HAL
open science

Étude à l'échelle moléculaire des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins

Germain Clavier

▶ **To cite this version:**

Germain Clavier. Étude à l'échelle moléculaire des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS373 . tel-01682585

HAL Id: tel-01682585

https://theses.hal.science/tel-01682585v1

Submitted on 12 Jan 2018

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.

NNT : 2017SACLS373

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°571
Sciences chimiques: Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes
Spécialité de doctorat : Physique
par

M. Germain Clavier

Étude à l'échelle moléculaire des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 06 novembre 2017

Composition du Jury :

Mme.	Fabienne Berthier	Directrice de recherche Université Paris-Sud	Président
M.	Patrice Malfreyt	Professeur Université de Clermont Auvergne	Rapporteur
M.	Guillaume Galliero	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Mme.	Sylvie Castagnet	Directrice de recherche Institut P' Poitiers	Examinateur
Mme.	Nadège Brusselle-Dupend	Ingénieur de recherche IFPEN	Examinateur
Mme.	Véronique Lachet	Ingénieur de recherche IFPEN	Directeur de thèse
M.	Bernard Rousseau	Directeur de recherche Université Paris-Sud	Directeur de thèse

“Les chimistes [...] nous confrontent avec des mystères ; notamment ceux des polymères, ces matériaux formés de longues chaînes qui, sous le nom de caoutchouc ou de plastiques, transforment actuellement notre environnement pour le meilleur et pour le pire. Dans la plupart des applications, les chaînes sont emmêlées en désordre. Dans les phases fluides, elles sont, en outre, capables de glisser les unes sur les autres. L’un des problèmes cruciaux est alors de décrire leurs mouvements : comment se noue et se dénoue un énorme nœud de vipères.“

Pierre-Gilles de Gennes - *Leçon inaugurale du 10 novembre 1971*
(cité par Laurence Plévert)

Remerciements

Bien que nous soyons au début du manuscrit, j'écris ces lignes alors que cette thèse se termine pour moi. Il s'agit d'un rêve de gosse qui n'aurait pas pu se concrétiser sans toutes les personnes que je tiens à remercier ici.

Mes remerciements vont tout d'abord à Bernard Rousseau et Véronique Lachet qui ont avant tout accepté de me prendre comme doctorant. Je pense avoir beaucoup appris à leur contact et je les remercie pour leur travail de correction qui n'a pas été une mince affaire. J'espère un jour acquérir la même rigueur intellectuelle que celle dont ils ont fait preuve avec moi et qui peut encore me faire défaut.

Je remercie le LCP et IFPEN pour m'avoir accueilli et offert les moyens de faire ce travail. Le groupe THEOSIM et la division R074 offrent un environnement de travail remarquable, aussi bien sur le plan humain que scientifique. Je tiens à remercier Jean-Charles pour m'avoir aidé à organiser ce fameux séminaire sur la thermodynamique, Jean-Marie pour son aide inestimable et ses conseils informatiques avisés ainsi que tous les membres des deux groupes pour toutes les passionnantes discussions que nous avons pu avoir.

Mes camarades impétrants docteurs, qu'ils s'en soient sortis avant moi ou qu'ils bûchent encore, méritent aussi largement mention. Ainsi je ne manquerai par de remercier Jérémy, Cecilia, Rémi, Saïf, Iyad, Charlotte, Xavier, Marine, David, Xiaojing, Mona et ceux que j'oublie malgré moi. On s'est serré les coudes tout du long et je leur souhaite à tous le meilleur pour l'avenir.

Je me dois de remercier Jérôme et Lydia. Bien que je ne les ai pas beaucoup vus durant tout ce temps, leur contact avant le début de cette thèse m'a définitivement motivé à me lancer dans la recherche et les conseils qu'ils m'ont donnés alors m'ont été précieux. Harold a lui aussi été un indéféctible soutien et sans doute le meilleur scientifique que je connaisse. J'espère que nous pourrons tous un jour nous considérer comme collègues.

Pour finir je tiens à remercier infiniment ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes choix. Mes parents, mon frère et mes grands-parents ont toujours eu confiance en moi et, malgré des débuts peu prometteurs, ça a fini par payer. Je ne le leur dis pas assez et je profite de ces lignes pour montrer combien ils comptent pour moi.

Il m'est impossible de conclure sans remercier Céline avec tout mon amour. Notre rencontre a changé le cours de cette dernière année. Grâce à elle, les derniers mètres furent les plus doux et sa présence à mes cotés est inestimable.

Abréviations

Récapitulatif des abréviations introduites dans le texte :

PSC	Polymères semi-cristallins
PE	Polyéthylène
WAXS	Diffraction de rayons X aux grands angles (wide angle x-ray scattering)
SAXS	Diffraction de rayons X aux petits angles (small angle x-ray scattering)
SANS	Diffraction de neutrons aux petits angles (small angle neutrons scattering)
MD	Dynamique moléculaire
MC	Monte-Carlo
AA	All Atoms (tout atomes)
AU/UA	Atomes Unifiés (United-Atoms)
AUA	Atomes Unifiés Anisotrope
CFC/FCC	Cubique face centrée (Face-centered cubic)

Table des matières

Remerciements **v**

Abréviations **vi**

Table des Matières **ix**

Introduction **1**

I Les semi-cristallins **5**

A. Organisation des semi-cristallins 5
A.1. Une organisation multi-échelle 6
A.2. Ordre et désordre à l'échelle des molécules de polyéthylène 7
A.2.1 La molécule de polyéthylène 8
A.2.2 La phase cristalline 9
A.2.3 La phase amorphe dans les semi-cristallins 10
A.2.4 Relations entre masse volumique et taux de cristallinité . 10
A.3. Comportement des molécules dans les phases des semi-cristallins . 11
A.3.1 Volume occupé par les molécules 11
A.3.2 L'interface cristal/amorphe 13
A.3.3 Dissipation de l'ordre à l'interface : l'interphase 15
B. Cristallisation des semi-cristallins 16
B.1. Cristallisation et fusion 16
B.1.1 Dynamique de cristallisation 17
B.1.2 Températures de fusion 19
B.2. Autres transitions remarquables dans les matériaux polymères . . 20
B.2.1 La transition vitreuse 20
B.2.2 La relaxation α 22
B.2.3 La relaxation β 23
B.2.4 La relaxation γ 23
C. Comportement mécanique des semi-cristallins 23
C.1. Comportement en déformation des semi-cristallins 24
C.2. Les transmetteurs de contrainte de la phase amorphe 25
C.3. Propriétés mécaniques de la phase cristalline 26
C.4. Propriétés mécaniques de films de polyéthylène fortement orienté . 28
C.5. Propriétés mécaniques de la phase amorphe 29
D. Modélisation moléculaire du polyéthylène semi-cristallin 31
D.1. Modélisation des phases pour le calcul des constantes élastiques . . 31

D.1.1 Modélisation de la phase cristalline 31
D.1.2 Modélisation de la phase amorphe 33
D.2. Modélisation des semi-cristallins 34
D.2.1 Le modèle de Rutledge 35
D.2.2 Propriétés mécaniques du modèle de Rutledge 36
D.2.3 Quelques remarques sur la topologie des systèmes de Rutledge 37
D.3. Conclusion sur la modélisation moléculaire des semi-cristallins . . 38
E. Conclusion générale sur les polymères semi-cristallins 38

II Méthodes de calcul des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire 41
A. La mécanique statistique des systèmes moléculaires 41
A.1. Grandeurs macroscopiques et systèmes moléculaires 41
A.2. Ensembles statistiques 42
B. La simulation Monte-Carlo 44
B.1. Probabilité de transition entre les états 44
B.2. L'algorithme de Metropolis 45
B.3. Calcul des grandeurs thermodynamiques 47
C. La Dynamique Moléculaire 48
C.1. Résolution des équations du mouvement 48
C.2. Dynamique moléculaire à température constante 49
C.3. Dynamique moléculaire à contrainte constante 51
C.4. Équations du mouvement à contrainte et température constantes . 53
C.5. Masses des barostats et thermostats 54
D. Représentation d'un système en simulation moléculaire 55
D.1. Discrétisation des molécules en centres de forces 55
D.2. Potentiels et champs de forces 55
D.3. Conditions périodiques aux bords, convention d'image minimum . 58
E. Mécanique des solides 59
E.1. Tenseur des déformations, tenseur des contraintes 59
E.2. Loi de Hooke généralisée 62
E.3. Lien entre tenseur des constantes élastiques et modules élastiques . 63
E.4. Symétries et écriture de Voigt 64
E.5. Transformations spatiales 66
E.6. Modules de Voigt, Reuss et Hill 67
F. Propriétés mécaniques et simulation moléculaire 68
F.1. Réponse linéaire à des déformations imposées 69
F.2. Fluctuations de volume à contrainte constante 72
F.3. Fluctuations des contraintes internes 74
G. Calcul des contraintes locales en simulation moléculaire 78
G.1. Définition locale de la contrainte et des constantes élastiques . . . 79
G.2. Méthode des plans 79
G.3. Cas des potentiels à N corps 81
H. Conclusion sur le calcul des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire . 82

III Validation des calculs de propriétés mécaniques sur un cristal d'argon CFC 85

A. Modèle d'argon . . . 85
B. Détails des méthodes de simulation . . . 86
B.1. Simulation Monte-Carlo . . . 86
B.2. Dynamique Moléculaire . . . 88
C. Calcul des constantes élastiques de l'argon . . . 89
C.1. Déformations explicites . . . 89
C.2. Simulations à pression constante . . . 91
C.3. Simulations à volume constant . . . 92
C.3.1 Calcul des constantes élastiques du système . . . 92
C.3.2 Calcul des propriétés mécaniques locales . . . 93
D. Discussion des résultats . . . 93
E. Conclusion . . . 98

IV Calcul des propriétés mécaniques des PSC à partir des propriétés des phases isolées 101
A. Le potentiel de Karayiannis . . . 101
B. La phase cristalline . . . 102
B.1. Construction d'un système cristallin . . . 102
B.2. Détermination de la géométrie d'équilibre . . . 105
B.3. Calcul des constantes élastiques par déformation explicite . . . 105
B.4. Calcul des constantes élastiques par fluctuation des contraintes internes . . . 108
C. La phase amorphe . . . 109
C.1. Construction de la phase amorphe . . . 109
C.2. Masse volumique de la phase amorphe . . . 111
C.3. Calcul des constantes élastiques par déformation explicite . . . 111
C.4. Calcul des constantes élastiques par fluctuation des contraintes internes . . . 113
D. Constantes élastiques d'un modèle composite . . . 114
E. Discussion des résultats . . . 118
F. Conclusion . . . 122

V Construction et caractérisation d'un modèle de PE semi-cristallin 125
A. Construction du modèle semi-cristallin . . . 126
A.1. Protocole de construction de cristaux de polyéthylène . . . 126
A.2. Introduction de désordre : création d'une phase amorphe . . . 127
A.3. Connexion entre les molécules . . . 127
B. Caractérisation des systèmes semi-cristallins . . . 130
B.1. Techniques de caractérisation . . . 130
B.2. Propriétés des systèmes à 300 K . . . 132
B.3. Évolution de la masse volumique et de l'ordre en fonction de la température . . . 136
B.4. Discussion sur les propriétés des systèmes . . . 138
C. Propriétés mécaniques des systèmes . . . 139
C.1. Calcul des constantes élastiques et des modules macroscopiques par déformation . . . 140
C.2. Calcul des constantes locales . . . 142
C.3. Discussion des résultats . . . 143

VI Conclusion et perspectives **147**

ANNEXES **150**

A Codes utilisés **151**
A. Gibbs 151
B. LAMMPS 151
C. Newton 151

B Formules de dérivation des potentiels moléculaires en fonction de la déformation **153**
A. Formules de dérivation du potentiels de pliage 153
B. Formules de dérivation du potentiel de torsion 156

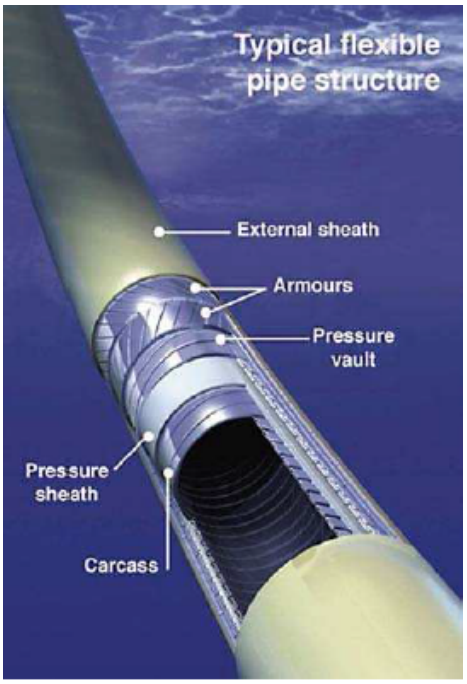
Bibliographie **161**

Introduction : contexte industriel et scientifique

Les matériaux polymères semi-cristallins (PSC) sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles pour leur différentes propriétés de perméabilité, d'isolation thermique ou de réaction/inertie chimique. La grande variété de polymères utilisés s'accompagne d'une aussi grande diversité de combinaisons de propriétés physico-chimiques et mécaniques. Ainsi, beaucoup de matériaux polymères sont intéressants pour résoudre un nombre important de problématiques industrielles dans des domaines aussi variés que le matériel médical, l'emballage de marchandises ou les matériaux automobiles. Dans la langue courante, tous les matériaux regroupés sous le nom de plastiques sont des polymères. Certains comme le polyéthylène, fréquemment utilisé dans la vie quotidienne, sont dans un état semi-cristallin aux conditions de pression et de température usuelles. Ces matériaux sont donc hétérogènes. Ils sont composés d'une phase cristalline et d'une phase amorphe.

Dans le domaine pétrolier, les PSC (polyéthylène haute densité, polyfluorure de vinylidène, polyamide...) sont notamment utilisés pour fabriquer des gaines d'isolation pour des pipelines flexibles. En effet, ces flexibles sont principalement composés d'une carcasse interne inoxydable pour résister à la pression hydrostatique externe et éviter les effets d'écrasement ainsi que d'une ou deux épaisseurs d'armures pour résister aux contraintes internes causées par les fluides. Ces armatures sont, par contre, sensibles à la corrosion par des gaz acides contenus dans les pétroles bruts (notamment H_2S), ainsi qu'à celle causée par l'environnement extérieur, notamment par l'eau. La faible réactivité chimique du polyéthylène, doublée de sa faible perméabilité à l'état de PSC, permet de protéger ces couches sensibles à la corrosion. Une couche interne et une couche externe sont donc intercalées entre les armatures afin de protéger, respectivement, de la corrosion causée par les hydrocarbures et de celle causée par l'eau de mer. Prédire les conditions physiques et chimiques menant à la rupture de conduits flexibles est un enjeu important pour l'industrie pétrolière car il n'est pas besoin de rappeler les conséquences que peuvent avoir les fuites d'hydrocarbures pouvant circuler dans des pipelines. Il est donc important de connaître les propriétés d'imperméabilité et le comportement mécanique des gaines de polymères dans les conditions parfois extrêmes auxquelles sont soumis les pipelines, les

pressions pouvant s'élever à 100 MPa et la gamme de température allant de 4 °C en eau profonde à 180 °C dans certains puits. [1]



Structure d'une conduite flexible ©Technip.

C'est dans ce contexte qu'IFP Énergies nouvelles (IFPEN) développe depuis plusieurs années des modèles de calcul par éléments finis de comportement mécanique de matériaux semi-cristallins. Ces modèles sont des représentations continues des matériaux. Or la structure des PSC, en plus d'être multi-phasique, est multi-échelle et les modèles par éléments finis ne rendent pas compte des comportements des matériaux causés par leurs organisations à l'échelle moléculaire. Trois échelles d'organisation principales sont généralement utilisées pour décrire la structure des semi-cristallins :

— le matériau macroscopique (sur des échelles allant du mètre au millimètre)
— l'échelle sphérolitique, première échelle d'organisation biphasique dans laquelle les sphérolites sont des structures, relativement isotropes, pavant toute la structure des semi-cristallins qui sont composés de rayons de phases cristallines partant d'un germe central et séparés entre eux par la phase amorphe (la taille des sphérolites est de l'ordre du micromètre)
— l'échelle moléculaire, difficilement accessible expérimentalement, qui est de l'ordre du nanomètre.

A l'échelle des molécules, ces dernières s'organisent dans les différentes phases. Les longueurs caractéristiques des phases sont cependant largement inférieures à la longueur des molécules. Les molécules ne sont donc pas soit dans la phase cristalline soit dans la phase amorphe mais appartiennent aux deux. Nous verrons les propriétés particulières que cette organisation confère aux matériaux.

L'amélioration du caractère prédictif des modèles nécessite de comprendre les liens entre l'organisation des différentes échelles. Ceci nécessite donc l'étude et la compréhension de l'organisation moléculaire.

En raison de l'organisation moléculaire des PSC, la modélisation biphasique des matériaux ne suffit pas à expliquer certains comportements observés expérimentalement. [2–4] L'idée que l'interface entre les phases devrait être considérée comme une région de transition à part entière avec des propriétés spécifiques s'est développée dans la communauté scientifique. [5] La définition de l'épaisseur d'une telle région est néanmoins encore sujet à débat. Des descriptions plus précises des molécules à l'interface ne pourront être obtenues que par la mise en place d'expériences permettant des caractérisations physiques et mécaniques très localisées dans le matériau à des échelles de temps et d'espace encore difficilement accessibles. En parallèle des développements de techniques expérimentales de plus en plus poussées, la simulation à l'échelle moléculaire reste un outil efficace pour essayer de mieux comprendre l'organisation des macromolécules à l'interface entre les phases.

Mon travail de thèse s'est effectué au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay (LCP), sous la direction de Bernard Rousseau, ainsi qu'à IFPEN, sous la co-direction de Véronique Lachet. Il s'inscrit donc dans cette double problématique, à la fois industrielle et scientifique. S'inscrivant plus largement dans le cadre du projet *Matriochka*, centré sur la modélisation multi-échelle des PSC, ce travail entend proposer une réflexion sur la représentation moléculaire du polyéthylène dans l'état semi-cristallin afin de calculer ses propriétés mécaniques dans le régime élastique. Comme nous le verrons, l'organisation moléculaire et les interactions entre les phases sont suspectées de jouer un rôle dans les propriétés mécaniques des PSC. Cette organisation est la première à prendre en compte pour décrire le comportement mécanique des semi-cristallins et nous en proposerons donc un modèle moléculaire. Ce modèle sera utilisé pour étudier les propriétés mécaniques d'un empilement de phases cristallines et amorphes. En plus de la description des semi-cristallins à l'échelle moléculaire, la question du calcul de la résistance à la déformation à l'aide des modèles moléculaires se pose. Nous proposons donc une revue de méthodes présentées dans la littérature permettant de calculer les constantes élastiques des matériaux par simulation moléculaire.

Les résultats issus de ces travaux contribueront à l'alimentation de calculs par éléments finis effectués à IFPEN. Ils s'inscrivent ainsi dans la démarche de modélisation numérique multi-échelle engagée à IFPEN visant à caractériser et prédire les propriétés physico-chimiques de plusieurs PSC utilisés aussi bien dans l'industrie pétrolière qu'automobile.

Le document sera organisé comme suit :

1. Nous commencerons par présenter les données expérimentales utiles pour mieux connaître la structure moléculaire des semi-cristallins. Les PSC présentent un

comportement thermodynamique spécifique, directement corrélé à leur organisation moléculaire. Certaines de ces particularités s'illustrent particulièrement lors des processus de cristallisation durant lesquels la réorganisation moléculaire est en compétition avec le refroidissement du matériau. Nous verrons comment ce processus est déterminant dans l'organisation moléculaire finale des PSC et donc dans l'interaction entre les phases. Des travaux sont déjà présents dans la littérature pour développer des modèles moléculaires du polyéthylène semi-cristallin en tenant compte de l'interface entre les phases et nous présenterons leurs résultats.

2. Nous présenterons ensuite les méthodes que nous avons utilisées. Dans un premier temps, nous présenterons les bases théoriques issues de la physique statistique. Ceci nous permettra de présenter les techniques générales de simulation moléculaire (Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire) ainsi que les algorithmes utilisés pour explorer les ensembles statistiques. Nous présenterons ensuite les définitions des propriétés mécaniques élastiques en mécanique du solide. Dans une dernière partie nous présenterons les différentes méthodes permettant de calculer les propriétés élastiques des matériaux à l'échelle moléculaire.
3. Nous présenterons des résultats de simulations effectuées sur un modèle simple de cristal d'argon. Ces premières simulations ont eu pour objectif de déterminer les avantages et inconvénients de chacune des méthodes de calcul des propriétés élastiques. Nous avons cherché à déterminer quelles méthodes présentaient le meilleur rendement en termes de temps de calcul et de précision. L'utilisation d'un modèle simple permet de se comparer aux résultats expérimentaux présents dans la littérature afin de mettre en lumière la fiabilité des différentes méthodes de calcul.
4. Nous utiliserons ensuite les techniques retenues pour calculer les propriétés mécaniques des phases isolées du polyéthylène. Nous verrons comment les propriétés mécaniques des PSC sont prédites par un modèle composite simple prenant en entrée les propriétés élastiques de chacune des phases et représentant le matériau comme un empilement lamellaire.
5. Nous introduirons ensuite notre modèle de semi-cristallin avec la méthode employée pour le construire et les méthodes mises en place pour caractériser son organisation et ses propriétés structurales. Nous présenterons enfin les propriétés mécaniques de différents systèmes et comparerons leurs propriétés mécaniques avec celles calculées à l'aide du modèle composite mentionné.
6. Enfin nous terminerons par une présentation des conclusions et perspectives offertes par les résultats obtenus.

Chapitre I

Les semi-cristallins : organisation, cristallisation, mécanique et modélisation

A Organisation des semi-cristallins

Les matériaux polymères semi-cristallins tirent leur nom de leur organisation moléculaire, cette dernière n'étant que partiellement ordonnée. On peut en effet classer les états solides des matériaux en fonction de leur organisation atomique. On parle de matériau cristallin lorsque les atomes ou les molécules composant le matériau s'organisent de manière à former des motifs répétés pavant l'espace. Les différentes géométries que peuvent prendre ces motifs sont toutes connues et caractérisées aisément par les différentes techniques de cristallographie moderne. Si les atomes ne présentent pas d'organisation spatiale particulière, on parle de matériaux amorphes. La diffraction de rayons X ou de neutron permettent de de mesurer le caractère amorphe ou cristallin des matériaux et de mettre en évidence le cas particulier des semi-cristallins. Les cristaux dévient les particules incidentes selon des angles bien définis à partir desquelles il est possible de déterminer la structure cristalline atomique. Les matériaux amorphes ne présentent pas d'orientation caractéristique à l'échelle moléculaire et leurs profils de diffraction ne sont plus que des halos diffus. Les matériaux dans l'état semi-cristallin ont des profils de diffraction caractéristiques sur lesquels des pics de diffraction émergent d'un halo amorphe (voir figure I.1).

S'ils permettent, entre autre, de mettre en évidence la présence de deux phases dans le matériau et de déterminer l'organisation à l'échelle moléculaire, ces profils de diffraction seuls ne donnent que peu d'informations sur l'organisation spatiale des régions cristallines par rapport aux régions amorphes. La caractérisation de leur organisation nécessite

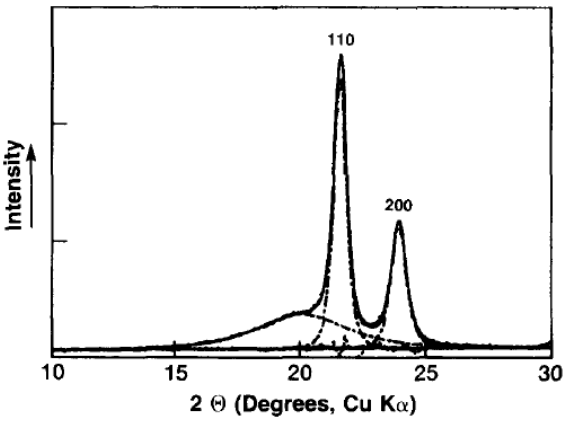


Figure I.1: *Profil de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS[1]) d'un polyéthylène hautement cristallin. La courbe pleine représente la somme des intensités mesurées et les courbes hachurées représentent les contributions respectives de la phase cristalline (séparée selon les indices de Miller des plans cristallins) et de la phase amorphe obtenues par analyse des données. [6]*

l'apport de plusieurs techniques d'observation nous permettant de mettre en évidence les divers niveaux d'organisation des semi-cristallins.

A.1. Une organisation multi-échelle

L'observation au microscope d'un semi-cristallin permet de distinguer un premier niveau de structures adjacentes (voir figure I.2). Ces structures sont appelées sphérolites.

Ces sphérolites sont composés d'un empilement de phases cristallines et amorphes et leur taille est de l'ordre de la dizaine de µm. La forme des sphérolites est très variable et change en fonction des traitements thermiques et mécaniques que peut subir le matériau (voir figure I.3a). Lors de la formation des sphérolites, la phase cristalline croit de manière radiale par rapport à un germe central sous la forme de fines lamelles. La phase amorphe se trouve entre ces lamelles (voir figure I.3b).

Les profils de diffraction de rayons X permettent de déterminer la périodicité des alternances cristal/amorphe et les méthodes de calorimétrie différentielle permettent d'estimer l'épaisseur des lamelles cristallines. Si on appelle l'épaisseur des lamelles cristallines L_c, celle des portions amorphes L_a, on peut calculer la période L_p :

$$L_p = L_c + L_a \tag{I.1}$$

L'épaisseur des lamelles cristallines L_c est de l'ordre de 150 à 200Å quand la période spatiale L_p est d'environ 300Å. [3, 8] Ces valeurs peuvent varier selon la méthode de refroidissement et les différents recuits que peut subir le matériau. [2] On appelle taux

1. Acronyme de Wide Angle X-ray Scattering

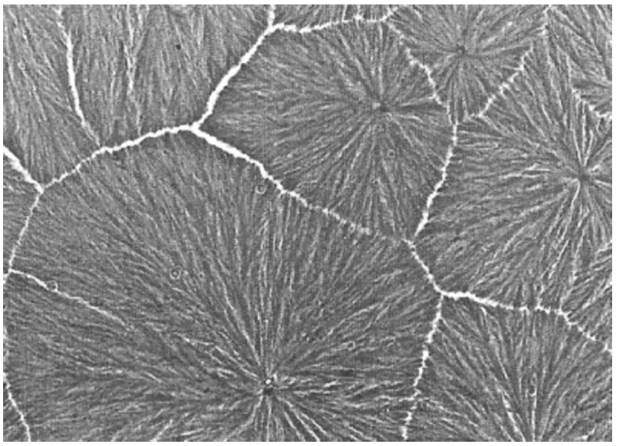


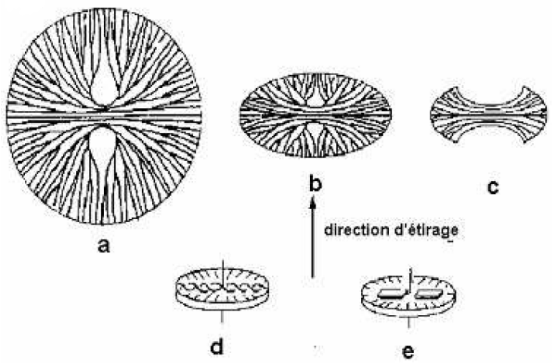
Figure I.2: *Plusieurs sphérolites de poly(éthylène-propylène) observés en microscopie optique. [7]*

de cristallinité la proportion relative de phase cristalline dans le matériau. Selon que l'on parle de la proportion en masse ou en volume, on parle de taux de cristallinité massique ou volumique. Nous verrons comment le relier à la masse volumique du matériau dans la section I A.2.4. En fonction des traitements thermiques, il existe une grande variété de tailles et de formes de sphérolites.

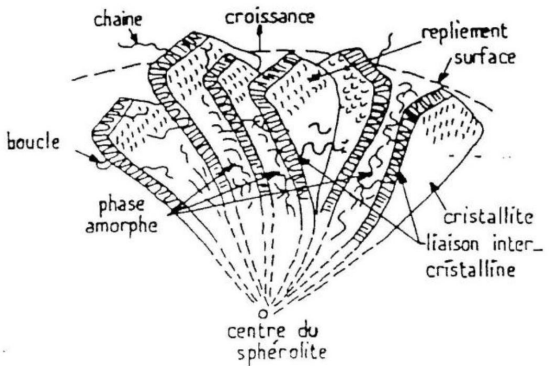
On peut déjà souligner que les ordres de grandeur de ces dimensions caractéristiques sont bien plus petits que les longueurs typiques des molécules de polymères. La taille de ces molécules suit généralement une distribution dépendant de la méthode de polymérisation. Plus le degré de polymérisation moyen est faible, plus la polydispersité des molécules est réduite. [9] Les molécules de polyéthylène contiennent typiquement entre 10^3 et 10^5 monomères. [10] Les liaisons entre les monomères étant covalentes et de l'ordre de l'angström (voir figure I.4), la longueur moyenne des chaînes dépasse alors largement l'épaisseur des lamelles cristallines. Plus significatif encore, elle dépasse plusieurs fois l'épaisseur du motif lamelle/amorphe répété dans le sphérolite. La question du repliement moléculaire et de la répartition des molécules dans chaque phase se pose alors naturellement. Néanmoins, malgré des progrès expérimentaux permettant d'aller observer la matière toujours plus finement, plusieurs questions sont encore en suspens et l'organisation des molécules dans les semi-cristallins en fait partie. Pour mieux comprendre l'organisation des molécules dans le matériau, nous allons dans un premier temps décrire l'organisation interne de chacune des phases. Nous verrons ensuite comment s'organisent plus généralement les molécules dans le matériau.

A.2. Ordre et désordre à l'échelle des molécules de polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est le polymère le plus simple. Cette simplicité se traduit au niveau expérimental par une plus grande facilité à déterminer son organisation moléculaire. Il sert souvent de modèle pour étudier le comportement et l'organisation des PSC et il



(a) *Schéma de différentes formes observables de sphérolites. a) sphériques, b) ellipsoïdes, c) en gerbes, d,e) Cylindrites. [11, 12]*



(b) *Schéma de l'organisation lamellaire des sphérolites. [13]*

Figure I.3: *Schémas à l'échelle du sphérolite et à l'échelle de l'empilement lamellaire.*

existe beaucoup de résultats de caractérisation de chacune de ses phases. Les propriétés de sa phase cristalline et de sa phase fondue sont très documentées. Ces phases peuvent être caractérisées expérimentalement de différentes manières : les films cristallins obtenus à partir de molécules de PE en solution permettent d'étudier des cristaux isolés et l'état fondu permet d'étudier le comportement de la phase amorphe. Cependant, dans les PSC, l'amorphe est confiné et les molécules le composant appartiennent partiellement à la phase cristalline. Dans la gamme de température des états semi-cristallins, le PE n'existe pas sous une forme amorphe isolée. Les propriétés spécifiques de chacune des phases dans l'état semi-cristallin sont encore difficilement accessibles expérimentalement. Les techniques de diffraction ont cependant permis l'élaboration de modèles d'organisation moléculaire entre les phases. Ces derniers permettent de mieux appréhender les propriétés physico-chimiques du matériau à l'échelle macroscopique. Après avoir détaillé la structure moléculaire du polyéthylène, nous introduirons chacune des phases constituant l'état semi-cristallin séparément avant de présenter les caractéristiques de leur interface.

A.2.1 La molécule de polyéthylène

La molécule de polyéthylène est constituée d'un grand nombre de répétitions du motif méthylène CH_2. Les liaisons entre les groupements sont covalentes et la molécule peut tourner autour de chacune de ses liaisons. Néanmoins, pour chaque liaison entre les monomères, la configuration la plus stable est la configuration *trans*. Les molécules tendent donc à prendre une forme de zig-zag que nous retrouverons dans la phase cristalline (voir figure I.4 et section I A.2.2).

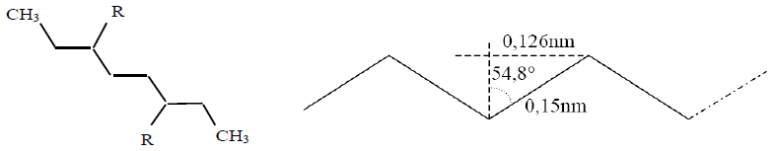


Figure I.4: *Schémas d'une molécule de polyéthylène dans sa configuration stable en zig-zag. Les molécules peuvent présenter des radicaux R tels que des copolymères ou de la réticulation. Ces branchements peuvent gêner, voir empêcher le repliement des molécules vers la configuration cristalline. [14]*

Selon les processus de polymérisation, les molécules peuvent être très linéaires ou présenter des branchements. C'est notamment le cas si la polymérisation s'est faite avec des copolymères ou si le matériau a subi des traitements de réticulation. Ces branchements peuvent être recherchés ou non selon les propriétés et l'utilisation prévue pour le matériau (fonctionnalisation des chaînes pour la catalyse, renforcement mécanique...). Étant donné que les branchements conditionnent le rapprochement possible entre les molécules, ils conditionnent l'organisation moléculaire du matériau. En effet, le polyéthylène haute densité (HDPE) est beaucoup moins ramifié que le polyéthylène basse densité (LDPE). Ceci se traduit notamment par une fraction cristalline plus importante à l'état semi-cristallin et une plus grande rigidité.

A.2.2 La phase cristalline

Dans la phase cristalline, les molécules sont ordonnées dans leur configuration d'équilibre en zig-zag. Comme dit plus haut, les techniques de diffractions permettent de déterminer la structure moléculaire à l'aide des profils de diffraction. À l'échelle des mailles cristallines, la WAXS permet de déterminer les plans de symétrie de la maille et la SAXS [2] donne des informations sur l'organisation du cristal à plus large échelle, notamment les longueurs caractéristiques des régions cristallines. Les molécules de polyéthylène peuvent s'organiser en deux conformations cristallines, l'une commune dans les conditions normales de cristallisation, l'autre moins fréquente, généralement obtenue en contraignant mécaniquement le matériau.

1. **La maille orthorhombique** : Il s'agit de la maille cristalline la plus commune du polyéthylène. Les molécules sont alignées et les trois paramètres de la maille sont définis avec l'axe c parallèle à l'axe des molécules. À température ambiante et pression atmosphériques, leurs valeurs sont $a = 0,740$ nm, $b = 0,493$ nm, $c = 0,2534$ nm (voir figure I.5). [15, 16] Les angles entre les axes de la maille sont tous droits. Le groupe d'espace caractérisant la maille est *Pnma* et sa masse volumique est de $1,003\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. [14] Il s'agit de la conformation la plus stable pour les molécules.

2. Small Angle x-ray Scattering

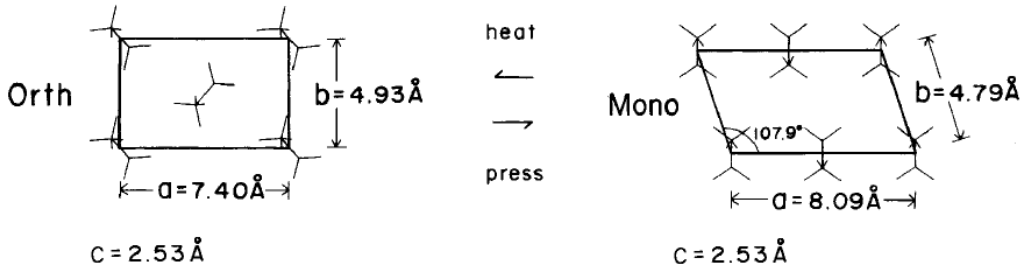


Figure I.5: *Mailles cristallines du polyéthylène. La maille orthorhombique (gauche) et la maille monoclinique (droite) sont représentées dans le plan (a, b). L'axe des molécules est orthogonal à ce dernier. Chaque maille cristalline contient deux groupes CH_2 consécutifs le long de l'axe c. [16]*

2. **La maille monoclinique** : Il s'agit d'une maille plus rarement observée, obtenue lorsqu'une contrainte de cisaillement s'applique sur le plan cristallin (010) selon l'axe a. Elle peut être observée lors de certaines déformations du semi-cristallin et parfois lors de cristallisations mécaniquement induites dans le fondu. On peut aussi passer de la maille monoclinique à la maille orthorhombique lors de recuits. Les paramètres de cette maille sont : $a = 0,809$ nm, $b = 0,479$ nm, $c = 0,253$ nm avec c toujours défini parallèle à l'axe des chaînes. L'angle entre les paramètres a et b est de $107,9°$ (voir figure I.5). Son groupe d'espace est *C2/m* et sa masse volumique est de $0,997$ g $\cdot$ cm^{-3}. [14]

La croissance radiale des régions cristallines dans les sphérolites se fait selon l'axe b des mailles. L'anisotropie et la croissance hélicoïdale de la phase cristalline sont responsables d'une bi-réfringence observable en microscopie à lumière polarisée sur les sphérolites.

A.2.3 La phase amorphe dans les semi-cristallins

Dans la phase amorphe, les molécules ne présentent pas de structure caractéristique. Elles sont enchevêtrées de manière complexe en formant diverses boucles et nœuds. La phase amorphe est responsable des propriétés visco-élastiques des polymères semi-cristallins. La masse volumique de la phase amorphe dans les semi-cristallins est difficilement mesurable expérimentalement. Il est tout de même possible de l'évaluer à partir du taux de cristallinité du semi-cristallin (obtenue par exemple par SAXS en intégrant le halo amorphe) et de la masse volumique de la phase cristalline. La masse volumique de la phase amorphe dans les PSC est estimée entre $0,8$ g $\cdot$ cm^{-3} et $0,9$ g $\cdot$ cm^{-3} ($0,855$ d'après Combette et Ernoult [10]).

A.2.4 Relations entre masse volumique et taux de cristallinité

On peut définir la fraction de la phase cristalline χ d'un semi-cristallin de deux manières [17] :

- En mesurant la fraction cristalline massique :

$$\chi_m = \frac{\text{masse des régions cristallines}}{\text{masse totale du semi-cristallin}} \tag{I.2}$$

- En mesurant la fraction cristalline volumique :

$$\chi_{vol} = \frac{\text{volume des régions cristallines}}{\text{volume total du semi-cristallin}} \tag{I.3}$$

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour évaluer le taux de cristallinité d'un matériau. On peut citer l'évaluation via la masse volumique de l'échantillon utilisé, la calorimétrie différentielle, la dilatométrie ou encore la spectroscopie...

Le calcul du taux de cristallinité volumique du matériau à partir de sa masse volumique et des masses volumiques des phases cristalline et amorphe se fait via la relation simple :

$$\rho = \rho_c \chi_{vol} + \rho_a (1 - \chi_{vol}) \tag{I.4}$$

Dans laquelle ρ est la masse volumique d'un matériau semi-cristallin, ρ_c est la masse volumique de la phase cristalline, ρ_a celle de la phase amorphe. Le taux de cristallinité massique peut être calculé à partir du taux de cristallinité volumique par la relation [18] :

$$\chi_m = \chi_{vol} \frac{\rho_c}{\rho} \tag{I.5}$$

A.3. Comportement des molécules dans les phases des semi-cristallins

Bien que beaucoup de travaux ont cherché à caractériser les phases cristalline et amorphe, il reste beaucoup à apprendre sur celles-ci dans les matériaux semi-cristallins. Beaucoup de travaux ont cherché à caractériser chacune des phases de manière isolée pour extrapoler leurs propriétés dans les PSC. On peut d'une part réaliser des monocristaux à partir de solutions pour la phase cristalline [19], d'autre part étudier le polymère fondu et extrapoler ses propriétés à la phase amorphe. Cependant, les PSC contiennent les deux phases en interaction à l'échelle moléculaire. Comme nous l'avons mentionné, la longueur typique des molécules est bien plus importante que la période d'alternance spatiale des phases (voir I A.1.). Les molécules étant organisées différemment dans chacune des deux phases, il est nécessaire de connaître leur organisation spatiale dans les différentes phases afin de déterminer comment une même molécule passe d'une conformation ordonnée à une conformation désordonnée. Cette étape est nécessaire pour comprendre comment ces interactions modifient les propriétés de chaque phase dans les PSC.

A.3.1 Volume occupé par les molécules

Les semi-cristallins sont obtenus à partir de fondus de molécules. Cet état est totalement amorphe et les molécules polymères y sont décrites comme des pelotes statistiques. Elles

occupent donc en moyenne un volume sphérique dépendant de leur masse moléculaire et sont enchevêtrées les unes avec les autres. La masse moléculaire moyenne en poids est définie comme :

$$< M_w >= \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \tag{I.6}$$

où n_i est le nombre de molécules de longueur i (en nombre de monomères, on parle alors de degré de polymérisation) et M_i la masse de ces molécules. Le rayon du volume moyen occupé par une molécule de taille donnée est directement proportionnel à la racine carrée de son poids moléculaire :

$$\frac{R_g}{M_w^{\frac{1}{2}}} = \alpha_{rg} \tag{I.7}$$

où R_g est le rayon de giration moyen définissant la sphère occupée par la molécule (voir figure I.6) et M son poids moléculaire. On peut alors calculer la valeur moyenne $\langle \alpha_{rg} \rangle$ dans le matériau :

$$\frac{\langle R_g \rangle}{\langle M_w^{\frac{1}{2}} \rangle} = \langle \alpha_{rg} \rangle \tag{I.8}$$

Il est possible de déterminer expérimentalement le rayon de giration moyen à l'aide de la diffraction de neutrons aux petits angles (SANS [3]). Ramené sur la masse moléculaire en poids moyenne, la valeur moyenne de α_{rg} est donc accessible expérimentalement. Un résultat important de ces expériences sur le polyéthylène aux états fondu et semi-cristallin est que la valeur de $\langle \alpha_{rg} \rangle$ mesurée ne change pas entre les deux états (environ $0,45$ pour le polyéthylène). [20, 21] Ceci porte à croire que les molécules occupent, en moyenne, le même volume dans l'état fondu et dans l'état semi-cristallin. Le modèle retenu par Stamm pour interpréter ce résultat est le modèle de solidification (*Erstarrungmodell*). [21] Ce modèle suppose que la cristallisation se fait conjointement pour diverses portions des molécules comprises dans un environnement énergétiquement favorable (avec peu d'enchevêtrements et des portions de molécules suffisamment alignées). Le reste de chaque molécule composerait la phase amorphe piégée entre les régions cristallines (voir figure I.6).

Ce modèle permet aussi de comprendre comment, dans l'état semi-cristallin, les molécules se retrouvent à la fois dans la phase amorphe et la phase cristalline, formant des ponts et boucles en se repliant entre ces régions. Cependant les expériences ne permettent pas de déterminer précisément l'organisation des molécules à l'interface entre le cristal et l'amorphe. Il est difficile de déterminer exactement dans quelle proportion les molécules pontent les régions cristallines ou forment des boucles retournant dans le cristal d'où elles émergent. Le modèle ne précise pas comment l'ordre de la phase cristalline laisse place au désordre de la phase amorphe.

3. Acronyme de Small Angle Neutron Scattering

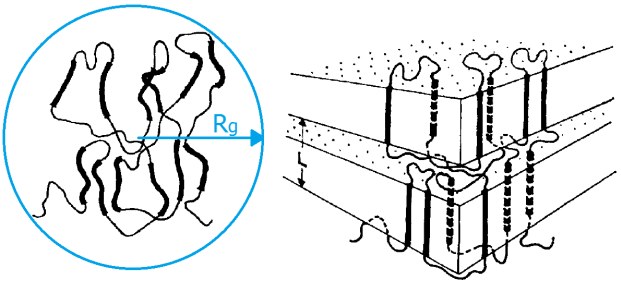


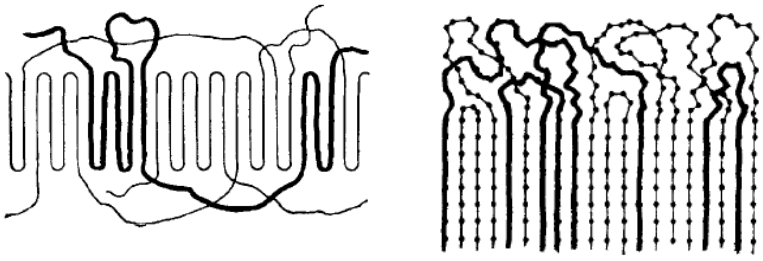
Figure I.6: *Schéma d'une macromolécule dans le fondu (le cercle représente le rayon de giration R_g) et dans le semi-cristallin. Les portions en gras sont celles qui sont incorporées dans la phase cristalline d'après le modèle utilisé par Stamm. Les portions fines restent dans un état désordonné sans orientation privilégiée. [21]*

A.3.2 L'interface cristal/amorphe

Plusieurs modèles de repliement des macromolécules existent dans la littérature pour décrire le repliement des molécules dans la phase cristalline et leur passage vers la phase amorphe à l'interface. Ces modèles décrivent des repliements de divers types dépendant des conditions de cristallisation (refroidissement de fondu ou de solutions de molécules diluées). Pour décrire les polymères semi-cristallins deux modèles ont été principalement utilisés dans la littérature :

1. Le modèle de repliement contigu [4] dans lequel la majeure partie des molécules est continument repliée de manière régulière dans la phase cristalline. Dans ce modèle, la phase amorphe est composée des portions de molécules qui n'ont pas pu se replier dans les régions cristallines. Ce modèle se fonde sur l'observation de repliements stables dans les monocristaux obtenus à partir des solutions diluées. [19] La configuration dans laquelle les molécules s'organisent selon une maille orthorhombique avec un repliement régulier vers les sites voisins est effectivement la plus stable thermodynamiquement (voir figure I.7a). On peut donc supposer que des portions de molécules suffisamment peu gênées lors de la cristallisation puissent l'adopter et occuper une portion continue d'une lamelle cristalline. Les groupements terminaux des molécules sont situés sur de courtes portions dans la phase amorphe ou forment des défauts dans le cristal.
2. Le modèle aléatoire [5] dans lequel chaque portion de molécule sortant à l'interface entre la région cristalline et la région amorphe peut retourner dans sa région cristalline d'origine mais à un endroit statistiquement éloigné de son point de sortie. Les molécules peuvent aussi se diriger vers la phase amorphe pour s'y terminer ou faire le pont entre les régions cristallines. Les portions de molécules dans la phase amorphe sont cependant supposées plus longues que dans le modèle

4. En anglais "Nearest neighbours"
5. En anglais "Switchboard", le modèle rappelant l'organisation des câbles d'une armoire de distribution électrique



(a) *Modèle de repliement contigu* **(b)** *Modèle aléatoire*

Figure I.7: *Schémas des deux modèles de repliement des molécules à l'interface cristal/amorphe. La molécule en gras schématise une molécule deutérée pour l'observation par diffraction de neutrons. [21]*

de repliement contigu. Ce modèle tient compte du fait que lors du processus de cristallisation depuis le fondu, la mobilité des molécules est très réduite et elles ne peuvent se déplacer que par reptation. La cristallisation est donc fortement contrainte et les molécules gardent une configuration partiellement figée depuis le fondu. (voir figure I.7b).

Ces deux repliements sont des configurations métastables en raison du désordre restant dans la phase amorphe. La difficulté de l'observation directe de l'interface empêche de trancher définitivement en faveur d'un modèle par la détermination expérimentale de la proportion précise de repliements de chaque type selon les conditions de cristallisation. Néanmoins, les interprétations des résultats de diffraction de neutrons couplés à des modèles de simulation Monte-Carlo tendent à montrer que le modèle aléatoire décrit mieux le repliement des chaînes dans le semi-cristallin [6]. [21, 24, 25] Récemment, des méthodes de résonance magnétique nucléaire (RMN) [26–30] et de microscopie à force atomique sur des polymères semi-cristallins [31, 32] ont aussi mis en évidence que le comportement des molécules semble beaucoup plus proche du modèle switchboard bien que des repliements réguliers semblent exister. Un point important de l'organisation moléculaire à l'interface vient du fait que les molécules n'émergent pas orthogonales à l'interface. Elles forment un angle de *tilt* qui permet notamment de réduire l'énergie interfaciale en réduisant le stress et la tension de surface entre les phases. [33, 34] L'angle de *tilt* est calculable à partir des données de microscopie électronique à transmission sur des sphérolites isolés [35]. Ce *tilt* est responsable de la torsion des lamelles le long de l'axe de croissance. Les molécules prennent une conformation dans laquelle leurs grands axes sont dans le plan [201] par rapport à l'interface cristal/amorphe. [33] Ce plan [201] est le plan de repliement des molécules à l'interface. Leur angle d'émergence avec la normale à l'interface est estimé entre 17° et 35° à partir des déformations observées

6. Voir aussi à ce sujet l'article de Hoffman *et al* [22], la réponse de Yoon et Flory [23] ainsi que la discussion qui s'en suit.

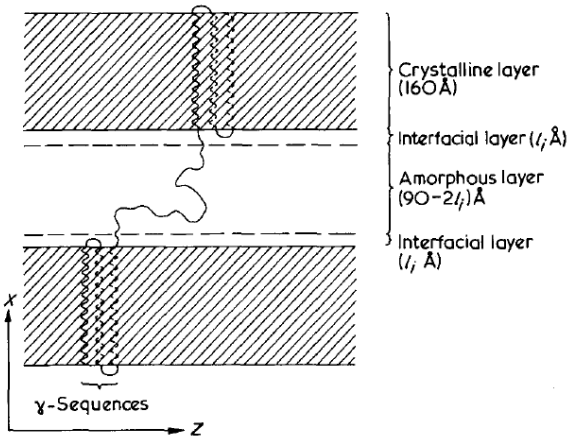


Figure I.8: *Schéma de l'empilement cristal/amorphe avec représentation de la région interfaciale. Une molécule est représentée sans angle de tilt à titre d'illustration. [38]*

sur les sphérolites, observables en lumière polarisée, des profils de diffraction de rayons-X sur des cristaux obtenus à partir de solutions de molécules diluées et de PSC. Une illustration du tilt est aussi donnée dans la figure I.18b). [34, 36, 37]

A.3.3 Dissipation de l'ordre à l'interface : l'interphase

La transition de conformation des molécules passant de la phase cristalline à la phase amorphe est un autre élément important de la description des semi-cristallins. La phase amorphe est supposée isotrope alors que la phase cristalline est fortement anisotrope. D'après Flory, une réduction importante de la masse volumique entre la phase cristalline et la phase amorphe est nécessaire sur une faible épaisseur pour rendre possible cette transition vers des conformations statistiquement isotropes. [25] À l'interface, la vaste majorité des molécules (70%) doit alors se replier dans la région cristalline d'où elles émergent. D'après le modèle de Flory, seulement 20% d'entre elles se replieraient dans des sites cristallins adjacents. Une région d'épaisseur estimée entre 1 nm et 1,2 nm se trouve donc entre la surface des régions cristallines et les régions amorphes. C'est cette région que l'on nomme plus spécifiquement interphase (ou couche interfaciale, voir figure I.8).

