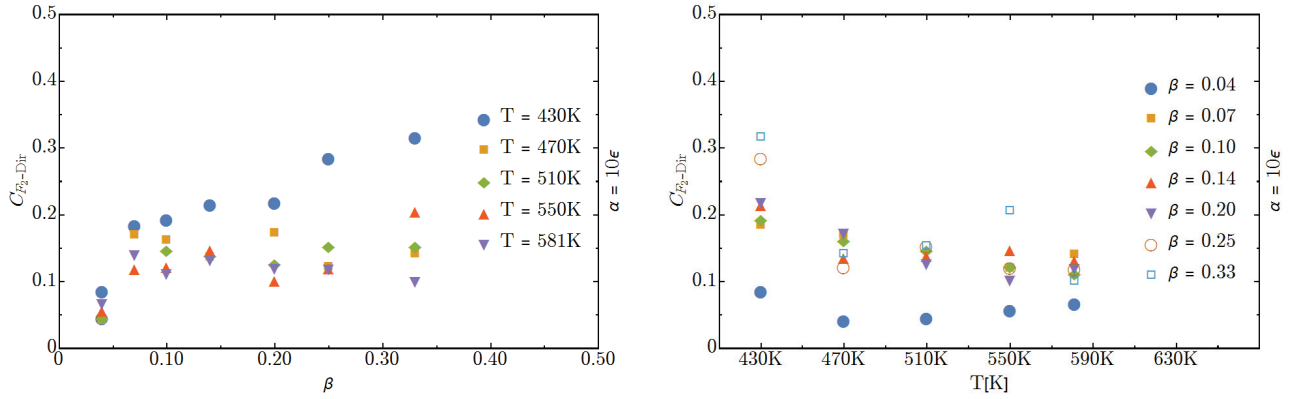


Figure 2.5.18: La constante C_{F_2-Dir} de la fonction $F_{2-Dir}(t)$ en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β à gauche et à droite en fonction de la température. La valeur de C_{F_2-Dir} augmente quand la température baisse, mais l'effet de β semble désordonné.

Le dernier point à aborder pour la fonction $F_{2-Dir}(t)$ est l'effet de la température sur les temps rapide et lent. Sur la figure 2.5.20 nous avons sur la gauche de la figure $\tau_{Rapide-F_2-Dir}$ et sur la droite de la figure τ_{Lent-F_2-Dir} . Ces graphiques ressemblent beaucoup à celle des autres fonctions F_q et nous pouvons dire que ces deux temps suivent la loi d'Arrhenius et écrire :

$$\tau_{Rapide-F_2Dir}(\alpha, T) = \tau_{Rapide-F_2Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Rapide-F_2-Dir} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.28)$$

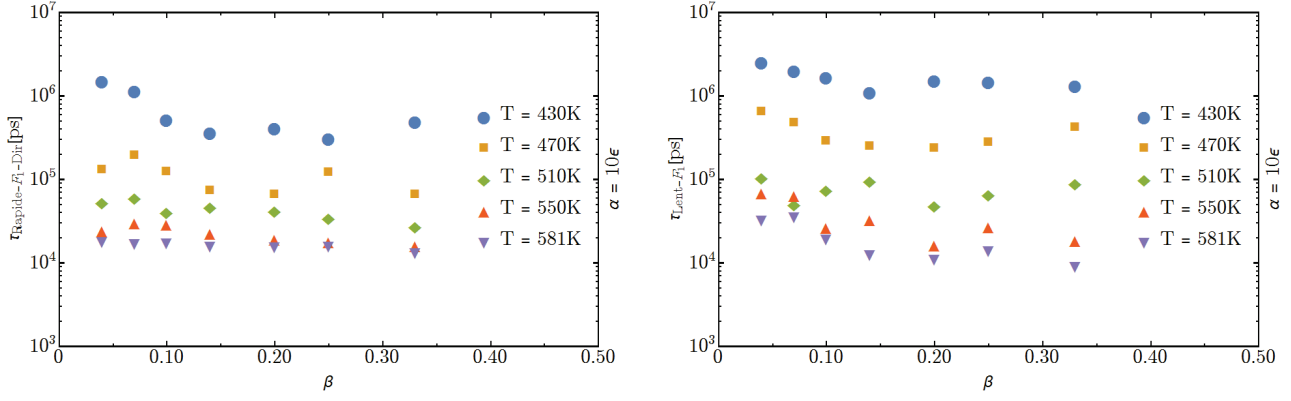


Figure 2.5.19: Les temps $\tau_{Rapide-F_2-Dir}$, à gauche, et τ_{Lent-F_2-Dir} , à droite, en fonction du nombre d'interactions fortes par unité de volume β pour une énergie de $\alpha = 10\epsilon$. L'effet de β n'est pas présent pour cette énergie et les points de mesure peuvent être traversés par une fonction affine de pente nulle.

$$\tau_{Lent-F_2-Dir}(\alpha, T) = \tau_{Lent-F_2-Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{Lent-F_2-Dir} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.29)$$

avec $\Lambda_{Rapide-F_2-Dir} = \Lambda_{Lent-F_2-Dir} = 1.5$, la même valeur que pour la fonction F_{1-Dir} , $\tau_{Rapide-F_2-Dir}^0 = 10^{-1}ps$ et $\tau_{Lent-F_2-Dir}^0 = 3 \times 10^{-1}ps$. Comme pour la fonction F_{1-Dir} , les temps $\tau_{Rapide-F_1-Dir}$ et τ_{Lent-F_1-Dir} ne sont pas très différents et ils sont de même ordre de grandeur, par exemple à une température $T = 581K$ nous avons $\tau_{Rapide-F_1-Dir} \sim \tau_{Lent-F_1-Dir} \sim 10^4$ à $10^5 ps$. En nous basant sur les deux points évoqués, nous considérons qu'un seul temps de relaxation suffit pour décrire la relaxation de l'agrégat. Nous posons alors :

$$\tau_{F_2-Dir}(\alpha, T) = \tau_{F_2-Dir}^0 \exp \left\{ \Lambda_{F_2-Dir} \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (2.30)$$

avec $\Lambda_{F_2-Dir} = 1.5$ et $\tau_{F_2-Dir}^0 \sim 0.1ps$. Nous remarquons qu'il y a un rapport de 2 entre le temps $\tau_{F_2-Dir}^0$ de la loi d'Arrhenius de la fonction F_{2-Dir} et le temps $\tau_{F_1-Dir}^0$ de la fonction F_{1-Dir} .

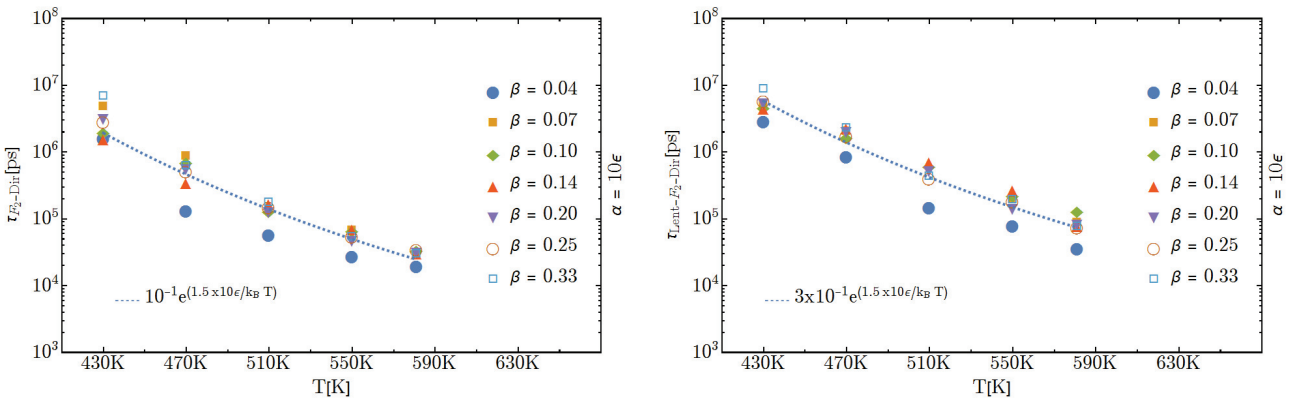


Figure 2.5.20: Les temps $\tau_{Rapide-F_2-Dir}$, à gauche, et τ_{Lent-F_2-Dir} , à droite, en fonction de la température et plusieurs valeurs de β . Ces temps suivent la loi d'Arrhenius. Unité : $\epsilon = 40meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

2.6 Conclusion et perspectives

Relaxation de la chaîne

Dans ce chapitre nous avons étudié le premier mode de Rouse correspondant à la relaxation de la chaîne entière en fonction de la densité et de l'énergie des interactions fortes pour les modèles isotropes et directionnels. Nous avons vu que pour les deux modèles le temps de relaxation de la chaîne entière suivait une loi du type :

$$\tau_{chaîne}(\alpha, \beta) = \tau_1 \exp \left\{ \text{Log}_{10} \left\{ (a(\alpha - E_0) + b)\beta + 1 \right\} \frac{\alpha - E_0}{k_B T} \right\} \quad (2.31)$$

voir les tableaux 2.2 et 2.4 pour connaître le sens et les valeurs des constantes.

Relaxation monomérique

Nous avons étudié la relaxation à échelle locale (échelle monomérique) en étudiant la fonction $F_0(t)$ et nous avons vu que le temps de relaxation monomérique fort suivait la loi d'Arrhenius, mais que la densité des interactions fortes était sans effet sur le temps de relaxation des billes fortes.

Relaxation des échelles intermédiaires

Pour terminer nous avons étudié les fonctions $F_1(t)$ et $F_2(t)$ pour nos deux modèles et nous avons vu que les temps de relaxation associés à ces fonctions de corrélation, τ_{F_1} et τ_{F_2} , suivaient également la loi d'Arrhenius et qu'il y avait un rapport de 10 entre τ_{F_1} et τ_{F_2} . Nous avons également constaté un début d'effet de la densité sur les temps de relaxation intermédiaires pour τ_{F_2} .

Nous avons vu que la relaxation de la chaîne dépendait à la fois de l'énergie et de la densité des interactions fortes et que la relaxation monomérique dépendait uniquement de l'énergie. Donc la contribution de la dépendance en densité du temps de relaxation de chaîne doit avoir son origine dans les modes intermédiaires, c'est ce que nous avons commencé à observer avec la fonction F_2 . Il serait très intéressant d'étudier les modes F_3 , F_4 , etc. pour bien identifier et comprendre l'origine de l'effet de la densité.

Chapitre 3

Comportement ultime

Sommaire

3.1	Plan du chapitre	96
3.2	Description	96
3.2.1	Déformation et la sonde du déplacement non-affine	96
3.2.2	Le paramètre d'ordre	98
3.3	Systèmes isotropes	99
3.3.1	La cavitation faible et forte	99
3.3.2	L'effet de la température	105
3.4	Systèmes directionnels	108
3.4.1	Examen général	108
3.4.2	Le paramètre d'ordre q	108
3.4.3	La sonde du déplacement non-affine (DNA)	110
3.5	Conclusion	112

3.1 Plan du chapitre

Il y a une vaste investigation et le désir de comprendre les phénomènes liés à la cavitation, à l'endommagement et à la rupture des matériaux polymères. Parmi ces travaux nous pouvons citer les travaux de Rottler et al. [15, 16, 17, 18] qui utilisent la dynamique moléculaire pour étudier rupture dans les polymères ou de Baljon et al. [19] qui se concentrent sur les mécanismes moléculaires de la rupture. Dans l'introduction nous avons déjà exposé nos motivations et les questions que nous nous posons sur la cavitation dans les polymères avec des interactions fortes et dans ce chapitre nous allons examiner les mécanismes de la cavitation en fonction de la densité et de l'énergie des interactions fortes. Nous allons commencer par décrire la méthode numérique utilisée [20] et nous verrons deux quantités, la sonde de déplacement non-affine et le paramètre d'ordre q , qui nous seront indispensables pour étudier et pour comprendre nos simulations. Ensuite, nous étudierons l'effet de la densité des interactions fortes, de leur énergie ainsi que de la température sur les propriétés du modèle isotrope. En ce qui concerne le modèle directionnel, nous les étudierons uniquement à très basse température et nous montrerons qu'il y a un durcissement (strain-hardening) pour certaines valeurs de densité et d'énergie.

3.2 Description

3.2.1 Déformation et la sonde du déplacement non-affine

Afin d'étudier la cavitation, nous avons repris la méthode utilisée par Estevez et Long [20], nous effectuons une déformation uniaxiale de la boîte de simulation de 100% pendant un temps donné en tirant sur une des parois de la boîte de simulation, par exemple la paroi xx , tout en gardant fixe les autres parois de la boîte, voir sur la figure 3.2.1. C'est une déformation qui ne conserve pas le volume et la trace du tenseur des déformations est strictement positive.

Pendant la déformation, nous pouvons mesurer le stress sur la paroi en mouvement pour avoir des indications sur l'énergie de cavitation, mais le stress ne nous donne pas d'information sur la structure locale et l'apparition des microcavités. Pour déterminer le début de la cavitation, à basse température et à haute vitesse de déformation, nous pouvons calculer le déplacement non-affine, notée $DNA(t)$. C'est une quantité qui nous permet de mesurer l'écart entre une déformation affine et la déformation de la boîte de simulation. Sa définition nous aidera à mieux comprendre son sens :

$$DNA(t) = \frac{1}{N_{total}} \sum_{n=1}^{N_{total}} \frac{(\mathbf{F}^{-1}(t) \cdot \mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2}{\sigma^2} \quad (3.1)$$

où $\mathbf{R}_n(t)$ est la position de la bille n en fonction du temps et $\mathbf{F}(t)$ est le tenseur des déformations à l'instant t et pour une déformation continue à l'instant t nous aurons :

$$\mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{R}_n(0) = \mathbf{R}_n(t) \quad (3.2)$$

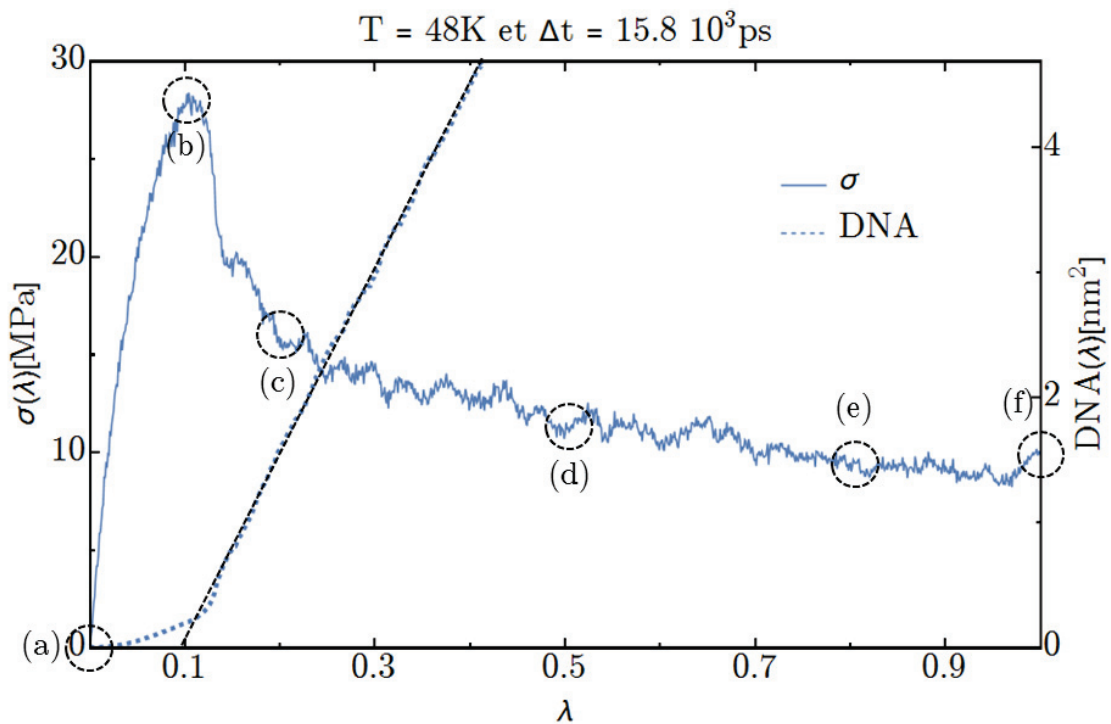
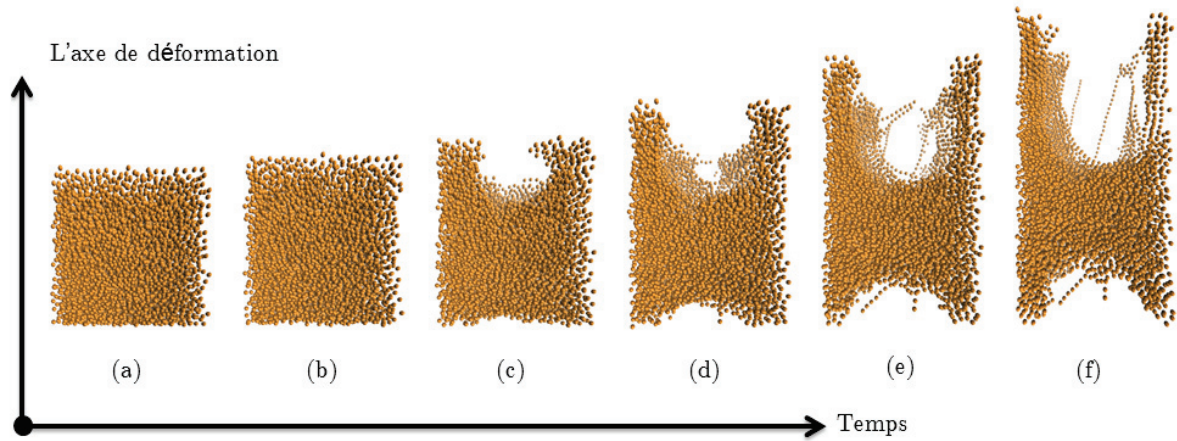


Figure 3.2.1: Illustration de la déformation de la boîte de simulation, en haut, ainsi que le stress en fonction de la déformation, en bas. Comme nous pouvons le voir, il est difficile de déterminer le début de la cavitation qui commence à environ 10% ($\lambda = 0.1$). A partir du moment où la cavitation commence, nous observons un chargement de pente nette pour la sonde du déplacement non-affine. C'est donc une bonne quantité à observer afin de détecter le début de la cavitation.

D'après ce que nous venons de voir, nous comprenons bien que pour une déformation continue et sans cavitation $DNA(t)$ reste égal à zéro $\forall t$. En revanche, avec l'apparition de microcavités, l'égalité de l'équation (3.2) est de moins en moins vraie et donc la quantité $(\mathbf{F}^{-1}(t)\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2$ car nous nous écartons de plus en plus d'une déformation "parfaite" et augmente et $DNA(t)$ avec.

Sur la figure 3.2.1 en bas, nous avons le stress et la DNA en fonction de la déformation pour un système sans interaction forte. Nous voyons que jusqu'à environ $\lambda = 0.1$, c'est-à-dire une déformation de 10%, $DNA(\lambda)$ reste très petit. A partir de $\lambda = 0.1$ nous constatons un changement

brutal de pente pour le déplacement non-affine, alors qu'en haut de cette figure, la boîte (b) qui correspond à cette déformation semble très proche de la boîte (a). Comme nous l'avons dit un peu plus haut dans le texte, ceci correspond au début de la cavitation.

Nous venons de discuter le déplacement non-affine à basse température et pour un temps de déformation rapide. La question que nous pouvons nous poser à ce moment est l'effet de la température ou une vitesse de déformation basse sur le déplacement non-affine. Premièrement l'effet de la température ; le couplage avec le thermostat fait que les billes effectuent une marche aléatoire (le mouvement brownien) et même dans le cadre d'une déformation nulle, $\mathbf{F} = \mathbf{F}^{-1} = \mathbb{I}$, $DNA(t)$ croît avec le temps. La vitesse de cette croissance est une fonction croissante de la température, plus la température est grande, plus les billes "marchent" vite et s'éloignent de leur position initiale. En prenant en compte ce qui vient d'être dit, nous voyons bien que la sonde du déplacement non-affine est efficace à basse température et pour les vitesses de déformation rapides devant la vitesse du déplacement des billes dû à leur marche aléatoire.

3.2.2 Le paramètre d'ordre

Une autre quantité intéressante à regarder est le paramètre d'ordre noté q [21]. Le paramètre d'ordre nous permet de mesurer l'orientation des billes par rapport à une direction donnée. Avant d'aller plus loin, jetons un peu de lumière sur ce que nous entendons par orientation des billes. L'orientation d'une bille n , notée \mathbf{u} , est le vecteur normalisé qui la lie à la bille $n + 1$ et bien entendu n et $n + 1$ appartiennent à la même chaîne.

$$q_{\mathbf{e}_a}(t) = \frac{1}{2} \langle 3(\mathbf{e}_a \cdot \mathbf{u})^2 - 1 \rangle_{\text{boite}} \quad (3.3)$$

avec \mathbf{e}_a la direction vers laquelle l'orientation est mesurée, \mathbf{u} l'orientation d'une bille donnée et la moyenne est prise sur toute la boîte de simulation. Dans le cas d'une distribution de l'orientation désordonnée, $3(\mathbf{e}_a \cdot \mathbf{u})^2$ tend vers 1 et $q_{\mathbf{e}_a}(t)$ reste très proche de zéro. En revanche, si les billes sont orientées vers \mathbf{e}_a , $3(\mathbf{e}_a \cdot \mathbf{u})^2$ tend vers 3 et $q_{\mathbf{e}_a}(t)$ vers un. Donc q est une quantité qui varie entre zéro et un, zéro pour une distribution aléatoire de l'orientation des billes et un pour une orientation dans la direction \mathbf{e}_a .

Nous pouvons examiner le paramètre q pour l'exemple de la figure 3.2.2 sur laquelle nous avons le stress et le paramètre d'ordre q - dans le sens de déformation de la boîte de simulation - en fonction de la déformation. Tout au début de déformation ($\lambda = 0$), nous avons une distribution complètement désordonnée des billes dans la boîte de simulation et le paramètre d'ordre le montre bien puisqu'il est égal à zéro. Pour les petites valeurs de déformation ($\lambda < 0.1$) nous avons les chaînes qui commencent à être tirées dans le sens de la déformation et donc à s'orienter dans la direction d'étirement, nous avons le paramètre q qui augmente. La cavitation se produit à environ 10% de déformation ($\lambda \sim 0.1$) et l'apparition de la cavité fait que les chaînes sont partiellement relâchées et de ce fait l'augmentation de l'ordre limitée ; ce qui limite, à son tour, la croissance de

q . Le paramètre d'ordre q ne retombe pas à zéro après la cavitation car il reste des chaînes très tendues, donc très ordonnées dans la direction de la déformation, comme nous pouvons constater sur la boîte de simulation de la figure 3.2.1 aux moments (d), (e) et (f).

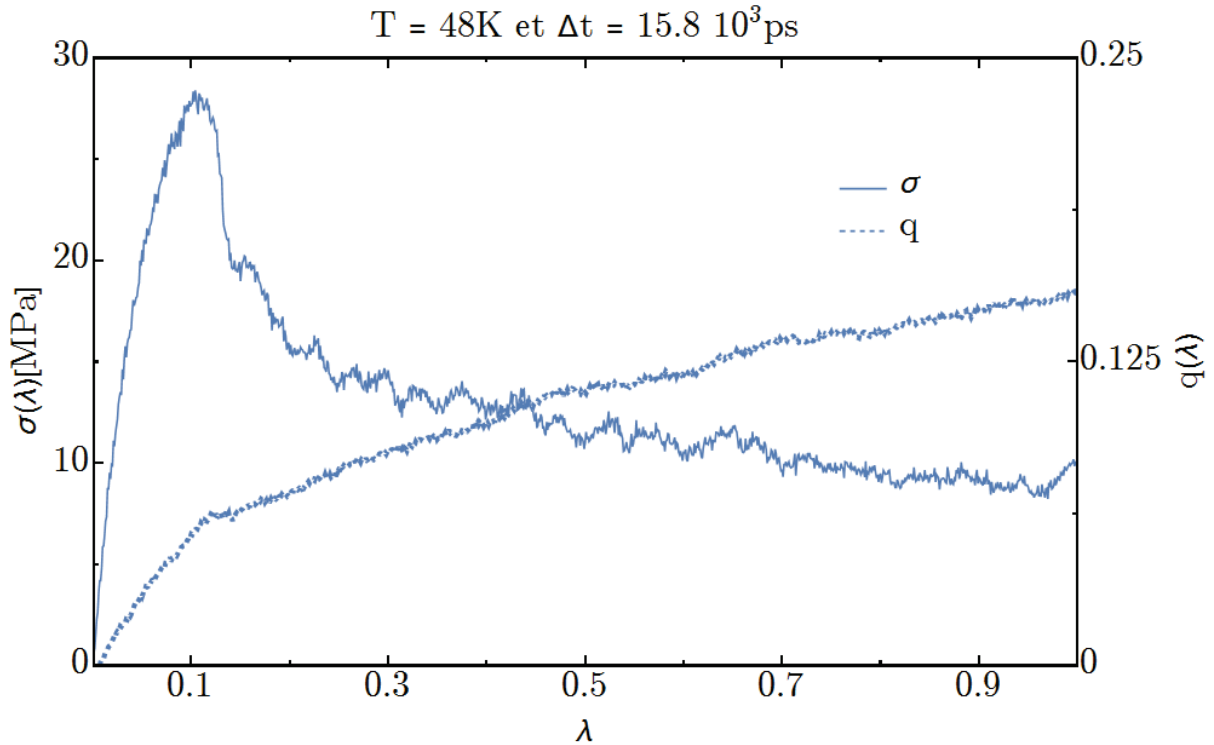


Figure 3.2.2: Le stress et le paramètre d'ordre q dans la direction de ma déformation en fonction de la déformation. Au début de la déformation l'orientation des billes est complètement désordonnée. En tirant sur la boîte, nous commençons à ordonner les chaînes dans la direction de la déformation.

3.3 Systèmes isotropes

Dans cette section nous allons examiner la cavitation pour le modèle isotrope en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes. Nous allons également étudier l'effet de la température et la vitesse de déformation sur la cavitation. Nous verrons que d'une façon générale le rôle joué par la densité est beaucoup plus important que celui de l'énergie.

3.3.1 La cavitation faible et forte

Nous commençons par examiner l'allure générale et faire une analyse qualitative du stress pour le modèle isotrope en fonction de la densité et de l'énergie, voir la figure 3.3.1. Sur cette figure, chaque graphique montre le stress en fonction de la déformation pour plusieurs valeurs du nombre d'interactions fortes par unité de volume β et une même énergie d'interaction forte.

Sur ces graphiques nous pouvons identifier trois zones en fonction de β . Une première allant de zéro à environ 7 ou 10% d'interactions fortes. Une seconde zone allant de 10% à 20% d'interactions

fortes. Et une troisième zone pour les deux valeurs les plus élevées de β . Dans la première zone, l'effet des interactions fortes reste négligeable et les courbes du stress sont très proche de ce que nous avons pour le système sans interaction forte de la figure 3.2.2. Dans la seconde zone, nous constatons deux choses ; premièrement, le maximum du stress augmente avec la densité des interactions fortes et deuxièmement, le stress diminue moins rapidement après avoir atteint son maximum et il a un "ventre". Et puis, dans la troisième zone, l'amplitude augmente avec la densité comme dans la zone deux, mais en revanche, en augmentant la densité, le stress perd son "ventre" et l'allure du stress commence à nouveau ressembler au stress du système sans interaction forte sauf que son amplitude est plus élevée.

Examinons également l'effet de l'énergie des interactions fortes. D'une manière générale, il y a une augmentation de l'amplitude du stress en fonction de l'énergie et nous pouvons identifier deux zones en fonction de l'énergie. Une première zone qui contient $\alpha = 5\epsilon$ et $\alpha = 8\epsilon$. Et une deuxième zone pour les deux valeurs intermédiaires de l'énergie, c'est-à-dire $\alpha = 6\epsilon$ et $\alpha = 7\epsilon$. La différence entre ces deux zones est la suivante : le "ventre" du stress est plus grand dans la zone deux que dans la zone une.

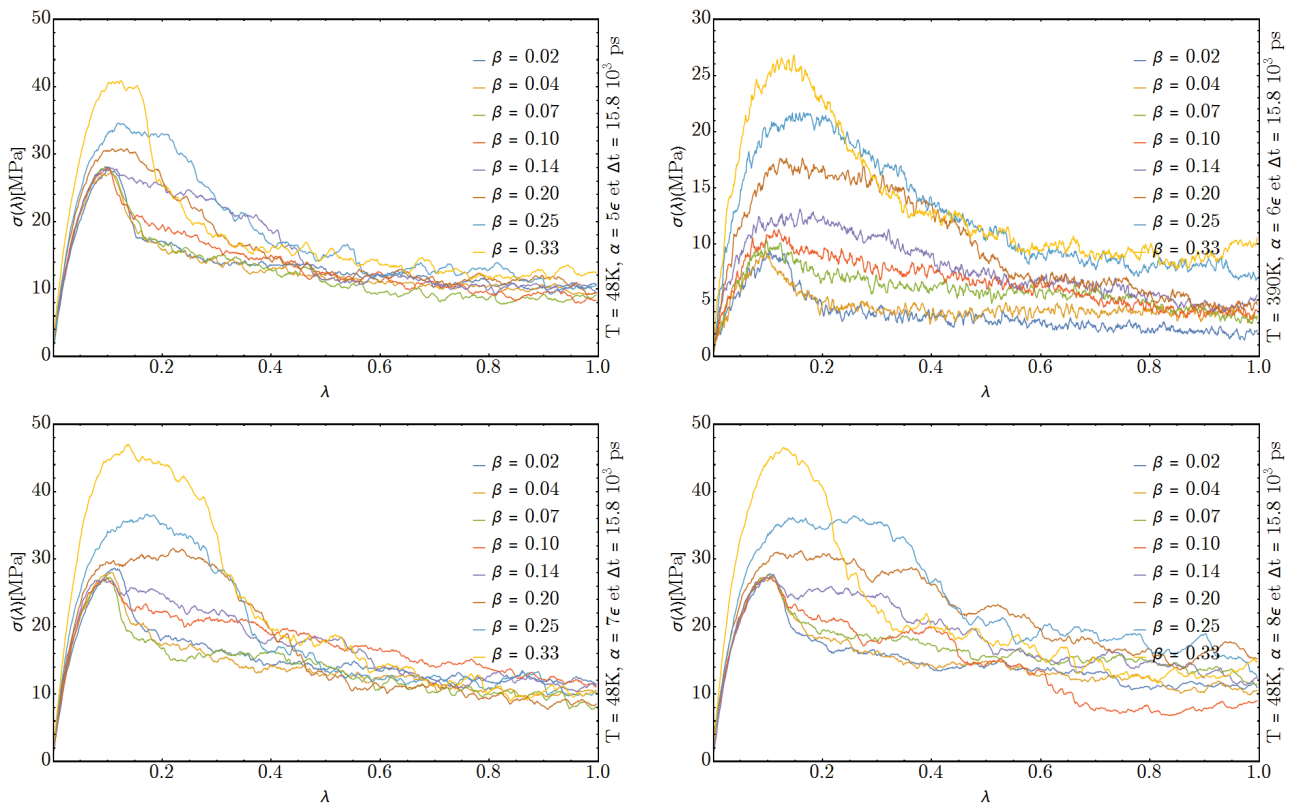


Figure 3.3.1: Le stress en fonction de la déformation des systèmes isotropes pour une énergie allant de $\alpha = 5\epsilon$ à $\alpha = 8\epsilon$ et pour plusieurs de β .