Dans cette région, l'alignement des chaînes se dissipe à mesure qu'elles se replient vers des sites cristallins ou qu'elles se dirigent vers la région amorphe. Cette région a pu être observée sur des données de spectroscopie Raman, pour lesquelles les décompositions spectrales ne nécessitent pas deux mais trois phases [2, 39], et de RMN, notamment grâce à la séparation des différents degrés de liberté des molécules entre la phase amorphe et l'interphase. [40] L'épaisseur de l'interphase estimée à partir des résultats expérimentaux est comprise entre $0,8$ nm et $3,4$ nm [41, 42] ce qui correspond aux valeurs prédites par Flory. Elle est dépendante du poids moléculaire et de la vitesse de cristallisation : plus les molécules sont grosses et le refroidissement rapide, plus l'interphase est épaisse bien que

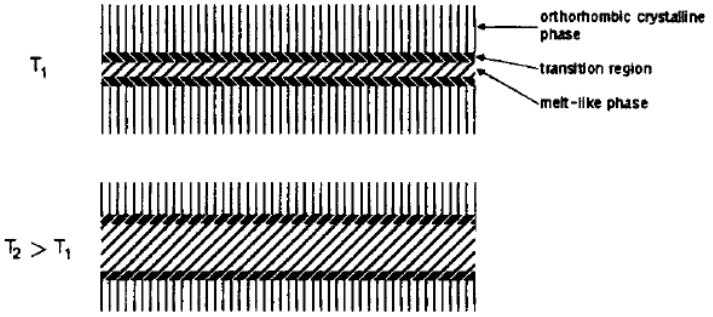


Figure I.9: *Schéma de l'interface cristal/amorphe avec représentation de l'interphase à deux températures différentes. L'épaisseur de l'interphase n'est pas directement dépendante de la température mais peut être réduite vers une valeur seuil à l'aide de cycles de recuits thermiques. [2]*

les variations d'épaisseur soient faibles. Ceci expliquerait l'écart entre les valeurs hautes obtenues expérimentalement et la prédiction théorique. L'épaisseur de l'interphase est par ailleurs indépendante de l'épaisseur des lamelles cristallines et de la phase amorphe. Elle tend cependant vers une valeur minimale d'équilibre local si l'on chauffe ou refroidit un même semi-cristallin dans des cycles de recuit [2] (voir figure I.9).

B Cristallisation des semi-cristallins : relaxation moléculaire et thermodynamique

L'organisation multi-échelle de l'état PSC a pour origine les processus ayant lieu lors de la cristallisation du matériau. Ces derniers sont dus à la thermodynamique particulière du phénomène. En raison de la grande taille des molécules, la cristallisation des semi-cristallins est un processus complexe dans lequel la dissipation d'énergie thermique entre en compétition avec la réorganisation moléculaire. Nous allons présenter les grandes lignes de ce processus afin de comprendre certaines caractéristiques des matériaux et de leurs organisations avant de présenter les processus moléculaires pouvant affecter leurs propriétés mécaniques.

B.1. Cristallisation et fusion

Comme dit plus haut les semi-cristallins sont obtenus en faisant cristalliser un fondu de polymères (dans lequel les molécules sont en conformation de pelotes statistiques). La taille des molécules ainsi que leur organisation aléatoire les empêchent d'atteindre un état parfaitement cristallin lors de la cristallisation. Pour s'organiser en cristal, les molécules ont besoin d'une certaine mobilité. Cette mobilité doit être suffisante pour leur permettre de se déplacer les unes par rapport aux autres et d'atteindre leur configuration cristalline. Cette configuration cristalline doit cependant rester stable. Durant

la cristallisation des polymères, deux processus contraires sont donc en compétition. On peut écrire la variation d'énergie libre entre l'état amorphe et l'état cristallin [10] :

$$\Delta G = \Delta H - T_f^0 \Delta S \tag{I.9}$$

où ΔH est l'enthalpie de fusion, S l'entropie et T_f^0 la température d'équilibre à laquelle les deux états sont énergétiquement équivalents. T_f^0 correspond à la température de fusion de la phase cristalline. Dans le cas des polymères, le terme entropique augmente avec le nombre de configurations accessibles aux molécules et donc leur désorganisation à l'échelle individuelle.

Abaisser la température brutalement lors d'une trempe empêchera les molécules d'atteindre leur configuration d'équilibre et les piègera dans une configuration amorphe. La vitesse de refroidissement est un paramètre clé qui conditionne le processus de cristallisation. Le désenchevêtrement des molécules fait, quant à lui, dépendre la cristallisation de tout ce qui affecte la mobilité : la masse molaire, les ramifications des molécules, la rigidité des liaisons entre les monomères ainsi que les contraintes extérieures (cristallisation dans un moule).

B.1.1 Dynamique de cristallisation

Une particularité remarquable de la cristallisation des macromolécules est qu'elle n'a pas lieu à une température du matériau donnée mais sur toute une plage de températures. À partir de l'équation I.9 on peut calculer T_f^0, la température de fusion d'un matériau idéal :

$$T_f^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S} \tag{I.10}$$

et définir le degré de surfusion $\Delta T = T_f^0 - T$ pour une cristallisation qui a lieu à la température T. Nous allons maintenant voir comment une modélisation thermodynamique simple permet de relier la surfusion à la morphologie des semi-cristallins.

Si l'on représente une lamelle cristalline comme un parallélépipède d'épaisseur l, en croissance, sur la face duquel s'ajoutent régulièrement des brins de molécules. Ces brins sont assimilés à des parallélépipèdes de côté a et de longueur l (voir figure I.10). La différence d'énergie libre due à l'énergie de surface lors de l'ajout de n brins contigus devient :

$$\Delta G_n = 2al\gamma_s + 2na^2\gamma - na^2 l \Delta G_v \tag{I.11}$$

où γ_s est l'énergie d'interface de la phase de croissance de la lamelle, γ l'énergie d'interface des faces orthogonales à celle-ci. Les deux premiers termes sont la contribution énergétique de chaque face des brins en contact avec la phase amorphe et le dernier la réduction d'énergie due au volume du brin passé en phase cristalline. La surface définie

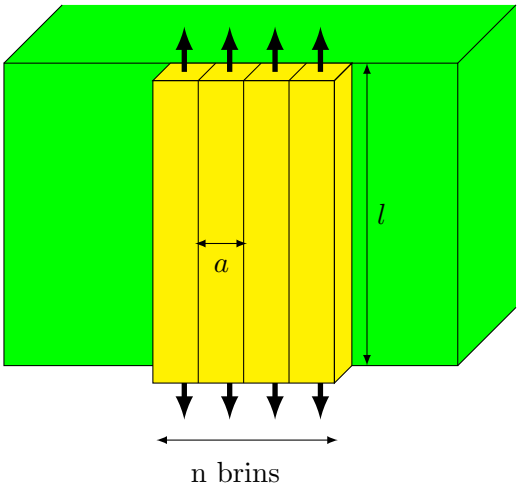


Figure I.10: *Schéma de l'ajout de n brins de longueur l et de coté a (jaune) sur la face d'un parallélépipède de cristal (vert).*

par l'équation I.11 forme un col dans le plan des coordonnées n, l il existe donc une longueur et un nombre de brins optimal pour passer la barrière d'énergie libre.

En dérivant l'équation I.11 par rapport à l et n on peut déterminer le nombre minimum de brins et la taille optimale permettant de former un germe afin que la cristallisation ait lieu. On peut facilement voir que pour un nombre de brins n la longueur pour laquelle la barrière d'énergie est minimale est [10, 14] :

$$l^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \tag{I.12}$$

Or la variation volumique d'énergie libre lors de la cristallisation peut être écrite en tenant compte du degré de surfusion [10, 14] :

$$\Delta G_v = \Delta H_v \frac{\Delta T}{T_f^0} \tag{I.13}$$

Ce qui nous permet d'exprimer la longueur théorique des lamelles cristallines en fonction du degré de surfusion, et donc de la température de cristallisation :

$$l^* = \frac{2\gamma T_f^0}{\Delta H_v \Delta T} \tag{I.14}$$

Ces équations décrivent bien les épaisseurs de lamelles obtenues directement après refroidissement à partir du fondu mais nécessitent des corrections sur le long terme. En effet des processus internes aux temps caractéristiques longs peuvent survenir dans le matériau et épaissir les lamelles. [43] La relation de proportionnalité de l'épaisseur des lamelles par rapport à la température de fusion est cependant respectée. L'épaisseur moyenne des lamelles est inversement proportionnelle au degré de surfusion du polymère.

Comme dit précédemment, la température influe aussi sur la mobilité des molécules

dans le fondu. On peut modéliser la croissance des lamelles en tenant compte de deux facteurs :

— L'abaissement de la température favorise la cristallisation en abaissant l'énergie ΔG_n. La vitesse de croissance augmente donc quand la température baisse.

— L'abaissement de la température augmente aussi la viscosité du polymère en réduisant la mobilité des molécules. Ces dernières ne peuvent donc plus accéder à leurs positions d'équilibre. La vitesse de croissance diminuerait donc avec la température.

L'équation résultant de cette concurrence et décrivant la vitesse de croissance des lamelles est donc [10] :

$$v_c = V \times \exp\left(-\frac{A}{T - T_0}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{k_b T}\right) \tag{I.15}$$

où V, A et T_0 (différent de T_f^0) sont des constantes qui dépendent du polymère étudié (mobilité, poids moléculaire...) et ΔG_n^* est le minimum de la barrière d'énergie libre. Cette équation prend la forme d'une courbe centrée sur la température de cristallisation optimale. Sa détermination analytique nécessite une prise en compte plus approfondie des vitesses de reptation et d'adsorption des molécules ainsi que la prise en compte des vitesses de germination. [44] On peut cependant qualitativement voir que la cristallisation a lieu dans une plage de température selon des vitesses différentes, affectant la configuration finale du matériau.

B.1.2 Températures de fusion

Contrairement à la plupart des matériaux, la fusion des polymères semi-cristallins s'effectue sur une plage de température dépendant de la distribution des poids moléculaires (voir section I A.3.1). Les expériences de calorimétrie montrent une transition de phase du cristal vers l'amorphe sur toute une gamme de températures lorsque le matériau est chauffé continûment (voir figure I.11). Ceci est dû à la distribution d'épaisseur des lamelles. Comme nous l'avons vu, la température de cristallisation conditionne la distribution d'épaisseur des lamelles cristallines (voir I B.1.1). De la même manière, la distribution d'épaisseur des lamelles va définir la plage de température à laquelle elles passeront de l'état cristallin à l'état amorphe. On peut déterminer la température de fusion d'un cristal infini grâce à l'équation I.14 :

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\gamma}{l^* \Delta H_v}\right) \tag{I.16}$$

En remplaçant l^* par l, l'épaisseur des lamelles réelles, on constate que la température de fusion augmente avec l'épaisseur l jusqu'à la valeur limite supérieure T_f^0 (voir figure I.11).

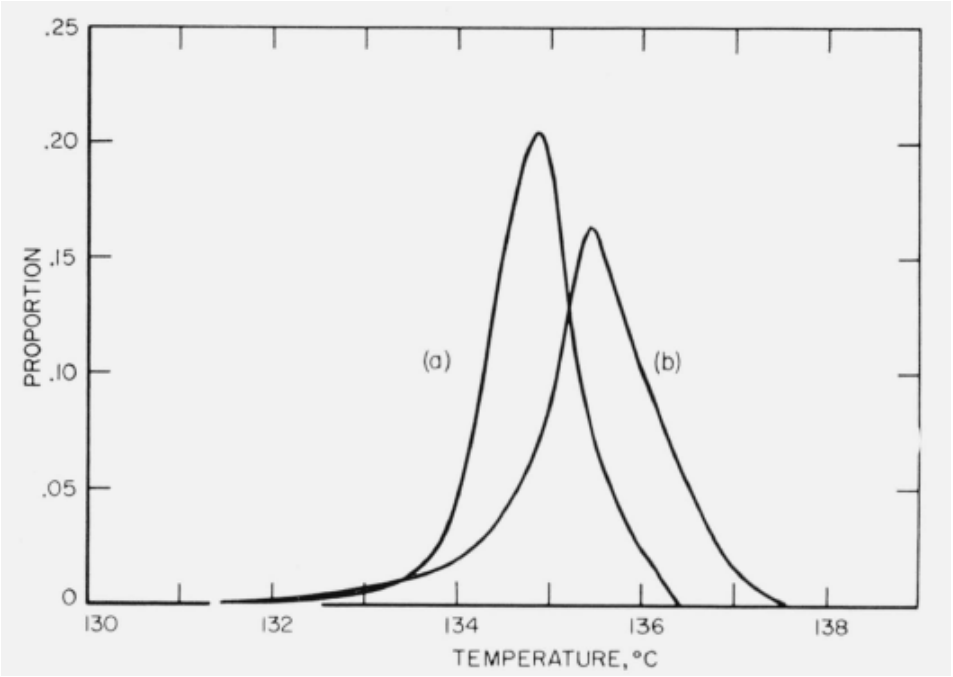


Figure I.11: *Distributions de températures de fusion observées au dilatomètre pour deux échantillons de polyéthylène cristallisés à* 130 °C *durant* 3800 min *pour un taux de cristallinité volumique* $\chi_{vol} = 0,081$ *(a) et* 19800 min *pour un taux de cristallinité volumique* $\chi_{vol} = 0,635$ *(b). L'échantillon (b) présente un taux de cristallinité bien supérieur qui se traduit par une plage de température de fusion bien plus large et une température de fusion moyenne plus élevée. Les poids moléculaires des échantillons ne sont pas donnés. [43]*

Un matériau semi-cristallin étant composé de lamelles d'épaisseurs variées, il fusionnera vers la phase amorphe sur une gamme de températures bornée par les températures de fusion de ses lamelles de plus petite et de plus grande épaisseur. Dans le cas du polyéthylène, la température de fusion est généralement comprise entre 132 °C et 146 °C (soit entre 405 et 420 K). [45]

B.2. Autres transitions remarquables dans les matériaux polymères

En raison des divers degrés de liberté dont peuvent disposer les macromolécules en fonction de leurs tailles, divers changements de propriétés mécaniques peuvent être observées dans les PSC, notamment en fonction de la température.

B.2.1 La transition vitreuse

La transition vitreuse est une transition de la phase amorphe. Cette transition se manifeste essentiellement sur le plan mécanique lors du refroidissement d'un matériau

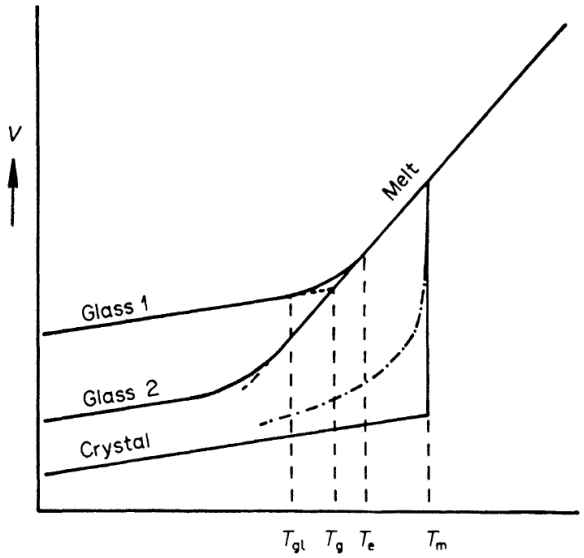


Figure I.12: *Variation de volume d'un polymère vitreux en fonction de la température. Le changement de pente marque la discontinuité du coefficient α_T. La courbe "Glass 1" est obtenue lors d'un refroidissement rapide et la courbe "Glass 2" lors d'un refroidissement plus lent. Plusieurs températures remarquables sont notées : T_m la température de fusion, T_e et T_gl le début et la fin de la transition vitreuse, T_g la température de transition vitreuse. [46]*

amorphe ou semi-cristallin. On définit le coefficient de dilatation thermique α_T :

$$\alpha_T = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT}\bigg|_P \tag{I.17}$$

où V est le volume du système, P la pression et T sa température. Le coefficient α_T peut être considéré constant pour une pression donnée au dessus des températures de cristallisation. Lors du refroidissement, le volume décroit linéairement. La courbe change brusquement de pente au moment de la transition vitreuse ce qui témoigne d'une discontinuité du coefficient α_T. Toutes choses égales par ailleurs, cette discontinuité apparait à une température de plus en plus élevée pour des refroidissements de plus en plus rapides (voir figure I.12). Elle peut avoir lieu dans de l'amorphe pur, refroidi suffisamment rapidement avant qu'il n'ait le temps de cristalliser ou dans un semi-cristallin pour lequel la phase amorphe était encore au dessus de sa transition vitreuse. On définit la région de transition vitreuse comme la gamme de températures dans laquelle on peut observer une telle transition. On appelle donc température de transition vitreuse T_g la température moyenne où peut avoir lieu la transition. En général, la transition vitreuse a lieu sur une plage de température de $T_g \pm 10$ °C.

Dans le cas du polyéthylène linéaire la transition vitreuse est proche de 150 K. [17, 47] Au dessus des températures de transition vitreuse, la phase amorphe est dans un état caoutchoutique présentant des propriétés mécaniques visco-élastiques. Ces propriétés sont largement dues à la mobilité des molécules qui leur permet de se désenchevêtrer lors des déformations. Une fois en dessous de la température de transition vitreuse,

cette mobilité n'est plus suffisante pour vaincre les forces de cohésion intermoléculaires. Le matériau devient alors rigide, fragile, et sa résistance à la déformation devient très importante. L'état vitreux est un état métastable dans lequel les molécules ont gardé des configurations amorphes alors que le matériau a perdu toute propriété visqueuse : les échelles de temps des phénomènes dynamiques de relaxation moléculaire sont au moins de l'ordre de la seconde.

Les trois relaxations suivantes sont elles aussi liées à la mobilité des molécules et à la température du matériau mais ne seront que brièvement décrites.

B.2.2 La relaxation α

La relaxation α est une transition observable sur les thermogrammes de polymères soumis à des sollicitations mécaniques périodiques. Sans rentrer dans les détails, elle s'évalue à l'aide du déphasage des parties réelle et imaginaire de cisaillement complexe :

$$G^* = G' + iG'' \tag{I.18}$$

souvent utilisé pour décrire la visco-élasticité linéaire. Le terme G' représente la résistance effective du matériau à la déformation et le terme G'' l'énergie dissipée par la viscosité. On observera un pic de la valeur $\frac{G'}{G''}$ à la température de relaxation (voir fig I.13). La relaxation α a lieu à des températures très proches de la transition vitreuse. Sa manifestation nécessite cependant une sollicitation extérieure. Elle est principalement attribuée à la disparition de mouvements globaux internes des molécules sur des portions de quelques nanomètres avec le refroidissement. Ces mouvements permettent aux molécules, avant passage de sa température de transition T_α, de s'organiser dans le sens de la contrainte mécanique. [10] Il s'agit d'une manifestation du comportement visco-élastique. La température T_α dépend de la périodicité des sollicitations. Elle peut donc être plus haute ou plus basse que T_g. Néanmoins, la gamme de valeurs sur laquelle elle se trouve peut potentiellement se superposer avec celle de la température T_g. Ce n'est pas le cas du polyéthylène pour lequel T_α est estimée à 320 K. [14, 48] Les deux températures sont souvent confondues pour certains polymères bien que les origines moléculaires des phénomènes auxquels elles sont associées soient différentes. La transition vitreuse définit une transition thermodynamique de la phase amorphe alors que la relaxation α marque le seuil à partir duquel la disparition des phénomènes visco-élastiques ne permet plus au système d'atteindre un nouvel état d'équilibre lorsqu'il est soumis à une contrainte. La relaxation α se traduit notamment par une baisse notable du module de cisaillement avec la température. Les deux relaxations suivantes se traduisent par des diminutions moins importantes. [10]

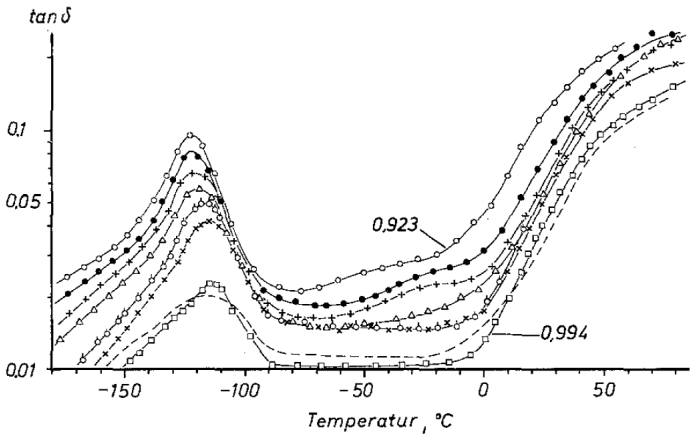


Figure I.13: *Variation du rapport* $\tan\delta = \frac{G'}{G''}$ *en fonction de la température pour une sollicitation régulière en cisaillement de fréquence* 1 Hz *sur des échantillons de PE. La relaxation* α *est visible à* $-110°$C. *Les valeurs extrêmes des densités d'échantillon à* $20°$C *sont données. [49]*

B.2.3 La relaxation β

La relaxation β est une autre relaxation observable sur les thermogrammes de polymères sous sollicitation mécanique. Moins marquée que la relaxation α, elle est associée à la fin de la capacité des portions de molécules de se réorganiser conjointement sur des positions voisines sans déplacement de leur barycentre. [10, 14] Elle peut être aussi parfois assimilée à la transition vitreuse de certains polymères dont le polyéthylène . [14] D'après certains auteurs, elle serait liée à la phase amorphe ou à des phénomènes ayant lieu dans la région interfaciale. La relaxation β du polyéthylène a lieu vers 250 K. [48]

B.2.4 La relaxation γ

La dernière relaxation moléculaire ayant lieu dans les polymères est la relaxation γ. Elle serait due à la perte de mobilité des branchements courts (quelques monomères) ainsi que des portions de chaines se terminant dans la phase cristalline en y créant alors des défauts. Pour le polyéthylène, elle a lieu aux alentours de 150 K. [48]

C Comportement mécanique des semi-cristallins

On caractérise les déformations et le comportement des matériaux par leur capacité à revenir ou non à leur état initial, ainsi que par la manière dont ce retour a lieu. Lorsque les déformations appliquées sont réversibles, on parle de régime élastique. Dès lors qu'elles ne le sont plus, on parle de déformations plastiques. Les semi-cristallins sont composés d'une phase cristalline rigide et d'une phase amorphe et, comme les élastomères, sont

intéressants pour leurs propriétés d'élasticité qui s'étendent à des déformations relatives parfois très importantes par rapport à d'autres matériaux. Il est en effet possible de doubler la longueur de certains matériaux élastomères en traction avant leur rupture. Le régime élastique peut être de deux types :

— celui des petites déformations pour lesquelles les comportement visqueux sont peu importants. La relation contrainte-déformation est alors décrite pas la loi linéaire de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \quad \theta = G\tau \tag{I.19}$$

où σ et ε sont respectivement la contrainte interne du matériau (sa résistance à la déformation) et la déformation relative à son état d'origine lors d'une déformation uniaxiale (élongation ou compression). θ et τ sont les grandeurs équivalentes lors d'une déformation de cisaillement. On nomme généralement les grandeurs E et G respectivement module élastique (ou module d'Young) et module de cisaillement (voir sections II E.2. et II E.3.).

— les grandes déformations élastiques pour lesquelles la relation contrainte-déformation est décrite par la théorie de l'élasticité aux grandes déformations [7]. Dans ce cas, la déformation est d'ampleur arbitraire et les approximations linéaires des déformations élastiques ne sont plus possibles (voir équations (II.66) et (II.67)). Comme nous le verrons, lors de déformations importantes des semi-cristallins le comportement visqueux devient prépondérant. Il dépend de la vitesse de déformation. Le matériau suit alors les lois de comportement plus proche de celles des fluides newtoniens où :

$$\theta \propto \frac{d\tau}{dt} \tag{I.20}$$

Les relations peuvent être non linéaires et sortent du cadre de cette thèse. Elles ne seront pas décrites ici.

Dans le cadre des petites déformations, la relation contrainte-déformation est linéaire. Le matériau est vu comme ayant un comportement exclusivement solide.

C.1. Comportement en déformation des semi-cristallins

Le comportement en traction des semi-cristallins est connu depuis longtemps et souvent reproduit en laboratoire et dans la littérature. Les semi-cristallins se déforment typiquement selon un régime élastique avant d'atteindre un régime plastique divisé en deux parties (voir figure I.14). Lors d'une déformation en traction uniaxiale, la première section de la courbe de contrainte-déformation (I) correspond aux faibles déformations durant lesquelles les processus élastiques sont dominants. Le matériau peut alors reprendre sa forme initiale. La relation contrainte-déformation suit l'équation I.19 et la pente donne donc le module E du matériau (entre $0,3$ et 1 GPa pour le polyéthylène [50]).

7. "finite elasticity" ou "finite strain theory"

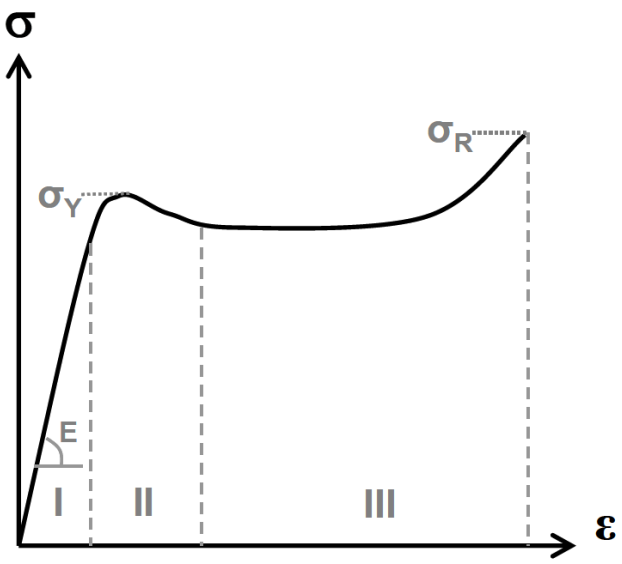


Figure I.14: *Courbe contrainte-déformation nominale d'un semi-cristallin. La déformation est une traction uniaxiale et la déformation relative est définie comme* $\varepsilon(l) = \frac{l-l_0}{l_0}$ *où* l_0 *est la longueur initiale de l'éprouvette. [13]*

La seconde section (II) commence à la fin de l'élasticité et marque le début du comportement plastique à une valeur seuil σ_Y (entre 15 et 20 MPa [50] pour le polyéthylène). Les mécanismes moléculaires de déformation sont irréversibles au niveau des phases amorphe et cristalline. Les sphérolites commencent à se déformer mais restent discernables bien que les lamelles cristallines commencent à se fragmenter. À l'échelle macroscopique, une striction du matériau apparait dans le plan transverse à la traction. La dernière section (III) correspond à une orientation globale des molécules dans le sens de la contrainte imposée par la déformation. La structure sphérolitique est fortement altérée et le matériau prend petit à petit une conformation dite fibrillaire. La rupture des liaisons dans la phase amorphe finit par provoquer des cavitations autour des régions cristallines qui mènent à la rupture du matériau à une valeur de contrainte σ_R (entre 13 et 18 MPa [50]). La longueur finale de l'échantillon peut cependant atteindre jusqu'à 8 fois sa longueur initiale.

Le comportement en cisaillement du polyéthylène est beaucoup plus dépendant de la vitesse de déformation mais aussi de la température. À température ambiante (20°C), le module de cisaillement élastique du polyéthylène est mesuré entre 1 et 6 GPa. [51] Ce module perd environ un ordre de grandeur aux alentours de 80°C et un second proche de la fusion (aux alentours de 120°C selon l'échantillon).

C.2. Les transmetteurs de contrainte de la phase amorphe

Nous avons précédemment vu que les molécules sortent de la région cristalline ordonnée pour former la région amorphe. Dans cette région, l'enchevêtrement moléculaire peut amener les molécules à former des ponts entre les régions cristallines soit directement,

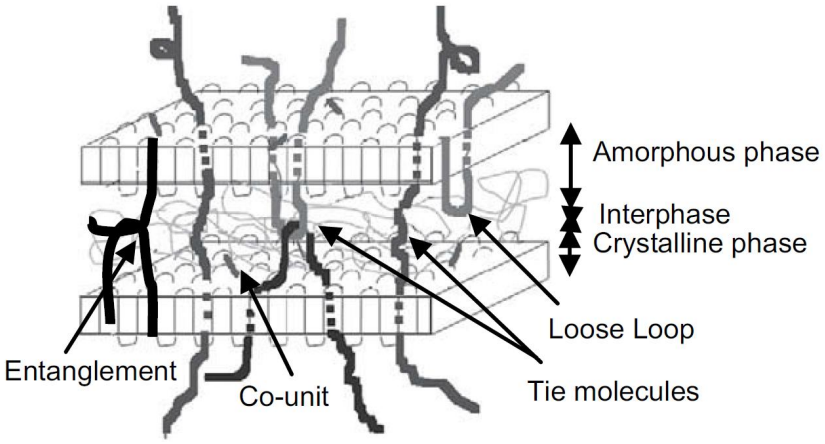


Figure I.15: *Schéma des différents transmetteurs de contraintes entre les phases cristallines des semi-cristallins. [52]*

une molécule allant d'une région à une autre, soit indirectement lorsque deux molécules formant chacune une boucle vers une seule région cristalline se croisent et forment un enchevêtrement (voir figure I.15). Ces éléments sont considérés comme des transmetteurs de contraintes qui ne peuvent être détruits que par rupture des liaisons covalentes. Certaines structures dans lesquelles les molécules ont plus de liberté peuvent se démêler sans rupture de liaisons covalente et ne transmettent pas de contrainte entre les régions cristallines. La contrainte est donc répartie entre les phases amorphes et cristallines par l'intermédiaire de ces transmetteurs de contrainte. Même si leur détermination expérimentale est difficile à réaliser, des modèles comme ceux proposés par Huang et Brown [53] permettent d'approcher la densité en transmetteurs de contraintes (enchevêtrements et molécules pontantes) à partir du poids moléculaire et de la période L_p. Les expériences de Humbert *et al.* ont permis des estimations de cette densité en accord avec ce modèle à partir de l'étude de la déformation relative des sphérolites par rapport à la déformation du matériau. [54] Une étude sur des échantillons de différents taux de cristallinité et aux processus de refroidissement différents (trempe, recuit...) a mis en évidence une dépendance de la déformation relative des sphérolites avec le taux de cristallinité. Ceci peut être interprété comme une baisse de la densité des transmetteurs de contraintes avec l'augmentation du taux de cristallinité. Cet effet est plus marqué pour les échantillons obtenus par cristallisation isotherme, pour lesquels le lent refroidissement a permis aux molécules de se réorganiser dans le cristal. En plus des transmetteurs, la résistance du matériau est dépendante des propriétés mécaniques de chacune des phases.

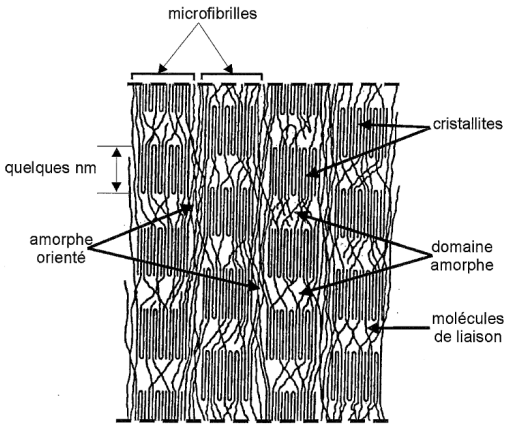
C.3. Propriétés mécaniques de la phase cristalline

La phase cristalline des PSC est organisée et plus compacte que la phase amorphe. Il est possible d'estimer ses propriétés mécaniques à partir de son organisation moléculaire.

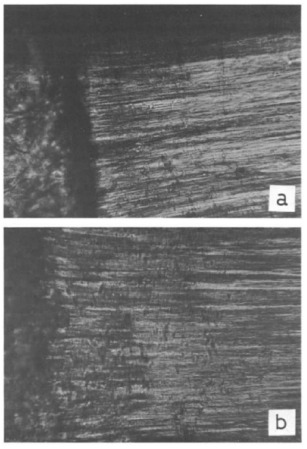
Table I.1: *Module élastique estimé des lamelles cristallines du polyéthylène dans l'axe des molécules. Les résultats de spectroscopie Raman ont été obtenus sur des n-alcanes longs (jusqu'à C_{99}) et dépendent de l'interprétation des données selon que le modèle prend en compte les forces d'interaction inter-cristalline. [56]*

Méthode	Module [GPa]
Diffraction de rayons X	235
Spectroscopie infrarouge [58]	267
Spectroscopie Raman (biphasique)	328
Spectroscopie Raman (avec interactions inter-cristalline)	290
Diffraction de neutrons	329

En raison de sa masse volumique plus importante et de son caractère anisotrope, il est attendu qu'elle résiste beaucoup plus à la déformation que la phase amorphe. Le long des axes a et b (voir figure I.5), les interactions intermoléculaires sont responsables de l'augmentation de la contrainte en cas de déformation. Le long de l'axe c, axe parallèle au grand axe des molécules, ce sont les interactions intramoléculaires covalentes qui entrent en jeu. Ces dernières sont des forces de cohésion bien plus importantes et l'axe des molécules est donc le principal axe de résistance des régions cristallines. L'ordre de grandeur du module le long des axes a et b est de l'ordre de celui du matériau macroscopique. Ces deux modules sont respectivement estimés à $E_a = 3,2$ GPa et $E_b = 3,9$ GPa. [55] La résistance le long de l'axe des molécules est, quant à elle, estimée expérimentalement comme cent fois plus importante (voir tableau I.1). [56, 57] Il est à noter qu'en raison de la forte dispersion des résultats obtenus selon différentes techniques, Nakamae *et al.* estiment que la méthode la plus fiable pour l'étude des propriétés élastiques reste la diffraction de rayons X. [58, 59] En effet, les résultats obtenus par spectroscopie Raman dépendent par exemple fortement de l'analyse des bandes d'absorption. De plus, les plages de valeurs obtenues par d'autres méthodes (spectroscopie infrarouge ou diffraction de neutrons) sont plus élevées que celles obtenues par diffraction de rayons X en raison de la difficulté à estimer les épaisseurs des lamelles cristallines. [58, 59] L'étude du module de la phase cristalline à l'aide de diffraction de rayons X à différentes températures montre aussi que sa dépendance en température est très liée à l'organisation moléculaire des échantillons. Certains expérimentateurs ont vu le module de leurs échantillons baisser avec l'augmentation de température quand d'autres l'ont vu rester constant. [60] Ce comportement est imputé à des rotations autour des liaisons $C - C$ dont l'apparition est conditionnée par la microstructure des échantillons. Pour conclure, les estimations du module élastique local le long de l'axe des molécules en phase cristalline sont difficiles et bien que la diffraction par rayons X semble être la méthode la plus fiable, ses résultats restent dans une gamme relativement restreinte par rapport aux autres méthodes expérimentales. L'estimation la plus courante à température ambiante de ce module par cette technique est de l'ordre de 235 GPa. Elle est très différente du module obtenu par déformation mécanique de matériaux fortement cristallins.



(a) *Illustration de la configuration moléculaire dans les polymères fortement étirés. [10]*



(b) *Microscopie à lumière polarisée. [62]*

Figure I.16: *Illustration expérimentale (droite) et schématique (gauche) de l'organisation dans les polymères fortement étirés. Le schéma décrit l'organisation moléculaire tandis que les photographies en microscopie montrent la différence de réfringence lumineuse lorsque l'alignement augmente dans les molécules. Les deux photographies représentent la frontière au niveau d'un goulot d'étirement lors de l'emploi de deux techniques d'étirement différentes.*

C.4. Propriétés mécaniques de films de polyéthylène fortement orienté

Il est malheureusement impossible d'obtenir un matériau totalement cristallin. Cependant les PSC peuvent être fabriqués avec des taux de cristallinité allant à des valeurs de l'ordre de $\chi_{cm} = 0,85$. [61] Ces matériaux sont polymérisés sous contrainte de sorte que le matériau soit essentiellement cristallin avec des phases cristallines orientées dans la même direction. Dans cet état, le matériau est fortement anisotrope et les relations de Hooke présentées dans l'équation (I.19) s'écrivent sous forme tensorielle [8] :

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \tag{I.21}$$

Où les vecteurs σ et ε sont de rang 1 et d'ordre 6 alors que le tenseur $\underline{\underline{C}}$ est de rang 2 et d'ordre 6×6. Cette relation sera présentée plus en détail dans les sections II E.2. et II E.4.. Étant donnée la symétrie de la phase cristalline, son tenseur des constantes élastiques complet se limite à un ensemble de 9 valeurs indépendantes dans le repère colinéaire aux axes de la maille cristallographique.

Les résultats de Choy *et al.* qui ont mesuré la relation contrainte-déformation de films de polymères fortement orientés ont été utilisés pour paramétrer des modèles de la phase cristalline du semi-cristallin dans des modèles de calcul par éléments finis. [14, 63, 64] Ces mesures sont présentées dans le tableau I.2. Les échantillons de PE hautement

8. Donnée ici en notation de Voigt (voir section II E.4.)

Table I.2: *Tenseur élastique de polyéthylène fortement orienté obtenu par mesure de la contrainte en fonction de la déformation par Choy et al en* GPa. *[61]*

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
7	7	81	$3,8$	$4,7$	$3,8$	$1,6$	$1,6$	$1,6$

étirés présentent cependant quelque régions peu cristallines. Ils ne sont donc pas caractéristiques de la phase cristalline en tant que telle. La question de leur pertinence se pose donc vis à vis de cette utilisation pour caractériser des phases exclusivement cristallines dans différents modèles micromécaniques. Cependant d'autres expériences ont été menées par Werff et Pennings sur des fibres de polyéthylène hautement orientées. Ces dernières présentent des modules tangents allant jusqu'à 264 GPa selon l'axe des molécules lorsque les fibres sont directement déformées. [65] Il est à noter que ce module décroit avec le stress. Ces valeurs sont encore considérées comme inférieures au module de la phase cristalline en raison de la phase amorphe inhérente à l'état semi-cristallin, même très orienté. Ils donnent cependant une limite basse sur laquelle appuyer les prédictions théoriques. [66] Les valeurs mesurées par diffraction de rayons X par Matsuo et Sawatari sur des échantillons fortement étirés s'étalent quant à elles sur une plage allant de 213 à 229 GPa. [59].

C.5. Propriétés mécaniques de la phase amorphe

Comme nous l'avons vu, la phase amorphe peut présenter deux comportements mécaniques selon la température. Si la température est en dessous de la T_g, alors elle est dans le régime vitreux. Sinon on parle de régime caoutchoutique. Dans le fondu, la phase amorphe est considérée comme ayant des propriétés mécaniques isotropes. Elle est donc caractérisée par ses module d'Young et module de cisaillement. Aux conditions normales de pression et de température, le module d'Young du polyéthylène amorphe est évalué entre 3 et 10 MPa. [67] On définit aussi le module de compressibilité isotherme :

$$K = \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_T \right)^{-1} \tag{I.22}$$

Ce module est compris entre 1 et 3 GPa pour le polyéthylène amorphe. [64, 68, 69] Le module de cisaillement est quant à lui très dépendant de la fréquence de sollicitation. Comme vu dans la section I B.2., diverses relaxations moléculaires sont responsables de modifications de la réponse visco-élastique du matériau dans l'amorphe. Expérimentalement, un balayage des fréquences de sollicitation permet de mettre en évidence deux modules de cisaillement notables : le module vitreux et le module de plateau. Le module vitreux, G_g, est le module de résistance du matériau au cisaillement lorsque les changements de configurations moléculaires n'ont pas lieu (à haute fréquence ou dans l'état vitreux). Il est caractéristique des propriétés élastiques de la configuration moléculaire avant l'apparition des phénomènes visqueux. Le module de plateau, G_N^0, est une valeur que le

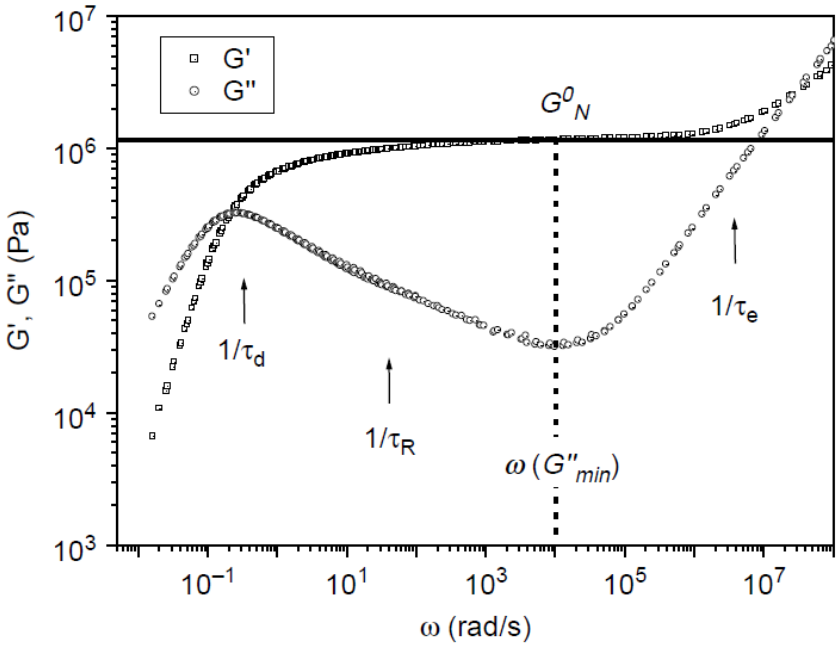


Figure I.17: *Modules de cisaillement principal G' et module de perte G'' (voir I.18) pour du polybutadiène. Le module de plateau G^0_N est représenté par la ligne horizontale. Les fréquences notées correspondent à différents modes de relaxation moléculaire. [70]*

module de cisaillement garde sur une plage de fréquences de sollicitation (voir figure I.17). Si le module vitreux est de l'ordre du GPa [71], le module de plateau est d'environ 2 MPa. [64] De plus, le module de plateau est lié à la température par la relation :

$$G^0_N = \frac{\rho RT}{M_e} \tag{I.23}$$

où ρ est la masse volumique estimée du polymère fondu à la température T, R la constante des gaz parfaits, et M_e la masse molaire entre enchevêtrements. [64] Il est impossible de caractériser expérimentalement la phase amorphe dans le semi-cristallin et une extrapolation du module de plateau grâce à l'équation I.23 est souvent utilisée dans les modèles. L'estimation de Bédoui *et al.* du module de plateau est de $1,5$ MPa (où $\rho = 855\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ est la masse volumique de la phase amorphe estimée à température ambiante dans le polyéthylène semi-cristallin et $M_e = 1,4\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$).

Cependant, l'étude par WAXS et SAXS des contraintes internes et des déformations relatives des sphérolites a récemment permis d'estimer le module apparent de la phase amorphe confinée à 300 MPa (pour des déformations à une température de 20°C). [69] Ces résultats concordent avec l'estimation d'une valeur du module de cisaillement de $0,55$ GPa par Heyer *et al.* en utilisant la diffraction de neutrons. Ces valeurs sont bien au dessus des valeurs de modules utilisées dans les modèles, notamment de la valeur du module d'Young du fondu. Cette différence notable est imputable au confinement de la phase amorphe entre les régions cristallines et suggère un rôle important des transmetteurs de contraintes.

Les estimations de ces valeurs par modélisation moléculaire restent un enjeu important pour la compréhension et la modélisation des propriétés mécaniques des PSC. La modélisation permettrait déterminer l'effet du confinement et de l'interaction cristal/amorphe sur leurs propriétés mécaniques.

D Modélisation moléculaire du polyéthylène semi-cristallin

La modélisation moléculaire est utilisée depuis plus d'une cinquantaine d'années pour estimer les propriétés mécaniques des solides. Dans le cas des polymères, ces applications ont été faites dans un premier temps sur chacune des phases des semi-cristallins car, comme nous l'avons vu, l'organisation moléculaire à l'interface a longtemps fait débat et il était difficile de produire un modèle moléculaire de l'état semi-cristallin. Nous présenterons les résultats concernant les modèles de chacune des phases dans un premier temps avant de présenter les rares modèles existant pour simuler l'état semi-cristallin. Les techniques générales de modélisation moléculaire seront détaillées dans le chapitre II.

D.1. Modélisation des phases pour le calcul des constantes élastiques

D.1.1 Modélisation de la phase cristalline

Comme nous l'avons vu dans la section I A.2.2, les coordonnées des atomes dans la phase cristalline sont accessibles via les expériences de diffraction de rayons X. Les coordonnées de la phase cristalline du polyéthylène sont bien connues. Il existe par ailleurs plusieurs modèles d'interactions moléculaires du polyéthylène cristallin paramétrés pour reproduire l'organisation cristalline. Les paramètres ajustables sont les constantes et les formes analytiques des forces d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires entre les atomes (voir section II D.2.). Ces champs de forces ont été utilisés pour calculer les propriétés mécaniques de la phase cristalline du polyéthylène. Odajima et Maeda ainsi que Wobser et Blasembrey ont proposé des méthodes de calcul fondées sur les variations d'énergie potentielle lors des changements de positions relatives des atomes d'une maille cristalline au cours de déformations. [72, 73] Une méthode de calcul ne se servant que des groupes de symétrie de la maille et non des positions relatives a été proposée par Tashiro *et al.*. [56, 57] Plus récemment, Lacks et Rutledge ont analysé leur résultats de dynamique moléculaire à l'aide de l'approximation quasi-harmonique qui permet de calculer les constantes élastiques à partir des fréquences propres observées durant la dynamique. [74] Leurs calculs ont balayé une gamme de température de 0 K à 400 K. Les modules de cisaillement n'ont cependant pas été calculés. [75] Les tenseurs résultant sont présentés dans le tableau I.3.

Table I.3: *Tenseurs des constantes élastiques de la phase cristalline calculés par Odajima, Tashiro, Wobser et Lacks à l'aide de différents champs de force (en* GPa*).*

(a) *Tenseur calculé par Odajima et Maeda. [72]*

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
$6,28$	$9,35$	$257,2$	$2,18$	$2,90$	$6,07$	$2,93$	$0,88$	$2,97$

(b) *Tenseur calculé par Wobser et Blasenbrey. [73]*

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
$13,75$	$7,34$	$325,4$	$7,34$	$2,46$	$3,96$	$3,19$	$1,98$	$6,24$

(c) *Tenseur calculé par Tashiro et al. [57]*

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
$7,99$	$9,92$	$315,92$	$3,28$	$1,13$	$2,14$	$3,19$	$1,62$	$3,62$

(d) *Tenseur calculé par Lacks et Rutledge à* 300 K. *[75]*

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
$8,8$	$8,8$	290	$4,3$	$4,5$	$5,8$	$--$	$--$	$--$

La seule valeur permettant directement d'estimer l'accord avec les mesures expérimentales rapportées plus haut est le terme C_{33}. Le rapport entre les valeurs des constantes élastiques dans le plan $\{001\}$ rend compte de l'anisotropie du système. Cette dernière est en bon accord avec les observations expérimentales de l'anisotropie de la maille cristalline. [55, 57]

Les estimations des valeurs des modules d'Young et de cisaillement macroscopiques obtenus par estimation de Reuss (voir (II.107) à (II.109)) à partir de ces tenseurs sont aussi en bon accord avec les résultats expérimentaux. [73] Néanmoins les moyennes de Reuss calculent une limite basse de la valeur vraie. [76] Les moyennes obtenues à partir des calculs de Odajima et Maeda ainsi que celles de Wobser et Blasenbrey restent supérieures aux valeurs expérimentales rapportées. Odajima note que cet écart entre les valeurs expérimentales et théoriques des propriétés élastiques de la phase cristalline peut être dû à l'extrapolation de valeurs expérimentales à des systèmes 100% cristallins quand les mesures sont effectuées sur des semi-cristallins. [72]

Il est à noter qu'à l'échelle quantique, une dispersion similaire des valeurs se retrouve entre les valeurs prédites en fonction des méthodes utilisées (Hartree-Fock, DFT...). Suhai a réalisé des déformations explicites sur des liaisons CH_2-CH_2 modélisées au niveau quantique avec les méthodes Hartree-Fock en utilisant diverses orbitales moléculaires. Il a calculé les modules en calculant l'énergie des systèmes à divers taux de déformations. [77] Ses calculs de la résistance intramoléculaire à la déformation sont très dépendants des orbitales utilisées, et il cite divers travaux calculant des valeurs allant de 276 à $493,5$ GPa. Le calcul des forces montre de plus une forte déviation de la force de rappel avec la déformation par rapport au régime linéaire prédit par la loi de Hooke. Néanmoins, Suhai soutient qu'une méthode prenant en compte suffisamment de corrélations électroniques

tend à montrer que le module selon l'axe des molécules serait de l'ordre de 276 GPa. Ces valeurs sont comparables aux valeurs estimées par diffraction de rayons X. Divers problèmes méthodologiques déjà évoqués rendent la comparaison avec les données de spectroscopie Raman et infrarouge plus compliquée. Ces résultats ne sont cependant pas reproductibles par des méthodes de modélisation quantique plus récentes. Ces dernières calculent un module des molécules le long de leur axe proche 303 GPa qui est extrapolé comme étant la valeurs attendues de la phase cristalline. [66] Les auteurs commentent cependant sur la difficulté de l'évaluation expérimentale des constantes élastiques de la phase cristalline isolée. Les échantillons expérimentaux ne sont jamais purement cristallins et les modules calculés sont donc systématiquement sous-évalués d'après certains auteurs. [66, 78] De plus, Crist et Hereña considèrent que les calculs effectués sur des molécules seules ne prennent pas en compte une contribution entropique due à l'agitation moléculaire. Lacks et Rutledge supposent que cette contribution entropique réduit le module élastique observé dans l'axe des molécules de la phase cristalline d'au moins 20 GPa. [75] Ceci pourrait expliquer l'inadéquation entre les calculs quantiques estimant la résistance des molécules à la compression aux alentours de 300 K et les modules effectivement observés expérimentalement (voir sections I C.3. et I C.4.).

D.1.2 Modélisation de la phase amorphe

Contrairement à la phase cristalline, la phase amorphe ne présente pas de propriétés de symétrie. Ses propriétés ne peuvent donc pas être calculées en se limitant à un volume restreint comme celui de la maille de la phase cristalline. À l'échelle moléculaire, un échantillon représentatif d'un volume amorphe doit donc contenir un grand nombre de molécules. De plus, le nombre de configurations que peuvent prendre ces molécules est très important, étant donné le caractère désordonné de la phase amorphe. Cependant, étant donné la longueur des molécules polymères réelles, le nombre d'atomes dans un système simulé croit extrêmement rapidement avec le nombre de molécules dans le système. Ceci a posé des problèmes en terme de mémoire informatique et en pose encore en terme de temps de calcul. La modélisation moléculaire de l'amorphe a donc essentiellement été faite grâce à des modèles d'alcanes relativement longs. [79] Récemment, des simulations de déformations explicites ont été faits par Hossain *et al.* sur 4 systèmes de molécules comprenant 100 à 1000 monomères. [80] Les systèmes contenaient 20, 200 ou 2000 molécules de manière à ce que le nombre total de monomères soit de 20000 (200 molécules de 100 monomères ou 20 molécules de 1000 monomères) ou de 200000 (2000 molécules de 100 monomères ou 200 molécules de 1000 monomères). Leurs résultats sont essentiellement qualitatifs. La T_g du modèle est calculée à 300 K ce qui est plus haut que la T_g réelle du polyéthylène mais ceci peut être dû aux paramètres du modèle utilisé (champ de force Dreiding, voir section II D.2.) et par le caractère arbitraire de la définition de la transition vitreuse à l'échelle moléculaire. [80] Leurs calculs donnent un module d'Young de la phase amorphe compris entre $0,63$ et $1,6$ GPa. Il est à noter

que les propriétés mécaniques de la phase amorphe mesurées aux grandes déformations sont très dépendantes de la vitesse de déformation. Ceci est de plus confirmé par les simulations. [80] Un problème récurrent de la dynamique moléculaire est la difficulté à reproduire les taux des déformations macroscopiques effectuées en laboratoire étant donné les petits volumes des systèmes simulés ainsi que les temps simulés extrêmement courts.

D.2. Modélisation des semi-cristallins

Étant donné les difficultés déjà soulignées pour décrire l'interface entre les phases du semi-cristallin, les modèles moléculaires cherchant à représenter les deux phases sont encore rares. Nous avons cependant vu qu'il est possible de simuler chacune des phases séparément. Partant de ce constat, deux approches se trouvent dans la littérature pour construire un modèle semi-cristallin :

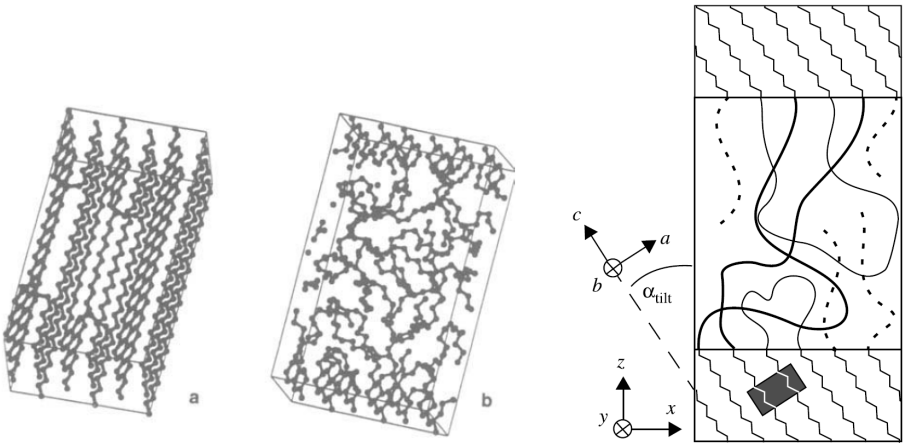
— partir d'une configuration fondue et la faire cristalliser en baissant la température simulée ou en imposant une contrainte mécanique
— partir d'une configuration cristalline et introduire du désordre pour créer la phase amorphe

La première méthode implique un processus dynamique dont nous avons vu que les temps caractéristiques sont très longs. Les taux de refroidissement doivent être lents et les temps de simulation doivent permettre aux molécules simulées de s'organiser pour former une phase cristalline réaliste. Ces contraintes rendent cette méthode inaccessible à la simulation moléculaire. Cependant, il est à noter que la cristallisation et la formation de germes par refroidissement sont réalisables par dynamique moléculaire sur des molécules relativement courtes. [81–83] Ceci permet de vérifier que les potentiels utilisés pour simuler les molécules les conduisent bien à adopter une configuration cristalline à basse température. Cependant, il est très difficile de contrôler le moment de formation d'un germe, sa localisation et son orientation. Quelques simulations de cristallisation sous contraintes ont aussi été réalisées mais elles souffrent des mêmes problèmes que les simulations de cristallisation par refroidissement. [84] La méthode introduisant du désordre dans une phase cristalline prédéfinie permet un meilleur contrôle de la localisation et de l'orientation des régions cristallines. Nous verrons par exemple comment cette approche permet de contrôler l'orientation des molécules dans la fraction cristalline ainsi que les proportions relatives de chacune des phases. Ces techniques ont cependant été peu mises en place dans la littérature comme remarqué par Queyroy et Monasse dans leur étude de la transition entre les régimes élastique et plastique. [85] Leurs simulations sur des systèmes construits à partir de régions cristallines leur ont permis de calculer des modules élastiques sur différents systèmes semi-cristallins consistant en un empilement de trois phases cristalline/amorphe/cristalline. Ces calculs ont été faits par déformation explicite le long de l'axe d'empilement. Les valeurs obtenues pour le module élastique de systèmes simulés avec différentes organisations de la phase amorphe (et donc des

différents repliements des molécules à l'interface cristal-amorphe) sont centrées autour de 2 GPa. La dépendance de ce module ainsi que celle de la contrainte de rupture par rapport à la longueur des molécules pontantes, à leur nombre, au taux de cristallinité et aux ramifications et branchements entre molécules ont aussi été étudiées. Le module élastique du système semble augmenter avec le nombre de molécules pontantes et la cristallinité mais diminuer avec la taille des molécules pontantes. Les ramifications entraînent des modifications de comportement essentiellement qualitatives. Un autre modèle présent dans la littérature pour l'étude des semi-cristallins à l'échelle moléculaire est le modèle mis au point par Rutledge et Balijepalli. Étant donné sa singularité dans le paysage scientifique ainsi que ses nombreuses années de développement, ce modèle mérite une description plus poussée.

D.2.1 Le modèle de Rutledge

Le modèle de Rutledge utilise l'algorithme de Monte-Carlo Metropolis [86] pour créer une phase amorphe à partir d'une phase cristalline. [87, 88] La configuration initiale est un ensemble de molécules de polyéthylène placées selon la configuration cristalline orthorhombique. Les conditions périodiques sont appliquées et les faces orthogonales à l'axe c des molécules sont donc connectées aux extrémités du volume simulé. Ceci crée un système cristallin périodique. Dans cette configuration, des groupes méthylènes CH_2 sont retirés aléatoirement de façon à retrouver la masse volumique attendue de la phase amorphe dans la portion centrale du volume. Les molécules adjacentes peuvent être connectées ou non, créant un nombre donné de terminaisons de molécules dans la phase amorphe. Ce nombre sera maintenu constant au cours de la simulation afin de préserver la masse volumique. Les groupements méthylènes aux extrémités des molécules seront maintenus fixes dans les étapes suivantes (voir figure I.18a). Les atomes considérés dans la région cristalline sont repérés par leurs coordonnées selon l'axe z. Un plan imaginaire orthogonal à cet axe sépare donc la région cristalline et la région amorphe. L'axe des molécules peut être tourné artificiellement pour émerger des plans cristallins en reproduisant le tilt selon divers angles. Le système est ensuite soumis à une suite de mouvements Monte-Carlo autorisant les rebranchements entre les molécules à une température simulée de 450 K (voir section II B.). Comme dit précédemment, les atomes dans les extrémités cristallines sont exclus des mouvements Monte-Carlo. Les deux contraintes imposées au système sont la masse volumique moyenne (en raison du retrait d'un nombre donné d'atomes) et la distance entre les régions cristallines (maintenues fixes). Ces conditions sont supposées suffire à rendre compte de la métastabilité des états du système en maintenant une contrainte sur les configurations que peuvent adopter les molécules. La masse volumique locale et l'orientation locale moyenne des liaisons covalentes peuvent être calculées et comparées aux régions maintenues cristallines. Les populations de molécules pontant les régions cristallines, ré-entrantes ou libres sont aussi analysées. Les systèmes résultants font preuve d'une grande diversité de comportement



(a) *Exemple de configuration moléculaire obtenue à partir de la méthode de Rutledge. Avant (a) et après (b) les mouvements Monte-Carlo. L'axe c de la phase cristalline est orthogonale au plan cristallin. [88]*

(b) *Schémas du modèle de Rutledge avec un tilt apparent α_{tilt} La portion grisée représente une maille cristallographique. [33]*

Figure I.18: *Représentation moléculaire d'un modèle de Rutledge (gauche) et Schéma avec tilt apparent des molécules (droite).*

selon les contraintes imposées au modèle. [89] La population de molécules ré-entrantes dans les faces cristallines est clairement dominante dans toutes les simulations. Cependant la description du comportement ré-entrant des molécules (plus proche du modèle adjacent ou du modèle switchboard) semble dépendante de l'angle de tilt imposé au système. Plus l'angle est important, plus le taux de chaînes adoptant un comportement de repliement contigu diminue. Une valeur énergétiquement optimale dans le plan cristallographique [201] semble faire converger cette proportion de repliement contigu vers une valeur comprise entre 20% et 30% des molécules sortant de la phase cristalline comme prédit par Flory (voir section I A.3.3). Une analyse de la contrainte mécanique locale et de l'organisation des molécules met en évidence que cette valeur d'angles permet de diminuer la contrainte à l'interface et donc de diminuer l'énergie interfaciale. [33, 89]

Les propriétés du modèle de Rutledge ont été étudiées durant les dernières années afin de le raffiner au mieux. Il a notamment servi à plusieurs simulations de déformations mécaniques de polyéthylène semi-cristallin.

D.2.2 Propriétés mécaniques du modèle de Rutledge

Le modèle de Rutledge a notamment été utilisé pour calculer les propriétés élastiques de la phase amorphe confinée [90, 91] et les mécanismes de déformation plastique de l'empilement cristal-amorphe des semi-cristallins. Les plus récents résultats ont notamment permis d'illustrer la dépendance à la vitesse de déformation des phénomènes de cavitation durant lesquels la phase amorphe se disloque. [92, 93] Cependant les

résultats expérimentaux d'observation de rayons X lors de déformations macroscopiques de polyéthylène ne sont pas reproduits, même qualitativement, par les simulations. [94]

In't Veld a isolément calculé les propriétés mécaniques de la phase amorphe confinée entre les deux phases cristallines. [91] Les constantes élastiques résultantes sont caractéristiques d'une symétrie monoclinique, due à l'orientation de la phase cristalline qui confine la phase amorphe. Il montre aussi une forte anisotropie qui est imputée aux effets de confinement et à la symétrie induite par la présence des lamelles cristallines. Les valeurs sont quant à elles de l'ordre du GPa mais leur évaluation s'est faite sur des déformations de l'ordre de 8% pour lesquelles la relation contrainte déformation n'était plus linéaire. Le tenseur de cette phase confinée est de plus donné à une température simulée élevée (435 K) qui est supérieure à la température de fusion du polyéthylène. Néanmoins sur toute la gamme de température sur laquelle les calculs ont été effectués, les valeurs des constantes élastiques de la phase intercristalline (comprenant l'interphase et la phase amorphe) sont comprises entre $0,7$ et 3 GPa pour la résistance aux extensions ce qui est, encore une fois, bien au dessus des valeurs traditionnellement utilisées pour représenter la phase amorphe.

Curieusement, nous n'avons pas trouvé de calcul des propriétés élastiques du système semi-cristallin à l'aide du modèle de Rutledge bien que des déformations plastiques étudiant les effets de la vitesse de déformation aient été réalisées. [92, 95, 96]

D.2.3 Quelques remarques sur la topologie des systèmes de Rutledge

Les propriétés du modèle de Rutledge ont généralement été évaluées sur des systèmes comportant chacun un nombre de monomères faible (entre 500 [88, 89] et 2000 [33, 91]). Ces monomères étaient répartis sur un petit nombre de molécules, en général une trentaine. Le rôle de la répartition des molécules pontantes et bouclantes à l'interphase ainsi que celui des transmetteurs de contraintes vis à vis des propriétés mécaniques des semi-cristallins sont des hypothèses importantes dans la modélisation moléculaire et dans la modélisation des propriétés mécaniques. Un aspect remarquable des systèmes préparés avec l'algorithme de Rutledge *et al* et ayant été utilisés pour le calcul des propriétés mécaniques (plastique, notamment) est le faible nombre de molécules pontant les régions cristallines (sur 100 systèmes après préparation, le nombre de molécules pontantes est en moyenne de $1,2$). [93, 96] Comme nous l'avons vu dans la section I A.3.1, le rayon de giration des molécules est bien plus grand que la période spatiale des empilements cristal/amorphe. Les portions pontantes des molécules sont donc très importantes. Les systèmes de Rutledge n'en présentent en moyenne qu'une seule par système et ce nombre tend à diminuer au fur et à mesure du processus Monte-Carlo. [96] De plus, la proportion moyenne de molécules libres se terminant dans la phase amorphe est trois fois plus importante que la proportion de molécules pontantes. Ceci est dû au fait que le nombre de terminaisons de molécules est maintenu fixé dans la phase amorphe et qu'il sert

d'étalon pour maintenir la masse volumique fixe au cours du processus, ce dernier ayant lieu à volume fixé. Nous avons de plus vu les explications théoriques du processus de cristallisation et des différents phénomènes en compétition ayant lieu au cours de ce dernier dans la section I B.. Permettre au système une relaxation topologique, et donc aux molécules de se reconnecter ensemble dans une configuration énergétiquement favorable, entraine une réduction de l'énergie interne par permutation des connexions entre les molécules. Cela serait équivalent à favoriser le processus de repliement des molécules en contournant la gêne stérique dans laquelle elles se retrouvent dans la phase amorphe lors de la cristallisation. L'algorithme Monte-Carlo exclut les configurations hautement énergétiques dans lesquels les molécules se retrouvent piégées en les autorisant à former des boucles énergétiquement plus favorables.

D.3. Conclusion sur la modélisation moléculaire des semi-cristallins

Le modèle de Rutledge présenté ci-avant est, comme nous l'avons dit, un des seuls modèles moléculaires de semi-cristallins existant. Il domine la littérature de la modélisation moléculaire des semi-cristallins. Cependant, il est permis de douter de l'image qu'il dépeint de la phase amorphe des semi-cristallins si l'on se réfère aux connaissances que nous en donnent les résultats expérimentaux. Néanmoins les calculs de propriétés élastiques de systèmes semi-cristallins par simulation moléculaire sont rares dans la littérature. Les calculs faits sur les modèles existants ne sont pas exhaustifs et il n'est pas encore possible de déterminer précisément le comportement du matériau à l'échelle moléculaire.

Concernant les phases prises isolément, les valeurs calculées pour la phase cristalline sont aussi disparates que les valeurs expérimentales, notamment concernant la résistance intramoléculaire à la déformation. Les déformations de la phase amorphe sont difficiles à reproduire par simulation étant donné qu'elles sont très sensibles au taux de déformation.

E Conclusion générale sur les polymères semi-cristallins

Le polyéthylène est un matériau dont l'organisation est multi-échelle. La détermination des constantes élastiques des PSC, aussi bien expérimentale que théorique, est un sujet encore ouvert. De plus, les résultats des expériences visant à déterminer les propriétés de chacune des phases sont difficiles à interpréter. Les estimations locales des propriétés de la phase cristalline sont disparates et les propriétés de la phase amorphe sont encore issues d'extrapolation, notamment concernant la résistance au cisaillement. Les effets de la contrainte qu'impose l'interaction avec la phase cristalline sont encore mal connus.

À l'échelle de la simulation moléculaire, deux points sont à souligner. D'une part la difficulté de réaliser un modèle semi-cristallin. Sans compter quelques rares tentatives, le

modèle de Rutledge est le seul modèle de simulation moléculaire à simuler un empilement de phases cristalline et amorphe à l'échelle moléculaire. D'autre part la simulation moléculaire de chacune des phases séparément et l'extrapolation des résultats au semi-cristallin a été pendant longtemps problématique. Concernant la modélisation de la phase cristalline, les résultats de calculs aux différentes échelles sont très dépendants des méthodes utilisées ainsi que des échelles moléculaires considérées (maille cristalline, nombre de molécules, dynamique classique, dynamique quantique...). La détermination des paramètres d'interaction intramoléculaire ainsi que l'importance des effets thermiques à température finie semblent permettre d'expliquer les différences entre résultats expérimentaux et théoriques. La phase amorphe reste quant à elle difficile à modéliser notamment en raison des capacités informatiques toujours limitées. Bien que ses propriétés statiques soient correctement modélisées par simulation moléculaire à l'aide de modèles d'alcanes longs sur des échelles d'espace relativement petites, ses propriétés mécaniques sont toujours difficiles à calculer, en particulier par déformation explicite. Ceci est dû aux phénomènes visqueux causés par la relaxation moléculaire.

L'intérêt des simulations des semi-cristallins à l'échelle moléculaire est toujours d'actualité. En effet, les questions de l'interaction entre les phases cristalline et amorphe ainsi que leur impact sur les propriétés mécaniques macroscopiques ne sont toujours pas résolues. Nous proposons dans la suite de cette thèse une présentation des méthodes de simulation moléculaire en vue de simuler un empilement de phases cristallines et amorphes afin de calculer leurs propriétés mécaniques. Notre modèle compte palier certains défauts des modèles déjà présentés, notamment concernant la connectivité entre les régions cristallines ainsi que la longueur des molécules représentées. Nous présenterons de plus les méthodes de calculs des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire. Notre objectif est de trouver une méthode de simulation adaptée à la simulation des propriétés des PSC et plus spécifiquement à leurs propriétés mécaniques dans le domaine élastique.

Chapitre II

Méthodes de calcul des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire

Ce chapitre présente les bases théoriques de la simulation moléculaire. Les trois premières sections présenteront dans l'ordre les concepts sous-jacents de mécanique statistique, les méthodes de simulation Monte-Carlo (MC) et de Dynamique Moléculaire (MD) dans les différents ensembles statistiques. Les modèles de représentation des molécules communs aux deux méthodes seront introduits dans une section intermédiaire. Nous présenterons les concepts utilisés en mécanique des milieux continus avant de conclure par une section réservée aux méthodes permettant de calculer les propriétés mécaniques d'un système moléculaire.

A La mécanique statistique des systèmes moléculaires

A.1. Grandeurs macroscopiques et systèmes moléculaires

La modélisation moléculaire, comme son nom l'indique, cherche à reproduire le comportement des molécules et calculer les propriétés de la matière à partir de ce dernier. La matière n'y est pas vue comme continue mais composée d'un ensemble de corps, atomiques ou moléculaires, interagissant entre eux et disposant de certains degrés de liberté.

On peut décrire un système atomique composé de N atomes selon leurs positions q et leurs moments p. Pour un système où les atomes évoluent dans trois dimensions spatiales, on peut décrire l'ensemble des états que peut prendre le système par un espace de dimension $6N$. On appelle cet espace l'espace des phases. Dans cet espace, tous les points définissent un micro-état possible du système mais selon les contraintes physiques que subit le système, il ne peut pas tous les atteindre. Les systèmes suivent une trajectoire

en passant par une série de micro-états. Les mouvements atomiques sont cependant trop rapides pour être indépendamment observés. On utilise donc les outils statistiques pour décrire le comportement du système dans l'espace des phases. On définit la densité d'état ρ telle que :

$$\int \rho dq^{3N} dp^{3N} = 1 \tag{II.1}$$

$$\rho \geq 0 \tag{II.2}$$

À l'équilibre et dans les états stationnaires on suppose cette distribution indépendante du temps. Les durées moyennes des observations physiques sont largement supérieures au temps que passe un ensemble de particules atomiques dans une configuration donnée. La valeur obtenue lors de la mesure d'une observable réelle A n'est donc qu'une valeur moyenne de l'ensemble des états parcourus par le système au cours de la mesure. On donne alors l'équivalence :

$$A = \int \hat{A}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dq^{3N} dp^{3N} \tag{II.3}$$

où $\hat{A}$ est la valeur instantanée de l'observable A. On désigne ici par $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ les variables vecteurs $\mathbf{q} = (q_1, q_2 \ldots q_{3N})$ et $\mathbf{p} = (p_1, p_2 \ldots p_{3N})$ servant à décrire le système dans un état donné. Les observations sont limitées dans le temps. Le calcul de la moyenne se fait donc sur le nombre de configurations effectivement explorées au cours de la mesure. En pratique, la valeur mesurée sera :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \hat{A}(t) dt \tag{II.4}$$

Pour une valeur observée expérimentalement, la durée de la mesure est suffisamment grande pour que $< \hat{A} >= A$. L'erreur de mesure dépend alors de la précision des appareils. Pour les simulations moléculaires la précision de $< \hat{A} >$ dépend de la quantité de données accumulées et il existe donc une imprécision statistique en raison du trop faible nombre de micro-états utilisés.

A.2. Ensembles statistiques

De manière générale, la pondération d'un état du système dans l'espace des phases dépend de l'énergie des micro-états. Si deux micro-états du système lui confèrent la même énergie [1], alors ils sont équiprobables. Les ensembles statistiques ont été imaginés par Willard Gibbs comme une collection imaginaire de tous les états accessibles à un système sur lesquels une contrainte physique est appliquée. Les systèmes explorent

1. Selon l'ensemble statistique, on devra regarder les autres potentiels thermodynamiques.

différentes configurations composant ces ensembles. Leurs propriétés statistiques permettent donc de calculer les propriétés physiques des systèmes. Quelques ensembles couramment utilisés en physique statistique sont [2] :

— **L'ensemble microcanonique** (NVE) : dans cet ensemble l'énergie est conservée par le système lors de l'exploration de l'espace des phases. Les micro-états accessibles sont donc tous équiprobables. On peut définir l'entropie du système via l'équation :

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega \tag{II.5}$$

où Ω est le nombre de configurations de même énergie accessibles au système et k_B la constante de Boltzmann.

— **L'ensemble canonique** (NVT) : dans cet ensemble, la température T du système est maintenue constante mais il n'échange pas de travail mécanique ni de matière avec l'extérieur. Le système est donc caractérisé par les variables N, V et T où N est son nombre d'atomes et V son volume. Le système échange de l'énergie avec un thermostat sous forme de chaleur et son énergie interne fluctue donc. On peut montrer que les états observables du système suivent une distribution dite de Boltzmann dans laquelle la probabilité d'un état est dépendante du ratio de son énergie interne par rapport à la température imposée :

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{p}|N, V, T) = \frac{e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{q},\mathbf{p})}}{Z} \tag{II.6}$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ est le hamiltonien du système qui mesure son énergie interne dans le micro-état défini par les variables $\mathbf{q}$ et $\mathbf{p}$. $\beta = \frac{1}{k_B T}$ est l'inverse du produit de la constante de Boltzmann k_B par la température imposée T et Z est la fonction de partition :

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{q},\mathbf{p})} dq^{3N} dp^{3N} \tag{II.7}$$

où h est la constante de Planck. Le facteur $\frac{1}{N!}$ prend en compte le caractère indiscernable des atomes. On peut relier l'énergie libre du système à la fonction de partition :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z \tag{II.8}$$

— **L'ensemble isobare-isotherme** (NPT) : dans cet ensemble, la température T et la pression P sont conjointement maintenues. En plus de l'énergie, le volume du système fluctue. Il échange de l'énergie sous forme de travail mécanique avec un barostat. Dans ce cas, la probabilité d'un état est dépendante du volume du système. La probabilité que le système explore un état donné est donc :

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{p}, V|N, P, T) = \frac{e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{q},\mathbf{p})+PV)}}{\tilde{Z}} \tag{II.9}$$

2. Les ensembles sont habituellement notés par les contraintes qu'ils impliquent sur les variables thermodynamiques. Leurs noms abrégés sont indiqués ici entre parenthèses.

La nouvelle fonction de partition devient donc :

$$\tilde{Z}(N,P,T) = \int_0^\infty Z e^{-\beta PV} dV \tag{II.10}$$

où Z est la fonction de partition de l'ensemble canonique définie dans l'équation (II.7). De la même manière que pour l'énergie libre et l'entropie, on peut relier l'enthalpie libre du système à la fonction de partition :

$$G(N,P,T) = -k_B T \ln \tilde{Z} \tag{II.11}$$

— **L'ensemble grand canonique** (μVT) : Il s'agit d'un ensemble décrivant les systèmes ouverts qui est aussi très utilisé. Il ne sera pas décrit ici car non utilisé dans ce travail mais on peut noter qu'il est construit à partir du même type de transformation que l'ensemble NPT. On utilise pour cela le nombre de particule de chaque type composant le système et de leurs potentiels chimiques associés μ.

Chacun de ces ensembles permet de calculer la probabilité d'observation d'un état moléculaire instantané. La modélisation moléculaire cherche à construire des modèles d'interaction interatomique de manière à reproduire les configurations possibles d'un ensemble d'atomes en fonction des contraintes imposées au système. En calculant les propriétés physiques de ces systèmes modèles pour un nombre suffisamment important de configurations, les équations (II.3) et (II.4) permettent de calculer les propriétés thermodynamiques des corps simulés.

Deux méthodes existent pour explorer les ensembles statistiques : l'algorithme de Monte-Carlo Metropolis et la Dynamique Moléculaire. La première permet d'explorer les ensembles de manière stochastique et l'autre de manière déterministe. Elles nécessitent cependant toutes deux de considérer les contraintes thermodynamiques de manière spécifique. Dans la suite, nous allons dans un premier temps décrire la méthode Monte-Carlo appliquée aux modèles moléculaires puis la Dynamique moléculaire.

B La simulation Monte-Carlo

B.1. Probabilité de transition entre les états

On peut définir la probabilité d'observer un micro-état i à un instant donné t à l'aide de la densité de probabilité ρ :

$$\pi(i,t) = \int_{\mathrm{d}\Gamma} \rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \mathrm{d}q^{3N} \mathrm{d}p^{3N} \tag{II.12}$$

où $\mathrm{d}\Gamma$ est le volume élémentaire dans l'espace des phases autour du micro-état, $\mathbf{q}_i$ et $\mathbf{p}_i$ sont les vecteurs des positions et moments définissant le micro-état i. La probabilité

d'observer un état i à l'instant $t+dt$ est dépendante de la probabilité $\pi(j,t)$ d'être dans un autre état j à un instant t ainsi que des probabilités de transition de l'état j vers l'état i $\Pi(i \to j)$. On a donc une équation maîtresse :

$$\pi(i,t+dt) = \pi(i,t) + \sum_j \Pi(j \to i)\pi(j,t) - \Pi(i \to j)\pi(i,t) \tag{II.13}$$

À l'équilibre, la densité de probabilité est indépendante du temps. Il y a un équilibre des flux d'états allant des i vers j et de j vers i. Ceci doit se traduire par l'égalité $\pi(i,t+dt) = \pi(i,t)$. Une solution triviale[3] de l'équation (II.13) est la plus simple application de l'équilibre détaillé[4] :

$$\Pi(j \to i)\pi(j) = \Pi(i \to j)\pi(i) \tag{II.14}$$

Il en découle une relation entre les probabilités de transition entre les états :

$$\frac{\Pi(j \to i)}{\Pi(i \to j)} = \frac{\pi(i)}{\pi(j)} \tag{II.15}$$

En reprenant la distribution de l'ensemble canonique, on peut calculer la probabilité relative des états en fonction de leur énergie :

$$\frac{\pi(i)}{\pi(j)} = e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_i - \hat{\mathcal{H}}_j)} \tag{II.16}$$

où $\mathcal{H}_i$ est le hamiltonien de l'état i. Dans les autres ensembles, le hamiltonien est remplacé par la fonction décrivant le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble. Comme nous l'avons vu, les distributions de probabilités des différents états sont normalisées par les fonctions de partition qui dépendent de l'intégralité des états accessibles au système. Les fonctions de partition ne sont pas numériquement calculables mais l'algorithme de Metropolis permet de s'affranchir de ce calcul tout en explorant les configurations des systèmes atomiques avec la bonne pondération.

B.2. L'algorithme de Metropolis

En 1953, Metropolis et les couples Rosenbluth et Teller publient la première utilisation des méthodes MC appliquées à la simulation moléculaire avec la première version de ce qui deviendra l'algorithme de Metropolis[5] [86] dont les variations font partie des méthodes de calculs scientifiques les plus utilisées dans le monde scientifique. [98] Cet algorithme a initialement été appliqué à un système à N corps pour déterminer les équations d'états de systèmes de sphères dures, puis étendu aux modèles atomiques et moléculaires plus complexes.

3. Solution triviale mais qui n'est pas unique ni optimale.
4. Souvent mal traduit par l'anglicisme "balance détaillée".
5. Finalement assez mal nommé. [97]

L'algorithme cherche à s'affranchir du calcul de la fonction de partition de l'ensemble considéré. En effet il serait impossible d'explorer toutes les configurations en les pondérant par leur probabilité $e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}$. Explorer aléatoirement les configurations possibles pourrait mener à une surreprésentation des configurations improbables contribuant faiblement au calcul des propriétés thermodynamiques. A contrario, en comparant successivement les probabilités relatives des configurations, on peut espérer échantillonner l'état d'équilibre.

Une manière simple utilisée dans la majeure partie des simulations Monte-Carlo est de poser, à partir des équations (II.15) et (II.16) :

$$\frac{\Pi(i \to j)}{\Pi(j \to i)} = e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_j - \hat{\mathcal{H}}_i)} \tag{II.17}$$

L'idée est de construire une chaîne de Markov à l'aide de cette relation. En partant d'une configuration i quelconque du système, il est possible d'obtenir une autre configuration j par n'importe quelle transformation effectuée sur les coordonnées canoniques $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. On peut alors calculer le rapport des probabilités de transition entre les deux configurations. Si l'énergie de l'état j est inférieure à celle de l'état i, le rapport de l'équation (II.17) est supérieur à 1 et l'état j est plus probable que l'état i. On laisse alors le système explorer la configuration j. Dans le cas contraire, le rapport est inférieur à 1. On tire alors la valeur χ_i d'une variable aléatoire X dont la valeur est uniformément répartie entre 0 et 1. Si $\chi_i < e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_j - \hat{\mathcal{H}}_i)}$ alors la configuration j est acceptée. Sinon, le système reste dans la configuration i. C'est cette introduction des nombres aléatoires qui fait rentrer l'algorithme dans la famille des intégrations Monte-Carlo. On peut de plus noter qu'en pratique, le Hamiltonien du système n'est pas totalement calculé. Seule l'énergie interne d'interaction $\hat{U}(\mathbf{q})$ est nécessaire. L'énergie cinétique étant une fonction de la température, les vitesses n'ont pas à être explicitement calculées lorsque la température est imposée[6].

Les mouvements qui peuvent être utilisés concernent des déplacements de particules dans l'ensemble NVT mais peuvent être des variations de volume dans l'ensemble NPT ou des insertions/disparitions d'atomes dans l'ensemble μVT. Le critère d'acceptation dépend alors du potentiel thermodynamique approprié. Ceci permet d'étudier l'ensemble des configurations probables d'un système et de passer d'une configuration à une autre grâce à des mouvements non physiques (changement de connexions entre des molécules, réorganisation de structures rigides, insertion ex nihilo de particules dans le système...). Le système ne reste pas piégé dans un puits de potentiel thermodynamique mais peut en explorer plusieurs séparés par des barrières énergétiques arbitrairement élevées. Il s'agit là d'un des principaux intérêts des méthodes Monte-Carlo : diversifier les configurations explorées par un nombre restreint d'atomes permet de mieux échantillonner les micro-états probables à l'intérieur des corps physiques. Bien que seules les bases de la méthode

6. La simulation de l'ensemble microcanonique nécessite une méthode spécifique.

soient ici présentées, des algorithmes de Monte-Carlo biaisés ont été développés dans de nombreux ensembles afin de faciliter le calcul de propriétés spécifiques.

La probabilité d'acceptation d'une nouvelle configuration j à partir d'une configuration i peut être écrite sous la forme :

$$\Pi(i \to j) = min\{1, e^{-\beta \Delta U}\} \tag{II.18}$$

où $\Delta U = \hat{U}_j - \hat{U}_i$ dans l'ensemble NVT. Lors d'une simulation dans l'ensemble NPT, on utilisera une probabilité similaire :

$$\Pi(i \to j) = min\{1, e^{-\beta K}\} \tag{II.19}$$

où on définit alors la grandeur K :

$$K = \Delta U + P\Delta V - Nk_BT \ln \frac{\hat{V}_j}{\hat{V}_i} \tag{II.20}$$

dans laquelle la différence d'entropie due au changement de volume est prise en compte. Le terme $N \ln(\hat{V}_j/\hat{V}_i)$ vient du changement du nombre de configurations possibles pour N particules entre les deux volumes.

B.3. Calcul des grandeurs thermodynamiques

Pour évaluer les grandeurs thermodynamiques, l'équation (II.3) peut être écrite pour un nombre donné de micro-états. Le calcul des grandeurs moyennes devient simplement :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{i=1}^{\mathcal{M}} \hat{A}_i \tag{II.21}$$

où $\mathcal{M}$ est le nombre de configurations explorées.

L'algorithme de Metropolis réalise des transformations prédéfinies mais aléatoires des coordonnées $\mathbf{q}$. Il s'affranchit donc de la dynamique temporelle du système. La chaîne de Markov des configurations construites est un processus sans mémoire. La méthode de Monte-Carlo n'est donc pas adaptée pour étudier des processus dynamiques nécessitant une intégration temporelle le long des micro-états. Il existe cependant une corrélation subsistante entre les configurations due au faible nombre de coordonnées modifiées lors des mouvements successifs. Pour calculer une trajectoire déterminée dans l'espace des phases, on utilise la dynamique moléculaire.

C La Dynamique Moléculaire

Avec le développement de la puissance de calcul informatique, le traitement numérique du problème à N corps, analytiquement insoluble pour $N > 3$, a ouvert de nouvelles perspectives dans de nombreux champs scientifiques. Ce problème trouve notamment des applications en astronomie et en physique statistique. La MD repose sur l'intégration dans le temps des équations du mouvement d'un système moléculaire décrit par un hamiltonien $\mathcal{H}$. Elle permet une exploration déterministe des ensembles statistiques.

C.1. Résolution des équations du mouvement

La résolution dynamique des équations du mouvement peut être réalisée à partir des coordonnées hamiltoniennes qui respectent les équations de Hamilton décrivant leur évolution temporelle [7] :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \tag{II.22}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \tag{II.23}$$

où $\dot{q}_i$ et $\dot{p}_i$ sont les dérivées de q_i et p_i par rapport au temps. En prenant le hamiltonien de la mécanique classique pour un système isolé :

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) \tag{II.24}$$

avec m_i la masse de la particule associée à la coordonnée i on obtient les équations :

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \tag{II.25}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i} \tag{II.26}$$

La dépendance au temps du hamiltonien étant nulle, l'énergie mécanique du système est conservée. En l'absence de solution analytique des équations du mouvement, les algorithmes utilisés pour calculer les états successifs des systèmes isolés doivent être suffisamment précis dans leurs approximations numériques. Un algorithme particulièrement utilisé pour sa précision remarquable, son temps de calcul restreint et son faible besoin en stockage de données est l'algorithme de Verlet [99] et ses variantes.

L'algorithme de Verlet est une méthode d'Euler de second ordre très simple. En écrivant le développement de Taylor d'une coordonnée à un instant t, on peut calculer sa valeur

7. Toutes les observables traitées dans la section II C. sont instantanées. Les petits chapeaux sont donc superflus.

aux instants $t + dt$ et $t - dt$:

$$\begin{aligned} q_i(t+dt) &= q_i(t) + \dot{q}_i dt + \frac{\ddot{q}_i(t)}{2} dt^2 + \frac{\dddot{q}_i(t)}{6} dt^3 + \cdots \\ q_i(t-dt) &= q_i(t) - \dot{q}_i dt + \frac{\ddot{q}_i(t)}{2} dt^2 - \frac{\dddot{q}_i(t)}{6} dt^3 + \cdots \end{aligned} \tag{II.27}$$

En combinant ces équations on peut exprimer le terme d'ordre deux sans les termes d'ordres impairs :

$$\ddot{q}_i(t) = \frac{q_i(t+dt) + q_i(t-dt) - 2q_i(t)}{dt^2} + \mathcal{O}(dt^4) \tag{II.28}$$

Il est alors possible de calculer les moments conjugués en prenant la moyenne de $q_i(t+dt)$ et $q_i(t-dt)$ sur deux pas d'intégration.

Nous utilisons une variante de l'algorithme de Verlet appelée algorithme Verlet vitesses. Cette méthode calcule explicitement les vitesses des particules en réécrivant l'équation (II.28) telle que :

$$\begin{aligned} q_i(t+dt) &= q_i(t) + \frac{p_i(t)}{m_i} dt + \frac{\dot{p}_i(t)}{2m_i} dt^2 + \mathcal{O}(dt^4) \\ p_i(t+dt) &= p_i(t) + \frac{1}{2}\left(f_i(t) + f_i(t+dt)\right) dt \end{aligned} \tag{II.29}$$

où on a posé $f_i(t) = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i}$ la force ressentie par la particule associée à la coordonnée q_i selon cette dernière.

Ces équations pour lesquelles l'énergie est conservée génèrent une dynamique dans l'ensemble microcanonique (NVE). Cependant comme nous l'avons vu, il est souvent plus intéressant de travailler dans d'autres ensembles statistiques. Plusieurs méthodes existent pour contraindre la dynamique des particules de manière à ce qu'elle reproduise les grandeurs intensives fixées qui définissent les ensembles. On parle alors de dynamiques non-newtoniennes souvent inspirées des dynamiques de Langevin ou utilisant des hamiltoniens étendus.

C.2. Dynamique moléculaire à température constante

En MD, on relie la température à l'énergie cinétique moyenne E_k du système :

$$E_k = \langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} \rangle_M = \frac{l}{2} N k_B T \tag{II.30}$$

où l est le nombre de degrés de liberté des corpuscules composant le système et M le nombre de configurations enregistrées sur lesquelles la moyenne est calculée. Comme nous l'avons vu dans la section II C.1., dans l'ensemble NVE, l'énergie mécanique du système est constante mais aucune contrainte n'est imposée sur sa répartition entre

énergie potentielle et cinétique. La température fluctue donc mais à cause de l'exploration déterministe de l'espace des phases par le système en fonction de sa configuration initiale. L'objectif des dynamiques à température constante est de permettre au système d'échanger de l'énergie sous forme de chaleur afin de maintenir sa température moyenne constante. Ceci peut être fait de deux manières :

— en freinant globalement les particules à l'aide d'une force de freinage dépendant de leur vitesse pour dissiper le trop-plein d'énergie thermique tout en réinjectant une quantité d'énergie proportionnelle à la température recherchée dans le système. Ceci peut être fait à l'aide de forces d'intensité donnée agissant aléatoirement sur les particules pour converger vers l'équilibre thermique recherché. Ce type d'algorithme, dit de Langevin, est fondé sur le théorème de fluctuation dissipation et utilisé dans un grand nombre d'applications. [100] Cependant étant donné le caractère stochastique de la dynamique, elle n'est pas réversible dans le temps.

— en permettant au système d'échanger de l'énergie thermique avec un thermostat et en conservant l'énergie du couple système-thermostat. Ceci nécessite d'imposer des conditions sur l'ensemble des moments cinétiques des particules. Deux approches peuvent être mentionnées en raison de leurs utilisations importantes dans la littérature : le thermostat de Berendsen et la dynamique de Nosé-Hoover. Le thermostat de Berendsen utilise un facteur d'échelle sur les vitesses qui est fonction de l'éloignement de la température instantanée et de la température du thermostat. [101] Bien que la température converge effectivement vers la valeur désirée, ses fluctuations sont notoirement très peu représentatives de la physique des systèmes. [102] La simplicité de l'algorithme et la rapidité de la convergence vers les moyennes d'équilibre le rend néanmoins très employé en simulation moléculaire. Les approches de Nosé-Hoover modifient les opérateurs décrivant la dynamique des particules en s'attachant à explorer au mieux les différents ensembles statistiques. Ils préservent la réversibilité temporelle de la dynamique et sont réputés reproduire de manière robuste les fluctuations naturelles des systèmes et donc décrire correctement les ensembles statistiques. Les algorithmes de Berendsen et Nosé-Hoover ont tous deux été intégrés dans les codes de simulation utilisés au cours de ce travail. Néanmoins si les algorithmes de Berendsen auront un intérêt spécifique dans nos protocole expérimentaux, leur développement théorique ne présente que peu d'intérêt. [8]

L'idée de Nosé a été d'étendre les degrés de liberté offerts au système en incluant le thermostat dans le lagrangien décrivant le système et en modifiant les vitesses pour simuler l'échange d'énergie ayant lieu sur l'intervalle de temps intégré. [103] Cette approche a été revue par Hoover [104] pour la présenter avec le formalisme hamiltonien tout en se passant du facteur d'échelle sur les vitesses, puis par Martyna [105] qui a montré qu'ajouter des degrés de liberté supplémentaires permet d'assurer l'ergodicité de l'algorithme. L'algorithme simulant des trajectoires dans l'ensemble canonique utilise

8. Le lecteur intéressé trouvera les équations utilisées par l'ensemble de Berendsen équilibrant la pression dans la section IV B.2..

les équations suivantes [105] :

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \tag{II.31}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \tag{II.32}$$

$$\dot{\eta}_i = \frac{p_{\eta i}}{Q_i} \tag{II.33}$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \left[\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} - N k_B T\right] - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \tag{II.34}$$

$$\dot{p}_{\eta_i} = \left[\frac{p_{\eta_{i-1}}^2}{Q_{i-1}} - k_B T\right] - p_{\eta_{i-1}} \frac{p_{\eta_{i+1}}}{Q_{i+1}} \tag{II.35}$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \left[\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T\right] \tag{II.36}$$

Dans ces équations, le système est couplé à un nombre M de thermostats représentés par leurs coordonnées η, leurs moments conjugués $\mathbf{p}_\eta$ et leurs masses $\mathbf{Q}$. La dynamique du système est couplée au premier thermostat qui est lui même couplé au second (voir équations (II.32) et (II.34)). Les thermostats sont couplés les uns à la suite des autres par les équations (II.35) et (II.36). Ceci a valu à l'algorithme le nom de chaîne de Nosé-Hoover [9]. Cette extension permet de générer la distribution canonique et en assure l'ergodicité. Le hamiltonien associé est :

$$\mathcal{H}_{NHC}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{p_\eta}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{M} \frac{p_{\eta_i}^2}{2Q_i} + N K_B T \eta_1 + \sum_{i=2}^{M} k_B T \eta_i + U(\mathbf{q}) \tag{II.37}$$

C.3. Dynamique moléculaire à contrainte constante

De la même manière que pour la température, on peut calculer la pression instantanée P d'un système atomique à l'aide du viriel atomique :

$$P_{int} = -\frac{1}{3}\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}) \tag{II.38}$$

où $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur de contrainte interne d'ordre 2, généralement calculé à l'aide du Viriel atomique [106, 107] :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V}\left[\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^\alpha p_i^\beta}{m_i} + q_i^\alpha f_i^\beta\right] \tag{II.39}$$

où α et β représentent les indices des trois coordonnées spatiales définis tels que $x \equiv 1$, $y \equiv 2$ et $z \equiv 3$. Il est ainsi commode de définir la base orthonormée définissant les coordonnées $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$. Les coordonnées p_i^α et q_i^α désignent donc les coordonnées selon la direction α associée à la particule i et $f_i^\alpha = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i^\alpha}$ est la composante selon la direction

9. Souvent abrégé NHC pour Nosé-Hoover Chain

α de la force que subit la particule. Il est possible de projeter les forces subies sur les vecteurs reliant les différents atomes en interaction [106] :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V}\left[\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^\alpha p_i^\beta}{m^i} - \sum_{j>i}^{N} r_{ij}^\alpha f_{ij}^\beta\right)\right] \tag{II.40}$$

On définit alors $r_{ij}^\alpha = q_j^\alpha - q_i^\alpha$ et $f_{ij}^\alpha = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|}\frac{r_{ij}^\alpha}{\|\mathbf{r}_{ij}\|}$. Cette forme a l'avantage d'être indépendante de l'origine du repère. Le volume V est quant à lui défini par trois vecteurs comme un prisme pouvant contenir toutes les particules. On utilise généralement des volumes parallélépipédiques qui sont alors facilement définis par trois vecteurs $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$. Dans le référentiel du solide, le vecteur $\mathbf{a}$ est défini et maintenu colinéaire au vecteur $\mathbf{e}_1$ de la base orthonormée utilisée pour repérer les coordonnées des atomes.

Le premier algorithme contraignant la pression du système a été proposé par Andersen [108]. L'idée est celle qui a inspiré le thermostat de Nosé [10]. Initialement un simple degré de liberté simulant un piston était ajouté au lagrangien du système. Cette idée a été complétée par Parrinello et Rahman afin de permettre au système de changer non seulement de volume mais aussi de forme. [109, 110] En définissant $\underline{\underline{h}}$ le tenseur composé par les vecteurs définissant le volume, $\underline{\underline{h}} = \{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ (voir (II.133) pour son écriture tensorielle), on peut repérer la position d'une particule i à l'aide de la relation :

$$\mathbf{r}_i = \xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c} = \underline{\underline{h}}\mathbf{s_i} \tag{II.41}$$

dans laquelle $\mathbf{s_i} = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$ et les trois composantes ξ, η et ζ sont comprises entre 0 et 1. Il est à noter que le volume instantané V du système est alors défini comme le déterminant de $\underline{\underline{h}}$. On peut de plus définir le tenseur métrique :

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{h}}^T \underline{\underline{h}} \tag{II.42}$$

où l'exposant T désigne la transposée du tenseur. Les équations du mouvement peuvent alors se réécrire comme suit [110] :

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = \sum_{j\neq i} \frac{f_{ij}}{m_i}\frac{\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j}{\|\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j\|} - \underline{\underline{G}}^{-1}\dot{\underline{\underline{G}}}\dot{\mathbf{s}}_i \tag{II.43}$$

$$W\ddot{\underline{\underline{h}}} = \left(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{I}}P\right) V \underline{\underline{h}}^{T,-1} \tag{II.44}$$

$$\mathcal{H}_{PR}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, P) = \sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}W\mathbf{Tr}\left(\dot{\underline{\underline{h}}}^T\dot{\underline{\underline{h}}}\right) + PV \tag{II.45}$$

où l'exposant -1 dénote l'inverse du tenseur et W est la masse assignée au barostat. Cet ensemble NσT est en réalité qualifié d'ensemble à contrainte constante étant donné

10. On remarquera incidemment que les simulations à pression constante sont apparues avant les simulations à température constante. Elles décrivent l'ensemble isoenthalpique HPN dont la fonction de partition n'a pas été donnée ici.

que chaque terme du tenseur σ peut être assigné séparément à une valeur de consigne. Sous la forme présentée dans l'équation (II.45), l'énergie totale du système et du barostat prend en compte les échanges d'énergie mécanique entrainant des variations volumiques. Cependant, les déformations à volume constant du système entrainent elle aussi une variation de l'énergie interne qu'il est nécessaire de prendre en compte.

À partir d'une configuration de référence définie par le tenseur $\underline{\underline{h_0}}$, on peut définir à l'aide de l'équation (II.41) le déplacement d'un atome par rapport à un changement de forme défini par le tenseur $\underline{\underline{h}}$:

$$\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 = (\underline{\underline{h}}\underline{\underline{h_0}}^{-1} - 1)\mathbf{r}_0 \tag{II.46}$$

On peut y voir une analogie avec le tenseur des déformations locales de la mécanique des milieux continus [111, 112] (voir section II E.2.). On peut donc calculer la déformation instantanée du volume à l'aide de l'équation :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\left[\underline{\underline{h_0}}^{T,-1}\underline{\underline{G}}\underline{\underline{h_0}}^{-1} - \underline{\underline{I}}\right] \tag{II.47}$$

où $\underline{\underline{I}}$ est le tenseur identité. Entre deux pas de simulation consécutifs aux temps t et $t + dt$, le tenseur $\underline{\underline{h_0}}$ est le tenseur au temps t et le tenseur $\underline{\underline{h}}$ le tenseur au temps $t + dt$. La quantité conservée par le système se réécrit alors :

$$\mathcal{H}'_{PR}(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, P) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}W\mathbf{Tr}\left(\underline{\underline{\dot{h}}}^T\underline{\underline{\dot{h}}}\right) + V_0\mathbf{Tr}\left(\underline{\underline{\sigma\varepsilon}}\right) \tag{II.48}$$

où l'énergie de déformation relative est calculée à l'aide du dernier terme de la droite de l'équation.

C.4. Équations du mouvement à contrainte et température constantes

Pour décrire l'ensemble isobare-isotherme, il faut donc combiner les équations (II.48) et (II.37). Les équations combinées nécessitent de prendre en compte tous les degrés de liberté du système, notamment les d degrés de liberté ajoutés par les thermostats. En notant $\mathbf{p}_i$ et $\mathbf{q}_i$ les vecteurs contenant les coordonnées de moment et position de la

particule i, la version dérivée par Shinoda [113] est présentée ci-après :

$$\underline{\underline{\tau}} = \underline{\underline{h}}_0^{-1}(\underline{\underline{\sigma}} - P\underline{\underline{I}})\underline{\underline{h}}_0^{T,-1} \tag{II.49}$$

$$\pi_{\alpha\beta} = c\sum_{\mu,\nu} G_{\alpha\mu}G_{\mu\nu}\dot{h}_{\nu\beta} \tag{II.50}$$

$$\dot{\underline{\underline{\pi}}} = V\left(P_{int} - P\underline{\underline{I}}\right) - \underline{\underline{h\tau h}}^T + \left(\frac{1}{3N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i}\right)\underline{\underline{I}} - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1}\underline{\underline{\pi}} \tag{II.51}$$

$$\dot{\underline{\underline{h}}} = \frac{1}{W}\underline{\underline{\pi h}} \tag{II.52}$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{1}{W}\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\pi}}^T\underline{\underline{\pi}}) - (3N + d^2)k_BT - \frac{p_{\eta_1}p_{\eta_2}}{Q_2} \tag{II.53}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{1}{W}\left(\underline{\underline{\pi}}\mathbf{p}_i - \frac{1}{3N}\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\pi}})\mathbf{p}_i\right) - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1}\mathbf{p}_i \tag{II.54}$$

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{1}{W}\underline{\underline{\pi}}\mathbf{q}_i \tag{II.55}$$

où c est une constante de couplage introduite par Ray. [114] L'équation (II.53) ne donne que l'équation de dérivée du moment du premier maillon de la chaîne de thermostat car les équations des autres maillons sont similaires à l'équation (II.35).