Pour une analyse quantitative des courbes de la figure 3.3.1, dans un premier temps nous allons utiliser la sonde du déplacement affine. Nous commençons par trois exemples venant des trois zones identifiées plus haut. Sur la figure 3.3.2 nous avons le stress pour trois systèmes avec une

énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$ et pour trois valeurs de densité, 20%, 20% et 33%, ainsi qu'en pointillé la sonde du déplacement non-affine (*DNA*) pour ces trois systèmes.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.3.2 la sonde *DNA* du système avec 2% d'interactions fortes est très similaire de la sonde du système sans interaction forte, l'effet des interactions fortes n'est pas encore activé pour ce système. Ensuite nous avons le système avec 20%, c'est un système dont le stress a un "ventre". Nous constatons trois changements de pente pour la sonde *DNA*, une première pente quasiment nulle entre $\lambda = 0$ et 0.1, une deuxième pente entre $\lambda = 0.1$ et ~ 0.25 que nous appellerons la pente faible et une pente forte $\forall \lambda > 0.3$.

La pente nulle a la même explication que pour le système sans interaction forte, la boîte de simulation se déforme comme un milieu continu, l'ensemble des billes sont déplacées dans la direction de la déformation. A une déformation d'environ 10% ($\lambda = 0.1$) les liaisons qui sont entre les billes faibles commencent à se casser, exactement comme dans le cas du système sans interaction forte, mais les interactions fortes continuent à résister et limitent la propagation des cavités d'où une pente plus faible que pour le système sans interaction forte. Ensuite, après une certaine déformation qui varie en fonction de l'énergie et la densité des interactions fortes qui est ici $\sim 25\%$, les liaisons fortes commencent à céder également et nous avons une pente forte. Et pour terminer, le système avec 33% d'interactions fortes qui commence à redevenir comme le système sans interaction forte, mais avec une amplitude du stress plus élevée. Pour ce système, ce sont les interactions faibles qui commencent à être complètement négligeables devant les interactions fortes, le système se comporte comme si nous avons un système homogène et uniforme sans interaction forte, mais avec une énergie d'interaction faible plus élevée.

Pour étudier la première partie de la cavitation due aux billes faibles et la seconde partie due aux billes fortes, nous prolongeons la partie faible et la partie forte de la sonde *DNA* jusqu'à l'axe de la déformation et nous lisons la valeur de λ . Par exemple, sur la figure 3.3.2, nous avons la cavitation faible qui se produit à environ 10% de déformation et la cavitation forte à environ 25% de déformation. Les valeurs de la cavitation faible et de la cavitation forte, déterminées de cette façon, peuvent être examinées en fonction de la densité et de l'énergie des interactions fortes pour étudier la cavitation dans les systèmes avec des interactions fortes à basse température et à grande vitesse de déformation pour des raisons évoquées un peu plus haut dans le texte.

Nous avons vu que la sonde du déplacement non-affine des systèmes homogènes a une seule pente, par définition nous considérons la cavitation de ces systèmes comme une cavitation faible. Pourquoi cette considération ? Nous venons de voir qu'elle est parfaitement vraie pour la zone une, puisque dans cette zone les billes fortes sont négligeables et la cavitation est due à la brisure des interactions faibles. Dans la zone trois, nous avons l'autre extrême, c'est-à-dire ce sont les billes faibles qui sont négligeables et le comportement de ces systèmes tend vers les systèmes sans interaction faible qui se comporte exactement comme un système sans interaction forte, mais avec une énergie plus élevée. Nous pouvons donc considérer ces systèmes comme des systèmes sans interaction forte, d'où la considération en question.

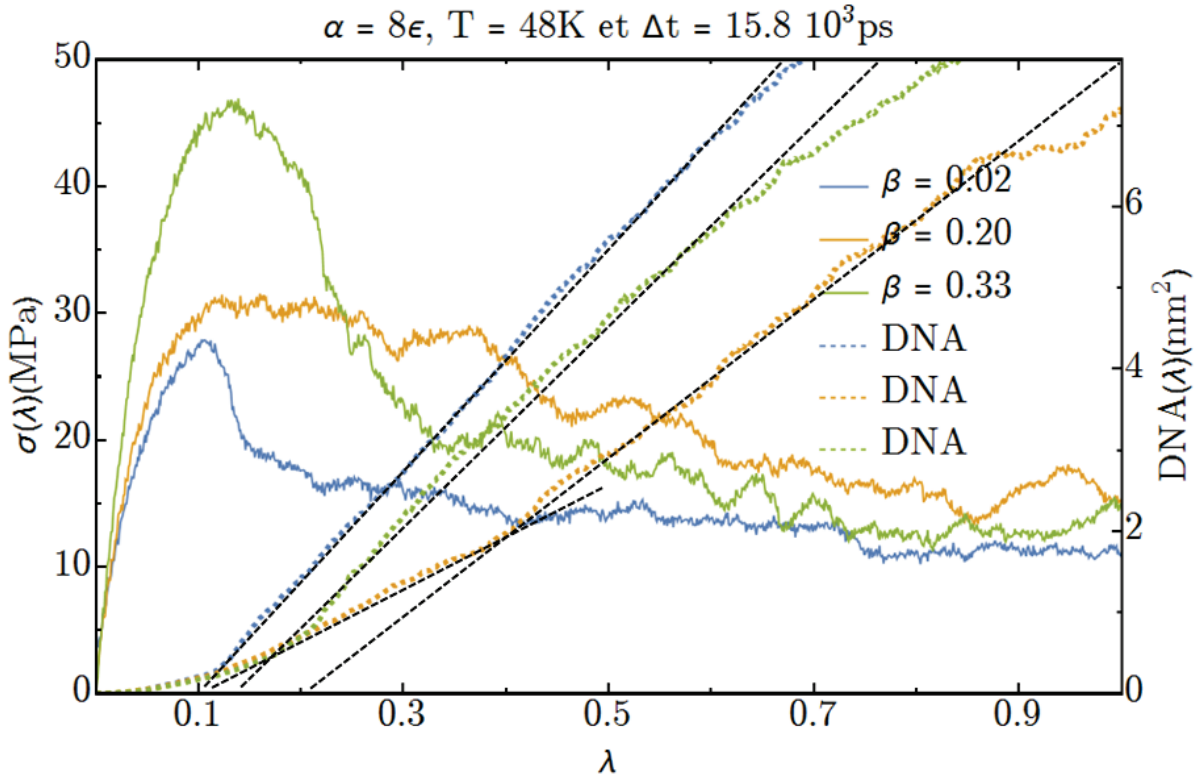


Figure 3.3.2: Le stress en fonction de la déformation pour des systèmes avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$ et trois valeurs de β . En pointillé la sonde du déplacement non-affines notée *DNA* ces systèmes.

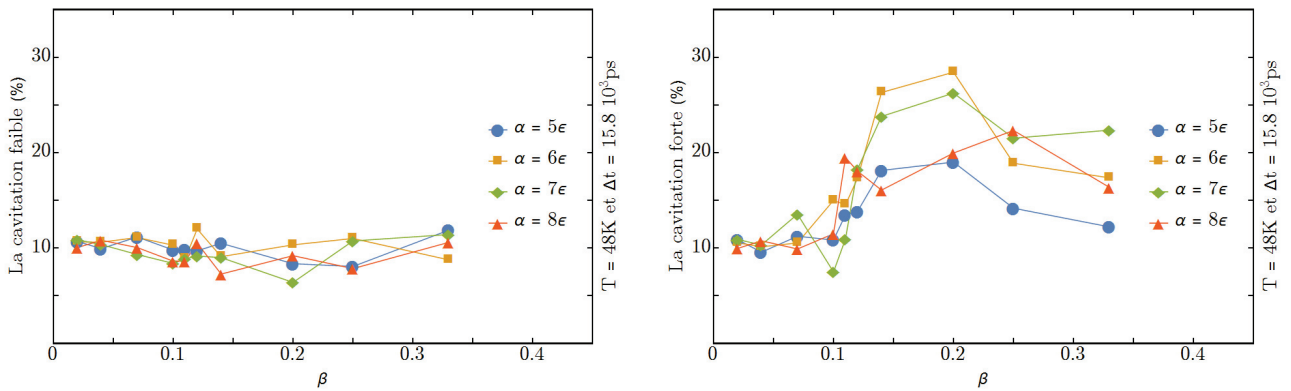


Figure 3.3.3: La cavitation homogène ou uniforme à gauche et la cavitation forte à droite en fonction de la densité.

Sur la figure 3.3.3 nous avons, à gauche, le pourcentage auquel la cavitation faible se produit en fonction de la densité des interactions fortes et pour plusieurs valeurs de l'énergie. Comme nous pouvons le voir, la cavitation faible se produit toujours au même moment, à savoir $\sim 10\%$. Cette cavitation, jusqu'à environ $\beta = 0.20$ est due aux billes faibles qui ont la même énergie pour tous les systèmes, nous comprenons bien qu'elle ne dépend pas de la densité et de l'énergie des interactions fortes. Pour $\beta = 0.25$ et 0.33 , la cavitation faible est due aux billes fortes qui masquent complètement les billes faibles, nous avons l'équivalent d'un système sans interaction

forte, mais qui a une énergie faible qui est plus élevée. Le système faible cavite toujours à 10% et le fait que l'énergie des interactions faibles est plus élevée se manifeste avec une amplitude du stress plus élevée.

Toujours sur la figure 3.3.3, mais à droite, nous avons le pourcentage auquel la cavitation forte se produit en fonction de la densité des interactions fortes et pour plusieurs valeurs de l'énergie. Nous retrouvons les trois zones introduites pendant l'analyse qualitative de la figure 3.3.1, une première allant de zéro à environ 7 ou 10% d'interactions fortes, une seconde zone allant de 10% à 20% d'interactions fortes et une troisième zone pour $\beta > 20\%$. Dans la première zone, l'effet des interactions fortes est négligeable et la pente faible et la pente forte de la sonde *DNA* coïncident. Dans la seconde zone, nous observons que la cavitation forte se produit de plus en plus tard en fonction de la déformation en augmentant β (le fameux "ventre" du stress grandit !). Dans cette zone nous avons un "bon" mélange des billes faibles et fortes, par bon nous entendons que les deux populations de billes faibles et fortes existent et coopèrent ensemble, aucune population n'est négligée devant l'autre. La cavitation faible se produit dans les zones de la boîte de simulation où il y a des billes faibles, mais ces zones sont séparées par des billes fortes qui empêchent la propagation des cavités [12, 13]. Et puis dans la troisième zone nous commençons à perdre le bon mélange et cette fois-ci c'est la population des billes faibles qui devient négligeable devant celle des billes fortes et les systèmes tendent vers un système homogène sans interaction faible.

Quant à l'effet de l'énergie des interactions fortes sur la cavitation faible et forte, il est visible sur la cavitation forte de la figure 3.3.3. Nous constatons que l'amélioration qu'il y a entre 10 et 20% d'interactions fortes est plus importante pour $\alpha = 6$ et 7ϵ et qu'elle est moins importante pour $\alpha = 5$ et 8ϵ . Pour les deux plus petites valeurs de l'énergie, c'est-à-dire $\alpha = 5$ et 6ϵ , nous avons une amélioration de la cavitation en fonction de l'énergie. Nous avons les zones de billes faibles dans la boîte de simulation qui cèdent et ce sont les billes fortes qui stoppent la propagation des cavités tant qu'elles le peuvent et plus leur énergie est élevée, plus elles résistent. Pour les deux autres valeurs de l'énergie, c'est-à-dire $\alpha = 7$ et 8ϵ , nous commençons à avoir une différence de plus en plus grande entre l'énergie des billes faibles et l'énergie des billes fortes, ceci facilite la négligence de la population des billes faibles devant la population des billes fortes et les systèmes tendent plus rapidement avec β vers un système homogène.

Une autre façon d'étudier la cavitation est d'examiner le maximum du stress et l'intégrale du stress normalisée. Ce sont deux quantités indispensables pour la suite de ce travail car comme nous l'avons évoqué un peu plus haut, la sonde du déplacement non affine n'est pas adaptée pour être utilisée à haute température ou à des vitesses de déformation basses et nous souhaitons justement étudier l'effet de la température et la vitesse de déformation sur nos systèmes.

Sur la figure 3.3.4, à gauche, nous avons le maximum du stress en fonction de la densité des interactions fortes et pour plusieurs valeurs d'énergie. Nous constatons qu'indépendamment de l'énergie des interactions fortes, il y a un changement de pente entre $\beta = 0.14$ et 0.20 . Ce changement de pente signifie que nous sommes sur le point de passer de la zone où les populations

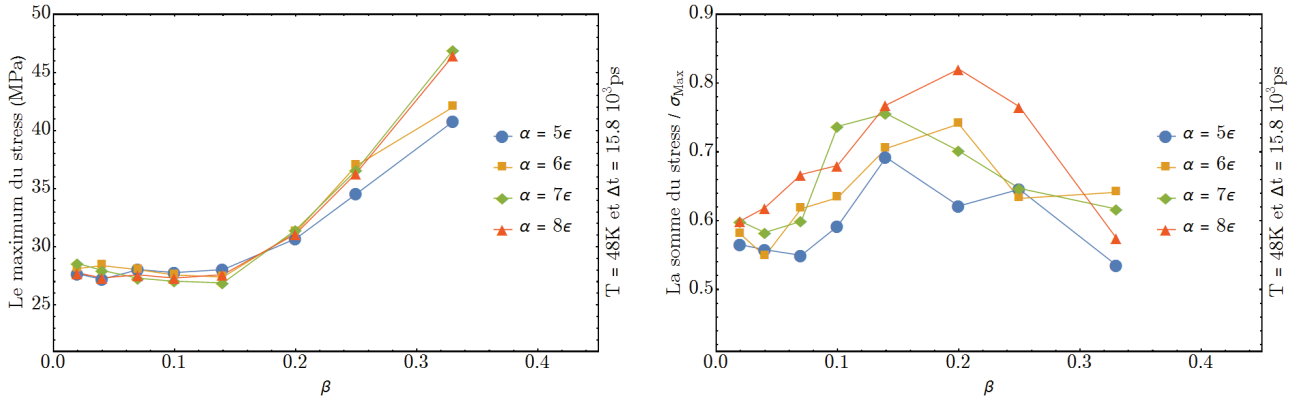


Figure 3.3.4: A gauche, L'amplitude maximale du stress, ce maximum coïncide à peu près avec le point où la boîte de simulation commence à se déchirer et à partir duquel le stress commence à diminuer et à droite, l'intégrale du stress à 60% normalisée en fonction de la densité β et pour plusieurs énergies des interactions fortes. Unité : $\epsilon = 40\text{meV}$.

des billes faibles et des billes fortes coopèrent à la zone où la population des interactions fortes commence à masquer la population des billes faibles. Nous allons revenir sur ce point au moment de l'examen de l'effet de la température sur le maximum du stress.

Sur la même figure, à droite, nous avons l'intégrale du stress jusqu'à une déformation de 60% divisée par la valeur maximale du stress. Pourquoi cette quantité nous intéresse ? Pour mieux comprendre son sens examinons cette quantité. Tout d'abord, nous avons choisi de nous arrêter à une déformation de 60% car comme nous pouvons le constater sur la figure 3.3.1 l'effet des interactions fortes sur le stress est négligeable à partir de 60% de déformation. Ensuite, l'intégrale d'une fonction à une dimension, comme par exemple le stress dans une direction donnée en fonction de la déformation, nous donne l'aire de la surface qui se trouve entre la fonction en question et l'axe des ordonnées. Donc dans notre cas, l'intégrale du stress nous donne l'aire de la zone qui se trouve entre le stress et l'axe de λ . Cette intégrale augmente (i) avec l'amplitude du stress et (ii) avec son ventre. En divisant cette intégrale par le maximum du stress, nous supprimons la partie de cette intégrale qui est due à l'amplitude. Donc quand l'intégrale divisée par le maximum du stress augmente, nous pouvons dire que le ventre du stress grandit. A partir du moment où l'intégrale normalisée commence à devenir décroissante en fonction de β , nous pouvons dire que les interactions fortes commencent à dominer la dynamique du système.

Pour résumer, les deux graphiques de la figure 3.3.4 nous donnent les mêmes informations que la sonde du déplacement non-affine. Certes, ces données sont moins précises que celles de la sonde *DNA*, mais elles sont accessibles même à haute température ou à des vitesses de déformation lentes.

3.3.2 L'effet de la température

Dans cette sous-section nous allons examiner l'effet de la température sur la cavitation en nous intéressant au maximum du stress ainsi que l'intégrale du stress normalisée. Ces deux quantités ont été introduites dans la sous-section 3.3.1 et nous avons vu qu'elles peuvent remplacer la sonde du déplacement non-affine à haute température.

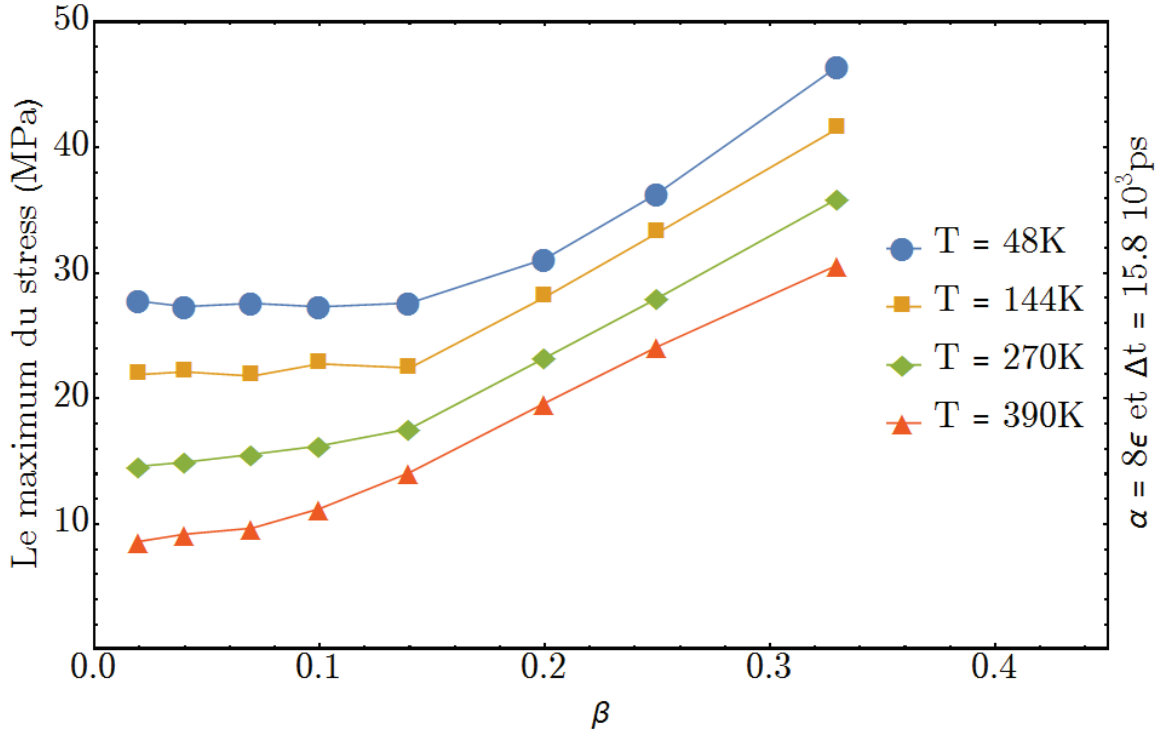


Figure 3.3.5: Le maximum du stress en fonction du nombre des interactions fortes par unité de volume β et pour plusieurs températures. L'énergie est de 8ϵ pour toute les courbes. Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

Sur la figure 3.3.5 nous avons l'amplitude maximale du stress en fonction de β , le nombre d'interactions fortes par unité de volume, et pour plusieurs températures allant de $48K$ à $390K$. Toutes les courbes sont tracées pour une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$. Sur ces courbes nous remarquons trois choses. Premièrement, il y a un décalage vers le bas des courbes quand la température augmente, ceci se comprend très bien. Deuxièmement, les courbes ont deux pentes, une première quasiment nulle et une seconde pente positive (fonction affine de β) qui ne varie pas en fonction de la température. Dans la zone à pente nulle, nous avons la population des interactions faibles qui donne le maximum du stress et l'effet des interactions fortes est soit négligeable et se réduit à une limitation de propagation des cavités qui peuvent apparaitre dans les zones faibles. A partir d'une certaine valeur de β , qui diminue en fonction de la température, la population des interactions fortes commence à masquer l'effet des interaction faible et le système tend vers un système homogène d'où la pente positive.

La zone de la pente positive commence de plus en plus tôt en fonction de β quand nous aug-

mentons la température et elle garde la même valeur pour toutes les températures (les courbes sont parallèles). Ceci peut s'expliquer de la façon suivante. En augmentant la température, $k_B T$ s'approche de plus en plus à ϵ , l'énergie des interactions faible, qui est égale à $481K/k_B$, mais $k_B T$ reste toujours petit devant α , l'énergie des interactions fortes, qui varie à peu près de $2400K/k_B$ à $4000K/k_B$, il y a un rapport de l'ordre de 10 entre la température et l'énergie des interactions fortes. L'augmentation de la température fragilise les liaisons entre billes faibles, mais elle reste petite pour avoir un effet remarquable sur les liaisons entre billes avec des interactions fortes.

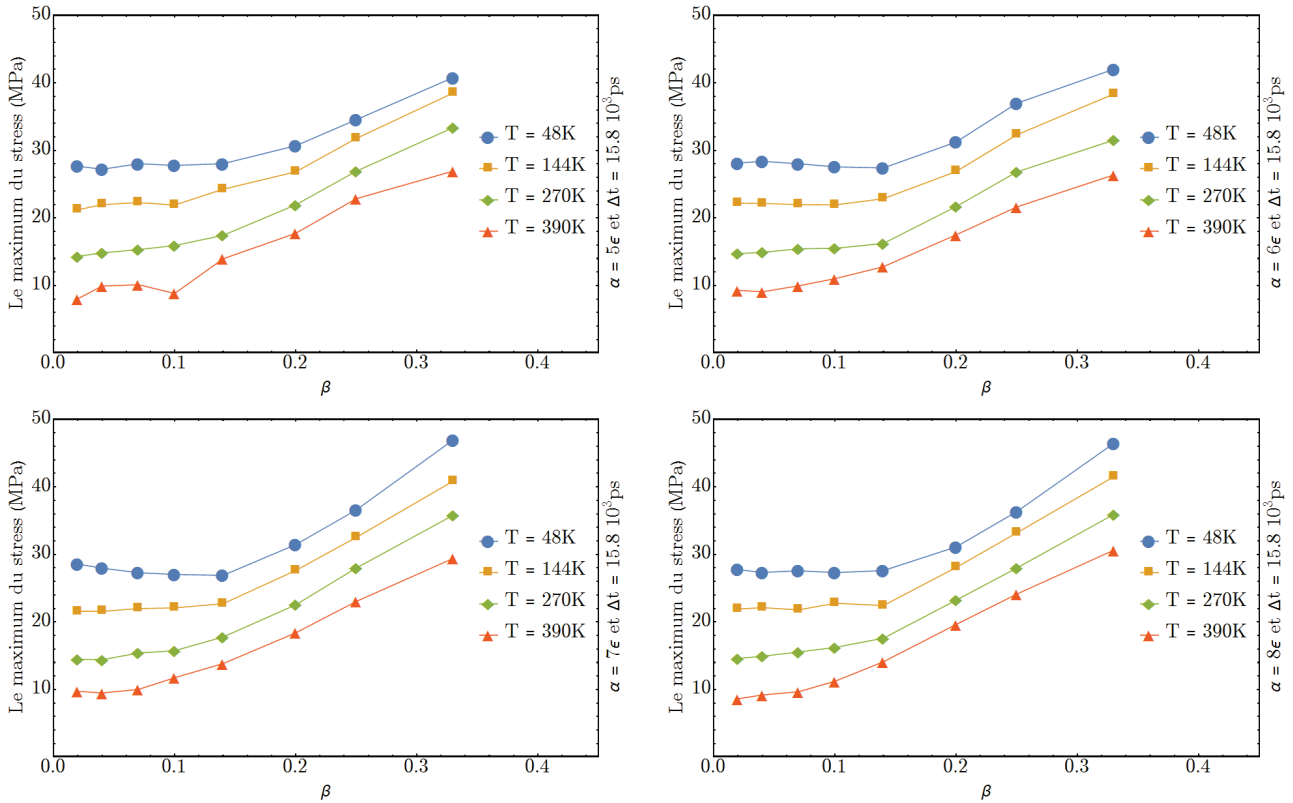


Figure 3.3.6: Le maximum du stress en fonction du nombre des interactions fortes par unité de volume β , pour plusieurs températures et plus énergies d'interaction forte. Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

Ce qui vient d'être dit dans le paragraphe précédent peut être confirmé grâce à la figure 3.3.6. Sur cette figure nous avons le maximum du stress en fonction de β pour plusieurs températures et pour plusieurs valeurs d'énergie d'interaction forte allant de $\alpha = 5\epsilon$, en haut à gauche, à $\alpha = 8\epsilon$, en bas à droite. Pour les courbes isothermes, la zone avec une pente positive commence de la même façon et à la même densité d'interactions fortes indépendamment de l'énergie des billes fortes. En plus, dans la zone positive, nous avons presque la même pente, indépendamment de la température et de l'énergie des interactions fortes, qui est de l'ordre de $1MPa$ par pour-cent d'interactions fortes. Ceci montre bien que l'effet de la température est négligeable sur les liaisons dues aux billes fortes.

Nous venons de voir que l'augmentation de la température diminue l'effet des interactions faibles et qu'il y a une accélération, en fonction de β , pour passer de la zone où l'effet des interactions

faibles est négligeable à la zone où les populations des interactions faibles et fortes coopèrent. Un examen de l'intégrale normalisée du stress nous donne également des renseignements qui vont dans ce sens-là. Sur la figure 3.3.7, nous avons l'intégrale du stress normalisée en fonction de β , pour plusieurs températures et plusieurs énergies d'interactions fortes. Comme nous pouvons le constater entre $\beta = 0.02$ et ~ 0.14 , pour toutes les valeurs d'énergie d'interaction forte, la valeur de l'intégrale normalisée augmente de plus en plus rapidement en fonction de β quand la température augmente.

Nous pouvons également penser que pour les mêmes raisons évoquées un peu plus haut, il devrait y avoir une accélération, en fonction de β , pour passer de la zone où les populations des interactions faibles et fortes coopèrent à la zone où l'effet des interactions faibles est négligeable devant celui des interactions fortes. Toujours sur la figure 3.3.7, nous observons, pour les courbes avec une énergie d'interactions fortes $\alpha = 8\epsilon$ en bas à droite, qu'en augmentant la température la décroissance de l'intégrale du stress normalisée se produit de plus en plus tôt en fonction de β . Ceci pourrait être un argument qui va dans le sens d'une accélération de passage de la zone coopérative à la zone où les interactions fortes dominent la dynamique.

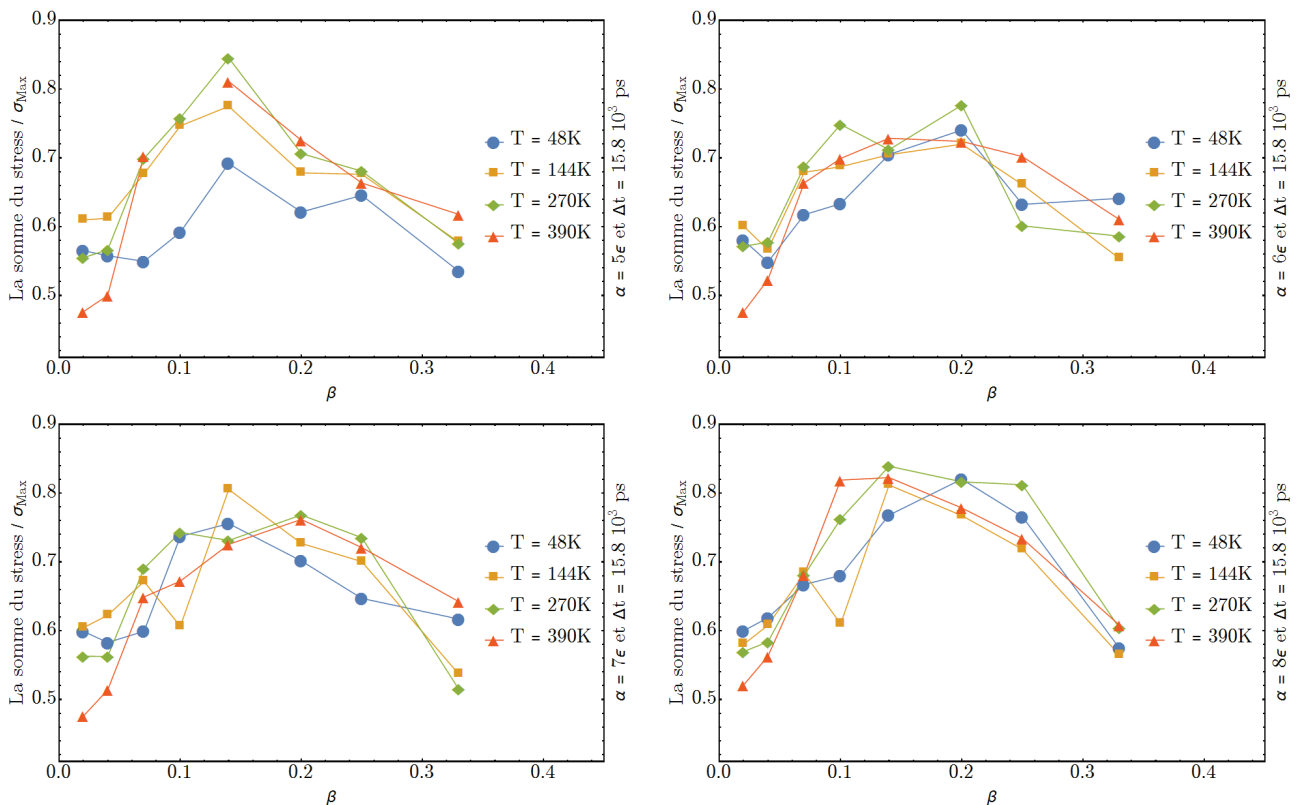


Figure 3.3.7: L'intégrale du stress normalisée en fonction de la densité β et pour plusieurs températures, l'énergie est de 8ϵ pour toutes les courbes. Unité : $\epsilon = 40meV$.