C.5. Masses des barostats et thermostats

Les dynamiques à température et contrainte constantes utilisant des hamiltoniens étendus nécessitent l'introduction de masses qui servent de constantes de couplage du système avec les coordonnées des thermostats et barostats. On peut réécrire les masses associées aux coordonnées supplémentaires en fonction des périodes de fluctuations de chacun des degrés de liberté supplémentaires. [115] Pour un système à d dimensions et contenant N particules, on définit $N_f = dN$. Ainsi on peut réécrire la masse des barostats et thermostats :

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{N_f k_B T}{\omega_T^2} \\ Q_i &= \frac{k_B T}{\omega_T^2} \\ W &= \frac{(N_f + d)k_B T}{d\omega_P^2} \end{aligned} \tag{II.56}$$

où ω_T est la période des thermostats et ω_P celle du barostat. En pratique, on utilise les temps caractéristiques comme constantes de couplage :

$$\begin{aligned} \tau_T &= \omega_T^{-1} \\ \tau_P &= \omega_P^{-1} \end{aligned} \tag{II.57}$$

D Représentation d'un système en simulation moléculaire

Sur des échelles de temps suffisamment longues, la représentation des molécules peut se faire en ne tenant compte que de la dynamique des noyaux. Les interactions quantiques sont alors approchées par des interactions classiques. La représentation explicite de tous les atomes peut de plus être approchée de différentes manières selon le degré de précision recherché et la taille des systèmes étudiés. Nous présentons ici les modèles que nous avons utilisés pour représenter les molécules et leurs interactions.

D.1. Discrétisation des molécules en centres de forces

Les molécules sont discrétisées en centres de forces. Ces derniers peuvent représenter des atomes ou des groupes d'atomes (pseudo-atomes). On peut notamment grouper les atomes d'hydrogène avec les atomes auxquels ils sont liés dans des pseudo-atomes. Ainsi dans le cas du polyéthylène, il est possible de représenter les groupes méthyle CH_3 et méthylène CH_2 à l'aide d'un seul centre de forces. Ces modèles sont appelés Atomes Unifiés (AU) [11] par opposition aux modèles tout-atomes (AA) [12]. Les modèles UA permettent de réduire le nombre de centres de forces représentant un système afin de diminuer le temps de calcul. Il est en plus possible de prendre en compte le caractère asymétrique des groupements représentés en AU en décalant les centres de forces des pseudo-atomes par rapport à leurs centres de masse. Ces modèles sont appelés Atomes Unifiés Anisotropes (AUA) et améliorent le réalisme des interactions à distance entre les groupements. Pour un système de N particules le temps de calcul est généralement proportionnel à $N \log N$ (selon l'algorithme utilisé). Les représentations UA et les champs de forces associés sont calibrés de manière à ce que les propriétés structurales des systèmes reproduisent les observations expérimentales. Cependant des différences de comportement et de propriétés (diffusion, densité à l'équilibre...) entre les simulations peuvent êtres dues à l'utilisation de différents modèles. Les modèles de molécules sont généralement simulés dans des volumes parallélépipédiques.

D.2. Potentiels et champs de forces

Le choix des interactions potentielles entre les centres de forces définit un champ de forces. L'énergie potentielle du système dépend donc de leurs interactions et positions relatives. Pour chacun de ces champs, les paramètres peuvent soit être ajustés pour représenter au mieux des propriétés physiques connues du système réel (densité, maille cristalline...), approche dite top-down, soit résulter de calculs issus de simulations plus fines, notamment quantiques, approche dite bottom-up. Ainsi, il existe plusieurs

11. ou UA pour United atoms
12. pour All atoms

manières de représenter une même interaction qui ont été adaptées à des systèmes spécifiques et qui diffèrent les unes des autres au niveau des valeurs des constantes ou des formes analytiques utilisées pour calculer les forces et les énergies. Nous présentons ici les formes analytiques utilisées pour représenter les interactions intermoléculaires et intramoléculaires :

- **Interaction intermoléculaires** : Il s'agit de l'approximation des phénomènes de repulsion de Pauli et d'interactions de Van der Waals entre les centres de forces (dispersion-répulsion). Ces interactions apparaissent entre les centres de forces de molécules différentes mais peuvent aussi être prises en compte entre les centres de forces d'une même molécule séparés par plusieurs liaisons covalentes. Plusieurs potentiels peuvent être utilisés pour les décrire dans un champ de forces donné. Ces potentiels ne dépendent que de la distance entre deux atomes.
  - *Le potentiel de Lennard-Jones* : Il s'agit d'un des potentiels les plus utilisés pour représenter les interactions de Van der Waals. Sa formulation mathématique est :
  $$U^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{6} \right] \tag{II.58}$$
  où ϵ et σ_0 représentent respectivement le minimum d'énergie et le rayon du centre de forces. Il s'agit des paramètres ajustables du potentiel. La divergence en $r = 0$ vers $+\infty$ représente l'exclusion atomique et la limite nulle en $r = +\infty$ modélise la faiblesse de l'interaction longue portée (voir figure II.1). Des formes alternatives existent avec différents couples d'exposants notamment le couple 9 et 6. Une autre écriture du potentiel de Lennard-Jones équivalente à la première existe :
  $$U^{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{eq}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma_{eq}}{r}\right)^{6} \right] \tag{II.59}$$
  où σ_{eq} est la distance d'équilibre entre les centres de forces pour laquelle on a :
  $$\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=\sigma_{eq}} = 0 \tag{II.60}$$
  - *Le potentiel de Buckingham* : De forme très proche du potentiel de Lennard-Jones (voir figure II.1), sa formulation mathématique est :
  $$U(r) = Ae^{\frac{-r}{\rho}} - \left(\frac{C}{r^6}\right) \tag{II.61}$$
  où les paramètres ajustables sont A, ρ et C. Certains arguments suggèrent que l'approximation de la répulsion de couches électroniques serait mieux représentée par une exponentielle mais la convergence de cette dernière en $r = 0$ à laquelle s'ajoute la divergence du terme en r^{-6} fait changer le signe de la dérivée et rend le potentiel infiniment attractif à très courte distance. Ceci peut poser des problèmes numériques pour des pas d'intégration trop importants ou lorsque le potentiel est mal paramétré.

Chaque couple d'atomes en interaction utilise une forme de potentiel et un jeu de paramètres spécifiques. Par souci de temps de calcul et étant donné la faiblesse relative des interactions de van der Waals à longue distance, le calcul est généralement effectué sur des centres de forces voisins d'une distance inférieure à $2,5\sigma_0$. Si cette distance de coupure introduit une erreur relativement faible par rapport au calcul total des forces, il reste important de savoir quelle distance a été utilisée pour la reproductibilité des résultats de calcul. Pour le calcul de grandeurs dépendant des interactions comme la pression et l'énergie totale d'interaction, les rayons de coupure nécessitent l'introduction d'un terme correctif longue distance. Ce terme est issu d'une approximation champ moyen dépendant du rayon de coupure, du nombre d'atomes dans le système et du potentiel utilisé. Dans le cas des systèmes chargés, on peut ajouter des charges et des moments dipolaires sur les atomes et les pseudo-atomes pour calculer les forces d'interactions électrostatiques. Nos modèles n'étant pas chargés, nous n'avons pas eu à utiliser ce type d'interaction. Elles posent cependant souvent des problèmes en simulation moléculaire en raison de leur longues portées. Elles sont souvent calculées grâce à des techniques faisant appel à des transformations de Fourier des coordonnées facilitant l'utilisation de sommations d'Ewald. Ces méthodes ne seront pas décrites ici.

- **Interactions intramoléculaires** : Les interactions intramoléculaires cherchent à reproduire la dynamique interne des molécules. Les degrés de liberté internes sont les longueurs des liaisons covalentes, les angles entre liaisons successives ainsi que les torsions autour des liaisons. Les liaisons et les angles entre ces dernières peuvent être contraints ou représentés par des potentiels harmoniques (voir équations (II.62) et (II.63)) [13]. Les potentiels de torsion contraignent quant à eux la rotation autour des liaisons. Ils prennent la forme de sommes de puissances de cosinus pondérées par des coefficients ajustables (voir équation (II.65)).
  - Potentiel de liaison :
  $$V(l) = \frac{1}{2}k_l(l - l_0)^2 \tag{II.62}$$
  où l est la longueur entre deux atomes liés de manière covalente et l_0 la longueur d'équilibre. k_l est la constante de force associée à la liaison.
  - Potentiel de pliage :
  $$V_1(\theta) = \frac{1}{2}k_p(\theta - \theta_0)^2 \tag{II.63}$$
  $$V_2(\theta) = \frac{1}{2}k_p(\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \tag{II.64}$$

13. On notera les deux formes analytiques pouvant être utilisées pour les angles. Certaines géométries comme les molécules linéaires peuvent introduire des difficultés numériques lors de l'intégration des équations du mouvement lorsque $\sin\theta$ ou $\cos\theta$ sont nuls. Il est parfois préférable d'utiliser une forme plutôt qu'une autre selon la géométrie du système étudié.

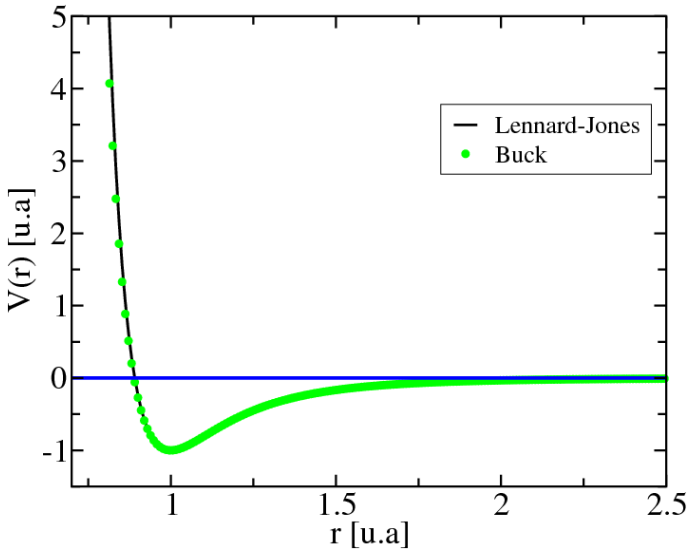


Figure II.1: *Potentiels de Lennard-Jones et Buckingham superposés après réduction des paramètres à des valeurs adimensionnées. La distance d'équilibre σ_{eq} est paramétrée à 1. [116]*

où θ est l'angle entre deux liaisons successives et θ_0 l'angle d'équilibre. k_p est la constante de force associée au potentiel.

— Potentiel de torsion :

$$V(\Phi) = \sum_{i=0}^{8} a_i \cos^i(\Phi) \tag{II.65}$$

où Φ est l'angle entre les deux plans contenant deux paires de liaisons consécutives [14]. 9 valeurs a_i sont utilisées pour calibrer le potentiel.

D.3. Conditions périodiques aux bords, convention d'image minimum

Malgré les capacités de calcul toujours plus importantes, le nombre de molécules que peut contenir un système en simulation moléculaire reste bien en dessous des quantités de matière accessibles expérimentalement. Il est en effet inenvisageable de simuler une mole de matière à l'échelle moléculaire. Il est alors légitime de se demander comment la simulation moléculaire arrive à reproduire les propriétés macroscopiques de la matière. Deux techniques peuvent être mises en place à cette fin : les conditions périodiques aux bords et la convention d'image minimum.

Les conditions aux bords d'une simulation moléculaire sont importantes. En effet, le rapport de la surface sur le volume simulé est très élevé. Une grande partie des atomes voit les limites du volume et des effets de bords peuvent apparaître. Les conditions périodiques consistent à reproduire périodiquement le système simulé dans les directions

14. Voir les figures B.1 et B.2 dans les annexes

de l'espace souhaitées. Ceci a pour effet de simuler un milieu continu infini. Ainsi, lorsqu'une particule sort par une des faces du volume simulé, ses coordonnées sont modifiées de manière à la réintroduire par la face opposée.

Afin de déterminer si deux centres de forces interagissent, il faut appliquer la convention d'image minimum qui permet de déterminer, entre un centre de forces et son image, lequel des deux est le plus proche de chaque centre de forces. Il est alors important de tenir compte de la portée des interactions à distance. Les centres de forces ne doivent interagir qu'avec une seule image de leurs partenaires et ne doivent pas interagir avec leur propre image. Les volumes à simuler doivent donc avoir leur plus petite arrête au moins deux fois plus grande que le plus grand rayon de coupure du champ de force.

Les conditions périodiques peuvent néanmoins influencer les propriétés des molécules et du système. Une discussion de l'effet des conditions périodiques sur des systèmes de formes plus compliquées que le parallélépipède peut être trouvée dans le livre de Allen et Tildesley. [117] Les conditions périodiques suppriment les fluctuations dont les longueurs d'onde sont plus grandes que les longueurs du volume simulé. Il faut donc être prudent lorsque l'on veut reproduire des phénomènes de transition de systèmes, par exemple près du point critique. Les conditions périodiques n'ont cependant que peu d'effet sur le calcul des propriétés thermodynamiques à l'équilibre.

E Mécanique des solides

E.1. Tenseur des déformations, tenseur des contraintes

Lors de l'application d'une force, les solides se déforment. Leurs points matériels se déplacent dans un système de coordonnées par rapport à un état de référence. On peut donc représenter la déformation à l'aide du champ de vecteurs représentant le déplacement d'un point matériel. [111] En reprenant la définition de l'équation (II.46) mais cette fois-ci appliquée à l'ensemble des points matériels d'un solide, on peut définir la déformation comme le tenseur :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial e_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial e_\alpha} + \frac{\partial u_\nu}{\partial e_\alpha}\frac{\partial u_\nu}{\partial e_\beta}\right) \tag{II.66}$$

où u_α est la coordonnée des vecteurs du champ de vecteurs $\mathbf{u}$ définis par l'équation (II.46). La convention d'Einstein est appliquée et les indices répétés sont sommés sur tous leurs valeurs. Ce tenseur est symétrique par définition. Lorsque les déformations sont suffisamment faibles, les termes du second ordre sont nuls. Le tenseur est alors simplement défini :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial e_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial e_\alpha}\right) \tag{II.67}$$

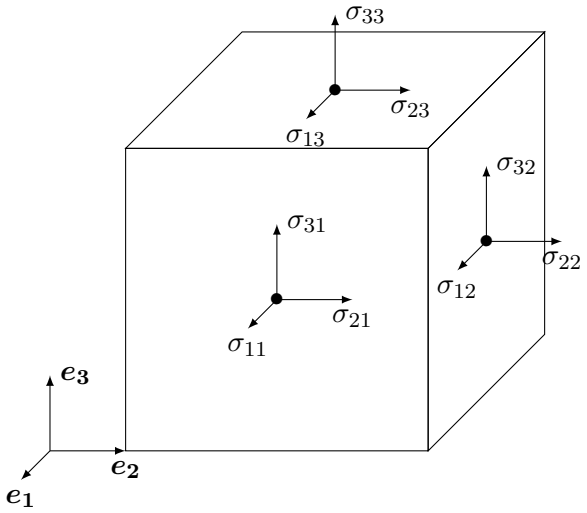


Figure II.2: *Schéma d'un volume élémentaire dans le repère* $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ *où les éléments du tenseur* $\sigma_{\alpha\beta}$ *sont représentés sur leurs faces d'application respectives.*

Il est possible de montrer que ce tenseur est diagonalisable selon une base de coordonnées principales. Dans cette base on peut montrer que la variation volumique est proportionnelle à la trace du tenseur. La trace du tenseur est indépendante de la base et les éléments diagonaux sont donc les seuls à contenir de l'information sur les changements de volume. Les éléments hors diagonaux contiennent quant à eux les informations sur les changements de forme du matériau déformé.

Dans n'importe quel volume suffisamment grand d'un solide continu, les forces se compensent. Lorsque le solide est soumis à une déformation, des contraintes internes apparaissent en raison de l'écart à l'équilibre mécanique de la configuration moléculaire. On peut considérer la force résultante sur un volume comme la somme des forces s'appliquant sur les faces du volume. Dans un repère orthonormé tel que les faces d'un volume parallélépipédique sont définies afin que chaque face soit orthogonale à un des vecteurs, on peut décomposer chaque force s'appliquant sur chacune des faces sur les vecteurs de la base. Soient trois surfaces $\{\mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$, $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_3\}$ et $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2\}$, la composante d'une force selon l'axe e_α s'appliquant à la surface orthogonale au vecteur e_β sera l'élément $\sigma_{\alpha\beta}$ du tenseur des contraintes du solide (voir le schéma de la figure II.2). On peut alors écrire le travail mécanique nécessaire pour déformer un solide, comme le produit de la contrainte produite par la déformation relative du volume. Le travail par unité de volume s'écrit :

$$\delta\mathcal{W} = \sigma_{\alpha\beta}\delta\varepsilon_{\alpha\beta} \tag{II.68}$$

Ceci permet de réécrire la variation de l'énergie interne pour un système de volume V :

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + V\sigma_{\alpha\beta}\mathrm{d}\varepsilon_{\alpha\beta} \tag{II.69}$$

Ainsi que la variation d'énergie libre :

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + V\sigma_{\alpha\beta}\mathrm{d}\varepsilon_{\alpha\beta} \tag{II.70}$$

On peut alors définir les contraintes en fonction des conditions de déformation du solide [111] :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right|_S = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right|_T \tag{II.71}$$

La condition d'équilibre thermodynamique impose que $\sigma = 0$ à $\varepsilon = 0$. Or la déformation est définie par rapport à un état de référence. Il est commun de prendre comme référence l'état du système dans lequel aucune pression ne lui est appliquée. Pour un système donné, on peut donc écrire la totalité du travail mécanique transformable dans le système :

$$\mathcal{W} = V_0\mathbf{Tr}(\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}) \tag{II.72}$$

Étant donné les conditions d'équilibre présentées en début de paragraphe, on comprend que, pour un solide sur lequel s'exerce seulement une contrainte hydrostatique P, l'équilibre des forces impose la condition :

$$P_\alpha \mathrm{d}s_\beta + \sigma_{\alpha\beta}\mathrm{d}s_\beta = 0 \tag{II.73}$$

pour un élément de surface ds_β orthogonal au vecteur de direction β. À l'équilibre hydrostatique, le tenseur s'écrit donc :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -P\underline{\underline{I}} \tag{II.74}$$

On peut donc retrouver la définition de l'équation (II.38) :

$$P = -\frac{1}{3}\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}) \tag{II.75}$$

Il est alors utile de différencier les déformations dues à la pression hydrostatique et les déformations des forces externes (compression, cisaillement) par rapport à la forme de référence. On peut alors séparer les contributions au tenseur des contraintes :

$$\underline{\underline{\sigma}}^H = \frac{1}{3}\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma}})\underline{\underline{I}} \tag{II.76}$$

$$\underline{\underline{\sigma}}^D = \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}}^H \tag{II.77}$$

On appelle les tenseurs $\underline{\underline{\sigma}}^H$ et $\underline{\underline{\sigma}}^D$ respectivement tenseur hydrostatique et déviatorique. À partir de l'équation (II.70), on peut ainsi écrire la variation d'énergie libre [15] en fonction d'une part des variations de volume dues à la pression et d'autre part en fonction

15. La même écriture peut être faite à partir de l'énergie et de l'équation (II.69).

des autres forces externes appliquées au système :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - V_0\left[\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}^H \mathrm{d}\underline{\underline{\varepsilon}}) + \mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}^D \mathrm{d}\underline{\underline{\varepsilon}})\right] \\ &= -S\mathrm{d}T - P\Delta V + V_0\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma}}^D \mathrm{d}\underline{\underline{\varepsilon}}) \end{aligned} \tag{II.78}$$

où $\Delta V = V - V_0$ avec $V = \mathbf{det}(V_0(\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\varepsilon}}))$. Cette forme de la variation énergétique prend en compte l'énergie de tout type de déformations, à volume constant ou non.

E.2. Loi de Hooke généralisée

La loi de Hooke stipule que la déformation d'un matériau par rapport à un état initial est proportionnelle à la force qui lui est appliquée. Cette loi décrit le régime élastique :

$$f = C\Delta l \tag{II.79}$$

où f est la force appliquée au matériau, C une constante et Δl son allongement relatif $l - l_0$. Pour un matériau à l'équilibre on peut donc dire que la force appliquée par unité de surface est opposée à la contrainte interne du matériau et égale en intensité. On a donc :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{s_\beta} f^\alpha \tag{II.80}$$

quand une force de direction α est appliquée sur la face normale à la direction β. En reprenant la définition de la déformation relative de l'équation (II.67), on peut déterminer un ensemble de constantes de proportionnalité telles que :

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu} \tag{II.81}$$

où les constantes élastiques $C_{\alpha\beta\mu\nu}$ forment un tenseur de rang 4. L'équation (II.81) est la loi de Hooke généralisée. Elle permet de prédire la déformation élastique d'un matériau étant donné toutes les contraintes qu'il subit si les constantes $C_{\alpha\beta\mu\nu}$ sont connues. Les constantes élastiques donnant une relation vis à vis des déformations relatives à un état thermodynamique donné, elles sont caractéristiques du matériau ou de l'assemblage de matériaux formant le système et non de sa forme.

Physiquement, les constantes élastiques sont donc les dérivées secondes des potentiels thermodynamiques. En effet, on voit que :

$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}\partial \varepsilon_{\mu\nu}}\right|_T \tag{II.82}$$

On notera les symétries que cela implique pour le tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$. D'une part la symétrie des tenseurs $\underline{\underline{\sigma}}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ implique une symétrie sur les paires d'indices $\alpha\beta$ et $\mu\nu$. D'autre part, les potentiels thermodynamiques étant des fonctions continues, les relations de Maxwell

et le théorème de Schwartz impliquent l'égalité des dérivées successives par rapport à deux variables quel que soit l'ordre des dérivations. On peut donc écrire les relations de symétrie :

$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = C_{\beta\alpha\mu\nu} \tag{II.83}$$
$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = C_{\alpha\beta\nu\mu}$$
$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = C_{\mu\nu\alpha\beta}$$

E.3. Lien entre tenseur des constantes élastiques et modules élastiques

Dans un matériau homogène et isotrope, l'équation (II.78) permet de faire un développement de la variation énergétique lors d'une déformation isotherme. En raison des symétries des différents tenseurs, on trouve alors :

$$\mathrm{d}F = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}\partial\varepsilon_{\mu\nu}} \tag{II.84}$$
$$F = F_0 + V_0\left(\frac{1}{2}C_{\alpha\alpha\alpha\alpha}\varepsilon_{\alpha\alpha}^2 + C_{\alpha\beta\mu\nu}\varepsilon_{\alpha\beta}\varepsilon_{\mu\nu}\right) \tag{II.85}$$

Le tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ peut alors se réécrire en utilisant les coefficients de Lamé λ et G le module de cisaillement :

$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = \lambda\delta_{\alpha\beta}\delta_{\mu\nu} + G(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}) \tag{II.86}$$

Plusieurs constantes existent pour décrire les propriétés élastiques d'un matériau. Ces dernières fonctionnent par couples et n'importe quel couple de constantes suffit pour décrire l'intégralité des propriétés mécaniques du matériau. On peut donc exprimer toutes les constantes par combinaisons de paires. Quelques coefficients souvent utilisés sont donnés ci-dessous :

$$K = \lambda + \frac{2}{3}G \tag{II.87}$$
$$\boldsymbol{\nu} = \frac{\lambda}{2(\lambda + G)} \tag{II.88}$$
$$E = 2G(1+\nu) \tag{II.89}$$

où K est le module de compressibilité isotactique ($\frac{1}{K} = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$), $\boldsymbol{\nu}$ le coefficient de Poisson et E le module d'Young du matériau. Les modules G et E sont très utilisés pour caractériser les matériaux (voir section I C.).

E.4. Symétries et écriture de Voigt

D'après la définition de la déformation donnée dans l'équation (II.67) et la relation de proportionnalité de l'équation (II.81), les tenseurs des contraintes et des déformations sont symétriques. Ils sont donc composés de seulement six termes indépendants. Ces termes peuvent être réécrits sous une forme vectorielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \tag{II.90}$$

Cette notation a été introduite par Woldemar Voigt qui lui a laissé son nom. Pour la simplicité de lecture, les indices sont aussi remplacés par les équivalences $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$. Cependant, il est important de noter que l'écriture vectorielle du tenseur des déformations nécessite quelques modifications afin que les relations de l'équation (II.81) soient conservées. En effet le calcul explicite des dérivations secondes de l'énergie fait intervenir les dérivées par rapport aux termes symétriques $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et $\varepsilon_{\beta\alpha}$. Ceci est dû au fait que la variation énergétique de cisaillement est proportionnelle à la déformation angulaire entre les arêtes du volume et non à la simple déformation dans le repère eulérien. [16] La déformation angulaire se calcule comme deux fois la déformation dans le repère eulérien (voir schéma figure II.3) et on a donc :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \tag{II.91}$$

où contrairement à l'écriture vectorielle du tenseur des contraintes, un facteur deux apparait pour les trois derniers termes ($\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23} \ldots$) [17]. Ce facteur permet notamment de conserver, dans le calcul des variations d'énergie, la relation :

$$\mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma\varepsilon}}) = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \tag{II.92}$$

16. Une description eulérienne considère comme indépendantes l'évolution temporelle du référentiel spatiale et celle de la matière dans un volume donné. Le référentiel spatial est maintenu fixe. Par opposition, la description lagrangienne décrit la variation de position des points constituant le volume de matière initial par rapport à son état de référence. Elle impose donc que le référentiel suive ces déplacements et les déformations. La transformation de l'écriture tensorielle à l'écriture de Voigt passe d'un type de description à l'autre.

17. La notation habituelle de $2\varepsilon_{ij}$ pour $i \neq j$ est γ_{ij} mais elle empiète sur la notation des angles entre les arêtes des volumes simulés. Nous pourrons désigner l'angle par θ_{ij} (voir figure II.3 et section II F.1.)

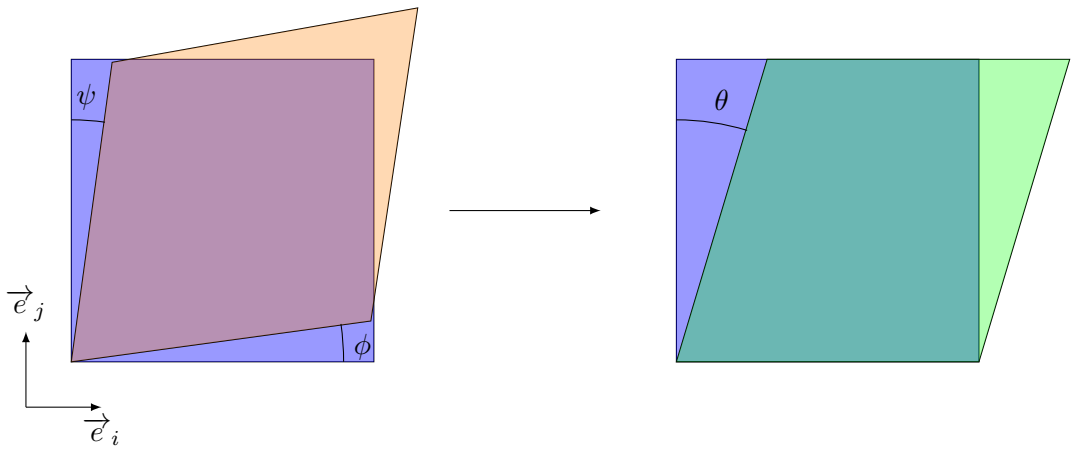


Figure II.3: *Déformation définie géométriquement dans le référentiel eulérien (gauche) et déformation angulaire dans le référentiel du solide (droite). L'état de référence (en bleu) est déformé de la même manière dans les deux référentiels. Pour une déformation donnée $\theta = \phi + \psi$.*

où $\boldsymbol{\sigma}$ est la notation vectorielle de $\underline{\underline{\sigma}}$. On peut alors réécrire la relation tensorielle entre contraintes et déformations :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \tag{II.93}$$

Si la structure interne du matériau présente trois plans de symétrie, ce matériau est dit orthotrope et peut être caractérisé par neuf termes C_{ij} indépendants :

$$\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \tag{II.94}$$

Pour un matériau homogène isotrope, on peut simplifier l'écriture du tenseur avec les coefficients de Lamé :

$$\underline{\underline{\underline{C}}} = \begin{pmatrix} \lambda+2G & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2G & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2G & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G \end{pmatrix} \tag{II.95}$$

E.5. Transformations spatiales

Les valeurs des tenseurs $\underline{\underline{\underline{C}}}$ et $\underline{\underline{\sigma}}$ dépendent du référentiel spatial et notamment de son orientation. Il peut arriver, en pratique, que le référentiel dans lequel sont définis les axes de déformation ne coïncide pas avec un référentiel idéal pour tenir compte des potentielles symétries du matériau. Il est cependant souvent possible de passer d'un référentiel à un autre à l'aide de simples rotations et translations, on peut alors appliquer une transformation adéquate aux différents tenseurs. On définit une matrice de rotation quelconque $\underline{\underline{R}}$:

$$\underline{\underline{R}} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \tag{II.96}$$

Appliquée au tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$ la rotation s'écrit :

$$\sigma^*_{ij} = R_{ik} R_{js} \sigma_{ks} \tag{II.97}$$

où σ^*_{ij} est l'élément du tenseur des contraintes dans le nouveau système de coordonnées. De la même manière, avec un tenseur de rang 4 :

$$C^*_{ijkl} = R_{ip} R_{jq} R_{kr} R_{lt} C_{pqrt} \tag{II.98}$$

Cependant ces équations ne sont pas directement transposables à la notation de Voigt. On peut cependant utiliser une matrice $\underline{\underline{K}}$ [118] :

$$\underline{\underline{K}} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_1 & 2\mathbf{K}_2 \\ \mathbf{K}_3 & \mathbf{K}_4 \end{pmatrix} \tag{II.99}$$

Où on définit les sous-matrices :

$$\underline{\underline{\mathbf{K}_1}} = \begin{pmatrix} R^2_{11} & R^2_{12} & R^2_{13} \\ R^2_{21} & R^2_{22} & R^2_{23} \\ R^2_{31} & R^2_{32} & R^2_{33} \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{\mathbf{K}_2}} = \begin{pmatrix} R_{12}R_{13} & R_{13}R_{11} & R_{11}R_{12} \\ R_{22}R_{23} & R_{23}R_{21} & R_{21}R_{22} \\ R_{32}R_{33} & R_{33}R_{31} & R_{31}R_{32} \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{\mathbf{K}_3}} = \begin{pmatrix} R_{21}R_{31} & R_{22}R_{32} & R_{23}R_{33} \\ R_{31}R_{11} & R_{32}R_{12} & R_{33}R_{13} \\ R_{11}R_{21} & R_{12}R_{22} & R_{13}R_{23} \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{\mathbf{K}_4}} = \begin{pmatrix} R_{22}R_{33} + R_{23}R_{32} & R_{23}R_{31} + R_{21}R_{33} & R_{21}R_{32} + R_{22}R_{31} \\ R_{32}R_{13} + R_{33}R_{12} & R_{33}R_{11} + R_{31}R_{13} & R_{31}R_{12} + R_{32}R_{11} \\ R_{12}R_{23} + R_{13}R_{22} & R_{13}R_{21} + R_{11}R_{23} & R_{11}R_{22} + R_{12}R_{21} \end{pmatrix}$$

On peut alors réécrire simplement les équations (II.97) et (II.98) en écriture de Voigt [118] :

$$\boldsymbol{\sigma}^* = \mathbf{K}\boldsymbol{\sigma} \tag{II.100}$$

$$\underline{\underline{C}}^* = \mathbf{K}\underline{\underline{C}}\mathbf{K}^T \tag{II.101}$$

E.6. Modules de Voigt, Reuss et Hill

Le tenseur des constantes élastiques présente des symétries particulières en fonction des symétries des matériaux. Il est donc relativement aisé de prévoir le nombre de termes du tenseur indépendants en fonction de la géométrie interne d'un solide. Or, lorsque le matériau est composé de plusieurs phases de géométries ou d'orientations différentes, la symétrie sous-jacente peut être perdue. Pour un matériau polycristallin ou pour un empilement de phases, il est cependant possible de calculer le tenseur d'un motif répété dans l'espace mais orienté de manière aléatoire. On peut alors estimer les constantes élastiques isotropes du matériau en intégrant les termes du tenseur sur toutes les rotations possibles. [76, 119]

Voigt et Reuss ont calculé les modules d'Young et de cisaillement E et G d'un empilement polycristallin de cette manière. En raison de leurs hypothèses sur la continuité de la contrainte ou de la déformation lors de l'intégration, ils ont respectivement calculé une valeur maximale et une valeur minimale, bornant l'estimation de la valeur réelle. Le

calcul des modules de Voigt se fait ainsi :

$$E_V = \frac{(A_V - B_V + 3C_V)(A_V + 2B_V)}{2A_V + 3B_V + C_V} \tag{II.102}$$

$$G_V = \frac{A_V - B_V + 3C_V}{5} \tag{II.103}$$

$$A_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \tag{II.104}$$

$$B_V = \frac{C_{12} + C_{23} + C_{13}}{3} \tag{II.105}$$

$$C_V = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \tag{II.106}$$

et celui des modules de Reuss :

$$E_R = \frac{5}{3A_R + 2B_R + C_R} \tag{II.107}$$

$$G_R = \frac{5}{4A_R - 4B_R + 3C_R} \tag{II.108}$$

$$A_R = \frac{S_{11} + S_{22} + S_{33}}{3} \tag{II.109}$$

$$B_R = \frac{S_{12} + S_{23} + S_{13}}{3} \tag{II.110}$$

$$C_R = \frac{S_{44} + S_{55} + S_{66}}{3} \tag{II.111}$$

où $\underline{\underline{S}}$ est le tenseur des souplesses, inverse du tenseur $\underline{\underline{C}}$:

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{C}}^{-1} \rightarrow \varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{II.112}$$

Hill a suggéré que les moyennes arithmétiques ou géométriques des valeurs calculées par Voigt et Reuss sont de bonnes approximations empiriques des valeurs réelles. [76] On utilisera les valeurs de Hill :

$$E_H = \frac{E_V + E_R}{2} \tag{II.113}$$

$$G_H = \frac{G_H + G_R}{2}$$

F Propriétés mécaniques et simulation moléculaire

Les méthodes de simulation moléculaire sont utilisées depuis longtemps pour estimer les propriétés mécaniques des solides, notamment les constantes élastiques. Nous allons ici décrire les techniques développées dans la littérature que nous avons retenues.

F.1. Réponse linéaire à des déformations imposées

Les propriétés mécaniques des solides reposent sur des mécanismes à l'échelle moléculaire et on s'attend à ce que la relation (II.81) se vérifie lors de simulations moléculaires. Les termes du tenseur $\underline{\underline{C}}$ sont indépendants des contraintes et déformations dans le régime linéaire, la relation de proportionnalité nous permet d'écrire :

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\mu\nu}} = C_{\alpha\beta\mu\nu} \tag{II.114}$$

Ou en notation de Voigt (voir section II E.4.) :

$$\frac{\sigma_{\alpha}}{\varepsilon_{\beta}} = C_{\alpha\beta} \tag{II.115}$$

En imposant une déformation ε_β et en calculant les variations de la contraintes σ_α du système, il est donc possible de calculer la valeur $C_{\alpha\beta}$ du tenseur des constantes élastiques. L'inverse est tout autant possible en imposant une contrainte $\sigma_{\alpha\beta}$ et en observant les déformations du système mais il est plus simple en simulation moléculaire de contrôler le volume de simulation par rapport aux contraintes imposées.

Comme expliqué dans la section II E.1., les déformations sont définies par rapport à un état de référence. En se limitant aux déformations ne faisant chacune varier qu'un seul terme du tenseur $\underline{\varepsilon}$, on peut distinguer deux types de déformations :

- **Les déformations uniaxiales** : Ces déformations sont les déformations décrites par les termes diagonaux du tenseur des déformations. Elles sont donc définies par l'équation :

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial e_\alpha} \tag{II.116}$$

  Elles correspondent donc à une élongation ou une compression du volume selon un des axes du repère. On définit l'élongation selon l'axe α par rapport à l'état de référence avec la relation :

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = \frac{l_\alpha - l_\alpha^0}{l_\alpha^0} \tag{II.117}$$

  où l_α est la projection sur la direction α de l'arête après déformation et l_α^0 sa valeur de référence avant déformation. On rappelle que les déformations uniaxiales $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ peuvent être simplement réduites en notation de Voigt $\varepsilon_{\alpha\alpha} = \varepsilon_\alpha$ (voir section II E.4.).

- **Les déformations de cisaillement** : Ces déformations sont les déformations décrites par les termes hors diagonaux. Dans un référentiel indépendant du solide, elles suivent donc l'équation (II.67). Néanmoins, l'utilisation du tenseur $\underline{\underline{h}}$ (voir équations (II.41) ou (II.138)) pour définir le volume est simplifiée dans le référentiel du solide où au moins une des arêtes du volume est colinéaire à un des vecteurs de la base. Ceci revient à associer le référentiel de la simulation au

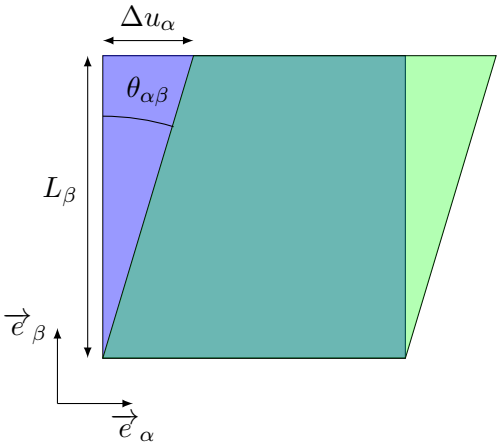


Figure II.4: *Déformation de cisaillement dans le repère du solide. L'écart à l'angle droit peut être défini par la longueur Δu_α. Divisée par le coté adjacent de longueur L_β elle permet de calculer l'angle $\theta_{\alpha\beta}$ à l'aide de la relation* (II.119).

référentiel du volume. Les déformations de cisaillement ne sont donc plus calculées géométriquement au sens eulérien mais par l'angle formé dans le référentiel du volume (voir figure II.4). Comme nous l'avons vu dans la section II E.4., on peut quantifier ces déformations par l'angle $\theta_{\alpha\beta}$ formé entre l'arête et la base du solide. On a alors la relation :

$$\theta_{\alpha\beta} = 2\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial e_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial e_\alpha} \tag{II.118}$$

En reprenant la définition de la déformation relative (II.46) et la notation des coordonnées de la figure II.2, on voit que dans le repère du solide, la composante u_j du champ de déplacement est nulle. En reprenant les notations de la figure II.4, l'angle $\theta_{\alpha\beta}$ peut donc être calculé, dans le cadre des faibles déformations, par la relation :

$$\tan(\theta_{\alpha\beta}) = \frac{\Delta u_\alpha}{L_\beta} \approx \theta_{\alpha\beta} \tag{II.119}$$

On rappelle qu'en notation de Voigt on a les égalités (voir section II E.4.) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_4 &= \theta_{23} \\ \varepsilon_5 &= \theta_{13} \\ \varepsilon_6 &= \theta_{12} \end{aligned} \tag{II.120}$$

Dans un système atomique l'application d'une déformation uniaxiale ε_α revient à déplacer l'ensemble des atomes dans la direction α de déformation. L'application d'une déformation d'amplitude ε revient donc à appliquer la transformation :

$$q_i^\alpha = q_{0,i}^\alpha(1+\varepsilon) \tag{II.121}$$

où $q_{0,i}^\alpha$ est la coordonnée selon la direction i du centre de force i dans l'état de référence. Cette relation simple respecte la définition de la déformation rappelée dans l'équation

(II.116) car on voit que :

$$\frac{\partial}{\partial e_\alpha}(q_i^\alpha - q_{0,i}^\alpha) = \varepsilon \tag{II.122}$$

Les déformations de cisaillement font quant à elles intervenir les angles entre les arêtes du volume du solide dans le changement de positions. On définit les angles τ_1, τ_2 et τ_3 qui sont respectivement les angles entre les vecteurs $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$, $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ et $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Pour une déformation de cisaillement donnée d'angle θ_{23}, l'angle correspondant τ_1 passe de la valeur de référence $\tau_{0,1}$ à :

$$\tau_1 = \tau_{0,1} - \theta_{23} \tag{II.123}$$

En utilisant l'équation (II.118) le déplacement selon la direction 3 est nul mais le déplacement selon la direction 2 est donné par la transformation :

$$q_i^{(2)} = q_{0,i}^{(2)} + q_{0,i}^{(3)} \tan\theta_{23} \tag{II.124}$$

L'équation respecte tout autant la définition donnée dans l'équation (II.118) puisque :

$$\frac{\partial u_2}{\partial e_3} + \frac{\partial u_3}{\partial e_2} = \frac{\partial}{\partial e_3}(q_i^{(2)} - q_{0,i}^{(2)}) + 0 = \tan\theta_{23} \approx \theta_{23} \tag{II.125}$$

Les autres déformations de cisaillement font intervenir les coordonnées correspondantes de manière similaire. On peut ainsi définir le tenseur des déformations $\underline{\varepsilon}$:

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \theta_{23} \\ \theta_{13} \\ \theta_{12} \end{pmatrix} \tag{II.126}$$

La détermination de tous les termes du tenseur $\underline{\underline{C}}$ de l'équation (II.115) peut se faire simplement à partir de ces 6 déformations. On peut définir des déformations unitaires telles que le tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}$ correspondant ne contienne qu'un terme non nul. Par exemple en appliquant la déformation représentée par le vecteur $(\varepsilon_1, 0, 0, 0, 0, 0)$, la relation (II.115) peut se réécrire :

$$\sigma_\alpha = C_{\alpha 1}\varepsilon_1 \tag{II.127}$$

La variation relative de chaque terme du tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$ permet de calculer chacun des termes de la colonne 1 du tenseur $\underline{\underline{C}}$. Il en va de même avec les autres termes du tenseur $\underline{\varepsilon}$. Les déformations qui ne sont représentés que par les termes $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ et ε_3 sont des déformations à volume non constant alors que les déformations représentées par les termes θ_{23}, θ_{13} et θ_{12} sont des déformations à volume constant. Ceci permet de garantir que la variation des termes $\sigma_{\alpha\beta}$ ne dépende que d'un seul terme $\varepsilon_{\mu\nu}$ et permette de calculer $C_{\alpha\beta\mu\nu}$ à l'aide de la relation (II.127). Les déformations en traction/compression à volume constant sont

en effet représentées par un vecteur semblable à celui présenté dans l'équation (II.128).

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ -\frac{1}{2}\varepsilon_1 \\ -\frac{1}{2}\varepsilon_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{II.128}$$

Dans ce type de déformation, la relation (II.127) prend la forme suivante :

$$\sigma_\alpha = \varepsilon_1 \left(C_{\alpha 1} - \frac{C_{\alpha 2} + C_{\alpha 3}}{2} \right) \tag{II.129}$$

qui rend plus difficile le calcul des termes $C_{\alpha\beta}$ à partir de l'évolution de σ_α.

F.2. Fluctuations de volume à contrainte constante

Dans la description statistique d'un système moléculaire soumis à une pression constante, des fluctuations de volume spontanées ont lieu à l'équilibre. Landau et Lifchitz ont relié ces fluctuations à la compressibilité isotherme. [120] Parrinello et Rahman ont étendu leurs calculs au cas anisotrope afin de déterminer les termes du tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ à partir des fluctuations de forme et de volume spontanées du système. [112] On sait que, selon la physique statistique, la probabilité qu'un système soit dans un micro-état donné autour de l'équilibre est proportionnelle à l'exponentielle de la différence entre l'énergie du micro-état et l'énergie moyenne de l'équilibre. En notant l'énergie mécanique d'une fluctuation de volume assimilée à une petite déformation :

$$W_{el} = V_0 \mathbf{Tr}(\underline{\underline{\sigma\epsilon}}) \tag{II.130}$$

on peut en déduire que la probabilité ω d'observer cette déformation est proportionnelle à l'exponentielle de la somme de cette énergie mécanique avec les variations de température et d'entropie qu'elle entraine :

$$\omega \propto \exp\left\{ \frac{1}{2k_B T} \left[-\delta T \delta S + V_0 \mathbf{Tr}\left(\delta\underline{\underline{\sigma}} \delta\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right] \right\} \tag{II.131}$$

où la variation δx représente la variation de la quantité x par rapport à la valeur d'équilibre. On peut exprimer la variation d'entropie en fonction de la déformation :

$$\delta S = C_\varepsilon \frac{\delta T}{T} - V_0 \mathbf{Tr}\left(\left.\frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial T}\right|_T \delta\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \tag{II.132}$$

Où C_ε est la capacité calorifique à déformation imposée, équivalent de la capacité calorifique à volume constant lorsqu'une déformation quelconque est imposée. En exprimant

aussi le tenseur des contraintes en fonction des déformations, il vient :

$$\delta\sigma_{\alpha\beta} = \left.\frac{\partial\sigma_{\alpha\beta}}{\partial T}\right|_{\varepsilon} \delta T - V_0 \mathbf{Tr}\left(\left.\frac{\partial\sigma_{\alpha\beta}}{\partial\varepsilon_{\mu\nu}}\right|_{T} \delta\varepsilon_{\mu\nu}\right) \tag{II.133}$$

En combinant les équations (II.132) et (II.133) dans l'équation (II.131) et en éliminant les termes croisés $\delta T\delta\varepsilon$ dont les moyennes sont nulles, on obtient l'expression suivante :

$$\omega \propto \exp\left\{\frac{1}{2k_BT}\left[\frac{C_\varepsilon}{T}\delta T^2 + V_0\frac{\partial\sigma_{\alpha\beta}}{\partial\varepsilon_{\mu\nu}}\delta\varepsilon_{\alpha\beta}\delta\varepsilon_{\mu\nu}\right]\right\} \tag{II.134}$$

On reconnait là une distribution gaussienne des fluctuations de deux variables indépendantes δT^2 et $\delta\varepsilon_{\alpha\beta}\delta\varepsilon_{\mu\nu}$. On peut donc en déduire la relation suivante :

$$\langle\delta\varepsilon_{\alpha\beta}\delta\varepsilon_{\mu\nu}\rangle_{\sigma,T,N} = \frac{k_BT}{V_0}\frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial\sigma_{\mu\nu}} \tag{II.135}$$

où la moyenne $\langle\ldots\rangle_{\sigma,T,N}$ est la moyenne dans l'ensemble à température, nombre de particules et contrainte constants. On reconnait la dérivée partielle $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma}$ qui définit le tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{S}}}}$, inverse du tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ déjà rencontré dans l'équation (II.112). On en déduit l'équation :

$$\langle\delta\varepsilon_{\alpha\beta}\delta\varepsilon_{\mu\nu}\rangle_{\sigma,T,N} = \frac{k_BT}{V_0}C^{-1}_{\alpha\beta\mu\nu} \tag{II.136}$$

Le calcul des fluctuations de volume permet de calculer la covariance entre les termes du tenseur des déformations :

$$\langle\delta\varepsilon_{\alpha\beta}\delta\varepsilon_{\mu\nu}\rangle = \langle\varepsilon_{\alpha\beta}\varepsilon_{\mu\nu}\rangle - \langle\varepsilon_{\alpha\beta}\rangle\langle\varepsilon_{\mu\nu}\rangle \tag{II.137}$$

L'application dans une simulation moléculaire à contrainte constante revient à laisser le volume du système fluctuer et à enregistrer à intervalles réguliers la forme du système. On utilise pour cela le tenseur $\underline{\underline{\mathrm{h}}}$ définit dans la section II C.3.. En définissant l'arête a du solide comme colinéaire au vecteur définissant la direction 1 de la base orthonormée, on peut écrire le tenseur en fonction des trois vecteurs $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$:

$$\underline{\underline{h}} = \begin{pmatrix} \|\mathbf{a}\| & \|\mathbf{b}\|\cos\tau_1 & \|\mathbf{c}\|\cos\tau_2 \\ 0 & \|\mathbf{b}\|\sin\tau_2 & \frac{\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}-b_1c_1}{b_2} \\ 0 & 0 & \sqrt{\|\mathbf{c}\|^2 - c_1^2 - c_2^2} \end{pmatrix} \tag{II.138}$$

où les angles α et β sont ceux définis dans la section II F.1.. On définit alors la déformation instantanée en utilisant l'équation (II.47) que l'on rappelle ici :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\left[\underline{\underline{h_0}}^{T,-1}\underline{\underline{Gh_0}}^{-1} - \underline{\underline{I}}\right]$$

Le tenseur de référence $\underline{\underline{h_0}}$ est alors le tenseur composé des valeurs moyennes des tenseurs instantanés enregistrés au cours de la simulation.

Cette méthode a longtemps été utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre. En

effet, elle ne nécessite aucune connaissance à priori sur le potentiel utilisé et ne dépend que du calcul de la pression (et donc des forces, nécessaire en MD), ou de la pondération Monte-Carlo entre deux états de volumes différents.