3.4 Systèmes directionnels

Dans la section précédente, nous avons examiné et étudié la cavitation pour le modèle isotrope, dans cette section nous allons faire la même chose pour le modèle directionnel. Nous allons commencer par examiner l'allure générale du stress pour les systèmes avec des potentiels d'interaction forte directionnelles et nous allons voir que, contrairement aux systèmes isotropes, les systèmes directionnels ne cavitent pas systématiquement et qu'ils peuvent présenter un durcissement.

3.4.1 Examen général

Dans cette sous-section nous allons effectuer une analyse qualitative du stress en fonction de la déformation pour les systèmes directionnels. Sur la figure 3.4.1 nous avons le stress en fonction de la déformation et pour plusieurs valeurs de β , le nombre d'interactions fortes par unité de volume. Nous pouvons identifier deux types de comportement en fonction de β . Un premier comportement pour les deux plus petites valeurs de β , à savoir $\beta = 0.02$ et $\beta = 0.04$. Pour ces deux densités, nous avons un comportement très proche de celui des systèmes isotropes avec les mêmes densités ; nous avons une augmentation du stress jusqu'à environ 10% de déformation, ensuite à environ 10% de déformation nous avons le début de la cavitation. Et puis un second comportement pour les valeurs de supérieures égale à 0.10. Pour ces densités, nous avons toujours une augmentation du stress en fonction de la déformation jusqu'à 10%, une baisse du stress et un durcissement pour les grandes déformations. Ce durcissement peut être mise en évidence grâce au paramètre d'ordre q ainsi que la sonde du déplacement non-affine, c'est précisément ce que nous allons faire dans les deux prochaines sous-sections.

3.4.2 Le paramètre d'ordre q

Dans cette sous-section, nous allons examiner le paramètre d'ordre q , introduit dans la sous-section 3.4.2, pour les systèmes directionnels en fonction de l'énergie et la densité des interactions fortes. Notre objectif est de mettre en évidence le durcissement évoqué dans la sous-section précédente ainsi que comprendre la raison de ce durcissement.

Sur la figure 3.4.2, nous avons à gauche le paramètre q en fonction de la déformation et pour plusieurs valeurs de β pour un système directionnel avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$. Sur à droite, la même chose, mais pour un système isotrope. Nous avons déjà étudié les propriétés du modèle isotrope en question et nous savons qu'il cavite entre 10 et 25% de déformation en fonction de la densité des interactions fortes, voir la figure 3.3.3. La cavitation du système isotrope peut être également mise en évidence grâce au paramètre d'ordre q . En effet, nous avons vu dans la sous-section 3.2.1 qu'il augmente rapidement avec la déformation jusqu'à la cavitation et il tend rapidement vers une constante après la cavitation. Nous pouvons constater cela sur la figure 3.4.2.

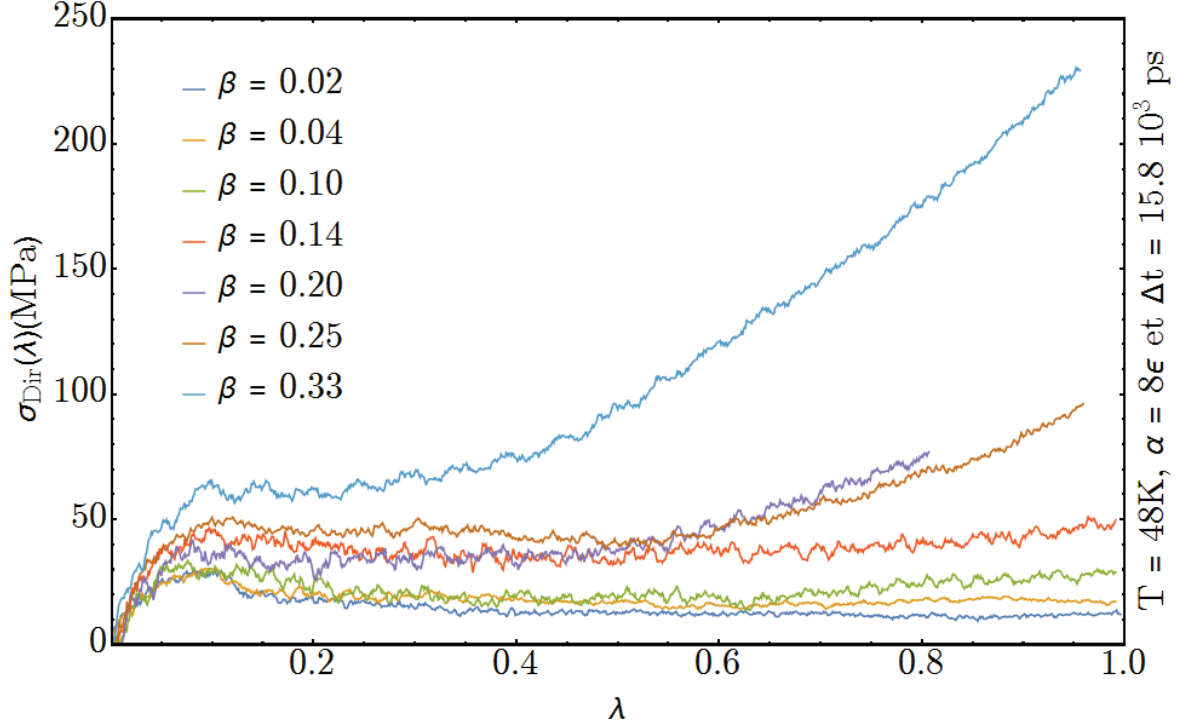


Figure 3.4.1: Le stress en fonction de la déformation des systèmes directionnels avec une énergie de $\alpha = 8\epsilon$ et pour plusieurs de β . Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

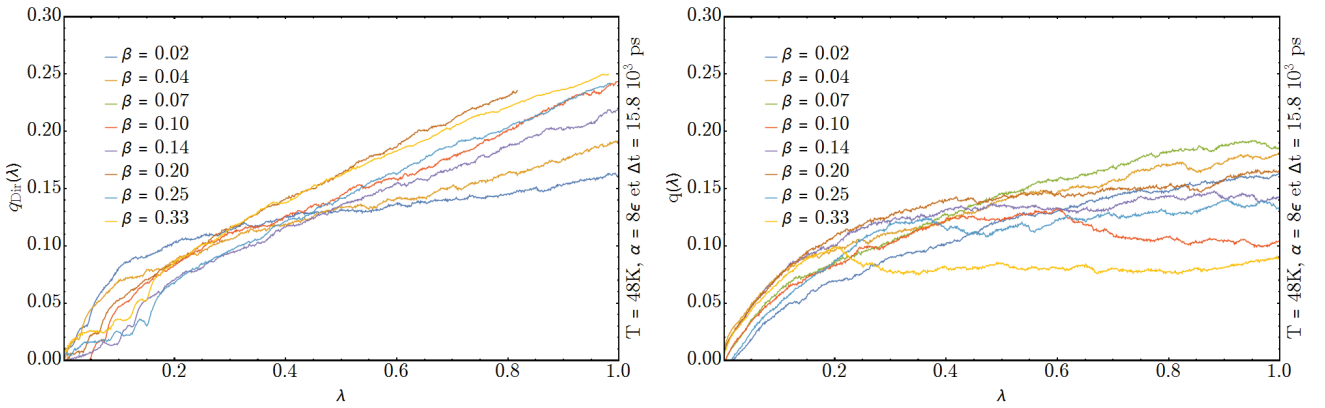


Figure 3.4.2: Le paramètre d'ordre q pour $\alpha = 8\epsilon$ et plusieurs valeurs de β à gauche pour un le modèle direction et à droite pour le modèle isotope. Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

Pour les systèmes directionnels avec des densités de 2% et 4% ($\beta = 0.02$ et 0.04) d'interactions fortes, nous avons un comportement similaire pour le paramètre d'ordre. Les chaînes commencent à s'orienter dans la direction de la déformation, mais après une certaine déformation (10%), elles préfèrent finalement se replier sur elles-mêmes. En revanche, pour les valeurs de β supérieures égales à 0.10, nous avons un comportement un peu différent. Dans ces systèmes les chaînes commencent à s'orienter dans la direction de la déformation, un peu moins rapidement que pour les deux premières valeurs de β , mais les interactions fortes empêchent les chaînes de se replier sur elles-mêmes et elles restent attachées ensemble, d'où le durcissement de la boîte de simulation.

A ce stade, la question suivante que nous pouvons nous poser est : quel est l'effet de l'énergie sur ce durcissement ? Pour répondre à cette question nous allons examiner la figure 3.4.3 sur laquelle nous avons le paramètre d'ordre q du modèle directionnel en fonction de la déformation et pour plusieurs valeurs de β et de l'énergie des interactions fortes. Nous avons déjà discuter q pour une énergie de $\alpha = 8\epsilon$, nous constatons que nous avons exactement la même chose pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 9\epsilon$. En augmentant l'énergie des interactions fortes nous rendons le modèle directionnels trop "rigide" et nous perdons l'endurcissement des systèmes directionnels, les boîtes de simulation se brisent rapidement. Nous discuterons ce point un peu plus loin à l'aide de la sonde *DNA*.

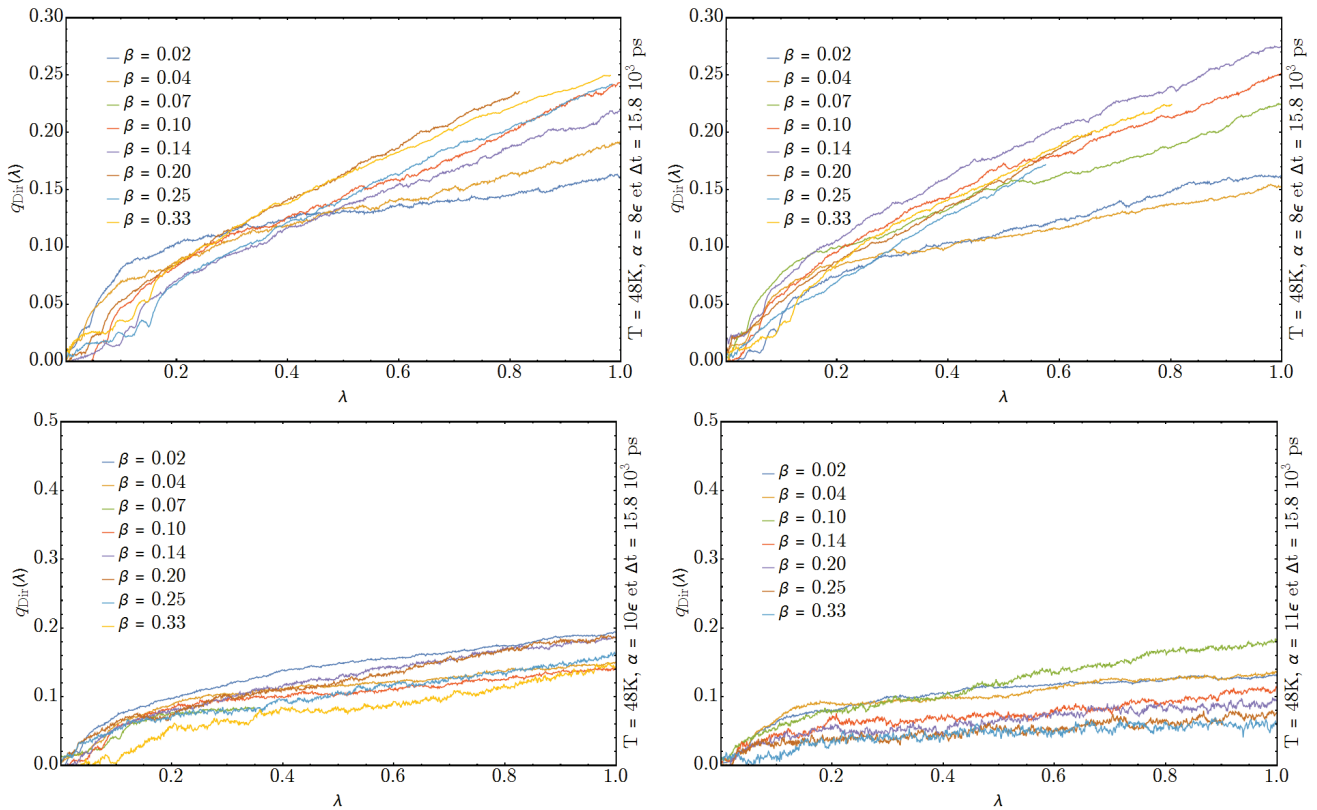


Figure 3.4.3: Le paramètre d'ordre q des systèmes directionnels pour plusieurs valeurs de β et pour différentes valeurs d'énergie d'interaction forte allant de $\alpha = 8\epsilon$ à $\alpha = 11\epsilon$. Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

3.4.3 La sonde du déplacement non-affine (*DNA*)

Une des questions intéressante que nous pouvons nous poser concerne l'apparition et la propagation des cavités dans les systèmes directionnels. Cette question est encore plus intéressante quand il s'agit des systèmes qui présentent un durcissement. Pour répondre à cette question, nous allons étudier la sonde du *DNA*.

Sur la figure 3.4.4 nous avons la sonde *DNA* pour le modèle direction à gauche et pour le modèle isotrope à droite. Les courbes sont tracées pour une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$ et pour

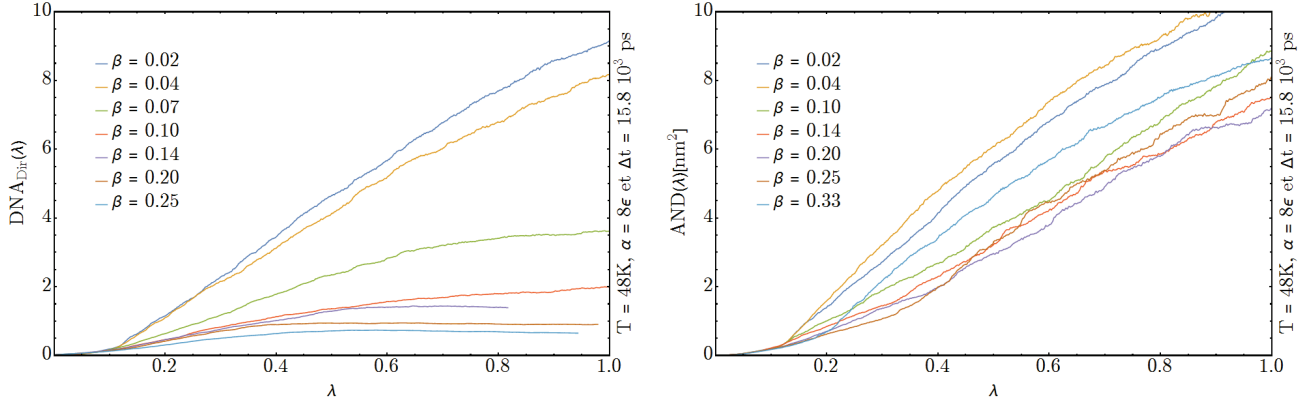


Figure 3.4.4: La sonde du déplacement non-affine pour des systèmes avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$ et pour plusieurs valeurs de β . Sur la gauche, nous avons les systèmes directionnels et sur la droite des systèmes isotopes. Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

plusieurs valeurs de β , le ratio des billes fortes. Pour les systèmes avec une densité d'interactions fortes de 2% et 4% ($\beta = 0.02$ et 0.04), nous avons à peu près la même chose pour les deux modèles directionnels et isotrope. Au début de la déformation, la sonde *DNA* a une pente quasiment nulle jusqu'à environ 10% de déformation avant de changer de pente, ce qui est le signe d'apparition des microcavités dans la boîte de simulation.