F.3. Fluctuations des contraintes internes

Avant l'apparition des méthodes de simulation à pression et température constantes, Squire *et al.* ont pu calculer les constantes élastiques d'un cristal d'argon en calculant les variations d'énergie interne en fonction des variations de positions relatives des atomes du cristal au cours de simulations MC. [121] Leur méthode nécessitait de réaliser des simulations sur réseau et cette technique a été étendue au cas général de la MD par Lutsko. [122] Deux inconvénients ont freiné le développement de cette méthode. Premièrement, elle nécessite de connaitre la forme analytique des interactions entre les atomes et leurs dérivées en fonction des déformations. Les calculs de Squire et Lutsko ont permis d'alléger cette contrainte pour les potentiels de paires en exprimant les dérivées par rapport aux déformations en fonction des positions relatives des atomes. Ceci amène au second problème qui a été la difficulté d'étendre ces techniques aux autres potentiels. En effet, les champs de forces généralement utilisés pour représenter des systèmes moléculaires peuvent très bien être composés de potentiels à 3 corps ou plus (voir section II D.2.). Ces difficultés calculatoires ont finalement été vaincues par Van Workum qui a proposé une expression des dérivées de l'énergie interne en fonction des déformations pour des potentiels comprenant jusqu'à 4 corps. [123, 124]

L'énergie d'un système atomique est contenue dans le hamiltonien de l'équation (II.24). À température constante, les contraintes internes sont les dérivées de l'énergie libre par rapport aux déformations (voir équation (II.71)). Lutsko a montré que pour toute observable instantanée $\hat{A}$ dépendant des positions $\mathbf{q}$ et des moments $\mathbf{p}$ des particules du système, on peut calculer la dérivée de sa valeur moyenne dans un état de référence :

$$\left.\frac{\partial\langle\hat{A}\rangle}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\right|_{\varepsilon=0} = \langle D_{\alpha\beta}\hat{A}\rangle - \frac{1}{k_BT}\left(\langle\hat{A}D_{\alpha\beta}\hat{\mathcal{H}}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\langle D_{\alpha\beta}\mathcal{H}\rangle\right) \tag{II.139}$$

où $\mathcal{H}$ est le hamiltonien de l'équation (II.24) et où est introduit l'opérateur $D_{\alpha\beta}$:

$$D_{\alpha\beta} = q_i^\alpha\frac{\partial}{\partial q_i^\beta} + q_i^\beta\frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} - p_i^\alpha\frac{\partial}{\partial p_i^\beta} - p_i^\beta\frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \tag{II.140}$$

En appliquant l'opérateur $D_{\alpha\beta}$ au hamiltonien, on obtient :

$$-D_{\alpha\beta}\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N} p_i^\alpha\frac{p_i^\beta}{m_i} - \sum_{i=1}^{N}\left(q_i^\alpha\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i^\beta} + q_i^\beta\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i^\alpha}\right) \tag{II.141}$$

où N [18] est le nombre de particules contenues dans le système. Or si le hamiltonien donne l'énergie du système, on montre que :

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta} &= \frac{1}{V}\frac{\partial\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{1}{V}\langle D_{\alpha\beta}\hat{\mathcal{H}}\rangle\end{aligned} \tag{II.142}$$

On peut donc réécrire l'équation (II.139) :

$$\left.\frac{\partial\langle\hat{A}\rangle}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\right|_{\varepsilon=0} = \langle D_{\alpha\beta}\hat{A}\rangle - \frac{V}{k_BT}\left(\langle\hat{A}\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle\right) \tag{II.143}$$

Le tenseur des constantes élastiques est défini par l'équation (II.82). En utilisant l'équation (II.143) le calcul montre que :

$$\begin{aligned}C_{\alpha\beta\mu\nu} =& \langle D_{\mu\nu}\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle - \frac{V}{k_BT}\left(\langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}_{\mu\nu}\rangle\right) \\ &+2\rho_N k_BT\left(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}\right)\end{aligned} \tag{II.144}$$

où on définit la densité en nombre $\rho_N = \frac{N}{V}$ et où δ_{ij} est le δ de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ sinon).

En décomposant la dérivée du hamiltonien en deux parties, cinétique et potentielle, on définit les tenseurs hydrostatique et déviatorique à l'échelle microscopique :

$$\sigma^H_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V}\left\langle\sum_i^N p_i^\alpha\frac{p_i^\beta}{m_i}\right\rangle \tag{II.145}$$

$$\begin{aligned}\sigma^D_{\alpha\beta} &= \frac{1}{V}\left\langle\sum_i^N q_i^\alpha\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i^\beta} + q_i^\beta\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i^\alpha}\right\rangle \\ &= \frac{1}{V}\left\langle\frac{\partial\hat{U}(\mathbf{q})}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\right\rangle\end{aligned} \tag{II.146}$$

où on rappelle que $\hat{U}(\mathbf{q})$ est l'énergie d'interaction instantanée du système. En raison de l'équipartition de l'énergie, le tenseur $\underline{\underline{\sigma}}^H$ est un tenseur diagonal dont les valeurs sont égales à la pression hydrostatique. On a alors :

$$\underline{\underline{\sigma}}^H = -\rho_N k_BT\underline{\underline{I}} \tag{II.147}$$

On peut alors réécrire le tenseur des contraintes :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V}\left\langle\frac{\partial\hat{U}(\mathbf{q})}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\right\rangle - \rho_N k_BT\delta_{\alpha\beta} \tag{II.148}$$

18. On passe d'une somme sur $3N$ moments dans l'équation du hamiltonien à une somme sur N particules auxquelles sont associées trois coordonnées à chacune.

et calculer la covariance des termes du tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$ puis séparer la contribution des tenseurs $\underline{\underline{\sigma}}^H$ et $\underline{\underline{\sigma}}^D$:

$$\begin{aligned}\langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}_{\mu\nu}\rangle =&\langle\hat{\sigma}^H_{\alpha\beta}\hat{\sigma}^H_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}^H_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}^H_{\mu\nu}\rangle \\ &+\langle\hat{\sigma}^D_{\alpha\beta}\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}^D_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle \\ &+2\left(\langle\hat{\sigma}^H_{\alpha\beta}\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}^H_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle\right)\end{aligned} \tag{II.149}$$

Les termes croisés entre les tenseurs s'annulent car ils ne sont pas corrélés (les moments cinétiques et les positions sont indépendants). On obtient donc l'équation :

$$\begin{aligned}\frac{V}{k_bT}\left(\langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\hat{\sigma}_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}_{\mu\nu}\rangle\right) =&\frac{V}{k_bT}\left(\langle\hat{\sigma}^D_{\alpha\beta}\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}^D_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle\right) \\ &+\rho_N k_BT\left(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}\right)\end{aligned} \tag{II.150}$$

En utilisant l'équation (II.150) dans l'équation (II.144) le tenseur des constantes élastiques devient :

$$\begin{aligned}C_{\alpha\beta\mu\nu} =&\langle D_{\mu\nu}\hat{\sigma}_{\alpha\beta}\rangle - \frac{V}{k_BT}\left(\langle\hat{\sigma}^D_{\alpha\beta}\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}^{\rangle}_{\alpha\beta}\langle\hat{\sigma}^D_{\mu\nu}\rangle\right) \\ &+\rho_N k_BT\left(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}\right))\end{aligned} \tag{II.151}$$

On peut exprimer la moyenne des dérivées des tenseurs $\underline{\underline{\sigma}}^H$ et $\underline{\underline{\sigma}}^D$ en fonction de la déformation :

$$\begin{aligned}\langle D_{\mu\nu}\hat{\sigma}^H_{\alpha\beta}\rangle &= \frac{1}{V}\langle\sum_i^N \frac{p_i^\mu + p_i^\nu}{m_i}\rangle = 0 \\ \langle D_{\mu\nu}\hat{\sigma}^D_{\alpha\beta}\rangle &= \frac{1}{V}\left\langle\frac{\partial^2 U(\mathbf{q})}{\partial\varepsilon_{\mu\nu}\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\right\rangle\end{aligned} \tag{II.152}$$

On appelle la dérivée seconde de l'énergie interne le terme de Born, noté $C^B_{\alpha\beta\mu\nu}$. Par la suite les tenseurs $\underline{\underline{\sigma}}^D$ et $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}^B$ pourront ensemble être appelés les termes de Born. Par commodité, on notera $\underline{\underline{\sigma}}^B \equiv \underline{\underline{\sigma}}^D$ et le terme de fluctuations $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}^{fl}$. L'expression du tenseur des constantes élastiques peut donc finalement être écrite sous la forme :

$$\begin{aligned}C^{fl}_{\alpha\beta\mu\nu} =&\frac{V}{k_BT}\left(\langle\hat{\sigma}^B_{\alpha\beta}\hat{\sigma}^B_{\mu\nu}\rangle - \langle\hat{\sigma}^B_{\alpha\beta}\rangle\langle\hat{\sigma}^B_{\mu\nu}\rangle\right) \\ C_{\alpha\beta\mu\nu} =&\langle\hat{C}^B_{\alpha\beta\mu\nu}\rangle - C^{fl}_{\alpha\beta\mu\nu} + \rho_N k_BT\left(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}\right)\end{aligned} \tag{II.153}$$

dans laquelle interviennent seulement les dérivées de l'énergie d'interaction et la température du système.

L'énergie d'interaction est dépendante de l'ensemble des positions des atomes dans le système. Elle peut être exprimée comme une somme de contributions des interactions

de chaque atome :

$$\hat{U}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \hat{u}_{nb}(\|\mathbf{r}_{ij}\|) + \hat{u}_{bond}(\|\mathbf{r}_{ij}\|) + \sum_{\theta=1}^{\Theta} \hat{u}_{bend}(\theta) + \sum_{\chi=1}^{X} \hat{u}_{tors}(\chi) + \dots \tag{II.154}$$

où $\|\mathbf{r}_{ij}\| = \|\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i\|$ est la distance entre les atomes, u_{nb} est l'énergie d'interaction à distance, u_{bond} l'énergie des liaisons covalentes, u_{bend} l'énergie des potentiels de pliage, u_{tors} l'énergie des potentiels de torsion (voir section II D.2.). Θ est le nombre total d'angles de pliage entre les liaisons covalentes et X le nombre total d'angles de torsion. Si d'autres termes interviennent dans la définition de l'énergie d'interaction (et donc du champ de forces) il est nécessaire de les prendre en compte. Les dérivées de $\hat{U}(\mathbf{q})$ en fonction des déformations se calculent donc comme la somme des dérivées des différents termes d'interactions :

$$\frac{\partial \hat{U}(\mathbf{q})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_{\psi} \frac{\partial \hat{u}(\psi)}{\partial \psi}\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \tag{II.155}$$

$$\frac{\partial^2 \hat{U}(\mathbf{q})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}\partial \varepsilon_{\mu\nu}} = \sum_{\psi} \frac{\partial^2 \hat{u}(\psi)}{\partial^2 \psi}\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} + \sum_{\psi} \frac{\partial \hat{u}(\psi)}{\partial \psi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}\partial \varepsilon_{\mu\nu}} \tag{II.156}$$

Où ψ est une des fonctions des positions relatives dont dépendent respectivement chacun des termes de l'équation (II.154). Nous allons maintenant réaliser le calcul pour les termes représentés par des interactions de paires.

En groupant la contribution instantanée à l'énergie interne des interactions de paires dans un terme $\hat{U}_p$, il vient :

$$\frac{\partial \hat{U}_p}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{\partial \hat{u}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|}\frac{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \tag{II.157}$$

Une des conséquences de la définition des déformations élastiques selon l'équation (II.47), en raison de l'approximation de l'équation (II.67), est que, pour les paires de vecteurs $\mathbf{v}$ et $\mathbf{w}$ dépendants du tenseur $\underline{\underline{h}}$, la dérivée de leur produit scalaire par rapport à la déformation vaut :

$$\frac{\partial\,(\mathbf{v}\cdot\mathbf{w})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = v^{\alpha}w^{\beta} + v^{\beta}w^{\alpha} \tag{II.158}$$

de plus, leurs dérivées secondes sont nulles. [123, 124] On exprime alors simplement la norme $\|\mathbf{r}_{ij}\|$ en fonction du produit scalaire du vecteur :

$$\|\mathbf{r}_{ij}\| = (\mathbf{r}_{ij}\cdot\mathbf{r}_{ij})^{\frac{1}{2}} \tag{II.159}$$

On peut alors calculer les dérivées :

$$\frac{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\alpha}}{\|\mathbf{r}_{ij}\|} \tag{II.160}$$

$$\frac{\partial^2 \|\mathbf{r}_{ij}\|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\mu\nu}} = -\frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\mu} r_{ij}^{\nu}}{\|\mathbf{r}_{ij}\|^3} \tag{II.161}$$

En utilisant les équations (II.155) et (II.156) :

$$\frac{\partial \hat{U}_p}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{\partial \hat{u}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|} \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{\|\mathbf{r}_{ij}\|} \tag{II.162}$$

$$\frac{\partial^2 \hat{U}_p}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\mu\nu}} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \left(\frac{\partial^2 \hat{u}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|^2} - \frac{1}{\|\mathbf{r}_{ij}\|} \frac{\partial \hat{u}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \|\mathbf{r}_{ij}\|} \right) \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\mu} r_{ij}^{\nu}}{\|\mathbf{r}_{ij}\|^2} \tag{II.163}$$

Ces équations sont à utiliser dans l'équation(II.153) pour calculer les tenseurs $\underline{\underline{\sigma}}^B$ et $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}^B$ et ainsi calculer le tenseur des constantes élastiques $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$. Le calcul des dérivées des potentiels à 3 et 4 corps faisant intervenir les angles de pliage et de torsion a été réalisé par Van Workum et De Pablo. [123, 124] Le développement intégral des calculs étant sans complexité mais relativement lourd, il est donné dans l'appendice B.

L'ensemble des méthodes décrites jusqu'à présent permettent de calculer la contrainte sur l'ensemble du volume de matière simulé dans un système moléculaire. Que ce volume soit considéré comme de la matière continue ou non ne pose pas de question conceptuelle. Cependant, les définitions de la contrainte et de la déformation dans des sous-volumes à l'échelle moléculaire ne sont pas simples. La notion de contrainte locale à l'échelle moléculaire a d'ailleurs soulevé plusieurs questions dans la littérature. Afin d'introduire la notion de contrainte locale dans un système moléculaire, il est important de revenir sur les discussions qui ont amené à des définitions satisfaisantes de cette dernière.

G Calcul des contraintes locales en simulation moléculaire

Le calcul de la contrainte en simulation moléculaire a toujours utilisé le tenseur calculé à l'aide du théorème du viriel et présenté dans l'équation (II.39). Néanmoins, la contrainte interne peut être vue comme une propriété continue de la matière. La définition locale et le calcul de quantités propres à un milieu continu dans un volume occupé par des particules ponctuelles sont encore difficiles. L'équivalence entre le flux interne de quantité de mouvement calculé par le tenseur du viriel et la contrainte interne des solides a été sujet à débat.[125–128] Ces considérations sortent du cadre de cette thèse mais la question du calcul local de la contrainte interne des solides à l'échelle moléculaire reste une question scientifique d'actualité. La méthode de calcul local présentée en conclusion de cette section n'a pas pour but de trancher cette question mais cherche à proposer un outil évaluant les propriétés mécaniques locales des systèmes moléculaires. L'intérêt

d'une telle méthode devient évident pour l'étude des systèmes hétérogènes que nous présenterons par la suite (voir chapitre V).

G.1. Définition locale de la contrainte et des constantes élastiques

Comme nous l'avons vu, dans un matériau, lorsqu'une déformation homogène ε est appliquée, la contrainte interne lui est liée par la relation :

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu} \tag{II.164}$$

Dans un matériau inhomogène, la contrainte peut être localement inhomogène lors de l'application d'une déformation homogène. La relation entre la contrainte locale et la déformation homogène devient :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = C_{\alpha\beta\mu\nu}(\boldsymbol{r})\varepsilon_{\mu\nu} \tag{II.165}$$

au point de coordonnées $\boldsymbol{r}$ où on définit le tenseur des constantes élastiques locales $C_{\alpha\beta\mu\nu}(\boldsymbol{r})$. La relation qui lie les équations (II.164) et (II.165) est l'intégrale :

$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{V}\int_V C_{\alpha\beta\mu\nu}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{II.166}$$

Le problème revient donc à définir la contrainte locale dans un système moléculaire et la manière de la calculer.

G.2. Méthode des plans

La méthode des plans est une méthode de calcul de la contrainte locale proposée par Tsai [129] puis indépendamment par Todd *et al.*. [130] Cette méthode consiste à calculer la contribution de chaque centre de forces à la force exercée sur un plan imaginaire par ses interactions avec les autres centres de forces ainsi que par ses déplacements. Comme nous l'avons vu, les contributions à la contrainte interne σ peuvent être séparées en deux termes : un terme cinétique et un terme potentiel (voir par exemple équation (II.145)). En imaginant un plan traversant un système moléculaire, nous pouvons calculer la contrainte interne au niveau de ce plan en évaluant d'une part les interactions passant à travers lui et d'autre part la contribution cinétique des atomes qui lui sont proches. D'après Tsai, la contribution des forces d'interaction entre les atomes sur un plan de surface S est donnée par :

$$\sigma^B_{plan,\alpha\beta} = \frac{1}{S}\sum_{i=1,i<j}^{N} f^\alpha_{ij} r^\beta_{ij} \tag{II.167}$$

où f^α_{ij} est la composante selon l'axe α de la force entre les centres de forces i et j au plan. Il s'agit de la contribution locale au terme de Born $\underline{\underline{\sigma}}^B$. Cette contribution est égale, en

valeur, à la force d'interaction entre les centres de forces s'ils interagissent de part et d'autre du plan et est nulle sinon. Son signe dépend du caractère attractif ou répulsif de l'interaction. Tsai et Todd[129, 130] proposent de plus d'évaluer la contribution cinétique en calculant directement le flux de moment passant à travers le plan. Cela revient à calculer la quantité :

$$\sigma^{H}_{plan,\alpha\beta} = \frac{1}{S}\sum_{L}\frac{p^{\alpha}_{L}p^{\beta}_{L}}{\Delta t} \tag{II.168}$$

où p^{α}_{L} est l'impulsion selon l'axe α des centres de forces appartenant à L, l'ensemble des centres de forces traversant le plan durant l'intervalle de temps Δt. Cependant, comme noté par Tsai[129], dans les systèmes cristallins les atomes oscillent autour de positions d'équilibre et la traversée régulière d'un plan par un centre de forces dépend de sa position par rapport aux positions d'équilibre. Ainsi un plan passant par une position d'équilibre sera souvent traversé par le centre de forces correspondant et inversement, un plan ne passant par aucune position d'équilibre aura un flux de moment nul. Cette remarque peut être étendue dans une certaine mesure aux solides dans lesquels la diffusion de matière est faible. Afin de prendre en compte la contribution cinétique dans le calcul, on peut noter que l'énergie cinétique est répartie de manière homogène entre les atomes. On peut alors relier la contribution cinétique locale à la densité du système autour du plan. Van Workum a ainsi défini la contrainte interne sur un plan perpendiculaire à un axe z d'un cristal d'argon CFC interagissant par un potentiel de paire comme[131] :

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}(z) &= \frac{1}{S}\left[\sum_{i=1,i<j}^{N}\frac{r^{\alpha}_{ij}r^{\beta}_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\times\frac{1}{r^{z}_{ij}}H\left(\frac{z-q^{z}_{i}}{r^{z}_{ij}}\right)H\left(\frac{q^{z}_{j}-z}{r^{z}_{ij}}\right)\right]-\rho(z)k_BT\delta_{\alpha\beta} \\ &= \frac{1}{S}\left[\sum_{i<j}^{N}\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\times\frac{1}{r^{z}_{ij}}H\left(\frac{z-q^{z}_{i}}{r^{z}_{ij}}\right)H\left(\frac{q^{z}_{j}-z}{r^{z}_{ij}}\right)\right]-\rho(z)k_BT\delta_{\alpha\beta}\end{aligned} \tag{II.169}$$

où $\rho(z)$ est la densité locale en z, H est la fonction de Heaviside. On peut calculer la densité locale en comptant le nombre d'atomes autour du plan en z dans un intervalle $[z-\mathrm{d}z, z+\mathrm{d}z]$. Si les plans sont assez proches, on peut prendre une longueur $\mathrm{d}z$ comme égale à la moitié de la distance entre deux plans. On notera la similarité entre les tenseurs des équations (II.169) et (II.148). En utilisant l'équation (II.144), on peut dériver la contrainte locale par rapport à la déformation et arriver à exprimer localement le tenseur des constantes élastiques au niveau du plan[131] :

$$C_{\alpha\beta\mu\nu}(z) =< C^{B}_{\alpha\beta\mu\nu}(z) > + C^{fl}_{\alpha\beta\mu\nu}(z) + \rho(z)k_BT(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu}+\delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}) \tag{II.170}$$

où on exprime les termes de Born :

$$\begin{aligned} C^B_{\alpha\beta\mu\nu}(z) =& \frac{1}{S}\left[\sum_{i<j}^{N}\left(\frac{\partial^2 u(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} - \frac{1}{r_{ij}}\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\right)\frac{r_{ij}^{\alpha}r_{ij}^{\beta}r_{ij}^{\mu}r_{ij}^{\nu}}{r_{ij}^2}\right. \\ & \left.\times\frac{1}{r_{ij}^z}H\left(\frac{z-r_i^z}{r_{ij}^z}\right)H\left(\frac{r_j^z-z}{r_{ij}^z}\right)\right] \\ =& \frac{1}{S}\left[\sum_{i<j}^{N}\left(\frac{\partial^2 u(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2}\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} - \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}\partial \varepsilon_{\mu\nu}}\right)\right. \\ & \left.\times\frac{1}{r_{ij}^z}H\left(\frac{z-r_i^z}{r_{ij}^z}\right)H\left(\frac{r_j^z-z}{r_{ij}^z}\right)\right] \end{aligned} \tag{II.171}$$

ainsi que le terme de fluctuations :

$$C^{fl}_{\alpha\beta\mu\nu}(z) = -\frac{V}{k_B T}\left[<\sigma_{\alpha\beta}(z)\sigma_{\mu\nu}> - <\sigma_{\alpha\beta}(z)><\sigma_{\mu\nu}>\right] \tag{II.172}$$

La relation (II.166) s'écrit alors :

$$C_{\alpha\beta\mu\nu} = \frac{1}{l_z}\int_0^{l_z} C_{\alpha\beta\mu\nu}(z)dz \tag{II.173}$$

De la même manière que pour la contrainte locale, on notera la similarité entre les équations (II.170) et (II.153). Le cas des potentiels de paires est aisément transposable de la méthode des plans à une méthode définissant des sous-volumes dans lesquels il suffit de déterminer quelle portion δr de chaque vecteur $\boldsymbol{r}_{ij}$ est contenue dans chaque sous-volume. De la même manière que dans le cas des plans, la contribution de chaque interaction est alors pondérée par un facteur r/r_{ij} à la place du facteur $1/r_{ij}^z$.[132] Le cas des potentiels à plus de deux corps est cependant plus compliqué.

G.3. Cas des potentiels à N corps

Les équations présentées dans la section II G.2. ont été utilisées dans la littérature pour des potentiels de paires. L'extension de la méthode aux potentiels à plus de deux corps tels que les potentiels de pliage ou de torsion nécessite de déterminer comment calculer la contribution du potentiel à un plan donné. La première difficulté vient de ce qu'un plan peut couper plusieurs vecteurs reliant deux à deux les centres de forces impliqués dans une interaction à N corps (où $N > 3$). Ceci pose des questions sur la répartition de l'énergie d'interaction dans le volume contenant les centres de forces. Une seconde difficulté, plus contraignante, vient de ce que la décomposition des potentiels à N corps en potentiels de paires n'est pas toujours unique et que les diverses méthodes de calcul mènent à des résultats quantitativement différents. [133]

Cependant le calcul de la contribution des interactions fait intervenir les grandeurs scalaires $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$ et $\frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}\partial \varepsilon_{\mu\nu}}$ pour un potentiel d'interaction u. Physiquement, cela signifie que l'intégralité de la contribution à la contrainte totale de l'interaction $u(r_{ij})$ est comprise entre les plans passant par les centres de forces i et j. Pour un potentiel d'interaction $u(\theta_{ijk})$, on peut donc raisonnablement penser que l'intégralité de la contribution à la contrainte de l'interaction est comprise dans n'importe quel volume contenant les centres de forces i, j et k. On peut ainsi modifier l'équation (II.169) en utilisant la forme de l'équation (II.155) :

$$\sigma_{\alpha\beta}(z) = \frac{1}{S}\left[\sum_{i<j} \frac{\partial u(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \times \frac{1}{\Delta z} H\left(\frac{z - z_{min}}{\Delta z}\right) H\left(\frac{z_{max} - z}{\Delta z}\right)\right] - \rho(z) k_B T \delta_{\alpha\beta} \tag{II.174}$$

où on définit $z_{max} = \max\{r_i^z, r_j^z, r_k^z\}$ et $z_{min} = \min\{r_i^z, r_j^z, r_k^z\}$ ainsi que $\Delta z = z_{max} - z_{min}$. L'hypothèse principale ici est que la quantité $\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$ est répartie de manière homogène dans l'espace compris entre les centres de forces de coordonnées z_{min} et z_{max}. De la même manière, l'expression des constantes élastiques locales peut être réécrite à partir de l'équation (II.156) :

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\mu\nu}(z) = & \frac{1}{S}\left[\sum_{i<j} \frac{\partial^2 u(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}^2} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \varepsilon_{\mu\nu}} + \frac{\partial u(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} \frac{\partial^2 \theta_{ijk}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}\partial \varepsilon_{\mu\nu}}\right. \\ & \left. \times \frac{1}{\Delta z} H\left(\frac{z - z_{min}}{\Delta z}\right) H\left(\frac{z_{max} - z}{\Delta z}\right)\right] - \rho(z) k_B T \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \tag{II.175}$$

Le même raisonnement peut s'appliquer aux potentiels de torsion dépendant de quatre centres de forces. Le principal intérêt de cette réécriture est la conservation de la relation donnée par la relation (II.173). Ainsi, l'intégrale sur tout le volume avec un nombre de plans suffisamment important et régulièrement espacés convergera vers le tenseur des constantes élastiques obtenu à partir de la somme des contributions de tout le système.

H Conclusion sur le calcul des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire

Nous avons présenté la base des techniques de modélisation moléculaire que sont la MD et la simulation MC. Nous avons fait le lien entre les grandeurs macroscopiques mesurables et les grandeurs microscopiques simulées à l'aide du formalisme de la physique statistique.

Le passage conceptuel de l'échelle moléculaire à l'échelle continue n'est pas évident, notamment au niveau de la définition locale des propriétés mécaniques. Cependant la simulation moléculaire permet de calculer une estimation des grandeurs continues sur

des échelles d'espace suffisamment grandes pour être utilisées dans des simulations de matériaux par éléments finis. Avant de présenter nos premiers calculs et notre modèle de semi-cristallin, nous avons cherché à développer et valider les différentes méthodes de calcul à l'échelle moléculaire sur un modèle simple d'argon à l'aide de différents codes de simulation.

Chapitre III

Validation des calculs de propriétés mécaniques sur un cristal d'argon CFC

Afin de tester les différentes méthodes de calcul des propriétés élastiques des solides, nous avons décider de reproduire les résultats connus sur un modèle simple d'argon. [134] À l'état solide, l'argon a une configuration cristalline cubique face centrée. Les cristaux d'argon ont déjà servi de modèle pour le calcul des propriétés élastiques en raison de la simplicité de leur modélisation et de la littérature expérimentale riche sur le sujet. Les différents codes de simulation utilisés seront présentés dans l'appendice A.

A Modèle d'argon

Dans le modèle que nous avons utilisé, les atomes d'argon interagissent via un potentiel de Lennard-Jones 12-6 (voir équation (II.58)). Les paramètres utilisés sont [135] :

$$\frac{\epsilon}{k_B} = 119,8 \text{ K} \tag{III.1}$$
$$\sigma_0 = 0,3405 \text{ nm}$$

Un rayon de coupure $r_c = 1,2$ nm est utilisé. L'énergie et la pression sont corrigées par une contribution longue portée calculée en considérant que la distribution radiale de paires est égale à l'unité au delà du rayon de coupure et la convention d'image minimum est utilisée pour que le système soit périodique dans les trois directions de l'espace. [117]

Les simulations ont été réalisées sur des systèmes de 500 atomes contenus dans une boîte cubique. Les atomes ont été initialement placés aux coordonnées d'un cristal cubique face

centrée (CFC) ayant un paramètre de maille $a_0 = 0,541$ nm. Les axes cristallographiques de la maille sont alignés avec les trois directions orthogonales du repère. Le système est alors relaxé dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT), à $T = 60$ K et $P = 1$ bar par simulation Monte-Carlo. Après cette équilibration, le paramètre de la maille final $a = 0,53919$ nm est très proche du paramètre de maille mesuré par Peterson [136] $a_p = 0,53926$ nm. Une estimation par interpolation linéaire à partir des valeurs de paramètre de maille mesurées par Barrett [137] en fonction de la température nous donne une valeur de $a_p = 0,53925$ nm, elle aussi très proche de la valeur obtenue par simulation.

Ce système relaxé sera celui utilisé pour réaliser les calculs de constantes élastiques.

B Détails des méthodes de simulation

B.1. Simulation Monte-Carlo

Les simulations Monte-Carlo dans les ensembles NVT et NPT ont toutes été réalisées à l'aide du logiciel *Gibbs*. [138] Dans l'ensemble NPT, la probabilité d'accepter une configuration devient :

$$P_{NPT} = \min\left\{1, \exp\left(\beta(-\Delta U - P\Delta V) + N \ln \frac{V^{\text{new}}}{V^{\text{old}}}\right)\right\} \tag{III.2}$$

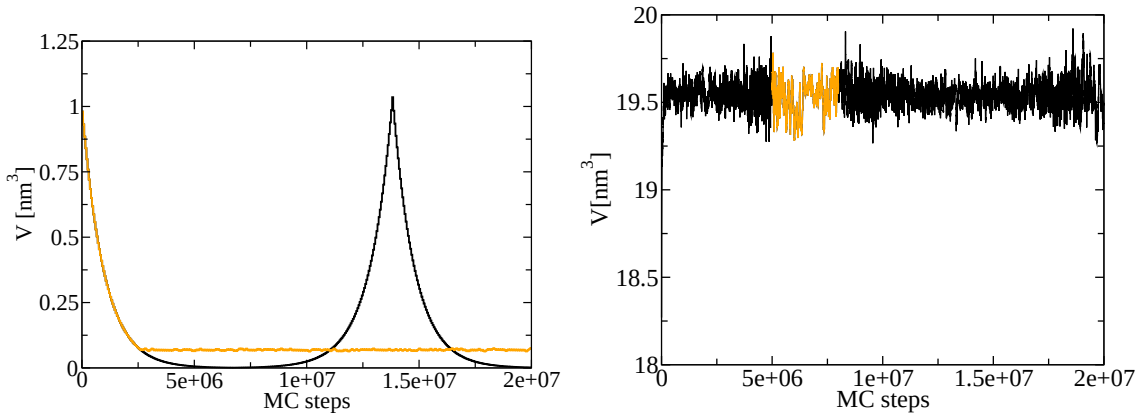
où $\Delta V = V^{\text{new}} - V^{\text{old}}$ est la différence de volume entre les deux configurations, P la pression simulée et N le nombre d'atomes dans le système (voir section II B., équation (II.19)). L'échantillonnage des configurations est réalisé à partir de simples mouvements de translation sur les atomes et de changements de volume sur l'ensemble du système. Les changements de volume d'un volume V^{old} vers un nouveau volume V^{new} sont calculés comme suit :

$$V^{\text{new}} = V^{\text{old}} + \Delta V^{\max}(2\xi - 1) \tag{III.3}$$

où $\Delta V^{\max}$ est le changement de volume maximal autorisé et ξ est une variable aléatoire distribuée uniformément entre 0 et 1. Le changement de volume est alors associé à une déformation d'élongation et/ou de cisaillement. Les modifications sont appliquées au tenseur $\underline{\underline{h}}^{\text{old}}$ définissant l'ancien volume pour créer le nouveau tenseur $\underline{\underline{h}}^{\text{new}}$ (voir section II C.4. ou II F.2.). La transformation des coordonnées est alors donnée par l'équation :

$$\mathbf{q}_i^{\text{new}} = \underline{\underline{h}}^{\text{new}} \underline{\underline{h}}^{-1,\text{old}} \mathbf{q}_i^{\text{old}} \tag{III.4}$$

Dans l'algorithme utilisé originellement dans le code *Gibbs*, la valeur ΔV^{max} était régulièrement mise à jour afin que le taux d'acceptation des mouvements de changements de volume atteigne une valeur de consigne. Le taux d'acceptation attendu lors des



(a) *Évolution du terme* ΔV^{max} **(b)** *Volume avant correction*

Figure III.1: (a) *Évolution du terme* ΔV^{max} *au cours de simulations NPT avant et après correction de l'algorithme (courbes respectivement noire et orange).* **(b)** *Volume avant correction. En orange, une série de configurations successives entre lesquelles le volume variait très peu.*

mouvements de changement de volume après convergence vers la géométrie d'équilibre a été fixé à $0,40$. Si lors des précédents mouvements, le taux d'acceptation est plus grand que la valeur fixée, cela signifie que ΔV^{max} est trop faible et que l'échantillonnage n'est pas jugé assez efficace. À l'inverse, si le taux d'acceptation est trop faible, cela signifie que ΔV^{max} est trop important et que trop de configurations improbables sont tirées et refusées. La statistique calculant les taux d'acceptation était précédemment faite sur l'ensemble des tirages précédents. Elle ne prenait pas en compte les mises à jour successives de ΔV^{max}. Lorsque ΔV^{max} atteignait une valeur assurant le taux d'acceptation, le calcul du taux d'acceptation comptait tous les changement de volume ayant eu lieu avant que ΔV^{max} n'ait convergé vers la bonne valeur. La valeur ΔV^{max} était alors mise à jour vers une valeur moins optimale. Ceci faisait varier ΔV^{max} entre des valeurs extrêmes très faibles et très grandes par rapport aux valeurs attendues (voir figure III.1a). Si les valeurs du volume du système sur l'ensemble de la simulation semblaient correctes, ses fluctuations présentaient des anomalies notables (voir figure III.1b). Nous avons pu corriger l'algorithme en réinitialisant le calcul du taux d'acceptation après chaque mise à jour de la valeur de ΔV^{max}. Ceci permet à l'algorithme de converger et aux fluctuations de volume de rester constantes après convergence vers l'équilibre.

La géométrie CFC est de plus une géométrie simple dans laquelle les trois angles d'équilibre sont de 90°. La distribution des angles des configurations acceptées est supposée gaussienne et centrée autour des valeurs d'équilibre. Cependant après calcul d'une nouvelle valeur du volume, le calcul de la nouvelle géométrie correspondante (avant le test d'acceptation de la configuration) tirait ensemble les angles et les longueurs des arrêtes de manière en fonction de la valeur calculée. Cependant avec cet algorithme, le tirage d'une configuration dont les angles sont de 90° est très peu probable car il s'agit de la configuration de volume maximale pour un ensemble de longueurs d'arêtes donné. Si la valeur

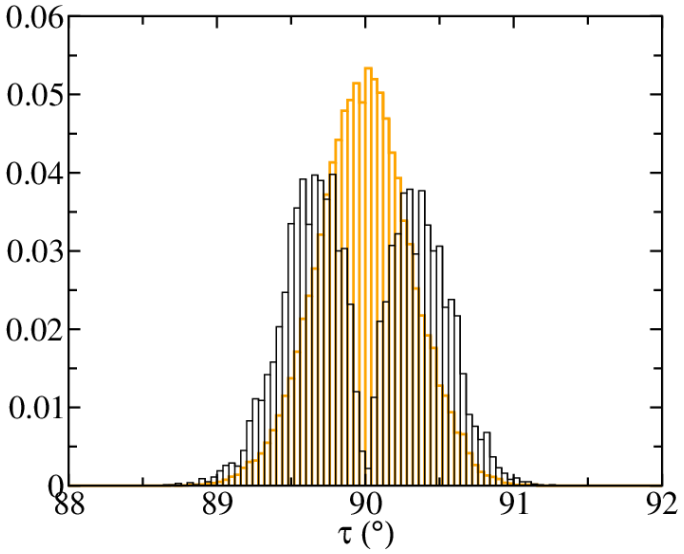


Figure III.2: *Histogrammes des angles des configurations des simulations MC avant et après correction de l'algorithme de tirage des angles (respectivement en noir et orange).*

moyenne des angles semblait correcte, la distribution de ces derniers était bimodale et les configurations d'équilibre n'étaient quasiment jamais tirées par l'algorithme. Nous avons donc découplé le tirage des angles et des longueurs du volume. Les variations d'angles sont maintenant tirées selon une loi telle que :

$$\tau^{\text{new}} = \tau^{\text{old}} + \Delta\tau^{\max}(2\xi' - 1) \tag{III.5}$$

où $\Delta\tau^{\max}$ a une valeur fixe de 0.05° et ξ' est une autre variable aléatoire uniformément tirée entre 0 et 1. Les arêtes du nouveau modèle sont alors calculées en fonction du nouveau volume et des nouveaux angles tirés. Les distributions des angles et du volume sont alors correctes autour des valeurs d'équilibre (voir figure III.2). Ces problèmes de géométries des volumes peuvent être importants dans l'étude des solides présentant des symétries mais n'ont que peu d'influence sur les propriétés des fluides pour le calcul desquelles le code est principalement utilisé.

B.2. Dynamique Moléculaire

Deux codes de dynamique moléculaires ont été utilisés.

Le code LAMMPS [139] utilise les équations du mouvement développées par Shinoda [113] (voir section II C.4.). En l'absence de contrainte externe imposée, ces équations sont équivalentes à la dynamique développée par Martyna, Tuckerman, Tobias et Klein (MTTK). Cette implémentation utilise une chaine de Nosé-Hoover comme thermostat associée à un jeu de masses Q_i^P et un barostat associé à une masse W lui même thermostaté par une autre chaîne associée aux masses Q_i^B. Dans le code LAMMPS, les masses des thermostats sont liées à la même période τ_T tandis que le barostat est associé à

une période τ_P. Ces deux paramètres contrôlent l'énergie cinétique des particules et les fluctuations de volume de la simulation. Le code LAMMPS a été utilisé pour appliquer de petites déformations unitaires au système, équilibrer le système dans l'ensemble NVT et réaliser des simulations dans l'ensemble NPT.

Le code Newton [140] a été utilisé pour calculer les constantes élastiques dans l'ensemble NVT. Le code Newton utilise les équations du mouvement MTTK réversibles utilisant des chaînes de Nosé-Hoover (voir section II C.2.). La masse du thermostat est calculée à partir d'une seule période τ_T. C'est dans ce dernier que nous avons intégré les calculs de constantes élastiques à l'aide des fluctuations de contraintes internes.

C Calcul des constantes élastiques de l'argon

C.1. Déformations explicites

Le système est tout d'abord soumis à une série de déformations explicites (voir section II F.1.). La liste des déformations est la suivante :

- Trois déformations uni-axiales élémentaires de compression selon les trois directions de l'espace. Chaque déformation est réalisée à dix amplitudes régulièrement espacées entre 0% et $-0,5\%$.
- Trois déformations uni-axiales élémentaires d'extension selon les trois directions de l'espace. Les déformations sont réalisées avec les mêmes amplitudes que les déformations de compression mais définies positives.
- Trois déformations élémentaires de cisaillement sur chacun des angles du volume simulé. Chaque déformation est réalisée à cinq amplitudes régulièrement espacées entre 0% et 1%. Les déformations de cisaillement étant symétriques, les amplitudes sont définies positives et ces déformations ne sont réalisées que dans une seule direction.

La répartition des déformations a été faite entre différents logiciels. Les amplitudes de déformations des systèmes simulés en dynamique moléculaire étaient de 0,1% ; 0,2% ; 0,3% ; 0,4% ; 0,5% pour les déformations uni-axiales et 0,2% ; 0,4% ; 0,6% ; 0,8% ; 1% pour les déformations de cisaillement. Ces déformation ont été effectuées à l'aide du code LAMMPS. Les amplitudes de déformations des systèmes simulés en simulation Monte-Carlo étaient de 0,05% ; 0,15% ; 0,25% ; 0,35% ; 0,45% pour les déformations uni-axiales et 0,1% ; 0,3% ;0,5% ; 0,7% ; 0,9% pour les déformations de cisaillement. Il y a donc au total 90 déformations réalisées. Ces déformations ont été faites dans le code LAMMPS mais les systèmes déformés ont été simulés dans le code *Gibbs*.

Durant le processus de déformation dans le code LAMMPS, aucune intégration temporelle n'a lieu et les coordonnées des atomes sont simplement modifiées de manière à suivre la déformation par rapport au tenseur définissant le volume (voir équations (II.41)

et (II.133)). Pour chaque déformation, les volumes déformés sont alors relaxés par dynamique moléculaire durant 100 ps ou 1 million de pas Monte-Carlo dans l'ensemble NVT.

Étant donné la symétrie de la maille du cristal CFC, seuls trois termes sont indépendants. Le tenseur $\underline{\underline{C}}$ peut alors s'écrire simplement en écriture de Voigt (voir section II E.4.) :

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \tag{III.6}$$

Sachant que les déformations explicites permettent de calculer indépendamment chaque colonne du tenseur (voir section II F.1.), il est prudent et facile de vérifier la symétrie du tenseur en regardant séparément les parties supérieure gauche et inférieure droite.

La partie supérieure gauche du tenseur, obtenue par compression uniaxiale en dynamique moléculaire, est présentée ci-après :

$$\begin{pmatrix} 2,43 \pm 0,04 & 1,38 \pm 0,03 & 1,34 \pm 0,02 \\ 1,37 \pm 0,02 & 2,42 \pm 0,04 & 1,37 \pm 0,05 \\ 1,38 \pm 0,05 & 1,36 \pm 0,03 & 2,46 \pm 0,03 \end{pmatrix} \tag{III.7}$$

et la partie inférieure droite, obtenue lors des déformations de cisaillement, est présentée ci-dessous :

$$\begin{pmatrix} 1,49 \pm 0,01 & -0,01 \pm 0,00 & -0,01 \pm 0,01 \\ -0,00 \pm 0,01 & 1,50 \pm 0,01 & -0,00 \pm 0,02 \\ -0,01 \pm 0,01 & 0,00 \pm 0,02 & 1,49 \pm 0,01 \end{pmatrix} \tag{III.8}$$

On peut constater que la symétrie obtenue correspond bien à la symétrie théoriquement attendue. Par la suite, nous utiliserons, dans le cas du cristal d'argon, les notations suivantes

$$\begin{aligned} \overline{C}_{11} &= (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3 \\ \overline{C}_{44} &= (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3 \\ \overline{C}_{12} &= (C_{12} + C_{13} + C_{23} + C_{21} + C_{31} + C_{32})/6 \end{aligned}$$

Les résultats des calculs en compression et élongation sont présentés dans le tableau III.1, séparés selon qu'ils ont été obtenus par dynamique moléculaire ou simulations Monte-Carlo. L'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes de simulations est remarquable. On peut cependant noter la différence des résultats obtenus par compression ou élongation. Cette dernière s'explique par la forme du potentiel de Lennard-Jones

Table III.1: *Constantes élastiques d'un cristal d'argon CFC calculées par déformation du système en dynamique moléculaire (MD) et simulation Monte-Carlo (MC). Les valeurs obtenues par déformations uniaxiales sont séparées selon qu'elles ont été obtenues par compression* (comp) *ou extension* (ext)*. La ligne* aver *présente la moyenne des deux précédentes.*

		$\overline{C}_{11}$	$\overline{C}_{12}$	$\overline{C}_{44}$
MD	comp	$2,44 \pm 0,04$	$1,37 \pm 0,03$	
	ext	$2,28 \pm 0,03$	$1,25 \pm 0,03$	
	aver	$2,36 \pm 0,04$	$1,31 \pm 0,03$	$1,49 \pm 0,01$
MC	comp	$2,41 \pm 0,04$	$1,37 \pm 0,04$	
	ext	$2,32 \pm 0,04$	$1,28 \pm 0,05$	
	aver	$2,36 \pm 0,04$	$1,32 \pm 0,04$	$1,49 \pm 0,01$

(voir figure II.1) qui rend le cristal d'argon plus résistant à la compression qu'à l'extension. Cette asymétrie illustre la difficulté de déterminer les configurations d'équilibre mécanique par simulation moléculaire.

C.2. Simulations à pression constante

Pour calculer les propriétés mécaniques de l'argon à l'aide des fluctuations de volume (voir section II F.2.), le système de référence est soumis à une simulation MC dans l'ensemble NPT. Les mouvements sont composés à 95% de mouvements de translation d'un centre de forces et 5% de mouvements de changement de volume. Les simulations ont été conduites sur 500 millions de mouvements. En parallèle, des simulations de dynamique moléculaire dans le même ensemble ont été conduites à l'aide du code LAMMPS durant 10 ns avec un pas de temps de 1 fs. La constante de couplage avec les thermostats a été spécifée à $\tau_T = 0,1$ ps pour une chaîne de Nosé-Hoover de dix éléments. Cette valeur a été choisie afin de reproduire les fluctuations de température dans l'ensemble microcanonique, mesurées indépendamment.

Sept valeurs différentes ont été testées pour la constante de couplage au barostat τ_P allant de $0,1$ à 10 ps. Les résultats Monte-Carlo sont en bon accord avec les résultats des déformations explicites alors que les résultats de dynamique moléculaire sont dépendants des valeurs de τ_P. Les résultats sont présentés sur la figure III.3. Nous n'avons pas réussi à retrouver les valeurs obtenues par déformations explicites à l'aide des simulations de dynamique moléculaire.

Les configurations MC sont explorées avec une pondération statistique qui dépend simplement de la différence d'enthalpie entre deux configurations successives. La simulation MC explore donc correctement les fluctuations de volume du système sans dépendance à une variable de couplage. Au contraire, la MD est dépendante de cette variable qui va influer sur la dynamique et notamment sur la dynamique du tenseur définissant le volume. Ce couplage peut donc influer sur les valeurs calculées à partir de ces fluctuations.

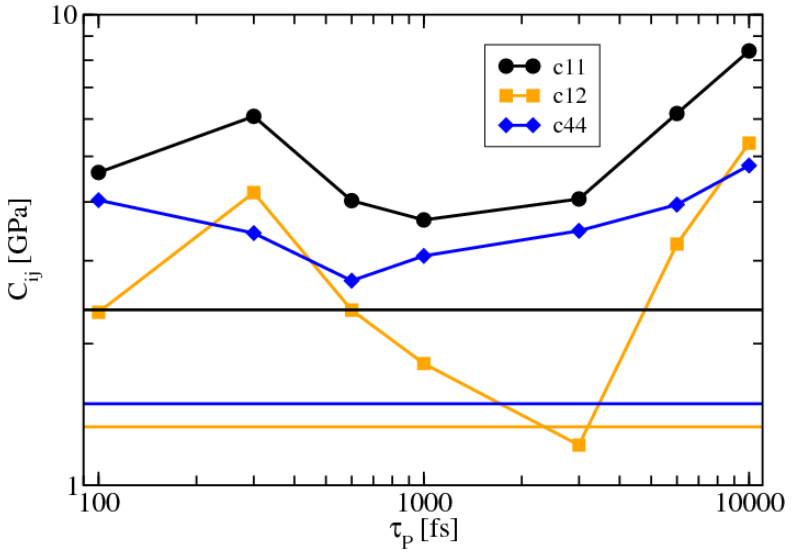


Figure III.3: *Constantes élastiques calculées par fluctuations de volume à pression constante en fonction de τ_P. Les traits horizontaux sont les résultats de la simulation Monte-Carlo, en accord avec les déformations explicites. Les barres d'erreur sont de l'ordre de* $0,02$ GPa *ce qui les rend invisibles sur la figure. La figure est tracée en log-log.*

Étant donné la forte dépendance des valeurs calculées en fonction de la constante de couplage τ_P, nous avons conclu qu'il n'était pas possible d'être assuré de la validité des valeurs calculées à l'aide des fluctuations de volume en dynamique moléculaire. En effet, l'écart-type de la distribution des longueurs des vecteurs du volume varie de plus de 30% dans la plage de valeurs de τ_P étudiée et la dépendance des termes du tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ semble non-triviale. Cette conclusion vaut pour l'ensemble NPT généré par chaînes de Nosé-Hoover et il serait intéressant d'essayer d'autres algorithmes de contrainte sur la pression, comme par exemple des barostats de Langevin. [1]

C.3. Simulations à volume constant

C.3.1 Calcul des constantes élastiques du système

Dans ces simulations, le système est d'une part simulé dans l'ensemble canonique en simulation MC à l'aide du code *Gibbs* et MD à l'aide du code *Newton*. Les constantes élastiques sont donc calculées à l'aide des fluctuations de contrainte interne (voir section II F.3.). 800 millions de mouvements de translations sont réalisés en MC. Les simulations de MD ont été faites sur 10 ns avec un pas d'intégration de 1 fs. Le système a été thermostaté par une chaîne de Nosé-Hoover de 10 éléments et nous avons regardé l'influence sur les constantes élastiques de la constante de couplage τ_T sur une plage de

1. Comme dit dans l'introduction de la section II C.2., une alternative évidente à l'algorithme de Nosé-Hoover est l'algorithme de Berendsen mais il est réputé pour ne pas reproduire les fluctuations de température et de pression.[102]

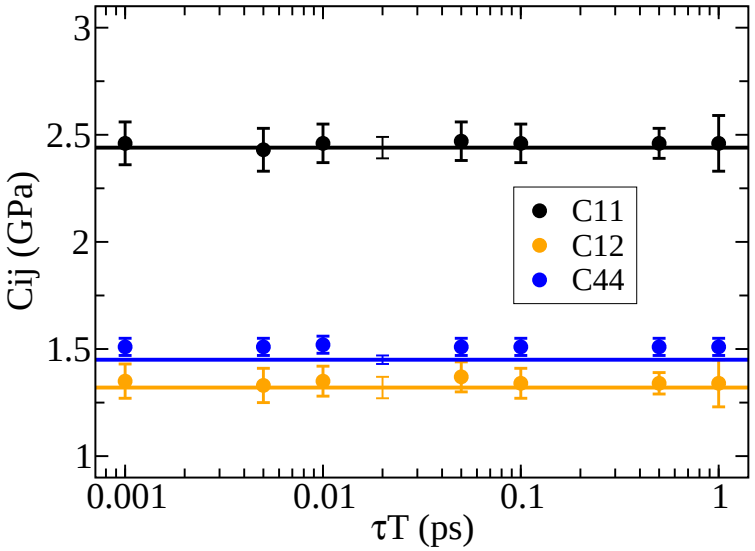


Figure III.4: *Constantes élastiques calculées par fluctuations de contrainte interne à volume constant par dynamique moléculaire (symboles). Les traits horizontaux sont les résultats de la simulation Monte-Carlo. Les erreurs statistiques sont calculées à l'aide des moyennes par blocs. [117] La barre d'erreur à* $\tau_T = 0,02$ ps *est l'erreur sur les valeurs Monte-Carlo. La figure est tracée en semi-log.*

valeurs allant de 10^{-3} à 1 ps. La comparaison entre les résultats MC et MD est présentée dans la figure III.4. Les valeurs obtenues à l'aide des deux méthodes de simulations sont en bon accord. De plus, contrairement à ce qui a été observé dans l'ensemble NPT, aucune dépendance notable des constantes élastiques à la constante de couplage τ_T n'a été observée.