Les choses sont différentes pour le modèle directionnel pour les valeurs de β comprises entre 0.07 et 0.33, alors que la sonde *DNA* présente un changement de pente, signale le début de la cavitation, pour le modèle isotrope ; la sonde garde une pente très douce pour les systèmes directionnels de la figure 3.4.4. Cette pente est due au fait que les chaînes s'alignent dans la direction de la déformation et nous n'avons pas de cavité dans ces systèmes.

Nous avons vu dans la sous-section 3.4.2 que l'augmentation de l'énergie fragilisait les systèmes directionnels, il est donc intéressant d'examiner l'effet de l'énergie sur la sonde du déplacement non-affine. Sur la figure 3.4.5 nous avons La sonde *DNA* des systèmes directionnels pour plusieurs valeurs de β ainsi que plusieurs énergie d'interaction forte α allant de 8ϵ à 11ϵ .

Nous avons en esprit que pour les deux premières valeurs d'énergie, c'est-à-dire $\alpha = 8$ et 9ϵ , et pour les valeurs du nombre d'interactions fortes supérieures à 0.07, les systèmes directionnels présentent un durcissement lors de la déformation de la boîte de simulation. Nous avons déjà expliqué et mis en évidence ce durcissement pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte de $\alpha = 8\epsilon$ en utilisant le paramètre d'ordre q , l'explication pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 9\epsilon$ est la même, voir figure 3.4.5 en haut, à droite.

En ce qui concerne les systèmes avec une énergie d'interaction forte α égale à 10 et 11ϵ , comme nous pouvons le voir sur les deux graphiques de bas de la figure 3.4.5, la sonde du déplacement non-affine très rapidement et garde une pente élevée. Ceci signifie que la déformation des boîtes de simulation est relativement violente et que nous avons très rapidement une formation de microcavités et ces microcavités se propagent rapidement. L'augmentation de l'énergie n'est pas très bénéfique pour

les systèmes directionnels et l'amélioration des propriétés que nous avons obtenue en ajoutant des interactions fortes se perd.

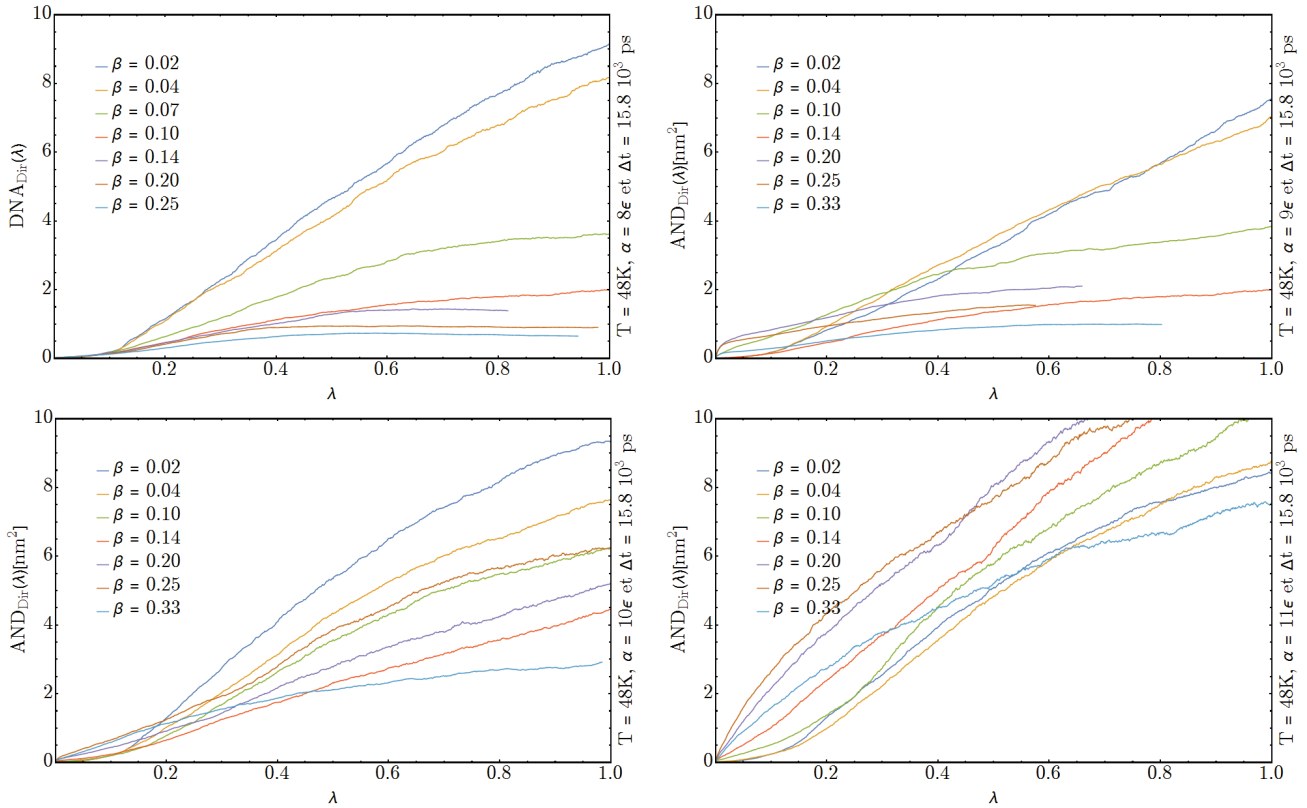


Figure 3.4.5: La sonde DNA pour le modèle directionnel avec plusieurs valeurs d'énergie d'interaction forte allant de $\alpha = 8\epsilon$ à $\alpha = 11\epsilon$. Unité : $\epsilon = 40meV = 481K/k_B$.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu qu'en ajoutant des interactions fortes à des systèmes de polymères nous pouvons améliorer leurs propriétés et les rendre plus tenaces. Nous avons également vu que ces améliorations pour les systèmes avec un potentiel isotrope ne sont pas les mêmes que pour les systèmes avec un potentiel directionnel.

Dans le cadre des systèmes avec un potentiel isotrope :

A basse densité, c'est à dire de l'ordre de 2 à 4% d'interactions fortes, et à haute densité, à savoir des densités supérieures à 20% d'interactions fortes, ces systèmes se comportent comme des systèmes sans interaction forte. Avec tout de même la différence que l'amplitude du stress augmente proportionnellement à densité des interactions fortes pour des systèmes avec des pourcentages d'interactions fortes supérieurs à 20%..

A des densités intermédiaires, c'est-à-dire entre 10 et 20% d'interactions fortes, nous avons un bon mélange de billes faibles et de billes fortes. Les billes coopèrent pour améliorer la ténacité de nos

boîtes de simulation. Nous pouvons dire qu'un matériau homogène même avec une grande énergie d'interaction est moins tenace qu'un matériau non-homogène avec une énergie d'interaction moins importante.

Dans le cadre des systèmes avec un potentiel directionnel :

A basse densité, c'est à dire de l'ordre de 2 à 4% d'interactions fortes, ces systèmes se comportent, encore une fois, comme des systèmes sans interaction forte indépendamment de l'énergie des interaction forte.

A des densités supérieures égale à 10% et pour des énergies d'interaction forte égale à 8ϵ et 9ϵ , les systèmes directionnels présentent un durcissement. Ce durcissement cède sa place à une fragilité de la boîte de simulation quand nous augmentons l'énergie des interactions fortes à 10ϵ ou 11ϵ .

Conclusion

Le sujet que nous avons abordé pendant cette thèse était la dynamique des polymères à grande densité d'interactions fortes. Pour effectuer ce travail nous avons repris le modèle numérique décrivant les polymères sans interaction forte, dit modèle de Kremer et de Grest [14]. Ce modèle reproduit numériquement les prédictions de la théorie de Rouse [1, 2], mais il ne prend pas en compte les interactions fortes intermoléculaires caractéristiques des polymères polaires et donc il fallait le compléter.

Dans le chapitre 1, nous avons proposé deux extensions du modèle de Kremer et de Grest afin de prendre en compte les interactions fortes intermoléculaires. Ces modèles étaient : (i) le modèle isotrope et (ii) le modèle directionnel. Le modèle isotrope est un modèle très simple et très efficace pour reproduire le comportement des systèmes ioniques. Le modèle directionnel nous a servi pour modéliser et décrire théoriquement les systèmes à liaisons hydrogènes.

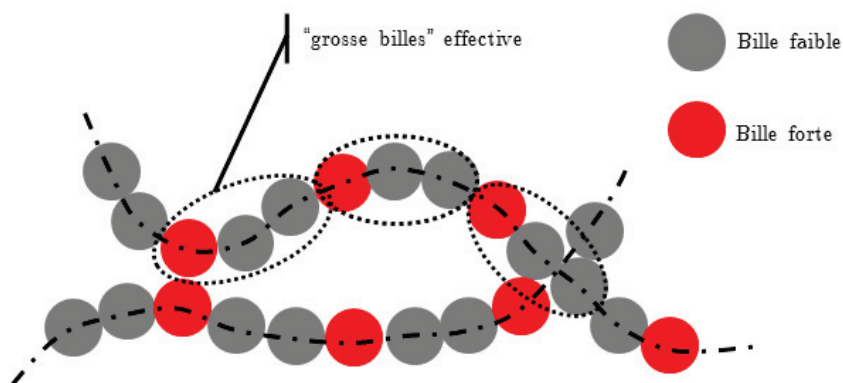


Figure 4.1.1: Les hétérogénéités à l'échelle monomérique sont lissées à plus grandes échelles et par exemple la chaîne peut être considérée d'être constituée de "grosses billes" homogènes. C'est précisément la raison pour laquelle même une chaîne avec des interactions fortes relaxe comme une fonction exponentielle.

Pour les deux modèles nous avons développé, nous avons étudié les modes de relaxation à grande échelle (l'échelle des chaînes), à l'échelle des billes représentant les monomères dans un matériau polymère, ainsi qu'à des échelles intermédiaires. Nous avons vu qu'à l'échelle des chaînes, ces

deux modèles se comportaient de la même façon que le modèle de Kremer et de Grest. Le mode de relaxation des chaînes est le premier mode de relaxation de Rouse. Nous avons expliqué cela par l'effet de moyennage. Les interactions fortes intermoléculaires interviennent au niveau des billes fortes, ou autrement dit à l'échelle monomérique qui est très petite devant l'échelle de la chaîne. Cette différence d'échelle fait que la chaîne "voit" toujours ses monomères comme des billes homogènes, elle "voit" de grosses billes fortes comme nous pouvons les voir sur la figure 4.1.1. Les détails des billes sont moyennés à l'échelle de la chaîne. Ce même effet de moyennage existe pour les systèmes directionnels.

Nous avons vu qu'en augmentant le nombre d'interactions fortes par unité de volume β ou en croissant l'énergie des interactions fortes, le temps de relaxation des chaînes augmente. Nous avons également identifié la loi que l'augmentation du temps de relaxation de la chaîne suit :

$$\tau_{chaîne}(\alpha, \beta) = \tau_1 \exp \left\{ \text{Log}_{10} \left\{ (a(\alpha - E_0) + b) \beta + 1 \right\} \frac{\alpha - E_0}{k_B T} \right\} \quad (4.4)$$

Les paramètres de cette équation et leur sens physique sont donnés dans les tableaux 2.2 et 2.4 du chapitre 2.

La différence à l'échelle des chaînes entre le modèle directionnel et isotrope que nous avons observé réside dans le fait que pour avoir le même temps de relaxation que le modèle isotrope, il faut des gammes d'énergies plus importantes pour le modèle directionnel. Nous avons expliqué cela en nous basant sur le fait que la moyenne de l'énergie des interactions fortes est nulle dans les systèmes directionnels au moins à haute température.

Quant à l'échelle monomérique, nous avons pour les deux modèles des résultats similaires. Le temps monomérique, noté τ_{F_0} , suit la loi d'Arrhenius indépendamment de la densité des interactions fortes :

$$\tau_{F_0}(\alpha, T) = \tau_{F_0}^0 \exp \left\{ \Lambda \frac{\alpha}{k_B T} \right\} \quad (4.5)$$

Ensuite, nous avons étudié la relaxation du module en fonction de l'énergie et de la densité des interactions fortes. Le module des systèmes isotropes, à basse densité d'interactions fortes (inférieure à 15 ou 20%), relaxe comme un système sans interaction forte. A haute densité (supérieure à 20%), le module atteint un plateau dont l'amplitude varie avec la densité avant de relaxer à des temps qui sont de même ordre de grandeur que le temps monomérique τ_{F_0} . Le module du modèle directionnel a un comportement similaire, sauf qu'après le plateau, il adopte une pente de $-1/2$ en échelle logarithmique pour relaxer.

La question qui s'est posée à ce moment était la suivante. Le temps monomérique est uniquement fonction de l'énergie et nous avons une augmentation du temps de relaxation de la chaîne et une relaxation du module qui dépendent à la fois de la densité et de l'énergie des interactions fortes. D'où vient cette dépendance en densité ? Pour répondre à cette question nous avons examiné les temps de relaxation des échelles de plus en plus grandes à partir de l'échelle monomérique

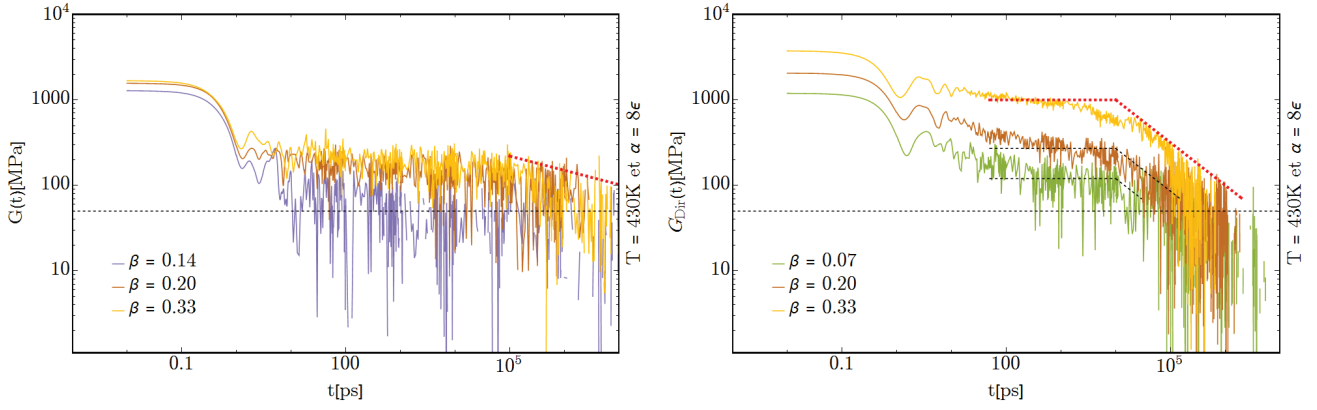


Figure 4.1.2: La relaxation du module pour les systèmes isotropes, à gauche, et pour les systèmes directionnels, à droite, à une énergie d'interaction forte $\alpha = 8\epsilon$ et à une température de $430K$. Nous observons un plateau dans la relaxation du module. L'unité d'énergie : $\epsilon = 40 \text{ meV}$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

en introduisant et étudiant les fonctions F_q . Rappelons leur définitions en prenant des exemples concrets. La fonction F_0 est la fonction de corrélation de paire et elle nous donne le temps de relaxation à l'échelle des interactions fortes. La fonction F_1 est la fonction de corrélation des agrégats et elle donne le temps de relaxation de l'échelle des agrégats. La fonction F_2 est la fonction de corrélation de deux agrégats successifs sur une même chaîne et elle donne le temps de relaxation de deux agrégats. Ainsi de suite, voire la figure 4.1.3 et la sous-section 2.5.1 pour une définition plus détaillée des fonctions F_q .

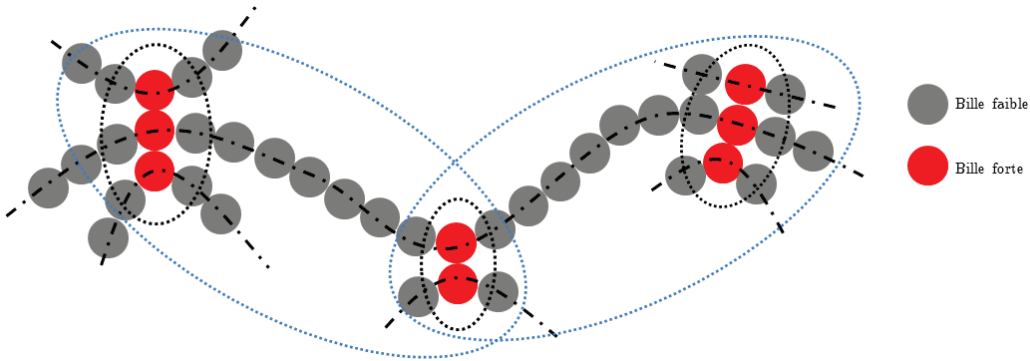


Figure 4.1.3: Illustration d'une partie d'une chaîne à 12.5% de billes fortes qui est en interaction avec d'autres chaînes. La fonction F_1 est la fonction de corrélation des zones délimitées par les pointillés noirs et le temps typique de relaxation de ces zones est τ_{F_1} . La fonction F_2 est la fonction de corrélation des zones délimitées par les pointillés bleus et le temps typique de relaxation de ces zones est τ_{F_2} et la fonction τ_{F_3} est la fonction de corrélation de toute la partie de la chaîne de cette figure. Nous avons $\tau_{F_0} < \tau_{F_1} < \tau_{F_2}$

Pour les systèmes isotropes nous avons vu que τ_{F_1} le temps de relaxation associé à la fonction F_1 était, comme le temps τ_{F_0} , indépendant de la densité des interactions fortes. En revanche, nous avons commencé à voir un comportement différent en fonction de β pour le temps τ_{F_2} . C'est à l'échelle de la fonction F_2 que l'effet de la densité des interactions fortes commence à se manifester.

Pour les systèmes directionnels nous avons examiné τ_{F_1} et τ_{F_2} , mais il semble que la dépendance en densité trouverait son origine à une échelle supérieure à celle de la fonction F_2 .

Ces résultats vont dans le sens des travaux Angell [11] et il serait très intéressant dans un travail futur pour les deux modèles de pousser cette investigation à des fonctions F_3, F_4 , etc. pour bien identifier l'échelle à laquelle l'effet de la densité apparait et étudier son évolution en sondant des échelles de plus en plus grandes.

Pour finir, nous avons étudié l'effet de la densité et de l'énergie des interactions fortes sur la cavitation. Nous avons vu qu'en ajoutant des interactions fortes à nos modèles nous pouvons modifier leurs propriétés et les rendre plus tenaces par exemple. Dans le cadre du modèle isotrope, à basse densité, (2 à 4% d'interactions fortes), et à haute densité (supérieures à 20% d'interactions fortes), ces systèmes se comportent comme des systèmes sans interaction forte avec la différence que l'amplitude du stress augmente proportionnellement à densité des interactions fortes pour des systèmes avec des pourcentages d'interactions fortes supérieurs à 20% (voir la figure 4.1.4 à gauche).

À des densités intermédiaires (entre 10 et 20% d'interactions fortes), nous avons un bon mélange de billes faibles et de billes fortes et ceci aide à améliorer les propriétés du modèle isotrope. La ténacité des systèmes augmente sensiblement (voir la figure 4.1.4 à droite). Un matériau homogène même avec une grande énergie d'interaction est moins tenace qu'un matériau non-homogène avec une énergie d'interaction moins importante.

Un autre phénomène remarquable que nous avons identifié est le suivant. Nous venons de voir que les systèmes avec une densité d'interactions fortes entre 10 et 20% sont des systèmes tenaces. Et puis, pendant l'étude de la relaxation du module nous avons vu que l'effet de la densité des interactions fortes se manifeste pour des densités supérieures à 14 ou 20% d'interactions fortes, voir la figure 4.1.5 ci-après. Donc pour les systèmes avec des interactions fortes isotropes nous avons une zone située entre 14 et 20% d'interactions fortes où nous avons une grande ténacité et une petite viscosité.

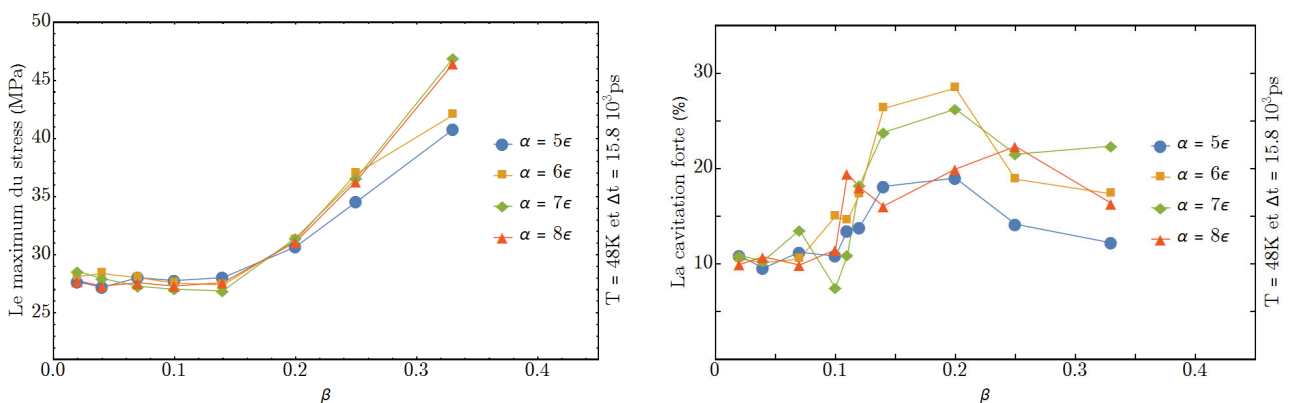


Figure 4.1.4: A gauche, L'amplitude maximale du stress et à droite, la cavitation forte en fonction de la densité et pour plusieurs valeurs d'énergie d'interaction forte. Unité : $\epsilon = 40meV$.

Pour le modèle directionnel les choses sont assez différentes, à basse densité (2 à 4% d'interactions fortes), ces systèmes se comportent comme des systèmes sans interaction forte indépendamment de l'énergie des interactions fortes. En revanche, à des densités supérieures ou égale à 10% et pour des énergies d'interaction forte égale à 8ϵ et 9ϵ , les systèmes directionnels présentent un durcissement. Ce durcissement cède sa place à une fragilité du système quand nous augmentons l'énergie des interactions fortes à 10ϵ ou 11ϵ .

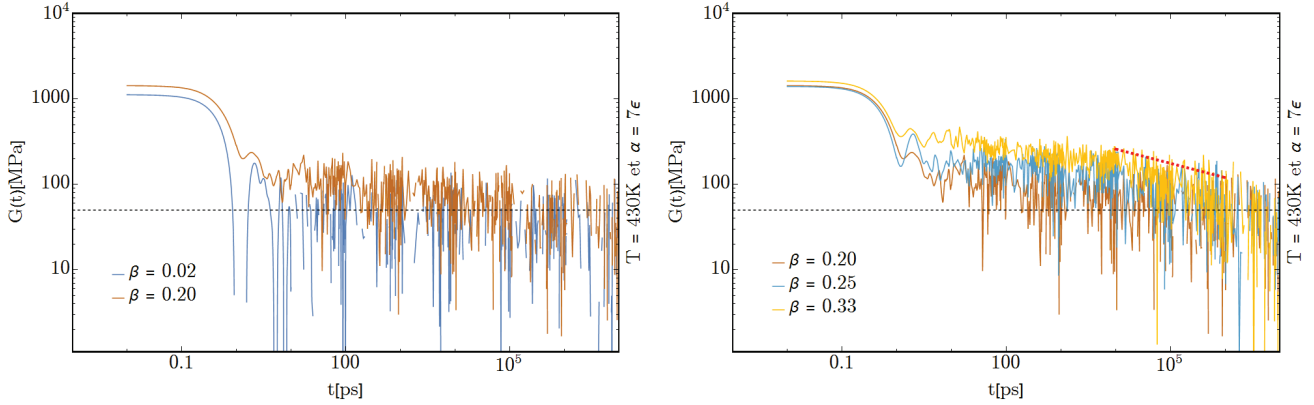


Figure 4.1.5: La relaxation du module pour les systèmes avec une énergie d'interaction forte $\alpha = 7\epsilon$ et à une température de $430K$. Nous observons un plateau dans la relaxation du module pour $\beta \geq 0.20$ qui disparaît entre $t = 10^5 ps$ et $t = 10^6 ps$. L'unité d'énergie : $\epsilon = 40 meV$ et $\epsilon/k_B = 481K$.

Conclusion :

1. Comme le diagramme de fragilité d'Angell nous le suggérait, l'effet de la densité des interactions fortes que nous avons observé sur le temps de relaxation de la chaîne ainsi que la relaxation du stress trouve son origine dans des échelles intermédiaires.
2. A très basse densité l'effet des interactions fortes sur les propriétés des deux modèles est négligeable et à très haute densité, sauf pour la cavitation du modèle directionnel, les propriétés de nos modèles tendent à nouveau vers les propriétés du modèle sans interaction forte. Les choses les plus intéressantes se passent pour les densités intermédiaires où nous avons à la fois l'effet des populations des billes faible et des billes fortes.

Bibliographie

- [1] P. E. Rouse, “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 1272, 1953.
- [2] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford univ. Press, 1986.
- [3] A. Dequidt, D. R. Long, P. Sotta, and O. Sanséau, “Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation: Theory and simulations,” *Eur. Phys. J. E.*, vol. 35, p. 61, 2012.
- [4] A. Dequidt, L. Conca, J. Y. Delannoy, P. Sotta, F. Lequeux, and D. R. Long, “Heterogeneous dynamics and polymer plasticity,” *Macromolecules*, vol. 49, p. 9148, 2016.
- [5] C. B. Roth, *Polymer Glasses*. CRC Press, 2016.
- [6] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [7] L. Leibler, J. M. Rubinstein, and R. H. Colby, “Dynamics of reversible networks,” *J. Chem. Phys.*, vol. 24, p. 4701, 1991.
- [8] M. Müller, U. Seidel, and R. Stadler, “Influence of hydrogen bonding on the viscoelastic properties of thermoreversible networks: analysis of the local complex dynamics,” *Polymer*, vol. 36, p. 3143, 1995.
- [9] C. L. Lewis, K. Stewart, and M. Anthamatten, “The influence of hydrogen bonding side-groups on viscoelastic behavior of linear and network polymers,” *Macromolecules*, vol. 47, p. 729, 2014.
- [10] Q. Chen, G. J. Tudryn, and R. H. Colby, “Ionomer dynamics and the sticky rouse model,” *J. Rheol.*, vol. 57, p. 1441, 2013.
- [11] C. A. Angell, “Why $c_g = 16-17$ in the wlf equation is physical—and the fragility of polymers,” *Polymer*, vol. 38, p. 6261, 1997.
- [12] E. Mourglia-Seignobos, D. R. Long, L. Odoni, P. S. L. Vanel, and C. Rochas, “Physical mechanisms of fatigue in neat polyamide 6,6,” *Macromolecules*, vol. 47, p. 3880, 2014.

- [13] C. Fusco, L. Vanel, and D. R. Long, “Long-time damage under creep experiments in disordered materials: Transition from exponential to logarithmic fracture dynamics,” *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, vol. 36, p. 9847, 2016.
- [14] K. Kremer and G. S. Grest, “Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 92, p. 5057, 1989.
- [15] J. Rottler and M. O. Robbins, “Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers,” *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 051801, 2003.
- [16] J. Rottler and M. O. Robbins, “Shear yielding of amorphous glassy solids: Effect of temperature and strain rate,” *Phys. Rev. E*, vol. 68, 2003.
- [17] S. B. J. Rottler and M. O. Robbins, “Cracks and crazes: On calculating the macroscopic fracture energy of glassy polymers from molecular simulations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 148304, 2002.
- [18] J. Rottler and M. O. Robbins, “Jamming under tension in polymer crazes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 195501, 2002.
- [19] A. R. C. Baljon and M. O. Robbins, “A molecular view of bond rupture,” *Computational and Theoretical Polymer Science.*, vol. 9, p. 35, 1999.
- [20] R. Estevez and D. R. Long, “Probing and characterizing the early stages of cavitation in glassy polymers in molecular dynamics simulations,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 19, p. 5004, 2011.
- [21] L. Conca, *Mechanical properties of polymer glasses: Mechanical properties of polymer glasses*. PhD thesis, Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [22] R. S. Hoy and M. O. Robbins, “Strain hardening of polymer glasses: Effect of entanglement density, temperature, and rate,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, p. 3487, 2006.
- [23] E. M. Masnada, G. Julien, and D. R. Long, “Miscibility maps for polymer blends: Effects of temperature, pressure and molecular weight,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 52, p. 419, 2013.
- [24] J. Rottler and M. O. Robbins, “Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers,” *Phys. Rev. E*, vol. 89, p. 011801, 2003.
- [25] J. Rottler, “Relaxation times in deformed polymer glasses: A comparison between molecular simulations and two theories,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, p. 064505, 2016.
- [26] M. Warren and J. Rottler, “Simulations of aging and plastic deformation in polymer glasses,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 1802, 2007.