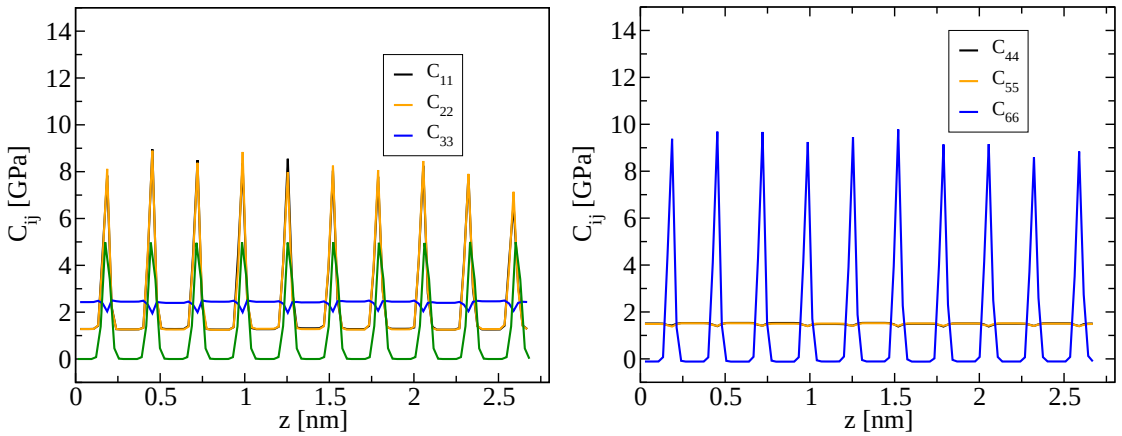
C.3.2 Calcul des propriétés mécaniques locales

Les calculs des propriétés mécaniques à volume constant permettent de calculer les propriétés mécaniques locales d'un système moléculaire (voir II G.2.). Ces méthodes ont été mises en place et testées sur le cristal d'argon. Étant donné la structure CFC du cristal, les profils des constantes élastiques locales sont parfaitement superposables aux profil de masse volumique. Elles sont présentées dans les figures III.5a et III.5b.

D Discussion des résultats

Nous pouvons maintenant discuter de l'efficacité des combinaisons des différentes méthodes de calculs avec les méthodes de simulation moléculaire. Nous pouvons aussi comparer nos résultats avec ceux déjà présents dans la littérature et avec les données expérimentales.

Les techniques de déformations directes ont l'inconvénient de nécessiter une série de simulations pour chaque type de déformation afin d'obtenir l'intégralité du tenseur des



(a) *Constantes C_{11}, C_{22} et C_{33}* **(b)** *Constantes C_{44}, C_{55} et C_{66}*

Figure III.5: *Constantes élastiques locales calculées selon l'axe z. Le profil de masse volumique est tracé dans la figure III.5a en vert (en unités arbitraires).*

constantes élastiques. À l'inverse, les calculs de fluctuations permettent d'obtenir tous les termes après une seule simulation à l'équilibre. Sur les machines de calcul du laboratoire, le temps de calcul cumulé des simulations de déformations était de 60 h pour obtenir une erreur statistique de l'ordre de 2% lors de la régression linéaire, aussi bien en MD qu'en MC. Le temps de calcul des simulations MC pour obtenir une erreur similaire sur les fluctuations de volume est de 7 h. À volume constant, les calculs MC convergent à une erreur de 5% pour un temps de calcul de 7 h tandis que les calculs de MD convergent avec une erreur de 2% après 1 h. Nous en concluons que la combinaison dynamique moléculaire et calcul à partir des contraintes internes est la plus rentable en terme de précision par rapport au temps de calcul, au moins pour un système simple d'argon. Ceci est dû à la parallélisation plus efficace des algorithmes de dynamique moléculaire ainsi qu'à l'échantillonnage des configurations à volume constant beaucoup plus rapide (tous les atomes se déplacent à chaque itération). Ceci est à prendre en compte pour le calcul des propriétés mécaniques de gros systèmes.

La contrainte principale du calcul par fluctuations de contraintes internes est la nécessité de connaitre les formes analytiques des dérivées des potentiels utilisés par rapport aux déformations afin de les intégrer aux codes utilisés. [123, 124] L'intégration de cette méthode dans un code de MD est cependant simplifiée par rapport à une implémentation MC. En effet, le calcul des forces entre les particules est une étape systématique du processus de MD. Calculer le tenseur du viriel est alors très simple. L'intégration du calcul des constantes élastiques ne nécessite alors que l'ajout du calcul des termes de Born ce qui peut être fait en même temps que le calcul des forces. Ceci limite le temps de calcul supplémentaire. Il est à mentionner que Gusev *et al.* ont proposé une méthode pour améliorer la convergence des calculs à l'aide des fluctuations de volume et de contrainte interne à pression constante, bien que cette méthode soit surtout efficace à basse température. [141] De plus, Van Workum et De Pablo ont aussi proposé un

algorithme pour améliorer la convergence des simulations MC dans l'ensemble NPT. [142] Cependant cette méthode implique le couplage avec un bain de pression et la constante de couplage doit être choisie avec soin pour assurer une convergence rapide.

La difficulté d'utilisation des fluctuations de volume dans l'ensemble NPT échantillonné en dynamique moléculaire est surprenante en ce que nous n'en avons pas trouvé mention dans la littérature. Plus précisément, aucune mention n'est faite de la dépendance des résultats à la constante de couplage avec le barostat. Sprik *et al.* ont utilisé ces méthodes dans l'ensemble isobare-isoenthalpique NPH (voir section II F.2.) pour calculer les propriétés d'un système d'atomes interagissant à l'aide d'un Lennard-Jones premiers voisins. [143] La masse associée au barostat était prise identique à celle des autres atomes ce qui était supposée donner un couplage optimal entre le mouvement des atomes et ceux des limites du volume. Ses résultats sont comparables à ceux de Cowley [144] qui a travaillé à volume constant en Monte-Carlo. Bien que les valeurs de Sprik soient relativement dispersées, l'accord entre les deux méthodes est acceptable. Fay et Ray ont aussi calculé les fluctuations de volume dans l'ensemble NPH d'un cristal CFC premiers voisins. Ils ont réalisé des simulations MC et MD pour calculer les constantes adiabatiques (les constantes élastiques calculées à température constante sont les constantes élastiques isothermes, voir plus loin), et leurs résultats sont en bon accord. [145] Leurs résultats sont aussi en bon accord avec les résultats de la littérature, issus de simulations dans les ensembles NVT et NVE, qu'ils rapportent. Nos calculs sont donc partiellement en désaccord avec ces travaux. Nous pensons que la constante de couplage τ_P influe sur la dynamique des fluctuations de volume et donc sur les constantes élastiques calculées à l'aide de ces dernières. L'accord des résultats des calculs MC dans l'ensemble NPT avec toutes les autres méthodes montre que les fondements théoriques présentés par Parrinello et Rahman ne sont pas à remettre en question. L'algorithme de Metropolis garantit un bon échantillonnage des configurations du système. Le problème semble être d'ordre algorithmique. La dynamique de l'algorithme de Shinoda utilisé dans le code LAMMPS est trop sensible au paramètre τ_P pour le calcul des constantes élastiques. Sa reproduction des fluctuations de volume ne reproduit pas non plus le comportement physique du système et nécessite une certaine prudence.

La comparaison de nos résultats doit, de plus, prendre en compte plusieurs points. Tout d'abord, que la plupart des simulations sur des cristaux Lennard-Jones ont été faites sur des modèles premiers voisins. [141–148] Ces modèles ont un rayon de coupure très court et donc un comportement thermodynamique différent du modèle Lennard-Jones standard dont le rayon de coupure se situe généralement à $r_c = 2,5\sigma_0$. On peut en particulier noter que la température de fusion du modèle premiers voisins est de $0,5\epsilon k_B^{-1}$ en unités réduites (soit environ 60 K avec les paramètres que nous avons utilisés) ce qui est bien inférieur à la température de fusion de l'argon. Le modèle est aussi plus mou que de l'argon à la même température (C_{ij} calculés trop faibles). Squire *et al.* ont cependant fait des simulations avec un rayon de coupure de $2,5\sigma_0$ pour calculer

Table III.2: *Constantes élastiques calculées par Squire et Quesnel [121, 149] comparées à celles calculées dans ce travail. (MD : dynamique moléculaire, MC : Monte-Carlo)*

	$\overline{C}_{11}$	$\overline{C}_{12}$	$\overline{C}_{44}$
Squire,1969 [121]	$2,28 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,07$
Quesnel,1993 [149]	$2,84$	$1,43$	$1,73$
Déformations explicites			
MD	$2,36 \pm 0,04$	$1,31 \pm 0,03$	$1,49 \pm 0,01$
MC	$2,36 \pm 0,03$	$1,32 \pm 0,04$	$1,49 \pm 0,01$
Fluctuations de volume (NPT)			
MD $\tau_P = 1$ ps, $\tau_T = 0,1$ ps	$3,66 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,02$	$3,47 \pm 0,02$
MC	$2,36 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,01$
Fluctuations de contrainte (NVT)			
MD $\tau_T = 0,1$ ps	$2,43 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,01$
MC	$2,44 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,05$	$1,50 \pm 0,01$

les constantes élastiques isothermes d'un cristal CFC composé de 108 atomes. [121] Plus récemment, Quesnel *et al.* ont déformé explicitement un système identique mais contenant 256 atomes. [149] Nous pouvons donc comparer nos résultats aux leurs et les présentons dans le tableau III.2. À part les valeurs issues des calculs de fluctuations de volume en dynamique moléculaire, les différents calculs donnent des résultats tout à fait comparables, notamment par rapport aux valeurs calculées par Squire. Les valeurs calculées par Quesnel semblent surestimer la valeur des constantes élastiques du modèle. Ceci peut être imputé aux taux de déformations importants utilisés dans ses simulations ($2 \cdot 10^{-6}$ par pas de temps). En effet, ceci fait qu'une déformation de $0,5\%$ est atteinte dès 2500 pas d'intégration.

Concernant le calcul des propriétés locales, nous retrouvons les résultats présentés par Van Workum et De Pablo. [131] De plus le tenseur calculé par intégration selon l'axe z est très proche de celui obtenu sur l'ensemble du système (voir tableau III.3). En raison de l'erreur sur chacun des plans, les barres d'erreur sont cependant beaucoup plus importantes à durée de simulations égales.

Les propriétés mécaniques de l'argon solide ont été estimées expérimentalement sur une large gamme de température. Les techniques utilisées se fondent majoritairement sur la mesure des vitesses de propagation d'ondes sonores. Moeller et Squire ont utilisé une technique de «pulse echo» pour mesurer la vitesse du son sur de l'argon «essentiellement monocristallin» entre 74 et $83,8$ K. [150] Ils ont ensuite extrapolé la valeur de cette vitesse entre 18 et 62 K à partir des données de Jones et Sparkes obtenues par mesure de la vitesse de propagation d'ondes sonores transversales. [151] Gsänger *et al.* ont mesuré la vitesse de propagation d'ondes sonores longitudinales sur deux monocristaux d'argon entre $4,2$ et $76,8$ K. [152] Keeler et Batchelder ont quant à eux réussi à faire croitre des monocristaux de 1 cm de diamètre avant d'utiliser la technique de «pulse echo» pour mesurer des ondes longitudinales et transverses entre 3 et 77 K. [153] Meixner *et al.* ont quant à eux étudié la dépendance de la vitesse des ondes longitudinales par diffusion

Table III.3: *Comparaison des constantes élastiques de l'argon obtenues sur l'ensemble du système (Bulk) et par intégration selon l'axe z (Int). L'intégration a été faite avec la méthode des trapèzes. Les valeurs présentées sont les valeurs moyennes des tenseurs calculés.*

	$\overline{C}_{11}$	$\overline{C}_{12}$	$\overline{C}_{44}$
Bulk	$2,44 \pm 0,02$	$1,34 \pm 0,01$	$1,51 \pm 0,01$
Int	$2,41 \pm 0,11$	$1,34 \pm 0,10$	$1,49 \pm 0,01$

Brillouin stimulée entre $4,2$ et 77 K. Il est à noter que les constantes élastiques mesurées par propagation d'ondes sonores sont mesurées de manière adiabatique. Les valeurs que nous calculons à température constante sont des valeurs isothermes. Pour comparer les valeurs adiabatiques C^a_{ij} avec les résultats de nos simulations, nous utilisons les équations données par Hoover *et al.* [154] :

$$\begin{aligned} C^a_{11} &= C_{11} + \gamma^2 T \rho C_v \\ C^a_{12} &= C_{12} + \gamma^2 T \rho C_v \\ C^a_{44} &= C_{44} \end{aligned} \tag{III.9}$$

où γ est le coefficient de Grüneisen, ρ la densité en nombre N/V et C_v la chaleur spécifique molaire à volume constant. La quantité $\gamma^2 T \rho C_v$ calculée par Hoover à 60 K et pression nulle pour l'argon est égale à $0,45$ GPa. À partir des valeurs expérimentales mesurées par Dobbs *et al.* [155] nous avons calculé une valeur très proche de $0,43$ GPa. Les valeurs adiabatiques calculées sont comparées aux valeurs expérimentales dans la figure III.6. Un écart est visible entre les valeurs expérimentales et théoriques. La valeur calculée de C_{11} semble sous-estimée contrairement aux C_{12} et C_{44} qui sont surestimés. Le modèle de Lennard-Jones utilisé reproduit bien les propriétés thermodynamiques mais n'a pas été paramétré sur les propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques anisotropes ne sont donc pas tout à fait bien reproduites. Cependant, la symétrie du cristal d'argon CFC permet de calculer la compressibilité isotherme χ_T avec une formule simple [121] :

$$\chi_T = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} \tag{III.10}$$

Dobbs *et al.* ont mesuré une compressibilité isotherme à 60 K de $0,585$ GPa^{-1} [155] et Peterson *et al.* ont mesuré une valeur de $0,59$ GPa^{-1} [136]. Nos simulations de déformations explicites en MD et MC nous permettent de calculer respectivement les valeurs de $0,61$ GPa^{-1} et $0,59$ GPa^{-1}. De la même manière, en utilisant les méthodes de Voigt, Reuss et l'approximation de Hill (voir section II E.6.) pour calculer le module de cisaillement d'un agrégat polycristallin, les valeurs sont comprises dans l'intervalle $0,98 \pm 0,02 - 1,03 \pm 0,03$ GPa. La valeur estimée par Dobbs est de $0,95$ GPa [155] à partir de ses mesures de propagation d'ondes sonores. Nos calculs se situent dans une fourchette d'environ 5% autour de cette valeur ce qui est un accord acceptable.

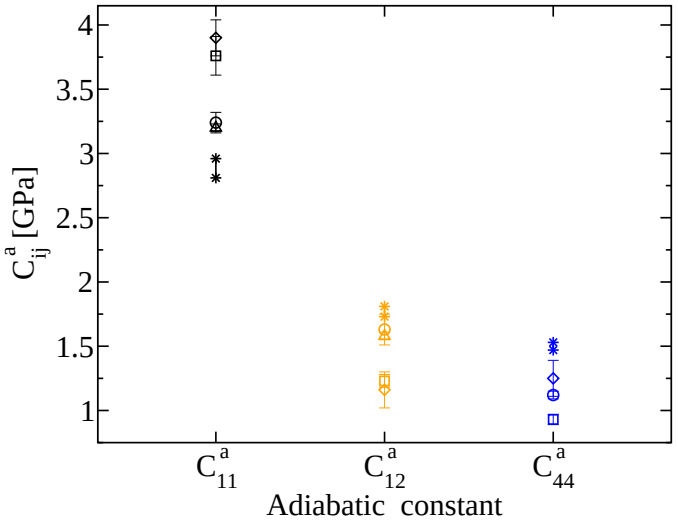


Figure III.6: *Constantes élastiques adiabatiques expérimentales et théoriques à* 60 K. *Les valeurs expérimentales sont celles de Moeller (carrés), Gsänger (losanges), Keeler (cercles) et Meixner (triangles). Les étoiles délimitent les valeurs simulées les plus hautes et basses toutes méthodes confondues (autre que les fluctuations de volume en dynamique moléculaire).*

E Conclusion

Nous avons mis en place et étudié différentes méthodes de calcul des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire. Le résultat principal de notre étude est le risque que comporte l'utilisation des méthodes de calcul à partir des fluctuations de volume en dynamique moléculaire. Cette approche semblait attrayante à première vue car la dynamique moléculaire permet des mouvements d'ensemble difficiles à réaliser en simulation Monte-Carlo sur des systèmes complexes comme les polymères semi-cristallins. Le fait que la littérature ne mentionne pas cet aspect et que nos résultats soient en contradiction avec la littérature reste cependant surprenant. Nous n'avons pas trouvé de mention de la dépendance des valeurs C_{ij} à la constante de couplage τ_P et n'avons pas réussi à obtenir la valeur calculée par les autres méthodes. Comme mentionné, les travaux de Fay et Ray [145] tendaient à montrer que MD et simulations MC étaient équivalentes. Cependant leurs travaux de dynamique moléculaire ont été réalisés dans l'ensemble isoenthalpique et non dans l'ensemble isobare-isotherme. Dans un article récent, Shirts a testé la qualité des algorithmes de contrôle de température et de pression. [102] Une de ses conclusions est que, pour des simulations d'eau, les équations de Martyna échantillonne mieux l'ensemble NPT que la dynamique de Parrinello-Rahman. Son analyse ne concerne cependant que les systèmes homogènes et il ne garanti pas qu'elle puisse s'étendre aux systèmes inhomogènes. Rogge *et al.* signalent de leur coté que les propriétés dynamiques des structures organométalliques, liées aux fluctuations de volume des cellules et donc à la taille du système, ne peuvent pas être retrouvées. [156]

Nous en concluons que les calculs de dynamique moléculaire dans l'ensemble NPT ne permettent pas de déterminer les constantes élastiques du système. Cependant ces dernières peuvent être calculées à partir des déformations explicites ou des fluctuations de contrainte interne.

Chapitre IV

Calcul des propriétés mécaniques des semi-cristallins à partir des propriétés des phases isolées

En parallèle de la construction de notre modèle de semi-cristallin, nous avons utilisé nos différentes méthodes de calcul sur des systèmes monophasiques afin de calculer les propriétés mécaniques d'un matériau composé d'empilements de chaque phase. Ceci nous permettra de comparer les valeurs obtenues sur nos systèmes semi-cristallins avec celles obtenues à partir d'une loi de mélange utilisée dans la littérature.

Nous allons dans un premier temps présenter le potentiel utilisé pour décrire les interactions moléculaires avant de présenter les méthodes de construction des différents systèmes.

A Le potentiel de Karayiannis

Les molécules sont décrites avec un modèle UA dans lequel les groupements méthyles et méthylènes sont chacun décrits par un seul centre de forces (voir section II D.1.). Le champ de forces utilisé a été développé par Karayiannis *et al.* [157] Ce champ de forces est un hybride entre TraPPE développé par Martin et Siepmann [158] et celui développé par Toxvaerd. [159] Les potentiels d'interaction utilisés sont les interactions de dispersion-répulsion (à l'aide d'un potentiel de Lennard-Jones 12-6, voir équation (II.58)) ainsi que les interactions intramoléculaires de pliage et de torsion (équations (II.63) et (II.65)). Les paramètres originaux du champs de forces ont été optimisés afin de reproduire la masse volumique des polyéthylènes linéaires ainsi que leur profil de diffraction de rayons X à l'aide de simulations Monte-Carlo. [157] Les paramètres du potentiel sont reproduits

dans le tableau IV.1. Contrairement au potentiel original de Karayiannis dans lequel la longueur des liaisons covalentes est maintenue constante, nous avons ajouté un potentiel de liaison harmonique (voir équation (II.62)). La valeur utilisée est proche de celle utilisée dans le champ de forces OPLS [1]. En effet, nous avons supposé que les interactions intramoléculaires jouent un rôle important dans la rigidité du matériau, notamment de la phase cristalline le long de l'axe des molécules. Cette modification a aussi l'avantage de nous éviter d'utiliser des algorithmes spécifiques servant à maintenir les liaisons covalentes à une longueur donnée lors des simulations MD. Ces algorithmes de la famille de l'algorithme SHAKE (voir [117]) nécessitent l'ajout de contributions supplémentaires au tenseur des contraintes calculé par le viriel (voir par exemple II C.3.). La difficulté à déterminer une forme analytique exacte de ces contributions et de leur dépendance à la déformation, et donc de leur dérivées, rend difficile le développement et l'utilisation de méthodes de calcul des constantes élastiques par fluctuation des contraintes (voir section II F.3.).

B La phase cristalline

B.1. Construction d'un système cristallin

Une manière commune de simuler la phase cristalline du polyéthylène est d'utiliser un système constitué d'un ensemble de molécules périodiques organisées dans une configuration orthorhombique. Ces molécules ont leurs deux extrémités reliées entre elles à l'aide des conditions périodiques aux bords.

Pour définir la maille cristalline orthorhombique du polyéthylène, nous avons utilisé les valeurs raportées par Mark [160] (déterminées par Bunn [15] et Busing [161]) :

$$a = 0,74069 \text{ nm} \tag{IV.1}$$

$$b = 0,49491 \text{ nm} \tag{IV.2}$$

$$c = 0,25511 \text{ nm} \tag{IV.3}$$

où l'axe $\mathbf{c}$ est parallèle à l'axe des molécules. Les trois axes orthogonaux sont définis colinéaires aux trois directions de l'espace x, y et z. Cette maille cristalline contient quatre groupes méthylènes (voir section I A.2.2) appartenant à deux molécules adjacentes. Leurs coordonnées peuvent être exprimées dans la base des vecteurs $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ définissant la maille cristalline. Avec un modèle UA, on repère les groupements méthylènes par les coordonnées des carbones. Cependant les champs de forces utilisent des paramètres qui conduisent à des géométries d'équilibre légèrement différentes des géométries observées expérimentalement. Pour une longueur d'équilibre des liaisons covalentes l_0 et un angle

1. Les paramètres de OPLS peuvent être consultés dans les fichiers d'entrée de programmes comme Tinker https ://dasher.wustl.edu/tinker/distribution/params/oplsua.prm.

Table IV.1: *Formules analytiques et paramètres définissant le champ de force utilisé. k_B est la constante de Boltzmann.*

Type d'interaction	Formule analytique	Paramètres
Interactions de dispersion-répulsion	$V(r_{ij}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$	$\epsilon_{CH2}/k_B = 46$ K $\epsilon_{CH3}/k_B = 46$ K $\sigma_{0-CH2} = 0,395$ nm $\sigma_{0-CH3} = 0,395$ nm
Liaisons covalentes	$V(l_{ij}) = \frac{1}{2}k_{bo}(l_{ij} - l_0)^2$	$k_{bo}/k_B = 270000$ K $l_0 = 0,154$ nm
Angles entre les liaisons	$V(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{be}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2$	$k_{be}/k_B = 62500$ K $\theta_0 = 114°$
Torsion entre les liaisons	$V(\phi_{ijkl}) = \sum_{i=0}^{8} c_i \cos^i(\phi)$	$c_0/k_B = 1001$ K $c_1/k_B = 2130$ K $c_2/k_B = -303$ K $c_3/k_B = -3612$ K $c_4/k_B = 2227$ K $c_5/k_B = 1966$ K $c_6/k_B = -4489$ K $c_7/k_B = -1736$ K $c_8/k_B = 2817$ K

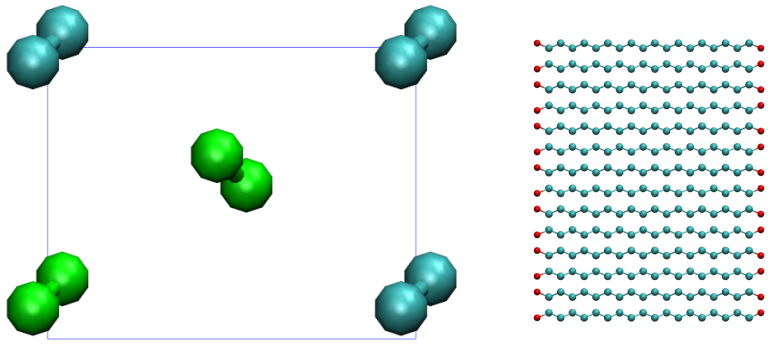
d'équilibre entre deux liaisons θ_0 donnés, la longueur de l'axe **c** ainsi que les distances relatives selon les axes **a** et **b** sont recalculées. On calcule la nouvelle longueur c' :

$$c' = 2l_0 \sin\frac{\theta_0}{2} \tag{IV.4}$$

ainsi qu'un facteur correctif α_{ab} :

$$\alpha_{ab} = \frac{l_0 \cos\frac{\theta_0}{2}}{\sqrt{(0,08a)^2 + (0,12b)^2}} \tag{IV.5}$$

Dans la base $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}'\}$, les quatre méthylènes sont séparés en deux paires contenues dans les deux plans parallèles au plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ et passant respectivement par les points $\{0; 0; 0,25\}$ et $\{0; 0; 0,75\}$. On repère alors le couple contenu dans le premier plan par



(a) *Zoom sur la maille cristalline* **(b)** *Vue du plan {1,0,1}*

Figure IV.1: *Vues d'un cristal de polyéthylène dans la phase orthorhombique. La figure (a) est un zoom sur une maille cristalline ainsi que les centres de forces voisins. Le contour du plan basal $\{a, b\}$ d'une maille est représenté en bleu et les centres de forces qu'elle contient en vert. Les autres centres de forces appartiennent aux mailles adjacentes. La figure (b) est une vue d'ensemble d'un système périodique de molécules longues de 20 monomères. Les monomères terminaux sont représentés en rouge. La tête et la queue de chaque molécule sont liées entre elles de manière covalente.*

les coordonnées :

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} 0,46a \\ 0,56b \\ 0,25c' \end{pmatrix} \tag{IV.6}$$

$$\mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} 0,96a \\ 0,94b \\ 0,25c' \end{pmatrix} \tag{IV.7}$$

On peut obtenir les coordonnées des groupes contenus dans le second plan par translation le long des liaisons carbones. On calcule alors les coordonnées des deux autres groupes :

$$\mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_1 + \begin{pmatrix} 0,08a\alpha_{ab} \\ -0,12b\alpha_{ab} \\ 0,5c' \end{pmatrix} \tag{IV.8}$$

$$\mathbf{r}_4 = \mathbf{r}_2 + \begin{pmatrix} 0,08a\alpha_{ab} \\ 0,12b\alpha_{ab} \\ 0,5c' \end{pmatrix} \tag{IV.9}$$

Il est alors très simple de reproduire la maille cristalline par translations répétées dans les trois directions de l'espace (voir figure IV.1). La maille est reproduite 5 fois le long de l'axe a et 7 fois le long de l'axe b afin d'obtenir un système orthorhombique de base $3,70345 \times 3,46437$ nm^2. Il est important que les molécules soient plus longues que le rayon de coupure utilisé pour les interactions à distances afin d'éviter les auto-interactions des

centres de forces avec leurs images périodiques.

Le système utilisé dans la suite de ce chapitre est un système de 70 molécules longues de 50 monomères dont les extrémités sont reliées grâce aux conditions périodiques. Il sera dans un premier temps simulé dans un ensemble NσT afin de déterminer sa géométrie d'équilibre avant que nous n'effectuions des calculs par déformations et fluctuations des contraintes internes en dynamique moléculaire.

B.2. Détermination de la géométrie d'équilibre

Les dimensions initiales du système sont $l_x = 3,70344$ nm, $l_y = 3,46437$ nm et $l_z = 6,45776$ nm. Il est dans un premier temps simulé dans l'ensemble NσT de Berendsen. Dans cet ensemble, un facteur correctif est régulièrement calculé pour chaque direction de l'espace afin de faire correspondre la contrainte interne du système aux contraintes de consigne. On peut regrouper les facteurs dans un tenseur $\underline{\underline{\mu}}$ tel que les équations se résument à :

$$\begin{aligned} \mu_{ij} &= \delta_{ij} - \frac{\beta \Delta t}{\tau_P} \left(P^0 \delta_{ij} - \sigma_{ij} \right) \\ \underline{\underline{h}}\,(t + \delta t) &= \underline{\underline{h}}\,(t)\, \underline{\underline{\mu}} \end{aligned} \tag{IV.10}$$

où $\underline{\underline{h}}$ est le tenseur définissant le volume et P^0 la pression de consigne (voir section II C.3.). Les positions sont simplement recalculées en conséquence sans intégration par rapport au temps. L'algorithme permet simplement une convergence rapide vers les valeurs moyennes d'équilibre mais, comme mentionné dans la section II C.2., ses fluctuations ne sont pas physiques. Les valeurs moyennes calculées au cours d'une dynamique à 300 K et 1 bar sont :

$$\begin{aligned} l_x^{eq} &= 3,95606 \text{ nm} \\ l_y^{eq} &= 3,19736 \text{ nm} \\ l_z^{eq} &= 6,39791 \text{ nm} \end{aligned}$$

Le volume du système est alors redimensionné avec ces valeurs d'équilibre. La masse volumique du système obtenue est de $1007,37 \pm 0,38$ kg $\cdot$ m^{-3} soit une valeur très proche de la masse volumique estimée de la phase cristalline du polyéthylène (voir section I A.2.2).

B.3. Calcul des constantes élastiques par déformation explicite

Le protocole de déformations employé est le même que celui décrit dans la section III C.1.. Les déformations réalisées ont les mêmes amplitudes relatives que celles effectuées en dynamique moléculaire sur le système d'argon et sont effectuées à l'aide du code LAMMPS.

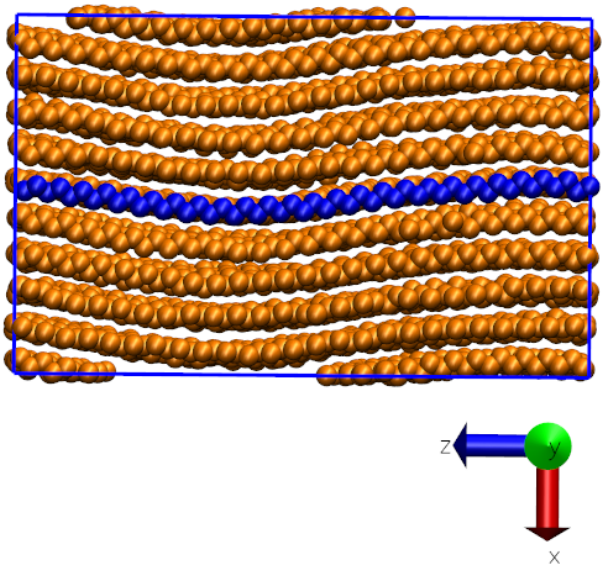


Figure IV.2: *Un configuration comprimée selon l'axe des molécules. Le volume simulé est représenté en traits pleins bleus. Le flambage fait prendre aux molécules une configuration légèrement sinusoïdale le long de l'axe z. Une molécule est représentée en bleue pour aider à la visualisation.*

Entre chaque déformation, le système a pu relaxer durant 200 ps et l'acquisition a été faite sur une simulation de 2 ns avec une fréquence de $0,1$ ps. En raison des symétries de la maille cristalline, nous nous attendons à ce que le tenseur des constantes élastiques de la phase cristalline soit celui d'un matériau orthotrope (voir (II.94)). Nous avons cependant pu remarquer que la compression selon l'axe des molécules a donné lieu a un phénomène de réorganisation moléculaire comparable à du flambage (voir figure IV.2). Lorsque cela arrive, la contrainte interne cesse de varier avec la déformation (voir figure IV.3). Ce phénomène de réorganisaion particulier peut être considéré comme une sortie du régime élastique. Seules les valeurs de contraintes internes variant linéairement avec la déformation sont conservées pour le calcul des constantes élastiques. Nous présentons ici le tenseur ainsi obtenu :

$$C^{cr/d} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 4,85 & 4,29 & 3,23 & -0,04 & 0,07 & -0,05 \\ 4,32 & 4,85 & 3,06 & -0,03 & 0,15 & -0,11 \\ 3,70 & 3,33 & 165,91 & 1,37 & -0,33 & 0,94 \\ \hline 0,01 & -0,01 & -0,00 & 0,03 & -0,02 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 0,01 & 0,00 & 0,03 & -0,02 \\ 0,00 & 0,00 & 0,02 & 0,00 & -0,03 & 0,30 \end{array}\right) \text{GPa} \tag{IV.11}$$

où l'exposant cr/d indique qu'il s'agit du tenseur de la phase cristalline obtenu par déformations explicites. En calculant les erreurs à partir de l'incertitude de la régression linéaire nous constatons que les erreurs des sous-matrice supérieure droite et inférieure

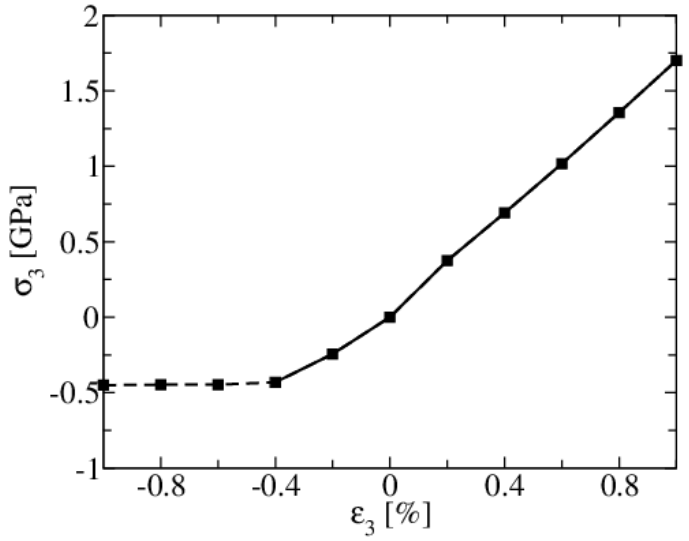


Figure IV.3: *Évolution de la contrainte σ_3 avec la déformation ε_3. Le flambage décrit dans la section IV B.3. est responsable du plateau observé pour les déformations de compression d'amplitude supérieure à $0,004$. La portion pointillée a été exclue des calculs par régression linéaire.*

gauche sont plus grandes en valeur absolue que les termes associés [2]. Nous pouvons considérer ces termes comme indifférentiables de 0. Nous réduisons alors le tenseur à la forme suivante :

$$C^{cr/d} = \left(\begin{array}{c|c} C_1^{cr/d} & 0 \\ \hline 0 & C_2^{cr/d} \end{array} \right) \tag{IV.12}$$

où les sous-matrices $C_1^{cr/d}$ et $C_2^{cr/d}$ sont des matrices 3×3. On a alors :

$$C_1^{cr/d} = \begin{pmatrix} 4,85 \pm 0,10 & 4,29 \pm 0,14 & 3,23 \pm 0,71 \\ 4,32 \pm 0,09 & 4,85 \pm 0,11 & 3,06 \pm 0,71 \\ 3,70 \pm 0,88 & 3,33 \pm 0,45 & 165,91 \pm 4,06 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.13}$$

et :

$$C_2^{cr/d} = \begin{pmatrix} 0,03 \pm 0,03 & -0,02 \pm 0,03 & 0,00 \pm 0,03 \\ 0,00 \pm 0,01 & 0,03 \pm 0,07 & -0,02 \pm 0,03 \\ 0,00 \pm 0,12 & -0,03 \pm 0,08 & 0,30 \pm 0,07 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.14}$$

On retrouve la symétrie orthotrope attendue. Les valeurs des modules de cisaillement C_{44} et C_{55} sont cependant statistiquement nuls. En effet, aucun changement dans les contraintes hors diagonales σ_4 et σ_5 ne peut être observé lors des déformations (voir figure IV.4). Ceci peut être dû à l'utilisation d'un modèle UA. L'absence d'hydrogènes explicitement représentés facilite le glissement des molécules les unes sur les autres étant donné que les centres de forces n'interagissent que grâce au potentiel de Lennard-Jones et que la gêne stérique est fortement réduite. Dans ce cas, les molécules augmentent peu la

2. Les incertitudes sur les termes C_{34}, C_{35} et C_{36} sont respectivement $\pm 2,201$, $\pm 1,964$ et $\pm 1,492$. Si les valeurs absolues des termes sont importantes par rapport au reste de la matrice, les erreurs sont toujours plus importantes.

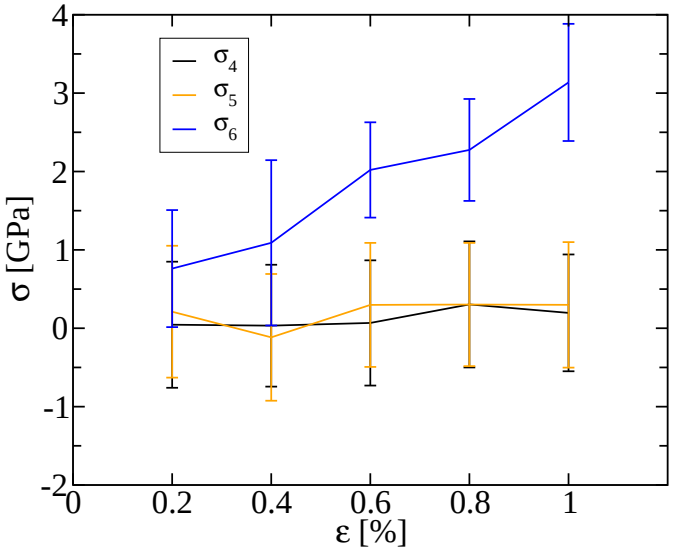


Figure IV.4: *Évolution des termes de cisaillement du tenseur de contraintes internes lors des déformations de cisaillement associées (chaque σ_i est tracé en fonction de ε_i).*

contrainte interne du système lorsqu'elles pivotent dans les plans $\{x, z\}$ et $\{y, z\}$ respectivement lors des déformation ε_5 et ε_4. La réorganisation moléculaire lors de la déformation est facilitée par le modèle utilisé. En revanche, le terme σ_6 varie linéairement au cours de la déformation ε_6 et la constante C_{66} converge vers une valeur relativement faible par rapport aux valeurs de cisaillement utilisées dans la littérature en modélisation de la phase cristalline et en interprétation de résultats expérimentaux car elle est inférieure au GPa. [61, 64, 69] Cependant la forte sous-évaluation des constantes C_{44} et C_{55} laisse penser que la constante C_{66} est elle aussi sous-évaluée.

B.4. Calcul des constantes élastiques par fluctuation des contraintes internes

Lors du calcul des constantes élastiques par fluctuation de contraintes, le système a été soumis 60 ns dans de simulation dans l'ensemble NVT. Les grandeurs utiles au calcul des constantes élastiques sont enregistrées toutes les ps. Le tenseur des constantes élastiques résultant est alors :

$$C^{cr/fl} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 4,83 & 4,20 & 3,59 & 0,16 & 0,02 & -0,12 \\ 4,20 & 5,05 & 3,66 & -0,10 & -0,12 & -0,11 \\ 3,59 & 3,66 & 147,60 & -0,10 & -0,15 & -0,08 \\ \hline 0,16 & -0,10 & -0,10 & -0,15 & -0,19 & -0,06 \\ 0,02 & -0,12 & -0,15 & -0,19 & 0,32 & -0,20 \\ -0,12 & -0,11 & -0,08 & -0,02 & -0,12 & 0,22 \end{array}\right) \text{GPa} \qquad \text{(IV.15)}$$

Les erreurs statistiques sont ici calculées avec la méthode des blocs. De la même manière que lors du calcul par déformation, dans la sous-matrices inférieure gauche (et supérieure

droite la matrice étant symétrique par construction), les barres d'erreur sont supérieures en valeurs absolues à toutes les valeurs calculées. Nous pouvons raisonnablement les considérer elles aussi comme nulles. Nous nous retrouvons donc avec la matrice suivante :

$$C^{cr/fl} = \left(\begin{array}{c|c} C_1^{cr/fl} & 0 \\ \hline 0 & C_2^{cr/fl} \end{array}\right) \tag{IV.16}$$

avec les deux sous-matrices :

$$C_1^{cr/fl} = \begin{pmatrix} 4,83 \pm 0,52 & 4,20 \pm 0,38 & 3,49 \pm 0,63 \\ & 5,05 \pm 0,50 & 3,66 \pm 0,66 \\ & & 147,60 \pm 2,16 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.17}$$

et :

$$C_2^{cr/fl} = \begin{pmatrix} -0,15 \pm 1,30 & -0,19 \pm 0,52 & -0,02 \pm 0,14 \\ & 0,32 \pm 1,75 & -0,12 \pm 0,20 \\ & & 0,22 \pm 0,18 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.18}$$

où l'exposant fl indique que le tenseur a été obtenu par la méthode des fluctuations. La matrice $C_1^{cr/fl}$ donne des résultats comparables avec ceux obtenus par déformation. La contribution cinétique $\rho_N k_B T$ est de $0,179$ GPa. L'amplitude des barres d'erreur est bien plus élevée que dans le cas du cristal d'argon. Ceci est imputable à la plus haute température de simulation, comme le montre une comparaison avec les fluctuations d'une simulation à 60 K (voir figure IV.5). Les fluctuations de contraintes internes sont plus importantes et le calcul du terme de covariance met beaucoup plus de temps à converger. On constate qu'au fur et à mesure que les données sont accumulées lors du calcul, le terme de Born converge très rapidement contrairement au terme de fluctuations qui présente des oscillations très importantes au cours de la simulation (voir figure IV.7). Ceci est qualitativement en accord avec des résultats récents de la littérature présentant cette méthode. [162] La matrice $C_2^{cr/fl}$ est toujours difficilement calculée. Le fait que le terme terme C_{44} soit négatif est dû au fait que le terme de fluctuation converge vers une valeur supérieure au terme de Born (voir figure IV.6). Comme dans le cas des déformations, la valeur calculée est en réalité statistiquement indifférentiable de 0 et on constatera en voyant les barres d'erreur que c'est le cas de tous les termes de cisaillement.

C La phase amorphe

C.1. Construction de la phase amorphe

La construction de la phase amorphe se réalise à partir d'une première molécule dont les centres de forces sont placées aléatoirement dans l'espace puis rapprochés à l'aide d'un champ de forces relativement semblable au champ de forces utilisé dans les simulations

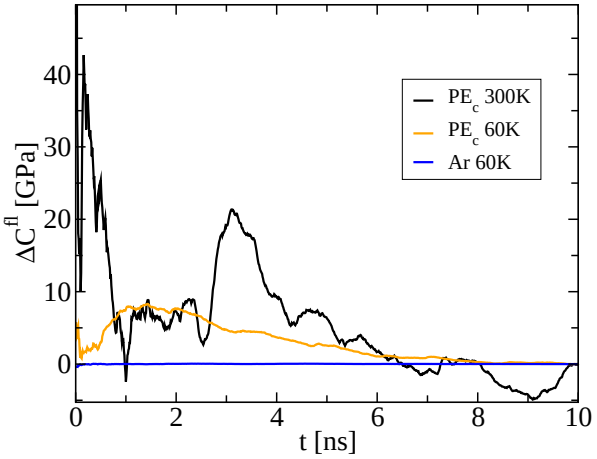


Figure IV.5: *Termes de covariance de l'élément C_{33} des tenseurs d'un cristal de PE périodique à* 300 K *(en noir), à* 60 K *(orange) et d'un cristal d'argon à* 60 K *(bleu) sur* 10 ns. *La valeur ΔC^{fl} tracée est la différence entre la valeur instantanée et la valeur finale.*

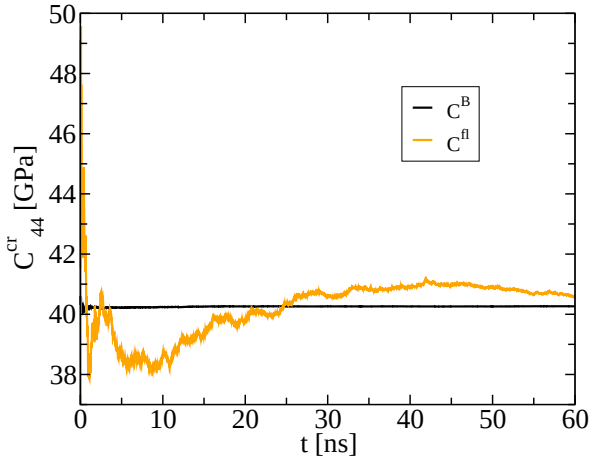


Figure IV.6: *Termes de Born et de fluctuations de l'élément C^{cr}_{44} du tenseur des constantes élastiques calculées par fluctuations de contraintes internes. On constate que le terme de fluctuations converge vers une valeur supérieure au terme de Born. Des simulations prolongées à* 250 ns *n'ont pas montré de convergence vers une valeur inférieure au terme de Born.*

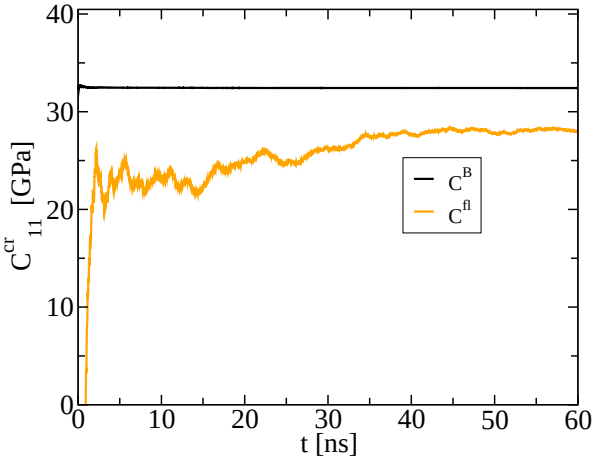


Figure IV.7: *Termes de Born et de fluctuations de l'élément C^{cr}_{11} du tenseur des constantes élastiques calculées par fluctuations de contraintes internes. L'ordonnée représente la valeur de chaque contribution en* GPa *et l'abscisse la durée de la simulation en* ns.

mais aux constantes de forces plus faibles (d'un facteur 10 à un facteur 100). Le système est alors construit en plaçant 168 copies de cette molécule dans un volume cubique mais éloignées les unes des autres d'une distance supérieure à la distance entre les deux centres de forces les plus éloignés de la molécule, afin d'éviter le recouvrement. Les molécules peuvent ainsi être orientées aléatoirement. Le système est ensuite rapidement compressé jusqu'à atteindre une masse volumique proche de celle de la phase amorphe du polyéthylène. Il est enfin laissé dans l'ensemble NPT à 448 K et 1 bar jusuqu'à atteinte d'un état d'équilibre.

C.2. Masse volumique de la phase amorphe

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le polyéthylène n'existe pas en phase purement amorphe en dessous de certaines températures. À température ambiante, le polyéthylène est systématiquement semi-cristallin. Pour une température de simulation en dessous de la température de cristallisation, la formation d'un germe cristallin dans notre système amorphe semble peu probable, étant donné son faible volume et le champ de forces utilisé [3]. Avant de calculer les propriétés mécaniques de la phase amorphe, il est donc nécessaire de savoir comme le système se comporte en dessous de la température moyenne de cristallisation et comment le comparer à la phase amorphe dans les semi-cristallins. Pour ce faire, nous avons effectué des simulations dans l'ensemble NPT à différentes températures afin de laisser relaxer le système jusqu'à ce que sa masse volumique devienne stationnaire. Nous avons ensuite extrapolé le comportement de la masse volumique de l'amorphe dans les semi-cristallins en fonction de la température à partir de données expérimentales. Pour des systèmes amorphes simulés, on observe, avec le potentiel de Karayiannis, un comportement linéaire de la masse volumique avec la température (voir figure IV.8). La masse volumique obtenue par simulation en dessous de la température de cristallisation est dans un prolongement linéaire des valeurs expérimentales. Sur la gamme de température à des simulations (300 K et plus), nous sommes très au dessus de la température de transition vitreuse du polyéthylène [4]. Le champ de forces semble effectivement suffisamment peu cohésif pour que nous n'observions pas de cristallisation dans nos système à 300 K. Nous avons donc laissé le système relaxer à 300 K vers sa masse volumique d'équilibre de $852,00\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

C.3. Calcul des constantes élastiques par déformation explicite

La phase amorphe étant isotrope, son tenseur des constantes élastiques ne dépend que de trois termes : C_{11}, C_{12} et C_{44}. D'après les équations de la mécanique des solides,

3. L'alignement des molécules et la formation d'un germe cristallin dépendent en partie des paramètres du champ de forces. Nous avons constaté que le champ de forces utilisé par Rutledge (voir par exemple [33]) est suffisament cohésif pour que les molécules puissent former des germes à 300 K.

4. Bien que dans le cas des simulations, la température de transition soit dépendante du potentiel utilisé.

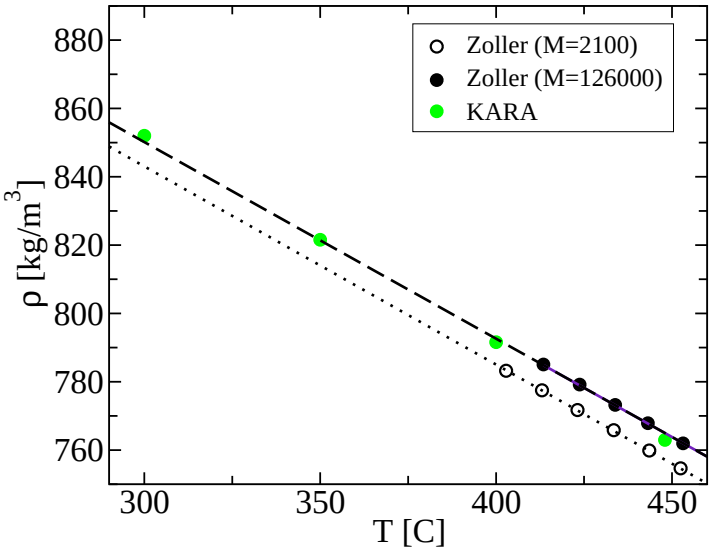


Figure IV.8: *Comparaison des masses volumiques de l'état amorphe de PE réels [163] et simulés. Les systèmes expérimentaux sont séparés par poids moléculaires. Malgré les molécules relativement courtes utilisées, le potentiel de Karayiannis a été paramétré pour reproduire la masse volumique du polyéthylène haute densité et a donc une masse volumique plus proche de celle du plus haut poids moléculaire.*

nous pouvons donc les calculer en une déformation de cisaillement et une déformation uniaxiale. Pour une déformation ε_1 et un cisaillement ε_4 suivant le même cycle de déformations que pour la phase cristalline, les résultats sont les suivants :

$$C_{11}^{am/d} = 1,28 \pm 0,21 \text{ GPa}$$
$$C_{12}^{am/d} = 1,35 \pm 0,31 \text{ GPa}$$
$$C_{44}^{am/d} = -0,08 \pm 0,15 \text{ GPa}$$

Nous pouvons dans un premier temps constater l'ordre de grandeur des constantes C_{11} et C_{12}, de l'ordre du GPa, qui contraste avec les valeurs utilisées dans la littérature pour modéliser la phase amorphe (voir la section I C.5. sur les propriétés mécaniques de la phase amorphe). Malgré le recouvrement des barres d'erreur, il est surprenant que la valeur moyenne de C_{12} soit supérieure à la valeur C_{11}. De plus, les termes de cisaillement sont encore une fois indifférentiables de 0. Cependant la relation (II.95) entre les constantes élastiques d'un solide isotrope sont bien retrouvées dans les barres d'erreur.

En l'absence de contraintes sur l'organisation moléculaire, contrairement à la phase cristalline dans laquelle les molécules étaient connectées bouts à bouts, on peut supposer que le système moléculaire se réorganise rapidement après déformation. Cette réorganisation permet d'équilibrer la contrainte mécanique imposée au système par la déformation de la même manière que dans un fluide.

C.4. Calcul des constantes élastiques par fluctuation des contraintes internes

Le calcul des constantes élastiques à l'aide des fluctuations de contraintes de la phase amorphe converge beaucoup plus lentement que dans la phase cristalline. En effet, l'acquisition de données s'est faite sur 200 ns. Les termes C_{11} de la phase amorphe et d'un cristal périodique sont présentés sur la figure IV.9. Les plus grandes fluctuations des constantes élastiques sont essentiellement dues aux termes de fluctuations de l'équation (II.153) et donc à la covariance des différents termes du tenseur des contraintes.

De même que pour la phase cristalline, les constantes élastiques hors diagonales calculées à l'aide des fluctuations de contraintes dans la phase amorphe sont indifférentiables de 0. On peut une fois de plus décomposer le tenseur en deux tenseurs $C_1^{am/fl}$ et $C_2^{am/fl}$. Il est de plus attendu que le tenseur calculé sur le système amorphe donne un tenseur comprenant trois termes indépendants. Les tenseurs calculés après 200 ns sont les suivants :

$$C_1^{am/fl} = \begin{pmatrix} 2,03 \pm 1,38 & 1,40 \pm 0,30 & 1,73 \pm 0,43 \\ & 2,63 \pm 0,50 & 1,16 \pm 0,21 \\ & & 2,18 \pm 1,29 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.19}$$

$$C_2^{am/fl} = \begin{pmatrix} 0,42 \pm 0,44 & 0,11 \pm 0,33 & 0,00 \pm 0,33 \\ & 0,26 \pm 0,38 & -0,06 \pm 0,27 \\ & & 0,63 \pm 0,30 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.20}$$

La convergence statistique lente de chacun des termes (notamment du cisaillement) introduit une certaine disparité dans les termes théoriquement égaux. Les simulations effectuées sont encore trop courtes. L'erreur statistique diminuant proportionnellement à la racine carrée du temps de simulation, la réduire de moitié nécessite une durée de simulation de 800 ns. Cependant, en utilisant la relation (II.95) entre les valeurs du tenseur et les coefficients de Lamé, on peut vérifier si, malgré cette dispersion des valeurs, leurs valeurs moyennes sont celles d'un matériau isotrope. Ainsi en posant :

$$\lambda = \frac{C_{12} + C_{13} + C_{23}}{3} = 1,43 \pm 0,36 \text{ GPa} \tag{IV.21}$$

$$G = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} = 0,44 \pm 0,37 \text{ GPa} \tag{IV.22}$$

on constate que $\lambda + 2G = 2,31 \pm 1,10$ GPa ce qui est très proche de la valeur moyenne $(C_{11} + C_{22} + C_{33})/3 = 2,28 \pm 1,06$ GPa. Ces valeurs sont différentes de celles obtenues lors des déformations. Nous reviendrons sur cette différences dans la section IV E.. Ces valeurs seront cependant celles utilisées dans le modèle composite.

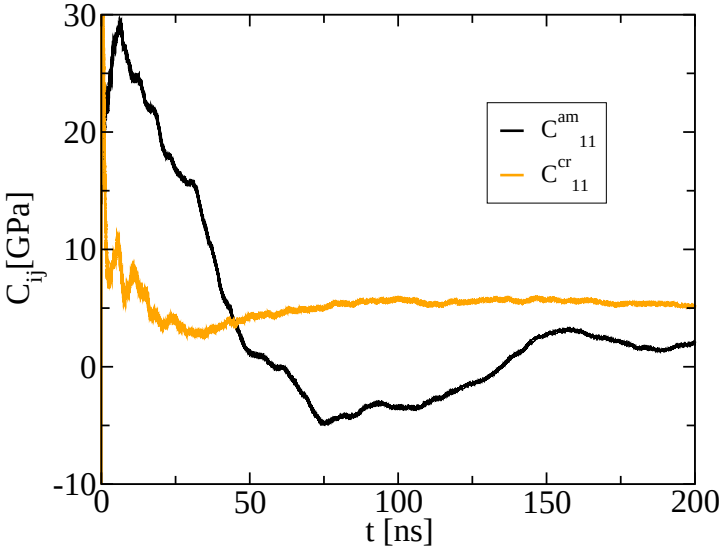


Figure IV.9: *Comparaison du terme C_{11} du tenseur calculé par la méthode des fluctuations de la phase amorphe (noir) et d'un cristal périodique (orange) sur une simulation de* 200 ns.

D Constantes élastiques d'un modèle composite

Al-Hussein *et al.* ont proposé un modèle de calcul des constantes élastiques des semi-cristallins à partir des constantes élastiques de chacune des phases. [164] Leur modèle a été développé en considérant le matériau comme un empilement des deux phases, empilement aligné avec le grand axe des molécules de la phase cristalline (le tout aligné avec l'axe z). Cette organisation est très proche de celle des systèmes semi-cristallins que nous présenterons dans le chapitre suivant. Ce modèle est une loi de mélange qui permet d'estimer les propriétés mécaniques d'un semi-cristallin à partir des propriétés de chacune des phases pour un champ de force donné. Nous nous en servirons pour comparer les résultats obtenus à l'aide des propriétés de chacune des phases avec ceux obtenus sur nos systèmes modèles.

En supposant la continuité de la contrainte et de la déformation à l'interface on peut déduire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_1^{cr} = \varepsilon_1^{am} & \varepsilon_2 &= \varepsilon_2^{cr} = \varepsilon_2^{am} \\ \varepsilon_6 &= \varepsilon_6^{cr} = \varepsilon_6^{am} & \sigma_3 &= \sigma_3^{cr} = \sigma_3^{am} \\ \sigma_4 &= \sigma_4^{cr} = \sigma_4^{am} & \sigma_5 &= \sigma_5^{cr} = \sigma_5^{am} \end{aligned} \tag{IV.23}$$

Dans lesquelles σ^{am}, σ^{cr}, ε^{am} et ε^{cr} sont les tenseurs de contrainte et de déformation des phases amorphes et cristallines. ε et σ sont les tenseurs de l'empilement complet. Les termes des équations (IV.23) sont donc supposés constants dans l'empilement des phases. Les autres termes des tenseurs de contraintes et déformations sont calculés à partir du taux de cristallinité volumique χ_{vol} et des différents termes des tenseurs respectifs de

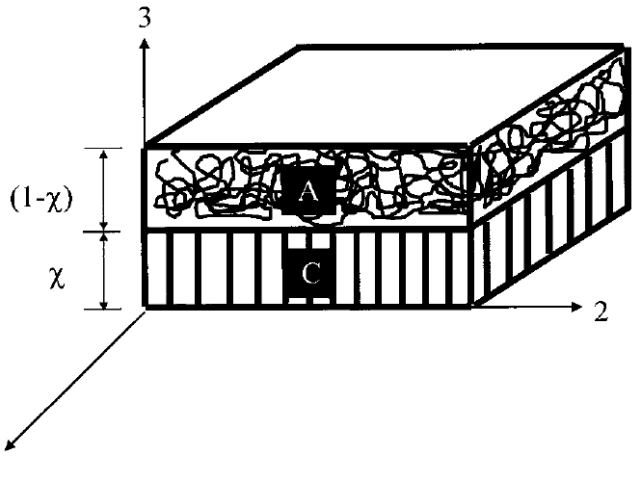


Figure IV.10: *Schéma du modèle de Al-Hussein. [164] Les phases amorphe et cristalline sont respectivement notées A et C. χ correspond au taux de cristallinité volumique.*

chacune des phases :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_3 &= \chi_{vol}\varepsilon_3^{cr} + (1-\chi_{vol})\varepsilon_3^{am} & \varepsilon_4 &= \chi_{vol}\varepsilon_4^{cr} + (1-\chi_{vol})\varepsilon_4^{am} \\
\varepsilon_5 &= \chi_{vol}\varepsilon_5^{cr} + (1-\chi_{vol})\varepsilon_5^{am} & \sigma_1 &= \chi_{vol}\sigma_1^{cr} + (1-\chi_{vol})\sigma_1^{am} \\
\sigma_2 &= \chi_{vol}\sigma_2^{cr} + (1-\chi_{vol})\sigma_2^{am} & \sigma_6 &= \chi_{vol}\sigma_6^{cr} + (1-\chi_{vol})\sigma_6^{am}
\end{aligned} \tag{IV.24}$$

À partir de ces équations on peut déterminer les constantes élastiques du matériau composé de l'empilement de ces phases :

$$\begin{aligned}
C_{11} =& \chi_{vol}C_{11}^{cr} + (1-\chi_{vol})C_{11}^{am} - \frac{(C_{13}^{cr} - C_{12}^{am})^2}{C_{33}^{cr}/\chi_{vol} + C_{33}^{am}/(1-\chi_{vol})} \\
C_{22} =& \chi_{vol}C_{22}^{cr} + (1-\chi_{vol})C_{11}^{am} - \frac{(C_{23}^{cr} - C_{12}^{am})^2}{C_{33}^{cr}/\chi_{vol} + C_{33}^{am}/(1-\chi_{vol})} \\
\frac{1}{C_{33}} =& \frac{\chi_{vol}}{C_{33}^{cr}} + \frac{1-\chi_{vol}}{C_{33}^{am}} \\
C_{12} =& \chi_{vol}C_{12}^{cr} + (1-\chi_{vol})C_{12}^{am} - \frac{(C_{13}^{cr} - C_{12}^{am})(C_{23}^{cr} - C_{12}^{am})}{C_{33}^{cr}/\chi_{vol} + C_{33}^{am}/(1-\chi_{vol})} \\
C_{13} =& \frac{\chi_{vol}C_{13}^{cr}C_{33}^{am} + (1-\chi_{vol})C_{12}^{am}C_{33}^{cr}}{(1-\chi_{vol})C_{33}^{cr} + \chi_{vol}C_{33}^{am}} \\
C_{23} =& \frac{\chi C_{23}^{cr}C_{33}^{am} + (1-\chi_{vol})C_{12}^{am}C_{33}^{cr}}{(1-\chi_{vol})C_{33}^{cr} + \chi_{vol}C_{33}^{am}} \\
\frac{1}{C_{44}} =& \frac{\chi_{vol}}{C_{44}^{cr}} + \frac{1-\chi_{vol}}{C_{44}^{am}} \\
\frac{1}{C_{55}} =& \frac{\chi_{vol}}{C_{55}^{cr}} + \frac{1-\chi_{vol}}{C_{55}^{am}} \\
C_{66} =& \chi_{vol}C_{66}^{cr} + (1-\chi_{vol})C_{66}^{am}
\end{aligned} \tag{IV.25}$$

À l'aide de ces expressions, on peut tracer les différentes constantes élastiques d'un

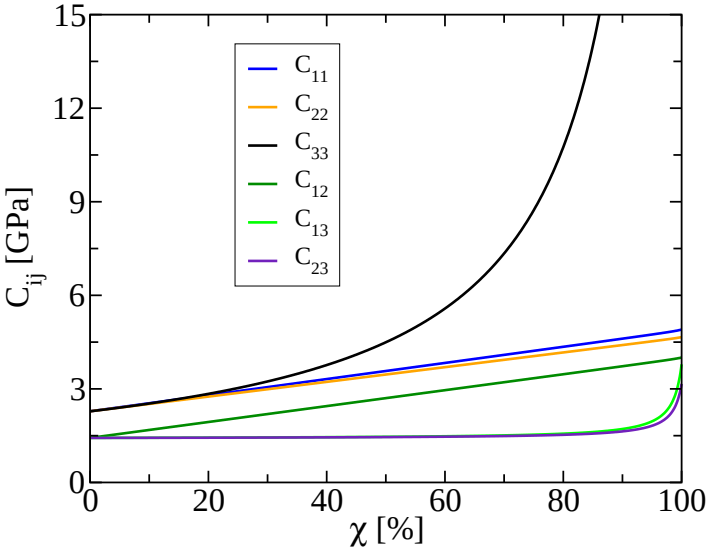


Figure IV.11: *Évolution des constantes élastiques C_{11}, C_{33}, C_{12} et C_{13} en fonction du taux de cristallinité volumique dans le modèle de Al-Hussein. Les valeurs utilisées sont celles des tenseurs IV.17 et IV.18 pour la phase cristalline et celles des tenseurs IV.19 et IV.20 pour la phase amorphe. La valeur utilisée pour le terme C_{44} de la phase cristalline est* $0,001$ GPa.

empilement en fonction du taux de cristallinité volumique en utilisant les termes calculés pour chacune des phases. On constate alors que les constantes élastiques diminuent très vite conjointement avec le taux de cristallinité, notamment le terme C_{33} (voir figure IV.11). En utilisant les moyennes de Voigt-Reuss-Hill (voir section II E.6.), on constate une très forte variation de l'estimation des propriétés mécaniques du matériau en fonction du taux de cristallinité.

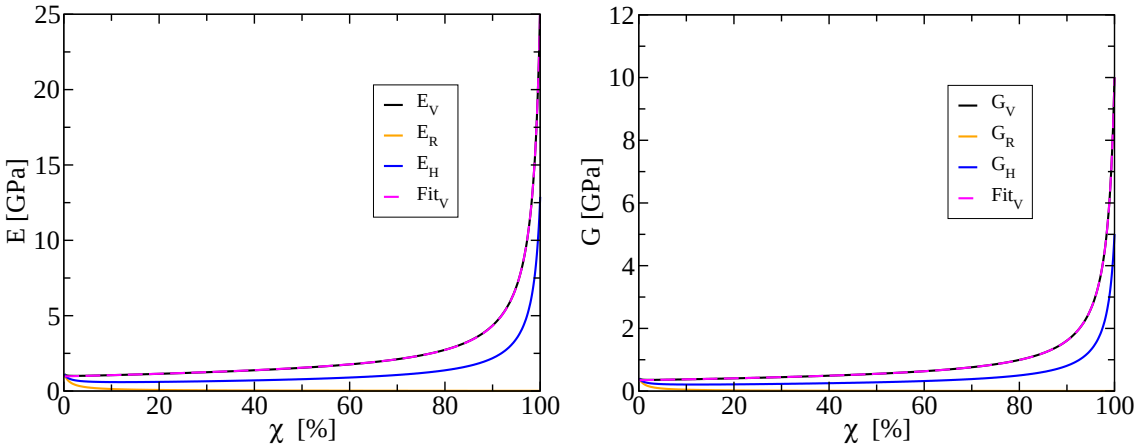
Les courbes de module d'Young et de cisaillement obtenues par les moyennes de Voigt et Hill [5] montrent une transition de comportement en fonction du taux cristallinité. Xiong *et al.* [69] ont montré qu'en fonction du taux de cristallinité, le couplage mécanique des phases passe d'un comportement en série à un comportement en parallèle. [69] Ce comportement est aussi adopté par les modules E et G calculés à l'aide du modèle de Al-Hussein (voir figure IV.12). Afin de comparer les résultats obtenus sur des systèmes semi-cristallins utilisant le même champ de forces, on peut numériquement ajuster deux courbes pour calculer les moyennes de Voigt du module d'Young et de cisaillement en fonction de la cristallinité :

$$E_V(\chi_{vol}) = a_0^v \chi_{vol} + a_1^v(1-\chi_{vol}) + \left(\frac{\chi_{vol}}{a_2^v} + \frac{(1-\chi_{vol})}{a_3^v}\right)^{-1} \tag{IV.26}$$

$$a_0^v = 0,901 \text{ GPa} \qquad a_1^v = 0,581 \text{ GPa}$$

$$a_2^v = 24,71 \text{ GPa} \qquad a_3^v = 0,387 \text{ GPa}$$

5. Les moyennes de Reuss prennent des valeurs faibles bien que non nulles et diminuent avec le taux de cristallinité. D'après Hill, elles peuvent toujours être vues comme des limites basses des valeurs du matériau. Dans ce cas, on a $E_H \approx E_V/2$ pour $\chi_{vol} > 10\%$. Idem pour le module de cisaillement.



(a) *Module d'Young estimé à l'aide du modèle composite*

(b) *Module de cisaillement estimé à l'aide du modèle composite*

Figure IV.12: *Modules d'Young et de cisaillement estimés par le modèle d'Al-Hussein en fonction du taux de cristallinité volumique. Les valeurs utilisées pour les tenseurs des phases sont les mêmes que dans la figure IV.11. Les fonctions des équations* (IV.26) *et* (IV.27) *sont aussi tracées en pointillés.*

et :

$$G_V(\chi_{vol}) = b_0^v \chi_{vol} + b_1^v(1-\chi_{vol}) + \left(\frac{\chi_{vol}}{b_2^v} + \frac{(1-\chi_{vol})}{b_3^v}\right)^{-1} \tag{IV.27}$$

$$b_0^v = 0,284 \text{ GPa} \qquad b_1^v = 0,199 \text{ GPa}$$

$$b_2^v = 9,69 \text{ GPa} \qquad b_3^v = 0,148 \text{ GPa}$$

les coefficients étant spécifiques aux valeurs utilisées dans le modèle. Les valeurs de Voigt calculées à l'aide des tenseurs utilisés pour représenter les phases amorphe et cristalline étant :

$$E_V^{cr} = 25,68 \text{ GPa} \qquad G_V^{cr} = 9,98 \text{ GPa} \tag{IV.28}$$

$$E_V^{am} = 1,19 \text{ GPa} \qquad G_V^{am} = 0,43 \text{ GPa} \tag{IV.29}$$

L'écart relatif entre ces valeurs et les valeurs calculées à l'aide des équations (IV.26) et (IV.27) est de $0,3\%$ sur le calcul de E_V^{cr} mais de 20% sur le calcul de E_V^{am} car pour un taux de cristallinité inférieur à 10%, les modules ne suivent pas une loi linéaire. Pour des taux de cristallinité supérieurs à 10%, l'erreur relative reste de l'ordre de $0,3\%$.

Il est à noter que les valeurs de module d'Young calculées par les moyennes de Voigt surpassent les valeurs macroscopiques rapportées par Xiong *et al.* d'environ 1 GPa. Cependant les valeurs de Voigt sont des limites hautes des valeurs attendues. Nous pouvons réaliser un ajustement de fonctions pour calculer les moyennes de Hill E_H et G_H en utilisant les formes analytiques des équations (IV.26) et (IV.27). Les coefficients

Table IV.2: *Valeurs du module d'Young macroscopique (en* GPa*) calculées à l'aide de l'équation* (IV.30) *comparées avec les valeurs rapportées pas Xiong et al. [69]. Les barres d'erreur expérimentales ne sont pas rapportées.*

χ_{vol}	Exp $[T = 298,15$ K$]$	$E_H(\chi_{vol})$ $[T = 300$ K$]$
$0,54$	$0,78$	$0,81$
$0,65$	$0,90$	$0,93$
$0,75$	$1,10$	$1,14$
$0,80$	$1,60$	$1,32$

deviennent :

$$E_H(\chi_{vol}) = a_0^h \chi_{vol} + a_1^h (1 - \chi_{vol}) + \left(\frac{\chi_{vol}}{a_2^h} + \frac{(1 - \chi_{vol})}{a_3^h} \right)^{-1} \tag{IV.30}$$

$$a_0^h = 0,375 \text{ GPa} \qquad a_1^h = 0,387 \text{ GPa}$$
$$a_2^h = 12,36 \text{ GPa} \qquad a_3^h = 0,200 \text{ GPa}$$

et :

$$G_H(\chi_{vol}) = b_0^h \chi_{vol} + b_1^h (1 - \chi_{vol}) + \left(\frac{\chi_{vol}}{b_2^h} + \frac{(1 - \chi_{vol})}{b_3^h} \right)^{-1} \tag{IV.31}$$

$$b_0^h = 0,116 \text{ GPa} \qquad b_1^h = 0,132 \text{ GPa}$$
$$b_2^h = 4,85 \text{ GPa} \qquad b_3^h = 0,077 \text{ GPa}$$

Les modules de Hill des phases cristallines et amorphes calculés étant :

$$E_H^{cr} = 12,85 \text{ GPa} \qquad G_H^{cr} = 4,99 \text{ GPa} \tag{IV.32}$$

$$E_H^{am} = 1,12 \text{ GPa} \qquad G_H^{am} = 0,40 \text{ GPa} \tag{IV.33}$$

L'erreur relative entre la fonction et les valeurs calculées est du même ordre que pour le calcul des modules de Voigt. Cependant les valeurs de $E_H(\chi_{vol})$ se comparent avec les valeurs expérimentales (voir tableau IV.2).

E Discussion des résultats

Nous avons calculé les constantes élastiques de la phase cristalline grâce à la méthode des déformations et grâce aux fluctuations de contraintes internes. Le calcul des constantes est en bon accord entre les deux méthodes pour le tenseur C_1^{cr}. Ceci malgré des cas de flambage moléculaire lors de certaines déformations du systèmes. Ces réorganisations potentielles montrent la nécessité d'un balayage systématique de l'ensemble des déformations possibles lors de l'évaluation des constantes élastiques par déformation ainsi que d'une analyse du comportement du système lors du processus de relaxation. Il est à noter que ces phénomènes de flambage ont déjà été présentés dans la littérature et mènent à des

phénomènes de déformations rémanentes au delà du régime élastique. Chowdhury *et al.* ont montré qu'après une compression $\varepsilon_3 = 25\%$ de la phase cristalline, les molécules restaient flambées une fois la contrainte relâchée. [165] Sur ce point, la méthode des fluctuations de contrainte apporte un avantage pratique dans l'évaluation des constantes élastiques en ce qu'elle ne nécessite pas de perturber mécaniquement le système.

Nous constatons de plus qu'il est difficile d'évaluer les constantes de cisaillement du système avec un potentiel UA. Ces potentiels ont le défaut de sur-estimer les comportement de diffusion et sous-estimer la viscosité en raison de l'approximation des centres de forces en un seul monomère Lennard-Jones. Des remarques en ce sens ont été formulées par Yi et Rutledge qui ont essayé de reproduire la maille cristalline du n-octane à l'aide d'un potentiel UA. [83] Ils ont observé l'apparition d'une phase rotateur dans leurs systèmes cristallins et en ont imputé la cause à l'approximation UA. Pour confirmer cette observation, nous avons effectué des calculs à l'aide de la méthode des fluctuations en utilisant un modèle AA proposé par Williams. [166] Les hydrogènes ont été placés explicitement sur chaque atome de carbone de manière à être en opposition par rapport aux carbones voisins. Les tenseurs des constantes élastiques obtenus pour la phase cristalline sont les suivants :

$$C^{cr/fl}_{1/Will} = \begin{pmatrix} 4,30 \pm 0,48 & 4,95 \pm 0,55 & 3,25 \pm 0,26 \\ & 5,09 \pm 0,48 & 4,41 \pm 0,19 \\ & & 178,03 \pm 0,15 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.34}$$

et :

$$C^{cr/fl}_{2/Will} = \begin{pmatrix} 1,63 \pm 0,35 & 0 & 0 \\ & 0,77 \pm 0,41 & 0 \\ & & 2,81 \pm 0,21 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{IV.35}$$

Les termes des tenseurs C_1 sont du même ordre de grandeur que ceux précédemment obtenus, mis à part le terme C_{33} qui est 20% plus important. Ceci est essentiellement dépendant des liaisons intra-moléculaires carbone-carbone. La présence explicite des atomes d'hydrogène rend effectivement le système plus résistant au cisaillement et l'ordre $C_{55} < C_{44} < C_{66}$ est en accord avec les valeurs théoriques présentées dans le tableau I.3. Cependant, ce potentiel reproduit très mal la masse volumique du polyéthylène en phase amorphe. Après des simulations dans l'ensemble NPT, un système amorphe similaire à celui utilisé pour le calcul des constantes élastiques converge vers une masse volumique de 784 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à une température de 448 K et une pression de 1 bar. Ceci ne correspond pas à un comportement physique d'une phase de polyéthylène amorphe dont la masse volumique à 448 K est de l'ordre de 760 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (voir figure IV.8). Bien que l'utilisation de modèles UA donne de mauvais résultats lors du calcul des constantes de cisaillement, le potentiel de Williams est un mauvais candidat pour rendre compte des propriétés de la phase amorphe du polyéthylène semi-cristallin. On peut de plus noter l'écart entre la constante élastique C_{33} calculée à l'échelle des molécules et les valeurs présentées dans la littérature. Les calculs réalisés avec le potentiel de Williams donnent une valeur

plus importante que celle obtenue à l'aide du potentiel de Karayiannis mais toujours inférieure aux valeurs généralement rapportées. Comme mentionné, cette valeur est la plus dépendante aux paramètres d'interaction intramoléculaires du potentiel. Des calculs publiés récemment utilisant des potentiels issus de la famille des potentiels REBO tels que AIREBO [167] donnent des valeurs des constantes élastiques plus élevées que celles obtenues ici. [165, 168] Cependant les constantes de cisaillement n'ont pas été traitées. D'autres calculs effectués avec ces potentiels mériteraient d'être faits mais ces derniers n'ont pas encore été intégrés dans tous les codes de simulation utilisés ici. Les méthodes de calculs employées ici donnent une valeur moyenne de $163,84$ GPa. Une étude plus poussée de la relation entre C_{33} et les paramètres intramoléculaires serait nécessaire.

Dans la phase amorphe, le système se réorganise à la manière d'un fluide lors des déformations. Les molécules semblent pouvoir relaxer vers un minimum d'énergie local diminuant la contrainte interne. Nous avons effectuée des déformations de $0,2\%$ toutes les 2 ns. Dans le cas des tractions uniaxiales, ceci est équivalent à une déformation de $8,6341$ $\mathrm{mm \cdot s^{-1}}$ sur notre système. Ces taux peuvent faire apparaitre des phénomènes visqueux dans le système sous forme de relaxation moléculaire. Il est peu probable que les valeurs ainsi obtenues soient représentatives des propriétés de la phase amorphe contrainte par des phases cristallines étant donné que l'interaction entre les phases est supposée limiter la réorganisation moléculaire au cours des déformations (dans le régime élastique). En raison de ces phénomènes moléculaires, le système doit avoir une constante de cisaillement très faible. Nos calculs ne sont alors pas suffisamment précis pour déterminer sa valeur.

Lors du calcul par fluctuation, le calcul des erreurs statistiques donne des erreurs de l'ordre des valeurs calculées en raison des fluctuations plus importantes que dans le cristal (voir figure IV.9). Cependant, le système est supposé isotrope et nous avons pu vérifier que ses différentes constantes élastiques vérifient les relations des coefficients de Lamé d'un matériau isotrope. Contrairement aux déformations explicites, les fluctuations permettent une fréquence d'échantillonnage des configurations bien en dessous des temps caractéristiques de relaxation des molécules. Le matériau serait alors vu comme un vitreux dans lequel il n'y a pas ou peu de mouvements moléculaires. Les valeurs calculées sont représentatives des constantes élastiques de la phase amorphe pour des fréquences de sollicitation de l'ordre des temps de relaxation moléculaire. Cependant, il est peu probable que ces fréquences soient expérimentalement accessibles par déformation. Ces valeurs se comparent cependant très bien avec les valeurs mesurées par diffraction inélastique de neutrons [169] et par rayons X lors de déformations à l'échelle du sphérolite à température ambiante. [69] À petite échelle et pour des taux et des amplitudes de déformations assez faibles, des valeurs importantes (de l'ordre de la centaine de MPa) semblent rendre compte des propriétés mécaniques du matériau. Lors des calculs par fluctuations, la méthode ne rend pas compte des mouvements moléculaires lors des déformations. Or les molécules de la phase amorphe dans les semi-cristallins

sont contraintes par la présence des phases cristallines auxquelles elles appartiennent et leurs liberté de mouvement est donc restreinte. Ceci peut expliquer l'accord entre les calculs des constantes élastiques par fluctuation des contraintes avec leurs estimations expérimentales dans les PSC.

Le modèle de Al-Hussein est quant à lui une première approximation des propriétés mécaniques des semi-cristallins. Très simple, il prédit un changement de comportement des constantes élastiques du matériau isotrope avec le taux de cristallinité. Ceci permet d'expliquer le contraste entre l'importante valeur des constantes élastiques de la phase cristalline le long de l'axe des molécules et les constantes élastiques des matériaux macroscopiques. Des valeurs utilisées en simulation, comme celles mesurées par Choy [61] sur des matériaux fortement étirés et aux molécules alignées ne seraient ainsi pas représentatives des constantes élastiques de la phase cristalline. Ce modèle ne prend pas en compte l'interface ainsi que le comportement particulier des molécules lors de leur changement de phase, notamment l'émergence des molécules de la phase cristalline avec un angle par rapport à la surface de la région cristalline. En appliquant les équations présentées dans la section II E.5., nous pouvons pratiquer une rotation autour de l'axe y du tenseur des constantes élastiques de la phase cristalline. Ceci correspondrait au tenseur d'un cristal dont les molécules émergeraient dans la phase amorphe avec un tilt par rapport à l'interface. [33] Cependant, la rotation d'une matrice orthotrope vers des axes différents des axes principaux du système lui fait perdre ce caractère orthotrope. Ainsi une rotation d'un angle $\theta = 20°$ autour de l'axe y correspond à la transformation suivante :

$$C^{cr} = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 4,83 & 4,20 & 3,59 & 0 & 0 & 0 \\ 4,20 & 5,05 & 3,66 & 0 & 0 & 0 \\ 3,59 & 3,66 & 147,60 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0,00(1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,32 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,22 \end{array}\right)$$

$$R = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

$$KC^{cr}K^T = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 6.78 & 3.91 & 18.81 & 0.00 & 5.32 & 0.00 \\ 3.91 & 4.66 & 3.26 & 0.00 & -0.27 & 0.00 \\ 18.81 & 3.26 & 117.49 & 0.00 & 41.13 & 0.00 \\ \hline 0.000 & 0.00 & 0.00 & 0.03 & 0.00 & -0.07 \\ 5.32 & -0.27 & 41.13 & 0.00 & 15.35 & 0.00 \\ 0.000 & 0.00 & 0.00 & -0.07 & 0.00 & 0.19 \end{array}\right) \tag{IV.36}$$

où $\underline{\underline{K}}$ est la matrice construite à partir de la matrice $\underline{\underline{R}}$ à l'aide de l'équation (II.99). Dans cette situation, les équations de continuité du modèle de Al-Hussein sont insuffisantes

pour rendre compte de la continuité des contraintes et déformations à l'interface. Des modèles plus complets doivent être employés. [64, 170, 171]

On pourra remarquer que les méthodes de calcul dans l'ensemble NσT simulé par méthode MC n'ont pas été utilisées. Ceci est dû à la nécessité d'utiliser des mouvements complexes pour accélérer l'échantillonnage des configurations des molécules longues (polymères, n-alkanes...). Ces mouvements n'ont pas tous été intégrés au code de simulation MC *Gibbs*. Bien que des mouvements de "double-bridging" inter et intramoléculaires aient été intégrés [1, 157], les systèmes de *Gibbs* sont maintenus strictement monodisperses. Certains mouvements utilisés dans l'exploration des configurations de polymères comme le "end-bridging" [172] n'ont pas été intégrés dans le code. La plupart de ces mouvements ont par ailleurs une probabilité d'acceptation des nouvelles configurations très faibles. De plus, une séparation des centres de forces selon les phases, comme celle faite par Rutledge (voir section I D.2.1), permettant d'exclure les centres de forces de la phase cristalline des mouvements MC n'a pas encore été envisagée.

F Conclusion

Cette première série de calculs montre la difficulté de l'évaluation des constantes élastiques à l'échelle moléculaire. L'utilisation d'un modèle UA, s'il sous estime les constantes élastiques, permet tout de même de rendre compte du comportement mécanique des deux phases à l'exception du comportement en cisaillement de la phase cristalline. Ces constantes sont mieux calculées à l'aide d'un potentiel AA.

Le calcul des constantes élastiques de la phase amorphe et des constantes de cisaillement à l'échelle moléculaire sont difficiles à effectuer par déformation. La méthode des fluctuations de contraintes propose une alternative élégante dont les résultats s'accordent bien avec les expériences à l'échelle moléculaire. Cependant, les constantes calculées par fluctuation ne peuvent pas rendre compte du comportement des molécules lors des déformations effectives, en raison des fréquences d'échantillonage élevées. De plus, selon les systèmes et les conditions de simulation, la convergence des constantes élastiques peut être particulièrement longue, notamment dans les systèmes de macromolécules amorphes. Ces constantes correspondent cependant bien à celles attendues dans des matériaux orthotropes (phase cristalline) et homogènes isotropes (phase amorphe). Il reste à déterminer le comportement d'un système semi-cristallin contenant chacune des deux phases afin de voir s'il est possible de relier les constantes calculées sur chacune des phases au comportement des semi-cristallins. Le modèle de Al-Hussein permet de relier les constantes macroscopiques d'un matériau constitué d'un empilement de phases avec les fractions volumiques de chacune. Dans le dernier chapitre, nous présentons notre

modèle de semi-cristallin construit comme un empilement de phases. Nous allons calculer ses propriétés mécaniques et les comparer avec celles obtenues grâce au modèle de Al-Hussein.

Chapitre V

Construction et caractérisation d'un modèle de polyéthylène semi-cristallin

Dans les PSC, la plupart des molécules appartiennent à chacune des phases cristalline et amorphe. Il s'agit de la principale contrainte dans la réalisation d'un modèle moléculaire. Comme mentionné dans la section I D.2., on trouve dans la littérature deux types de protocoles visant à construire des modèles moléculaires de semi-cristallins. Ils consistent soit en l'introduction d'ordre dans un système amorphe soit en l'introduction de désordre dans un système purement cristallin. En raison du contrôle difficile du processus de cristallisation des modèles de polymères, notamment concernant l'orientation de la phase cristalline, le taux de cristallinité ainsi que le repliement des molécules, la seconde approche a plus souvent été utilisée. C'est vers cette dernière que nous nous sommes aussi tournés.

En partant d'un système composé de molécules relativement courtes dans une configuration cristalline ordonnée, nous allons créer une région désordonnée en simulant une dynamique à haute température. Au cours de cette étape, certains centres de forces seront maintenus fixés aux coordonnées cristallines initiales. Ils définiront des régions fixes auxquelles chaque molécule sera attachée. Régulièrement au cours de la simulation, les centres de forces terminaux de deux molécules pourront être reliés par un centre de forces intermédiaire. Elles formeront alors une nouvelle molécule, plus longue, qui pourra appartenir à plusieurs régions fixes.

Les simulations auront lieu à haute température afin que les régions dans lesquelles se font les connexions soient désordonnées lors de la dynamique. Une fois les molécules suffisamment connectées, la température de simulation sera baissée afin de permettre au

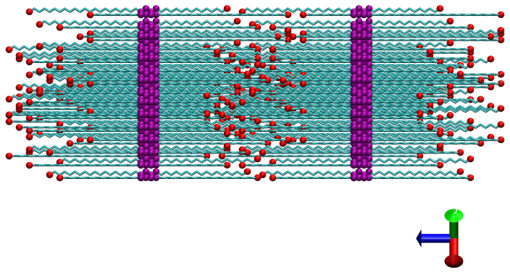


Figure V.1: *Système cristallin illustratif dont les molécules comprennent 40 centres de forces et ont été décalées le long de leurs grands axes. Les centres de forces terminaux sont représentés par des sphères rouges. Les centres de forces des régions cristallines fixées sont désignés par des sphères violettes.*

système de recristalliser autour des germes formés par les centres de forces maintenus fixes. L'objectif est d'obtenir un empilement de phases cristallines et amorphes.

A Construction du modèle semi-cristallin

A.1. Protocole de construction de cristaux de polyéthylène

La première étape du protocole consiste à créer une phase cristalline de la même manière que les cristaux périodiques présentés précédemment (voir section IV B.1.). Les molécules ne seront cependant pas connectées bouts à bouts et formeront dans un premier temps un bloc cristallin de taille finie. La région cristalline obtenue est alors séparée en cristaux plus petits par translation sélective selon le grand axe des molécules. Le découpage se fait de manière à ce que les cristaux aient la même épaisseur. Les molécules appartenant aux différents cristaux sont séparées des cristaux voisins par distance équivalente à la longueur c' d'une maille cristalline. Deux espaces égaux à une demi longueur c' sont aussi laissées aux extrémités du volume de la boîte ainsi créée.

La région qui sera fixée au cours des simulations pour chacun des cristaux est définie à cet instant. Il s'agit d'une région d'une épaisseur égale au dixième de celle du cristal et centrée en son milieu. Une distance de déplacement maximale Δz est calculée de manière à ce que les centres de forces terminaux des molécules ne se retrouvent pas dans la région fixée. Cette distance Δz dépend de l'épaisseur des cristaux et est calculée de manière à laisser au moins 4 mailles cristallines entre la région fixe et les centres de forces terminaux. Afin d'éviter le recouvrement des centres de forces, les molécules se faisant face dans les différentes régions cristallines sont translatées dans la même direction et

de la même distance δz. La distance δz est calculée à l'aide de l'équation :

$$\delta z = \pm F\left(X\frac{\Delta z}{c'}\right)c' \tag{V.1}$$

où la fonction F est la fonction partie entière et X une variable aléatoire uniformément répartie en 0 et 1. Le signe de δz est aussi tiré aléatoirement. Chaque groupe de molécules alignées selon l'axe z est ainsi translaté d'un nombre aléatoire de mailles cristallines dans un sens aléatoire selon l'axe z (voir figure V.1).

Initialement dans nos systèmes, le premier cristal sera composé de 70 molécules et sa base sera la même que celle du système périodique présenté dans la section IV B.1. (5 mailles selon l'axe a et 7 selon l'axe b). Nous avons utilisé un cristal dont les molécules ont une longueur de 280 centres de forces que nous avons scindé en deux régions cristallines de même longueur. Les systèmes sont donc composés de deux régions cristallines contenant chacune 70 molécules longues de 140 centres de forces et diffèrent initialement par les translations aléatoires des molécules le long de l'axe z. Les systèmes sont donc initialement composés de 19600 centres de forces UA.

A.2. Introduction de désordre : création d'une phase amorphe

Les systèmes sont tout d'abord soumis à une série de 10 simulations de dynamique moléculaire alternativement dans les ensembles NVT ($T = 1000$ K) et Nσ_3T de Berendsen ($\sigma_3 = 1$ bar et $T = 300$ K). Dans l'ensemble Nσ_3T, le volume n'est redimensionné que selon l'axe z en fonction de σ_3. Les simulations NVT introduisent du désordre thermique et les simulations Nσ_3T permettent au système d'atteindre sa densité d'équilibre à 300 K après l'introduction du désordre moléculaire. Durant ces simulations, les centres de forces fixés sont retenus par des potentiels harmoniques aux points fixes correspondant aux coordonnées cristallines. Les constantes de force de ces potentiels sont fixées à 200 kJ/mol. Les équations de Berendsen (IV.10) permettent de mettre plus facilement au point un algorithme conservant les positions relatives des points fixes lors des changements de volume. Pour que ces points gardent des coordonnées relatives semblables aux coordonnées cristallines, on calcule le déplacement du barycentre δz_{bar} lors du changement de volume pour chacune des régions fixées. Les points fixes sont alors déplacés selon de la distance δz_{bar} correspondant au déplacement de leur barycentre. Dans une première série de calculs, chaque simulation calcule 1 ns de dynamique. La série est composée de 5 alternances NVT/Nσ_3T pour un total de 10 ns.

A.3. Connexion entre les molécules

Chaque système est alors soumis à des séries de trois simulations : une simulation Nσ_3T et deux simulations NVT. La première simulation Nσ_3T est une simulation d'1 ns visant

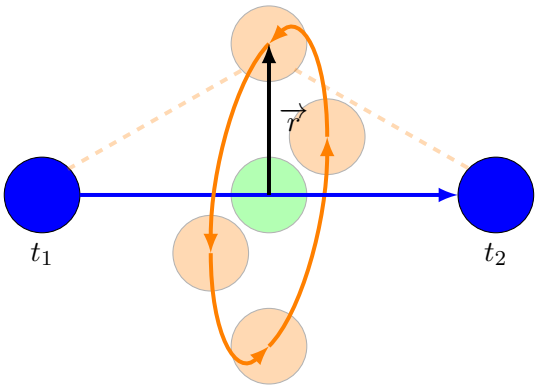


Figure V.2: *Illustration du processus de connexion. Le nouveau centre de forces (en vert) est décalé orthogonalement de l'axe* $[t_1, t_2]$ *entre les groupes terminaux et explore le cercle orange par pas de* $0,01$ rad. *Si aucun centre de forces d'une autre molécule ne se trouve à une proximité inférieure à* σ_0 *(dépendant du potentiel), le point est retenu. La norme* $\|r\|$ *est calculée à partir de l'angle d'équilibre* θ_0 *entre les liaisons puis décroit si nécessaire.*

à équilibrer la densité du système. Elle est suivie par une simulation NVT d'1 ns à 1000 K puis par une simulation NVT de $0,1$ ns à 300 K. Durant la première simulation NVT, un algorithme calcule régulièrement les distances séparant les centres de forces terminaux des molécules. Il détermine alors les couples de centres de forces terminaux comprenant les plus proches voisins. Lorsque deux centres de forces terminaux sont à une distance inférieure à $0,55$ nm la simulation est arrêtée et un algorithme essaie d'insérer un nouveau centre de forces entre les deux sélectionnés. Lors de l'insertion d'un nouveau centre de forces entre deux groupes méthyles, l'algorithme cherche à minimiser l'augmentation d'énergie potentielle. Il doit vérifier que le nouveau centre de forces ne recouvre aucun des centres de forces déjà présents en s'assurant qu'il se trouvera à une distance supérieure à la distance σ_0 du potentiel de Lennard-Jones utilisé. Pour ce faire l'algorithme cherche une position autour du vecteur liant les deux groupes terminaux concernés où l'insertion du nouveau centre de forces serait possible (voir figure V.2). Les points trop proches de centres de forces déjà présents sont automatiquement rejetés.

En déterminant à quelles régions fixées appartiennent les molécules, il est de plus possible de déterminer chaque type de connexion : les molécules peuvent former un pont entre deux cristaux ou une boucle retournant dans un seul cristal. On peut alors autoriser ou non l'ajout du centre de forces selon le type de connexion. Au fur et à mesure des simulations de connexion, toutes les configurations sont sauvegardées. Pour chaque système, une série de cycles donne donc un ensemble de configurations avec des taux de connexions croissants entre les molécules. Nous avons créé trois systèmes qui diffèrent par le décalage initial des molécules. Nous les avons ensuite soumis au processus de connexion. Ces systèmes sont soumis à 110 cycles de simulations, soit 110 tentatives de connexions, plusieurs connexions pouvant être potentiellement réalisées à chaque essai. Lors de chaque tentative, le nombre de connexions est limité aux 4 couples formés par les centres de forces terminaux les plus proches. Nous définissons deux types de connexions :

	N_{br}	N_{re}	Total
S^1_{57}	47	34	81
S^1_{110}	48	69	117
S^2_{57}	45	37	82
S^2_{110}	46	75	121
S^3_{57}	47	40	87
S^3_{110}	48	67	115

Table V.1: *Nombre de connexions pontantes (N_{br}) et réentrantes (N_{re}) observées dans les systèmes S^1, S^2 et S^3. Deux configurations sont conservées pour chaque, les propriétés mécaniques de ces dernières seront calculées dans la section à venir. Les nombres en indices sont le nombre de tentatives de connexions faites sur chaque système.*

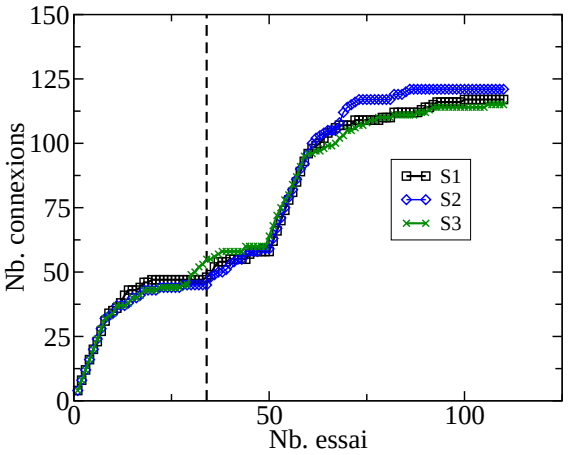


Figure V.3: *Évolution des connexions pour les trois systèmes S^1, S^2 et S^3. Les pointillés verticaux séparent les essais durant lesquels seules les connexions pontantes sont autorisées (à gauche) de celles où les deux types de connexions sont permises.*

les connexions pontantes qui ont lieu entre deux portions de molécules émergeant de régions cristallines différentes et les connexions réentrantes ayant lieu entre les portions issues d'une même région. Lors des phases de développement nous avons remarqué que les connexions pontantes sont moins probables que les connexions réentrantes. Si les deux types de connexions sont autorisés, la préférence pour les connexions réentrantes est nette. Nous avons donc privilégié les connexions pontantes durant une première étape. Le nombre de connexions réalisées finit par atteindre un plateau et les connexions réentrantes sont alors autorisées (voir figure V.3). Les connexions pontantes sont encore possible mais leur nombre est relativement faible (le ratio de connexion pontantes sur les connexions réentrantes est en moyenne de 1/60). Nous avons ainsi créé trois systèmes numérotés S^1, S^2 et S^3. Pour chacun, nous avons conservé deux configurations après 57 et 110 tentatives de connexions. Leurs taux de connexions pontantes et réentrantes est donné dans le tableau V.1. Chaque système est soumis à une simulation dans l'ensemble Nσ_3T pendant 10 ns à 300 K. Lors de cette simulation, la région fixée sert de germe pour permettre la réorganisation des molécules et la croissance des phases cristallines (voir figure V.4). Enfin, le système est simulé dans l'ensemble NPT avec l'algorithme de Shinoda (voir section II C.4.) pendant 200 ns. Durant cette dernière phase, nous avons laissé le système relaxer durant les cent premières nanosecondes en ne gardant que

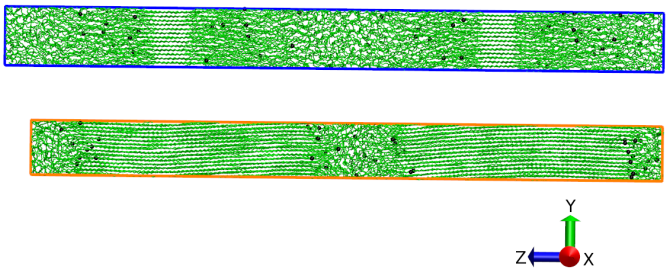


Figure V.4: *Une configuration reconnectée avant et après relaxation en $N\sigma_3 T$ à* 300 K.

trois centres de forces fixés par région cristalline. Ces centres de forces appartiennent, dans chaque région, à la même molécule et permettent de maintenir un alignement des molécules avec l'axe z et donc avec l'empilement des phases cristallines et amorphes. Ces configurations ont pour but d'être comparées avec le modèle de Al-Hussein. Durant les cent dernières nanosecondes, toutes les contraintes ont été retirées et les molécules sont laissées libres afin de relaxer.

B Caractérisation des systèmes semi-cristallins

B.1. Techniques de caractérisation

Dans les systèmes semi-cristallins, il est possible de mesurer l'ordre local et de définir le caractère amorphe ou cristallin de différentes régions. Pour cela nous pouvons évaluer la masse volumique local, en mesurant le nombre de centres de forces moyen dans une région donnée au cours du temps. On calcule la masse volumique moyenne dans un sous volume dV_i centré en z_i :

$$\rho(z_i) = \frac{1}{dV_i} \sum_{j \in dV_i} m_j \tag{V.2}$$

où m_j est la masse associée au centre de forces j et dV_i défini par :

$$dV_i = l_x l_y dz \tag{V.3}$$

$$dz = l_z / n_{bin} \tag{V.4}$$

lorsque le système est divisé en n_{bin} couches le long de l'axe z. On peut aussi calculer l'alignement moyen des molécules par rapport aux axes du repère. On définit le paramètre P comme suit :

$$P(z_i) = \frac{(3 < \cos^2 \theta_i > -1)}{2} \tag{V.5}$$

où :

$$< \cos^2 \theta_i >= \frac{1}{N_{dV_i}} \sum_{j \in dV_i} \left(\frac{(\boldsymbol{r}_{j+1} - \boldsymbol{r}_{j-1})}{\|\boldsymbol{r}_{j+1} - \boldsymbol{r}_{j-1}\|} \cdot \boldsymbol{e}_3 \right)^2 \tag{V.6}$$

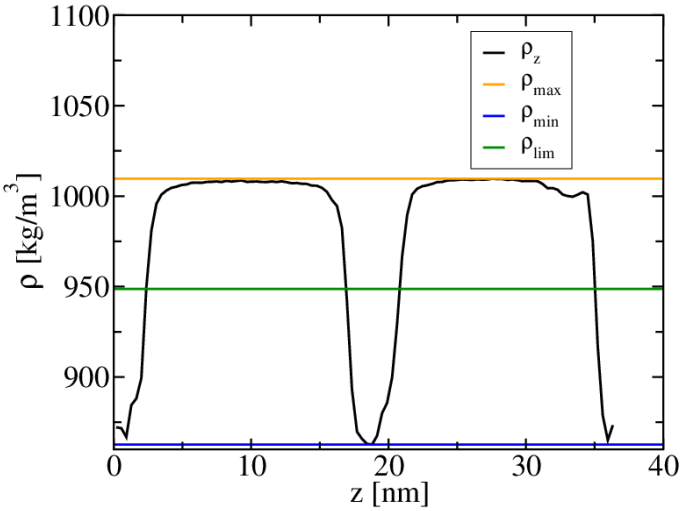


Figure V.5: *Profil de masse volumique d'un système ρ_z. Sont aussi représentées les valeurs minimale et maximale, ρ_{min} et ρ_{max}, ainsi que la valeur limite ρ_{lim}. χ est calculée comme le rapport du nombre de points de ρ_z supérieurs à ρ_{lim} sur le nombre total de points.*

est la moyenne des angles entre l'axe z et les vecteurs liant les voisins covalents du centre de force j : $j+1$ et $j-1$. La moyenne est calculée, pour le sous-volume dV_i, sur les N_{dV_i} centres de forces j contenus dans dV_i. Le paramètre P prend la valeur 1 lorsque les molécules sont alignées avec l'axe z, 0 lorsqu'elles ne montrent pas d'alignement particulier et $-0,5$ lorsque les molécules sont orthogonales à l'axe z.