- [27] J. Rottler and M. O. Robbins, "Unified description of aging and rate effects in yield of glassy solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 225504, 2005.
- [28] M. O. Robbins and R. S. Hoy, "Scaling of the strain hardening modulus of glassy polymers with the flow stress," 2009, journal =.
- [29] A. R. C. Baljon and M. O. Robbins, "Simulations of crazing in polymer glasses: Effect of chain length and surface tension," *Macromolecules*, vol. 34, p. 4200, 2001.
- [30] J. Rottler and P. Mass, "Nucleation on top of islands in epitaxial growth," *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 8338, 2000.
- [31] J. Rottler, S. Barsky, and M. O. Robbins, "Cracks and crazes: On calculating the macroscopic fracture energy of glassy polymers from molecular simulations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 8304, 2002.
- [32] J. Rottler and M. O. Robbins, "Yield conditions for deformation of amorphous polymer glasses," *Phys. Rev. E*, vol. 64, p. 1801, 2001.
- [33] M. Ahmadi, L. G. D. Hawke, H. Goldansaz, and E. van Ruymbeke, "Dynamics of entangled linear supramolecular chains with sticky side groups: Influence of hindered fluctuations," *Macromolecules*, vol. 48, p. 7300, 2015.
- [34] L. G. Baxandall, "Dynamics of reversibly cross-linked chains," *Macromolecules*, vol. 22, p. 1982, 1986.
- [35] Q. Chen, S. Liang, H. Shiao, and R. H. Colby, "Linear viscoelastic and dielectric properties of phosphonium siloxane ionomers," *ACS. Macro. Lett.*, vol. 2, p. 970, 2013.
- [36] J. D. Halverson, W. B. Lee, G. S. Grest, A. Y. Grosberg, and K. Kremer, "Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. ii. dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, p. 204905, 2011.
- [37] C. L. Lewis, K. Stewart, and M. Anthamatten, "The influence of hydrogen bonding side-groups on viscoelastic behavior of linear and network polymers," *Macromolecules*, vol. 47, p. 729, 2014.
- [38] W. B. Lee and K. Kremer, "Entangled polymer melts: Relation between plateau modulus and stress autocorrelation function," *Macromolecules*, vol. 42, p. 6270, 2009.
- [39] S. Acierno and P. V. Puyvelde, "Rheological behavior of polyamide 11 with varying initial moisture content," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, p. 666, 2005.
- [40] A. Molnart and A. Eieenberg, "Miscibility of polyamide-6 with lithium or sodium sulfonated polystyrene ionomers," *Macromolecules*, vol. 25, p. 5774, 1992.

- [41] C. Osterwinter, C. Schubert, C. Tonhauser, D. Wilms, H. Frey, and C. Friedrich, “Rheological consequences of hydrogen bonding: Linear viscoelastic response of linear polyglycerol and its permethylated analogues as a general model for hydroxyl-functional polymers,” *Macromolecules*, vol. 48, p. 119, 2015.
- [42] R. Stadler and L. de Lucca Freitas, “Relaxation behavior of linear polymer chains with statistically distributed functional groups,” *Macromolecules*, vol. 2, p. 714, 1989.
- [43] R. A. Weiss and H. Zhao, “Relaxation behavior of linear polymer chains with statistically distributed functional groups,” *J. Rheol.*, vol. 53, p. 191, 2009.
- [44] C. A. Angell, “Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 131-133, p. 13, 1991.
- [45] J. Rottler and P. Maass, “Second layer nucleation in thin film growth,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 3490, 1999.
- [46] F. Tanakat and S. F. Edwards, “Viscoelastic properties of physically cross-linked networks.transient network theory,” *Macromolecules*, vol. 25, p. 1516, 1992.
- [47] T. Indeia and J. Takimoto, “Linear viscoelastic properties of transient networks formed by associating polymers with multiple stickers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, p. 194902, 2010.
- [48] M. Vladkov and J. Barrat, “Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: Molecular dynamics and rouse modes analysis,” *Macromol. Theory Simul.*, vol. 15, p. 4701, 2006.
- [49] M. S. Green and A. V. Tobolsky, “A new approach to the theory of relaxing polymeric media,” *J. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 80, 1946.
- [50] T. Indei, “Rheological study of transient networks with junctions of limited multiplicity. ii. sol/gel transition and rheolog,” *J. Chem. Phys.*, vol. 127, p. 144905, 2007.
- [51] A. N. Semenov and M. Rubinstein, “Dynamics of entangled associating polymers with large aggregates,” *Macromolecules*, vol. 35, p. 4851, 2002.
- [52] G. Hed and S. A. Safran, “The immunity of polymer-microemulsion networks,” *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, vol. 19, p. 69, 2006.
- [53] M. Rubinstein and A. N. Semenov, “Thermoreversible gelation in solutions of associating polymers. 2. linear dynamics,” *Macromolecules*, vol. 31, p. 1386, 1998.
- [54] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, and D. Whittlestonev, “The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory,” *J. Rheol.*, vol. 37, p. 695, 1993.

- [55] S. F. Edwards and M. Muthukumar, “Brownian dynamics of polymer solutions,” *Macromolecules*, vol. 17, p. 586, 1984.
- [56] S. F. Edwards and K. F. Freed, “The entropy of a confined polymer. i,” 1969, journal =.
- [57] M. Doi, “Explanation for the 3.4 power law of viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 21, p. 667, 1983.
- [58] J. D. Halverson, W. B. Lee, G. S. Grest, A. Y. Grosberg, and K. Kremer, “Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. ii. dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, p. 4905, 2011.
- [59] P. G. Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [60] V. Agrawal, G. Arya, and J. Oswald, “Simultaneous iterative boltzmann inversion for coarse-graining of polyurea,” *Macromolecules*, vol. 47, p. 3378, 2014.
- [61] G. Rossi, L. Monticelli, S. R. Puisto, I. Vattulainen, and T. Ala-Nissila, “Coarse-graining polymers with the martini force-field: polystyrene as a benchmark case,” *Soft Matter*, vol. 7, p. 698, 2010.
- [62] G. J. Martyna and M. L. Klein, “Nosé–hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 2635, 1992.
- [63] J. M. Kim, R. Locker, and G. C. Rutledge, “Plastic deformation of semicrystalline polyethylene under extension, compression, and shear using molecular dynamics simulation,” *Macromolecules*, vol. 47, p. 2515, 2013.
- [64] F. Puosi, J. Rottler, and J. L. Barrat, “Plastic deformation of semicrystalline polyethylene under extension, compression, and shear using molecular dynamics simulation,” *Phys. Rev. E*, vol. 94, p. 032604, 2016.
- [65] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, A. Makke, M. Perez, and J. L. Barrat, “Plastic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymers,” *ACS Macro Lett.*, vol. 4, p. 147, 2015.

Liste des figures

0.2.1	hétérogénéité de la dynamique	13
0.2.2	Le module de Stokly Rouse	14
0.2.3	Le digramme de fragilité d'Angell	15
0.3.1	Polyamide 6-6	16
0.3.2	Réseau aléatoire de fusibles	17
1.2.1	Lennard-Jones et FENE	21
1.2.2	Le potentiel liant et son développement limité	22
1.2.3	$g(r)$ du modèle de Kremer et Grest	23
1.2.4	Les modes de Rouse du modèle de Kremer et Grest	25
1.3.1	Illustration graphique des interactions du modèle isotrope	26
1.3.2	$g(r)$ du modèle isotrope	27
1.3.3	$g(r)$ du modèle pour plusieurs valeurs de β	28
1.3.4	$g(r)$ du modèle de Kremer et Grest et isotrope	29
1.3.5	e $g(r)$ du modèle isotrope pour plusieurs α	29
1.3.6	La distribution de nombre de voisines fortes	30
1.3.7	La distribution de nombre de voisines fortes pour $\alpha = 8\epsilon$	31
1.3.8	Les six premiers modes de Rouse du modèle isotrope	32
1.4.1	Illustration graphique des interactions de deux dipôles en interaction.	33
1.4.2	L'énergie d'interaction dipôle-dipôle en fonction des angles	34
1.4.3	Le potentiel d'interaction forte et le potentiel directionnel	34
1.4.4	Illustration graphique de la façon dont un dipôle est rajouter à une bille forte.	36
1.4.5	$g(r)$ du directionnel pour une énergie d'interaction nulle	38
1.4.6	La comparaison des fonctions de distribution radiale $g(r)$	39

1.4.7	La fonction de distribution radiale pour plusieurs densité β	39
1.4.8	La fonction de distribution de nombre de voisins forte directionnelle	40
1.4.9	La fonction de distribution de nombre de voisins pour une énergie d'interaction $\alpha = 11\epsilon$	41
1.4.10	Les six premiers modes de Rouse du modèle directionnel	41
2.2.1	Le premier mode de Rouse pour un ratio de $\beta = 0.10$ et plusieurs valeurs de α	45
2.2.2	Le premier mode de Rouse pour une énergie d'interaction $\alpha = 7\epsilon$ et plusieurs β	46
2.2.3	Le premier mode de Rouse pour $\beta = 0.10$ et $\alpha = 8\epsilon$	47
2.2.4	Le premier temps de Rouse en fonction de l'énergie α et plusieurs β	48
2.2.5	Le temps de relaxation de la chaine en fonction de β et plusieurs valeurs d'énergie α	49
2.2.6	Les fonctions γ et $h(\alpha, \beta)$	50
2.2.7	Le premier mode de Rouse pour $\beta = 0.10$ et plusieurs α	51
2.2.8	Le premier mode de Rouse pour $\alpha = 10\epsilon$ et plusieurs β	52
2.2.9	Le premier mode de Rouse pour $\beta = 0.10$ et $\alpha = 8\epsilon$	53
2.2.10	Le premier temps de Rouse en fonction de α et pour plusieurs β	53
2.2.11	Le premier temps de Rouse en fonction de β et pour plusieurs α	54
2.2.12	Les valeurs de la fonction γ et $h(\alpha, \beta)$	55
2.3.1	Le sixième mode de Rouse pour $\beta = 0.10$ et $\alpha = 8\epsilon$	57
2.3.2	Illustration graphique de plusieurs chaines en interaction à un instant t	58
2.3.3	Illustration graphique de plusieurs chaines en interaction à un instant $t + \Delta t$	59
2.3.4	La fonction $F_0(t)$ normalisée	59
2.3.5	Le temps τ_{F_0} en fonction d'énergie pour une température de $430K$	60
2.3.6	Le temps τ_{F_0} en fonction d'énergie pour des température de $470K$ et $550K$	61
2.3.7	Le temps τ_{F_0} en fonction de la température pour $\alpha = 6\epsilon$	62
2.3.8	Le temps τ_{F_0} en fonction de la température pour $\alpha = 7\epsilon$ et $\alpha = 8\epsilon$	62
2.3.9	Le temps τ_{F_0} en fonction de $beta$ pour $\alpha = 6\epsilon$ et 7ϵ	63
2.3.10	Le temps τ_{F_0} en fonction de β pour $\alpha = 8\epsilon$	64
2.3.11	Le temps τ_{F_0-Dir} en fonction d'énergie pour une température de $430K$	65
2.3.12	Le temps τ_{F_0-Dir} en fonction d'énergie pour des température de $470K$ et $550K$	65

2.3.13	Le temps τ_{F_0-Dir} en fonction de la température pour $\alpha = 8\epsilon$	66
2.3.14	Le temps τ_{F_0-Dir} en fonction de la température pour $\alpha = 10\epsilon$ et $\alpha = 11\epsilon$	67
2.3.15	Le temps τ_{F_0} en fonction de <i>beta</i> pour $\alpha = 8\epsilon, 9\epsilon, 10\epsilon$ et 11ϵ	67
2.4.1	Déformation de la boîte de simulation	68
2.4.2	La relaxation du module pour les systèmes isotropes avec $\alpha = 6\epsilon$	69
2.4.3	La relaxation du module isotropes pour $\alpha = 6\epsilon$	70
2.4.4	La relaxation du module isotropes pour $\alpha = 7\epsilon$	71
2.4.5	La relaxation du module isotropes pour $\alpha = 8\epsilon$	71
2.4.6	La relaxation du module pour les systèmes directionnel avec $\alpha = 8\epsilon$	73
2.4.7	La relaxation du module pour les systèmes directionnel avec pour $\beta = 0.07, 0.20$ et 0.33	73
2.4.8	La relaxation du module pour les systèmes directionnel avec $\alpha = 9$ et 10ϵ	75
2.5.1	Illustration graphique de plusieurs chaines en interaction un instant t	76
2.5.2	Illustration graphique de plusieurs chaines en interaction un instant $t + \Delta t$	78
2.5.3	Illustration des fonction F_1, F_2 et F_3	80
2.5.4	La fonction $F_1(t)$ isotrope	81
2.5.5	La constante C_{F_1} de la fonction $F_1(t)$	82
2.5.6	Illustration d'un grand agrégat	83
2.5.7	Le temps τ_{F_1} en fonction de <i>beta</i> pour $\alpha = 6\epsilon$	83
2.5.8	τ_{F_1} en fonction de la température	84
2.5.9	La fonction $F_2(t)$ isotrope	85
2.5.10	La constante C_{F_2} de la fonction $F_2(t)$	85
2.5.11	Le temps τ_{F_2} en fonction de <i>beta</i> pour $\alpha = 6\epsilon$	86
2.5.12	τ_{F_2} en fonction de la température	87
2.5.13	La fonction $F_1(t)$ directionnel	88
2.5.14	La constante C_{F_1-Dir} de la fonction $F_{1-Dir}(t)$	88
2.5.15	Le temps τ_{F_1-Dir} en fonction de <i>beta</i> pour $\alpha = 10\epsilon$	89
2.5.16	τ_{F_1-Dir} en fonction de la température	89
2.5.17	La fonction $F_{2-Dir}(t)$	91
2.5.18	La constante C_{te} de la fonction $F_{2-Dir}(t)$	91

2.5.19	Le temps τ_{F_2-Dir} en fonction de <i>beta</i> pour $\alpha = 10\epsilon$	92
2.5.20	τ_{F_2-Dir} en fonction de la température	92
3.2.1	La déformation de la boîte de simulation	97
3.2.2	Le paramètre d'ordre <i>q</i>	99
3.3.1	Le stress en fonction de la déformation	100
3.3.2	Le stress en fonction de la déformation	102
3.3.3	La cavitation faible et forte	102
3.3.4	Maximum du stress et l'intégrale à 60%	104
3.3.5	Le maximum du stress pour plusieurs températures	105
3.3.6	Le maximum du stress pour plusieurs températures et énergies	106
3.3.7	L'intégrale du stress normalisé pour plusieurs températures et énergies	107
3.4.1	Le stress en fonction de la déformation directionnel	109
3.4.2	Le paramètre d'ordre <i>q</i> pour $\alpha = 8\epsilon$	109
3.4.3	Le paramètre d'ordre <i>q</i> pour les systèmes directionnels	110
3.4.4	La sonde DNA pour le modèle directionnel et isotrope	111
3.4.5	La sonde DNA pour le modèle directionnel avec plusieurs valeurs d'énergie	112
4.1.1	Grosses billes	115
4.1.2	La relaxation du module	117
4.1.3	Illustration des fonction F_1 , F_2 et F_3	117
4.1.4	Maximum du stress et l'intégrale	118
4.1.5	La relaxation du module isotropes pour $\alpha = 7\epsilon$	119

Liste des tableaux

1.1	Les grandeurs physiques de Kremer et Gres	22
1.2	Type d'interaction entre deux billes en fonction de leur type.	26
1.3	Les grandeurs physiques du modèle isotrope	27
1.4	Type d'interaction entre deux billes en fonction de leur type	35
1.5	Les valeurs d'énergie d'interaction forte et leurs correspondantes	35
1.6	Les grandeurs physiques du modèle directionnel	37
2.1	Les valeurs de la fonction $\gamma(\alpha - E_0)$ isotrope	49
2.2	Le sens et les valeurs des quantités de l'équation (2.31)	50
2.3	Les valeurs de la fonction $\gamma_{Dir}(\alpha - E_{0-Dir})$	55
2.4	Le sens et les valeurs des quantités de l'équation (2.6)	56
2.5	Les valeurs de $f(t)$	77
2.6	Les valeurs de $f(t + \Delta t)$	77