Dans nos systèmes semi-cristallins à 300 K les profils de masse volumique et de paramètre P se superposent et peuvent permettre de définir les régions cristallines (voir par exemple figures V.7a et V.7b dans la section suivante). On peut calculer la masse volumique moyenne du système ρ_{sys} au cours de la simulation. La relation entre cette masse volumique et le taux de cristallinité volumique χ peut être modélisée à l'aide d'un modèle biphasique par une équation semblable à l'équation (I.4) :

$$\rho_{sys} = \chi\rho_{max} + (1-\chi)\rho_{min} \tag{V.7}$$

où ρ_{max} et ρ_{min} sont les masses volumiques locales maximale et minimale observées dans le système et χ l'estimation du taux de cristallinité. On cherche alors la masse volumique limite ρ_{lim} au dessus de laquelle on considèrera que les molécules sont localement dans une phase cristalline. On ramène alors le nombre de couches dans lesquelles $\rho > \rho_{lim}$ au nombre total de couches pour calculer un taux de cristallinité χ. La valeur de χ est celle donnant la meilleure estimation numérique de ρ_{sys}, calculée à l'aide de l'équation (V.7). χ est donc un taux de cristallinité volumique.

Dans le cas où l'empilement des phases se fait selon l'axe z et où ce vecteur et les interfaces sont orthogonaux, il est de plus possible de déterminer l'orientation des régions

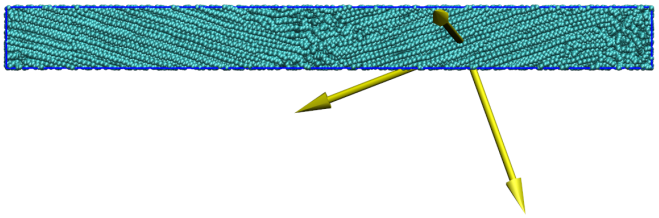


Figure V.6: *Semi-cristallin avec les axes principaux d'une des régions cristallines. L'origine des axes principaux est le centre d'inertie de la région cristalline.*

cristallines par rapport aux axes du repère. En définissant les limites des régions cristallines à l'aide d'une valeur minimale de masse volumique ou de paramètre d'ordre calculée par l'équation (V.7), on peut calculer un tenseur d'inertie $\underline{\underline{I}}$ pour chaque région. En notant $\underline{\underline{I}}^{\omega}$ le tenseur d'inertie de la région cristalline ω, on calcule :

$$\underline{\underline{I}}^{\omega} = \sum_{i \in \omega} m_i \begin{pmatrix} \hat{y}_i^2 + \hat{z}_i^2 & -\hat{x}_i\hat{y}_i & -\hat{x}_i\hat{z}_i \\ -\hat{x}_i\hat{y}_i & \hat{x}_i^2 + \hat{z}_i^2 & -\hat{y}_i\hat{z}_i \\ -\hat{x}_i\hat{z}_i & -\hat{y}_i\hat{z}_i & \hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2 \end{pmatrix} \tag{V.8}$$

où :

$$\hat{x}_i = x_i - x_{cm} \tag{V.9}$$

$$\hat{y}_i = y_i - y_{cm} \tag{V.10}$$

$$\hat{z}_i = z_i - z_{cm} \tag{V.11}$$

avec $\{x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}\}$ les coordonnées du centre d'inertie de la région cristalline [1]. On peut alors diagonaliser ce tenseur et déterminer ses vecteurs propres. Ces derniers sont les axes d'inertie principaux du cristal. En raison des symétries du système, deux des vecteurs propres du tenseur d'inertie de la maille cristalline sont contenus dans le plan $\{a, b\}$. Le troisième vecteur doit être orthogonal à ce plan et se trouvera donc parallèle au grand axe des molécules. En calculant le produit scalaire de ce grand axe avec l'axe z, on peut déterminer le cosinus de l'angle que forment les molécules avec la normale à l'interface entre les phases et donc leur tilt (voir figure V.6). Les angles calculés ainsi sont proches de ceux calculés à partir des profils du paramètre d'ordre (dont la valeur peut légèrement varier le long des régions cristallines).

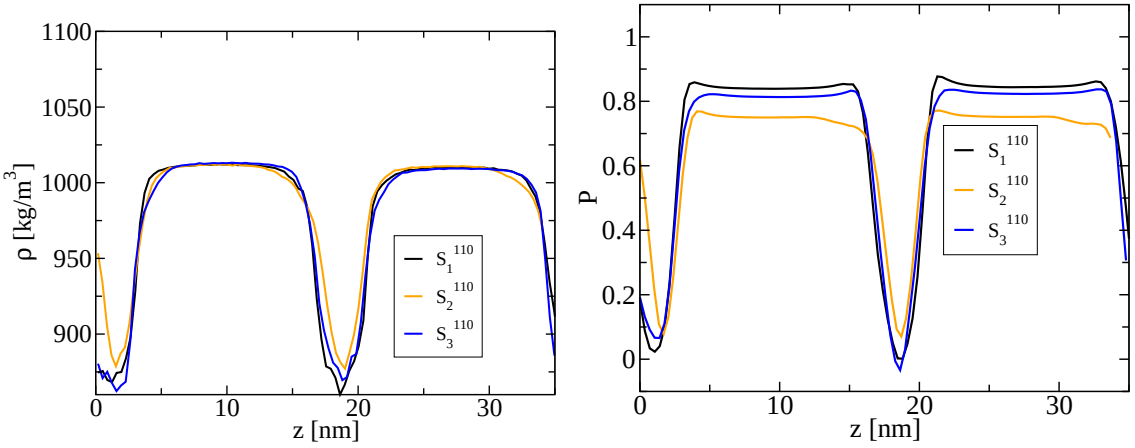
B.2. Propriétés des systèmes à 300 K

Dans un premier temps, la masse volumique et le taux de cristallinité des différents systèmes ont été calculés grâce à l'équation (V.7). Ils sont présentés dans le tableau V.2.

1. Pour calculer le centre d'inertie des régions cristallines, les conditions périodiques sur les molécules doivent être appliquées sur leurs centres d'inertie respectifs. Si le volume simulé est orthorhombique et si les conditions périodiques sont appliquées sur les centres de forces, les axes principaux du tenseur seront alignés avec le repère.

La moyenne des valeurs maximales locales de masse volumique des régions cristallines est de $1010,90\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ (voir tableau V.2). La masse volumique calculée du cristal périodique isolé était de $1007,37\ \pm 0,38\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. La masse volumique des régions cristallines de nos système est donc très proche de celle obtenue par simulation du cristal périodique. La phase amorphe présente cependant une densité supérieure à celle calculée sur de l'amorphe isolé. En effet, la moyenne des masses volumiques locales minimales dans les phases amorphes des systèmes est de $867,61\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ alors que la phase amorphe isolée présentait une masse volumique de $852\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$. Le paramètre d'ordre passe quant à lui de $0,8$ dans les régions cristallines à des valeurs comprises entre $0,2$ et 0 dans les régions amorphes. Les molécules ne présentent donc pas d'orientation privilégiée dans ces dernières régions. La contrainte imposée par les régions cristallines les empêchent cependant d'atteindre la densité de l'amorphe calculée par simulation. Chaque système contient deux régions amorphes et leurs épaisseurs sont données dans le tableau V.3. Les limites entre les régions amorphes et cristallines sont calculées à partir des profils de densité en utilisant l'équation (V.7). L'épaisseur moyenne des phases amorphes est alors de $3,80$ nm. Cependant étant donné l'approche biphasique du matériau et l'absence de plateau de densité visible à 300 K, il est difficile de séparer une région purement amorphe de la région interfaciale.

Nous avons recensé les longueurs des portions pontantes et réentrantes des molécules dans les régions amorphes de l'ensemble des systèmes. Les histogrammes des distributions de longueurs sont présentés dans la figure V.8 Nous pouvons de plus séparer les distributions de longueurs par types de connexions. Les histogrammes des longueurs des portions pontantes et réentrantes des molécules des systèmes sont présentés dans les figures V.8c et V.8d. Sur ces histogrammes on peut constater que le système S_2, qui présente les plus hauts taux de cristallinité, présente aussi la distribution de chaînes pontantes contenant les chaînes les plus courtes. Étant donné que les distributions de longueurs des régions pontantes et réentrantes des molécules des deux autres systèmes semblent comparables tout comme leur cristallinité, nous pouvons supposer que des chaînes pontantes courtes aident à la cristallisation. Nous pouvons aussi calculer le tilt des différentes régions cristallines par rapport à l'axe z en calculant les vecteurs propres des tenseurs d'inertie définis par l'équation (V.8). Les angles de tilt des régions cristallines de chaque système sont présentés dans le tableau V.4. L'apparition d'un angle de tilt est spontanée au cours de la relaxation mécanique du système dans l'ensemble NσT. L'importance de l'angle à 300 K semble par ailleurs augmenter entre les systèmes S_{57} et S_{110}, qui diffèrent notamment par leurs nombres de connexions réentrantes. Les valeurs de tilt maximales obtenues restent cependant inférieures aux estimations expérimentales de 35°. [34, 35] Plusieurs facteurs entrent en compte dans l'apparition d'un angle de tilt. Les modèles théoriques et numériques ont montré que cet angle permet de réduire la tension à l'interface entre les régions cristallines et amorphes. [89] Cette tension peut être due au blocage de certaines portions de molécules dans une configuration *gauche* à l'interface en raison, soit de la présence de boucles réentrant dans le cristal, soit de



(a) *Profil de masse volumique* **(b)** *Profil du paramètre d'ordre*

Figure V.7: *Superposition des profils de masse volumique et de paramètre d'ordre des systèmes* S^1_{110}, S^2_{110} *et* S^3_{110}.

Table V.2: *Masse volumique moyenne* ρ, *taux de cristallinité* χ *et masse volumiques locales minimale et maximale* ρ_{min} *et* ρ_{max} *des systèmes* S^1, S^2 *et* S^3 *à* 300 K *et* 1 bar.

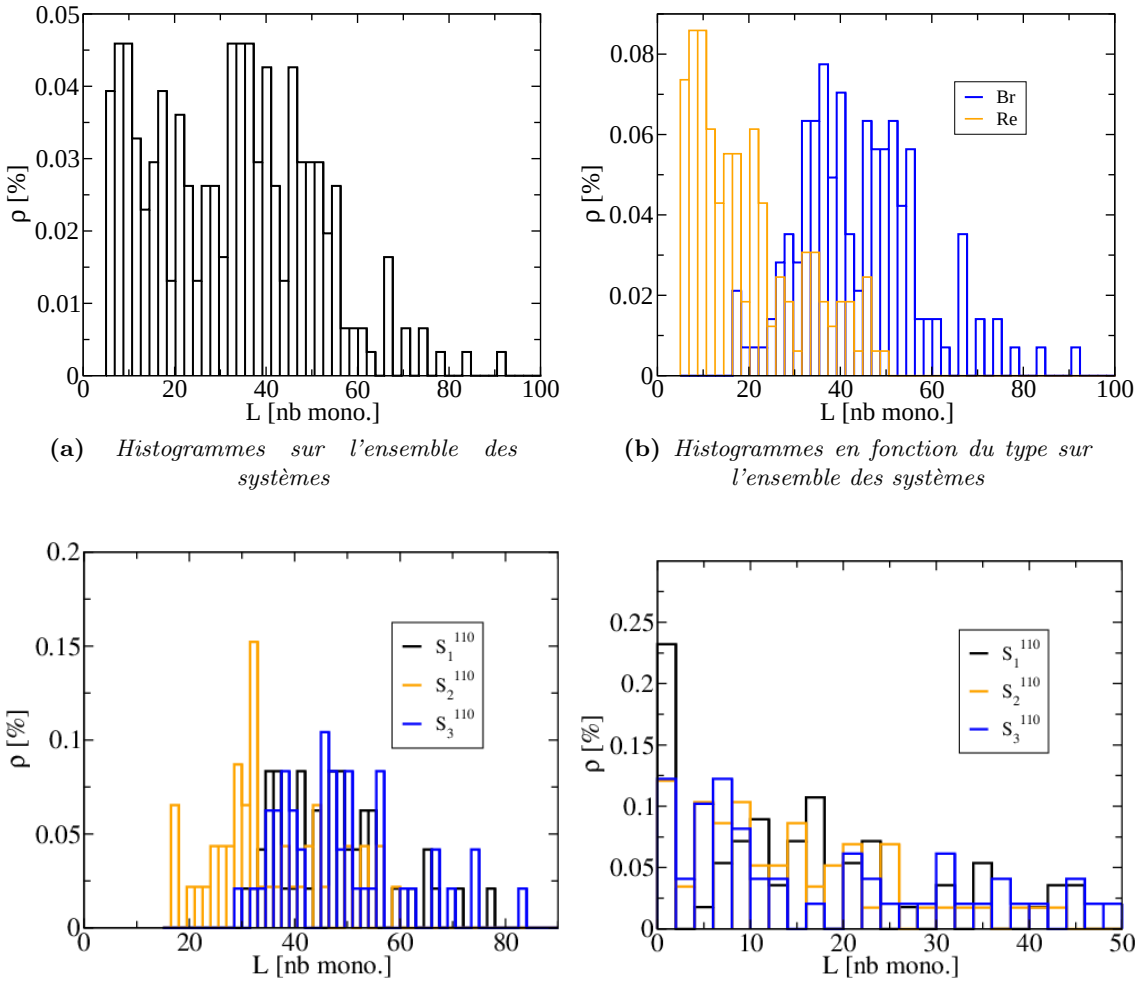
	ρ [kg · m^{-3}]	ρ_{max}	ρ_{min}	χ
S^1_{57}	978, 70	1010, 18	860, 76	0, 79
S^1_{110}	977, 50	1012, 29	860, 02	0, 77
S^2_{57}	985, 67	1006, 29	889, 18	0, 82
S^2_{110}	984, 77	1012, 18	877, 21	0, 80
S^3_{57}	977, 31	1011, 85	855, 97	0, 78
S^3_{110}	978, 09	1013, 29	862, 51	0, 77

Table V.3: *Longueur moyenne des systèmes selon z,* l_z, *et épaisseurs moyennes des régions cristallines et amorphes (approche biphasique) dans les différents systèmes.*

	$\langle l_z \rangle$[nm]	L^1_{cri}	L^2_{cri}	L^1_{amo}	L^2_{amo}
S^1_{57}	36, 470	14, 604	14, 239	3, 651	4, 016
S^1_{110}	35, 476	13, 481	13, 836	4, 257	3, 902
S^2_{57}	35, 227	14, 091	14, 444	3, 522	3, 170
S^2_{110}	34, 019	13, 693	13, 335	3, 766	3, 423
S^3_{57}	35, 812	14, 304	13, 589	3, 934	3, 934
S^3_{110}	35, 141	13, 705	13, 354	4, 217	3, 866

Table V.4: *Angles de tilt des régions cristallines (numérotées 1 et 2) par rapport à l'axe z pour chacun des systèmes.*

	θ_1[°]	θ_2
S^1_{57}	10, 21	8, 83
S^1_{110}	20, 06	20, 57
S^2_{57}	9, 71	8, 75
S^2_{110}	18, 34	21, 26
S^3_{57}	18, 20	18, 63
S^3_{110}	21, 14	19, 81



(a) *Histogrammes sur l'ensemble des systèmes*

(b) *Histogrammes en fonction du type sur l'ensemble des systèmes*

(c) *Histogrammes des longueurs des portions pontantes*

(d) *Histogrammes des longueurs des portions réentrantes*

Figure V.8: *Histogrammes normalisés des longueurs (en nombre de monomères) des portions de molécules pontantes (Br) et réentrantes (Re) dans la phase amorphe après* 110 *tentatives de connexion.*

molécules en partie bloquées dans la phase amorphe et ne pouvant pas relaxer. Lors de la cristallisation les molécules rencontrent une barrière d'énergie importante les empêchant d'atteindre des configuration d'équilibre *trans*. Dans les simulations MC, les mouvements permettent la reconnexion des molécules au cours des simulations afin d'atteindre les configurations favorables. Lorsqu'un angle de tilt croissant est imposé aux régions cristallines, le nombre de connexions réentrantes courtes diminue et cette diminution est associée à une réduction de la tension à l'interface. [89] Ceci semble cohérent avec les comportements observés de nos systèmes où l'augmentation du nombre de connexions réentrantes pousse le système à adopter des angles de tilt plus importants. Les état atteints en MD sont cependant métastable et les angles observés ne correspondant pas aux valeurs rapportées dans la littérature. En augmentant la température du système, nous pouvons aider les molécules à passer la barrière énergétique les séparant d'un état

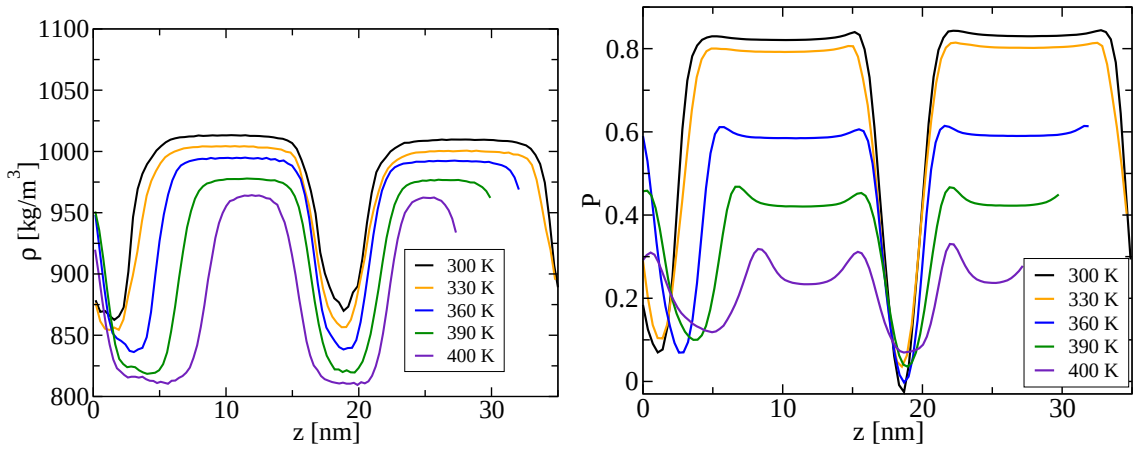
d'énergie plus favorable. Nous avons alors cherché à voir l'évolution des différentes caractéristiques et si la masse volumique ou le tilt se rapprochaient des valeurs estimées pour le PE.

B.3. Évolution de la masse volumique et de l'ordre en fonction de la température

Nous avons observé le comportement du système S^3_{110} en fonction de la température. Nous avons laissé le système relaxer 10 ns à différentes températures entre 300 K et 400 K (300 K, 330 K, 360 K, 390 K et 400 K). La phase cristalline diminue progressivement. Après une simulation à 410 K la phase cristalline fond et le système devient totalement amorphe. La température de fusion du PE dépend du taux de cristallinité et du poids moléculaire mais peut être raisonnablement bornée entre 405 K et 420 K. [45]. Avant cette fusion, les deux phases sont encore distinctes sur les profils de masse volumique et de paramètre d'ordre (voir figure V.14). Lorsque la température augmente, la masse volumique de chacune des phases diminue et un plateau marqué apparait dans les régions amorphes. La valeur de ce plateau est cependant inférieure aux valeurs calculées sur la phase amorphe isolée qui semblaient suivre les valeurs expérimentales de Zoller (voir figure IV.8).

Les profils de masse volumique montrent une décroissance continue de la masse volumique de la phase amorphe et de la phase cristalline avec l'augmentation de température. Le paramètre d'ordre diminue aussi dans chacune des phases avec la température mais un pic apparait à l'interface entre les phases. Des phénomènes de réorganisation moléculaire ont lieu avec l'augmentation de la température conduisant à une séparation plus nette des régions interphasiques et amorphes. Une chute trop brutale de la température des simulations comme effectuée entre les simulations de connexion et de relaxation permet au système de recristalliser mais ne permet peut être pas la relaxation conduisant à une phase amorphe. La région comprise entre les cristaux serait alors plus proche d'une phase intermédiaire entre amorphe et cristal. Des cycles de recuits sur des températures comprises entre 300 K et 360 K pourraient aider la phase amorphe à atteindre sa masse volumique d'équilibre (calculée sur l'amorphe isolé à 300 K). Cependant les temps caractéristiques de relaxation moléculaire dans les semi-cristallins étant long (l'équilibration de la densité est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes dans nos systèmes, voir figures V.12), ces simulations sont couteuses en temps de calcul et nous n'avons pas mis au point de protocole de ce type.

L'augmentation de la température permet aussi au système d'augmenter son angle de tilt. Les angles de tilt des régions cristallines du système sont tracés en fonction de la température dans la figure V.11. Ces angles augmentent jusqu'à une valeur de 40°. Cette valeur correspond au minimum prédit par les simulations de Rutledge [89] et est proche de la valeur de 35° estimée à partir des données de rayons-X [34, 35].



(a) *Masse volumique en fonction de la température*

(b) *Paramère d'ordre en fonction de la température*

Figure V.9: *Masse volumique et paramètre d'ordre du système* S^3_{110} *en fonction de la température.*

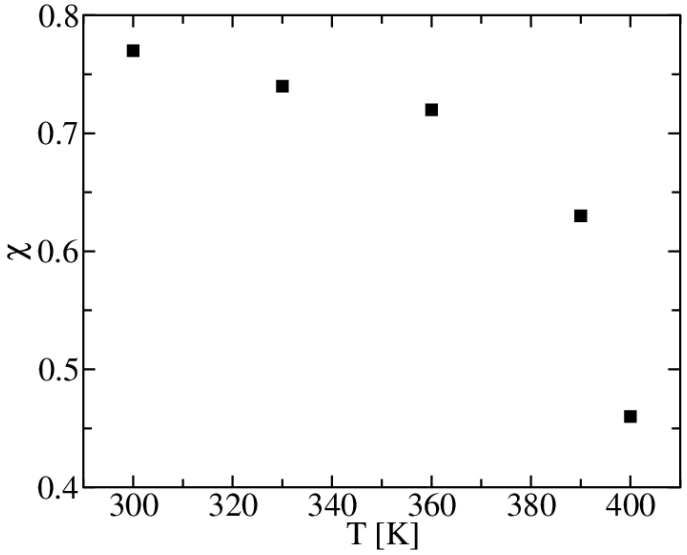


Figure V.10: *Évolution du taux de cristallinité volumique du système* S^3_{110} *en fonction de la température.*

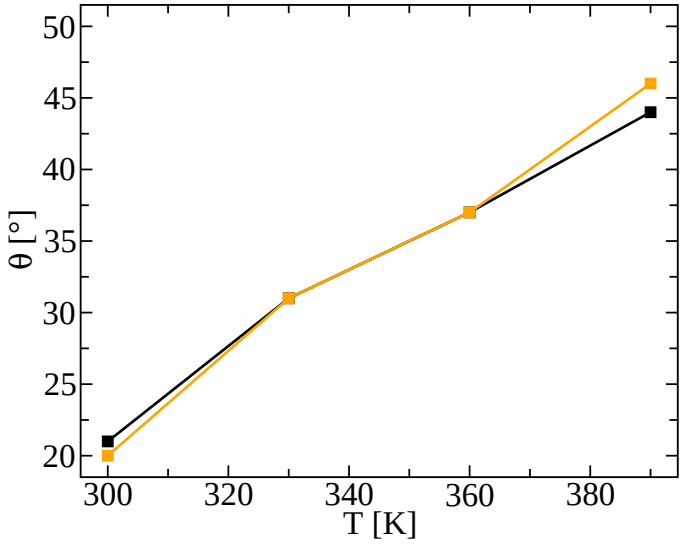
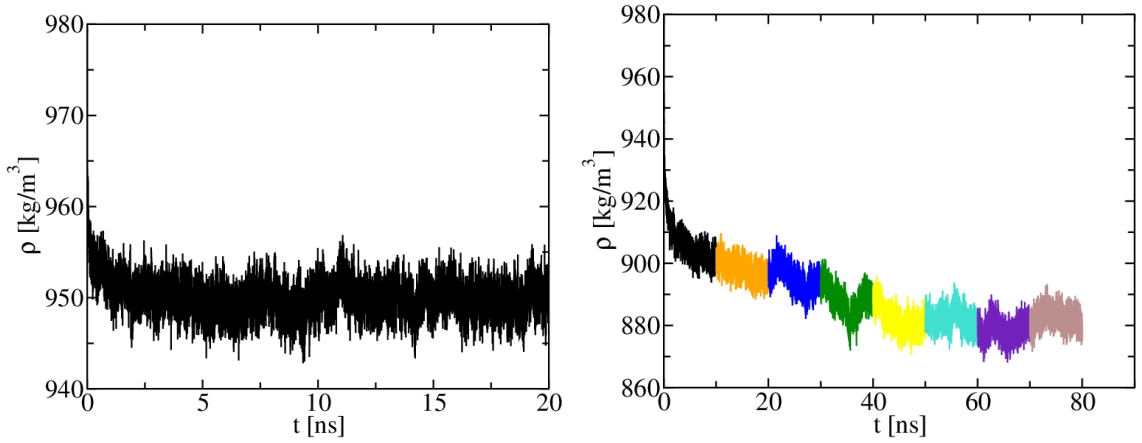


Figure V.11: *Évolution du tilt des deux régions cristallines (respectivement en noir et orange) du système* S^3_{110} *en fonction de la température. Les valeurs des angles à* 330 K *et* 360 K *sont différentes de* $0,5°$.



(a) *Masse volumique à* 360 K **(b)** *Masse volumique à* 400 K

Figure V.12: *Évolution de la masse volumique du système* S^3_{110} *à* 360 K *et* 400 K. *Avant chaque simulation, le système était initialement équilibré à* 300 K. *À* 410 K, *la fusion prend* 20 ns.

B.4. Discussion sur les propriétés des systèmes

Les systèmes obtenus après 110 connexions se distinguent par un nombre plus important de molécules réentrantes. Nous constatons de plus que ces systèmes présentent un taux de cristallinité légèrement plus faible. Nous avons pu constater qu'une faible portion des connexions réentrantes formées étaient entièrement contenues dans la phase cristalline. La gêne causée par le retournement des molécules réentrantes semble aussi être un facteur défavorable à l'alignement des molécules voisines et donc à la croissance de la phase cristalline. À l'échelle des déformations élastiques, ce pourrait être un mécanisme d'influence de l'organisation moléculaire sur les propriétés mécaniques. D'autre part le nombre de portions réentrantes des molécules semble être un facteur influençant l'angle de tilt des régions cristallines lors de la cristallisation à 300 K.

Le nombre initiale de terminaisons CH_3 présentes dans nos systèmes est de 280. Après reconnexions ce nombre est réduit au maximum à 38 dans nos systèmes après 110 tentatives de reconnexion. Cette densité en terminaison dans la phase amorphe nous semble élevée par rapport à celle d'un semi-cristallin réel. Cependant notre protocole de connexion présente un plateau. Les terminaisons restantes sont trop isolées les unes des autres pour permettre plus de connexions entre les molécules. L'utilisation de simulations MC pourrait permettre de palier à ce problème. Cependant le développement d'un protocole spécifique à nos systèmes et son intégration dans le code *Gibbs* aurait nécessité le développement d'algorithmes supplémentaires et n'a pas été réalisé. Nous pensons que ce nombre relativement important de terminaisons libres laisse une population importante de molécules pouvant s'aligner facilement avec la phase cristalline lors de la recristallisation. Cette densité en terminaison trop élevée explique en partie les taux de cristallinité élevés de nos systèmes après recristallisation.

L'apparition d'une irrégularité du paramètre d'ordre à l'interface est signe du changement d'organisation moléculaire entre les phases. Ce comportement a aussi été observé par Veld *et al.* lors de simulations MC. [91] Ces auteurs l'attribuent à l'extension de l'ordre de la phase cristalline dans la phase amorphe, signe d'un front de cristallisation qui se déplace avec la température. Certaines des températures présentées par les auteurs dépassent cependant les températures de fusion du polyéthylène et la températures de fusion observée sur notre modèle. Les distances séparant les valeurs minimales de paramètre d'ordre atteinte dans la phase amorphe des pics aux interfaces obtenues par ces auteurs sont cependant comparables à celles que nous avons obtenues. Elles sont comprises entre 2 et 3 nm entre 350 et 390 K. Il est à noter que les masses volumiques de la phase amorphe rapportées par ces auteurs sont aussi inférieures aux masses volumiques de la phase amorphe isolée obtenues par simulation et prédites à l'aide des données de Zoller.

À notre connaissance, notre modèle de semi-cristallin est le premier créé par un processus de connexion de molécules dans lesquelles le désordre est introduit à l'aide des algorithmes de dynamique moléculaire. Ces systèmes présentent des caractéristiques structurales comparables à l'expérience. Notre modèle a été construit avec l'objectif de décrire les propriétés mécaniques de semi-cristallins. Il serait le premier à décrire un système moléculaire contenant deux phases cristallines décrites sans qu'elles soient reliées par les conditions périodiques (dans ce cas, une seule région cristalline est en réalité aux deux extrémités du volume du système). Le modèle s'en rapprochant le plus est celui présenté par Queyroy et Monasse dans lesquels les connexions entre les régions cristallines ont cependant été pré-établies. [85] Aucun de ces modèles n'a encore été utilisé pour caractériser les constantes élastiques de l'empilement des phases.

C Propriétés mécaniques des systèmes

Les propriétés mécaniques de nos modèles de PSC ont été évaluées par déformation, à l'aide du code *LAMMPS*, sur des systèmes dans lesquels quelques centres de forces ont été maintenus aux coordonnées cristallines durant la relaxation $N\sigma_3T$. Ces contraintes empêchent les molécules de la phase cristalline d'adopter un angle de tilt. La phase cristalline reste alors orientée avec des molécules orthogonales à l'interface. Cette configuration rend la géométrie du système comparable à celle du modèle idéal de Al-Hussein. Il présente cependant une interface explicite entre les phases.

En raison de la quantité de données nécessaire pour une évaluation acceptable des constantes élastiques de la phase amorphe par fluctuation des contraintes internes, nous n'avons effectué ces calculs que sur un seul système semi-cristallin relaxé, le système

Table V.5: *Valeurs des éléments des tenseurs des constantes élastiques (en* GPa*) des différents systèmes. Les modules de Young et de cisaillement calculés à l'aide des moyennes de Voigt (E_v, G_v) et Hill (E_h, G_h) sont présentés dans les quatre dernières lignes.*

Système	S_1^{57}	S_1^{110}	S_2^{57}	S_2^{110}	S_3^{57}	S_3^{110}
χ	$0,78$	$0,81$	$0,83$	$0,82$	$0,78$	$0,76$
C_{11}	$4,35 \pm 0,11$	$3,41 \pm 0,13$	$3,73 \pm 0,08$	$3,89 \pm 0,04$	$3,45 \pm 0,10$	$3,56 \pm 0,13$
C_{22}	$5,10 \pm 0,15$	$3,74 \pm 0,20$	$3,70 \pm 0,12$	$3,87 \pm 0,09$	$3,48 \pm 0,14$	$3,70 \pm 0,10$
C_{33}	$8,39 \pm 0,86$	$4,88 \pm 0,19$	$5,66 \pm 0,53$	$5,57 \pm 0,32$	$4,48 \pm 0,33$	$4,97 \pm 0,28$
C_{12}	$4,54 \pm 0,12$	$3,12 \pm 0,15$	$3,44 \pm 0,15$	$3,40 \pm 0,08$	$3,12 \pm 0,11$	$3,21 \pm 0,11$
C_{13}	$2,95 \pm 0,23$	$2,60 \pm 0,18$	$2,86 \pm 0,25$	$2,93 \pm 0,23$	$2,82 \pm 0,21$	$2,66 \pm 0,28$
C_{23}	$3,11 \pm 0,35$	$2,85 \pm 0,23$	$2,90 \pm 0,29$	$2,87 \pm 0,25$	$2,84 \pm 0,19$	$2,74 \pm 0,27$
C_{44}	$-0,03 \pm 0,19$	$0,03 \pm 0,04$	$0,00 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,07$	$-0,02 \pm 0,08$	$-0,03 \pm 0,05$
C_{55}	$-0,03 \pm 0,13$	$-0,03 \pm 0,07$	$0,01 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,07$	$-0,04 \pm 0,06$	$-0,03 \pm 0,04$
C_{66}	$0,10 \pm 0,07$	$0,26 \pm 0,14$	$0,05 \pm 0,10$	$0,16 \pm 0,19$	$0,26 \pm 0,26$	$0,23 \pm 0,04$
E_v	$1,42 \pm 0,76$	$0,84 \pm 0,45$	$0,80 \pm 0,50$	$0,93 \pm 0,49$	$0,67 \pm 0,52$	$0,84 \pm 0,40$
G_v	$0,50 \pm 0,20$	$0,29 \pm 0,12$	$0,27 \pm 0,13$	$0,32 \pm 0,13$	$0,23 \pm 0,15$	$0,29 \pm 0,29$
E_h	$0,72 \pm 0,40$	$0,43 \pm 0,23$	$0,41 \pm 0,27$	$0,47 \pm 0,25$	$0,34 \pm 0,27$	$0,42 \pm 0,20$
G_h	$0,25 \pm 0,25$	$0,15 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,05$

S_{110}^3 (sans contrainte sur le tilt des molécules). L'intégralité des systèmes a cependant été contrainte puis déformée afin d'évaluer leurs propriétés élastiques. Lors de ces déformations, les contraintes sur les centres de forces ont été retirées.

C.1. Calcul des constantes élastiques et des modules macroscopiques par déformation

Les propriétés des six systèmes ont été calculées à l'aide du code LAMMPS avec le même protocole que celui décrit dans les chapitres III et IV. Les teux de cristallinité calculés pour ces systèmes sont supérieurs aux taux des systèmes relaxés. Ceci est dû à l'alignement maintenu des régions cristallines avec l'axe z. Les tenseurs des différents systèmes sont résumés dans le tableau V.5.

Comme dans le cas des déformations de chacune des phases, les termes des sous-matrices supérieure droite et inférieure gauche sont nuls. Les modules de cisaillement C_{44} et C_{55} sont généralement indifférentiables de zéro. La plage de taux de cristallinité étudiée ne permet pas non plus de mettre à jour une relation particulière entre le taux de cristallinité et les constantes élastiques. Pour des taux de cristallinité compris entre $0,76$ et $0,82$, le modèle de Al-Hussein prédit les intervalles de valeurs suivants (en GPa) :

$$\begin{aligned} C_{11} &\in [4,24 - \ 4,40] \quad C_{12} \in [3,37 - 3,52] \\ C_{22} &\in [4,07 - \ 4,21] \quad C_{13} \in [1,54 - 1,58] \\ C_{33} &\in [7,84 - 11,85] \quad C_{23} \in [1,49 - 1,54] \end{aligned} \tag{V.12}$$

Table V.6: *Valeurs moyennes des constantes élastiques et valeurs calculées par le modèle de Al-Hussein à des taux de cristallinité de 60% et 80%.*

	$Moyenne$	$\chi = 60\%$	$\chi = 80\%$
C_{11}	$3,73$	$3,83$	$4,34$
C_{22}	$3,93$	$3,70$	$4,17$
C_{33}	$5,66$	$5,58$	$10,75$
C_{12}	$3,47$	$2,96$	$3,47$
C_{13}	$2,80$	$1,48$	$1,56$
C_{23}	$2,89$	$1,47$	$1,53$

Les valeurs calculées sur nos systèmes sont inférieures à celles prédites par le modèle. De même, les valeurs des modules macroscopiques sont différentes de celles que permettent de calculer les équations (IV.26) à (IV.31). En effet, pour des valeurs de taux de cristallinité compris entre $0,76$ et $0,82$, les modules de Young et de cisaillement calculés avec les équations ajustées sur les valeurs de Hill, sont respectivement compris dans les intervalles $E \in [1,20 - 1,41]$ GPa et $G \in [0,43 - 0,51]$ GPa. On peut cependant noter qu'une approche biphasique du système surestime le taux de cristallinité volumique. En effet, une portion de la région interfaciale dont la masse volumique est supérieure à la valeur limite utilisée pour séparer les régions cristallines et amorphes est considérée comme cristalline. Or certaines constantes élastiques comme C_{33} dépendent fortement et de manière non linéaire du taux de cristallinité. Les valeurs relatives des constantes élastiques les unes par rapport aux autres semblent cependant suivre l'ordre prédit par le modèle. C_{11} et C_{22} sont du même ordre de grandeur, C_{33} est la valeur la plus importante et la valeur de C_{12} est plus importante que la valeur de C_{13} et C_{23}. Les valeurs moyennes calculées sont présentées dans le tableau V.6 avec les moyennes calculées par le modèle de Al-Hussein pour des taux de cristallinité de 60% et 80%.

Deux autres suggestions peuvent expliquer l'inadéquation entre le modèle et le valeurs calculées. Soit les hypothèses du modèle ne sont pas applicables dans le cas de nos systèmes car le modèle suppose une continuité de certains termes de contraintes et déformation entre les phases. La représentation d'un système à l'échelle moléculaire peut impliquer des hétérogénéités locales dans la contrainte et les constantes élastiques (comme montré par Yoshimoto *et al.* dans le cas des polymères dans l'état vitreux. [173]) Dans le cas où les dimensions caractéristiques de l'interface ne sont pas suffisamment grandes par rapport à l'épaisseur des régions cristallines, il est possible que ces hétérogénéités ne soient pas statistiquement compensées par un grand nombre de configurations locales et que le système ne soit donc pas décrit par le modèle de Al-Hussein. Soit les discontinuités à l'interface et la réorganisation moléculaire jouent un rôle non pris en compte par le modèle lors des déformations. Une étude des contraintes locales pourrait permettre de déterminer le rôle de cette dernière dans les propriétés mécaniques de l'empilement des phase.

Afin de comparer notre modèle relaxé avec les valeurs expérimentales et avec les valeurs

Table V.7: *Valeurs des tenseurs des constantes élastiques (en* GPa*) des systèmes* S_3^{57} *et* S_3^{110} *après relaxation.*

Système	S_3^{57}	S_3^{110}
χ	$0,78$	$0,77$
C_{11}	$3,58 \pm 0,10$	$3,61 \pm 0,13$
C_{22}	$3,39 \pm 0,13$	$3,54 \pm 0,20$
C_{33}	$3,36 \pm 0,14$	$3,69 \pm 0,19$
C_{12}	$3,14 \pm 0,11$	$3,27 \pm 0,15$
C_{13}	$3,13 \pm 0,09$	$3,26 \pm 0,18$
C_{23}	$3,33 \pm 0,13$	$3,49 \pm 0,23$
C_{44}	$0,17 \pm 0,09$	$-0,17 \pm 1,98$
C_{55}	$0,03 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,12$
C_{66}	$-0,01 \pm 0,14$	$-0,12 \pm 0,17$
E_v	$0,26 \pm 0,33$	$0,21 \pm 1,58$
G_v	$0,09 \pm 0,10$	$0,07 \pm 0,52$
E_h	$0,14 \pm 0,17$	$0,11 \pm 0,89$
G_h	$0,05 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,30$

calculées plus haut, nous avons aussi déformé les systèmes S_3^{57} et S_3^{110} après relaxation. Les résultats sont rapportés dans le tableau V.7. On constate que, contrairement aux systèmes contraints, les constantes élastiques C_{11}, C_{22} et C_{33} sont statistiquement égales tout comme les constantes C_{12}, C_{13} et C_{23}. Les termes de cisaillement sont encore une fois indifférentiables de 0. On peut imputer la valeur moyenne négative de C_{44} à une fluctuation statistique, les barres d'erreur sur les moyennes calculées étant très grandes.

C.2. Calcul des constantes locales

Dans une dernière étape, nous avons calculé les propriétés mécaniques du système S_3^{110} après relaxation à l'aide des fluctuations de contraintes internes à l'aide du code *Newton*. Nous avons aussi essayé de mettre en place le calcul des contraintes locales à l'aide de la méthode des plans. Le tenseur obtenu en calculant les valeurs sur l'intégralité du système après 30 ns de simulation est présenté ci après :

$$C_1^{fl} = \begin{pmatrix} 3,37 \pm 1,16 & 3,35 \pm 0,83 & 3,77 \pm 1,04 \\ & 2,76 \pm 1,46 & 2,60 \pm 2,08 \\ & & 0,60 \pm 8,62 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{V.13}$$

$$C_2^{fl} = \begin{pmatrix} -0,14 \pm 1,40 & -0,12 \pm 0,93 & -0,03 \pm 0,61 \\ & -0,97 \pm 1,20 & 0,04 \pm 0,41 \\ & & 0,09 \pm 0,37 \end{pmatrix} \text{ GPa} \tag{V.14}$$

Si les valeurs C_{11}, C_{12} et C_{13} se comparent bien avec celles obtenues en déformation, les valeurs C_{23}, C_{22} et C_{33} montrent encore de grandes disparités avec des erreurs statistiques importantes. Ces valeurs ne sont donc pas encore convergées et on peut expliquer

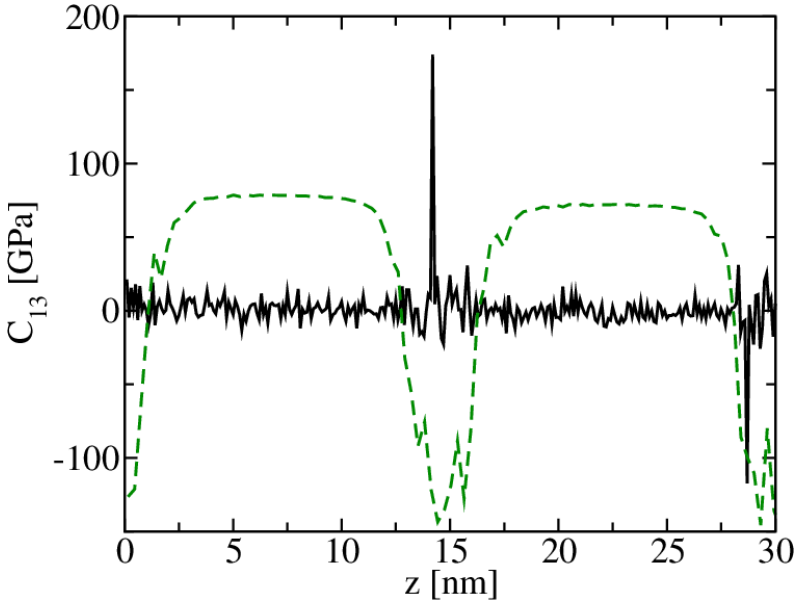
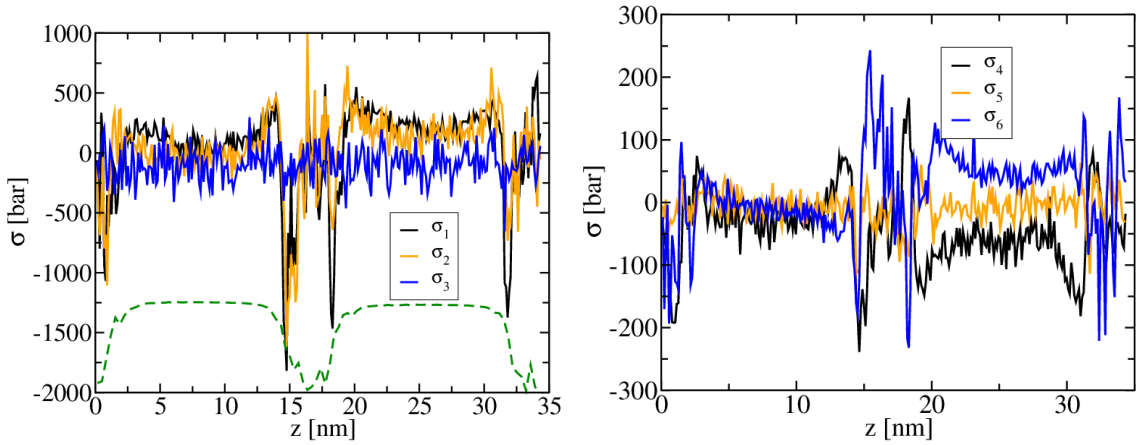


Figure V.13: *Constante élastique C_{13} le long de l'axe z du système S_3^{110} calculées après* 30 ns *de simulation. Le profil de masse volumique est superposé en vert pour montrer les limites des régions cristallines et amorphes.*

la lenteur de la convergence par la présence de la phase amorphe. Cette dernière présente des fluctuations locales très importantes (voir figure V.13). L'utilisation de la méthode des plans nous a aussi permis d'estimer la contrainte locale le long de l'axe z. Les valeurs calculées sont présentées dans la figure V.14. Une forte discontinuité est observable sur les termes σ_1 et σ_2. Cependant le σ_3 est constant à l'interface et entre les phases. Nous pensons donc que l'énergie interfaciale ainsi que la réorganisation moléculaire de la phase amorphe sont à l'origine de l'linadéquation entre les valeurs obtenues par déformation sur nos système et le modèle. Ce dernier ne permet pas de prédire quantitativement les valeurs des propriétés mécaniques de nos systèmes.

C.3. Discussion des résultats

Nous avons calculé les propriétés mécaniques de nos modèles de semi-cristallins. Ces derniers, même avec des phases cristallines contraintes, ne semblent pas décrits correctement par le modèle composite de Al-Hussein. L'insuffisance du modèle semble venir de son approche biphasique d'une part et de la réorganisation moléculaire effective lors des déformations d'autre part. En effet, nous avons observé de fortes discontinuités à l'interface de la phase cristalline dans nos systèmes après relaxation. Bien que le modèle de Al-Hussein n'exclut pas ce type de discontinuité, elles peuvent être un signe caractéristique de l'existence d'une région interfaciale. Cette dernière peut jouer un rôle dans les propriétés mécaniques de nos systèmes. Une étude de l'évolution des contraintes locales en fonction des déformations pourrait être envisagée. La relaxation moléculaire de nos systèmes et de plus un signe que ces derniers ne sont pas à l'équilibre mécanique



(a) *Termes σ_1, σ_2 et σ_3.* **(b)** *Termes σ_4, σ_5 et σ_6.*

Figure V.14: *Profil des termes des tenseurs hydrostatiques et déviatoriques le long de l'axe z. Le profil de densité est représenté en vert sur la figure (a).*

dans la phase amorphe. Les propriétés mécaniques des systèmes contraints sont cependant comparables avec les valeurs observées expérimentalement. [69] Cet accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne permet cependant pas de conclure que notre système contraint est une représentation correcte des molécules des systèmes semi-cristallin.

Si nos systèmes sont laissés libres de relaxer, leurs caractéristiques structurales se rapprochent de celles attendues de l'état semi-cristallin. L'apparition d'un tilt dont la valeur est en accord avec celles prédite par la théorie et les estimations expérimentales tend à valider notre protocole et l'utilisation de nos modèles pour décrire le PE à l'état semi-cristallin. Leurs propriétés mécaniques semblent cependant tendre vers celle d'un système isotrope. Le calcul des constantes élastiques locales serait sans doute adapté à une étude plus poussée des système semi-cristallin afin de déterminer le rôle de chacune des phases ainsi que leurs propriétés lorsqu'elles sont en interaction. Malheureusement le calcul des propriétés mécaniques de la phase amorphe nécessite une puissance de calcul importante pour faire des simulations assez longues pour que les valeurs convergent. Ceci ajoute une difficulté supplémentaire au calcul des propriétés des systèmes semi-cristallins par l'utilisation de la modélisation moléculaire.

Plusieurs perspectives s'ouvrent pour prolonger cet aspect de modélisation et de calcul des propriétés des PSC. Nous avons vu que l'augmentation de la température a un effet sur la structure de nos systèmes. L'angle de tilt augmente et le paramètre d'ordre montre que des mouvements moléculaires ont lieu et conduisent à une véritable réorganisation des phases. Les systèmes présentent alors des propriétés structurales, comme l'épaisseur des phases et leurs densités respectives, plus proches de celles attendues à partir des résultats expérimentaux. Notre protocole de création des systèmes pourrait être complété par des phases de recuits et de trempes simulés afin d'observer les effets sur leurs structures ainsi que sur leurs propriétés mécaniques. Ceci pourrait permettre de déterminer

plus précisément la relation entre la structure moléculaire et les propriétés mécaniques. Nous avons vu dans le précédent chapitre que les valeurs obtenues lors du calcul des propriétés mécaniques de chacune des phases dépendent, entre autres choses, du potentiel utilisé. L'utilisation de différents champs de forces (UA ou AA) pourrait permettre de raffiner la gamme de valeurs calculées pour les constantes élastiques. Cependant, nous avons aussi vu à l'aide du modèle de Williams que le choix d'un champ de force pouvant représenter chacune des phases de manière satisfaisante n'est pas une étape triviale. Il est de plus évident que l'effet des champs de forces sur les propriétés structurales des systèmes serait à étudier. Nous avons cependant développé les outils et les algorithmes pour caractériser la structure de nos systèmes. Sur un calcul suffisamment long, nous avons tenté par exemple d'estimer les constantes locales de la phase cristalline dans le repère de la maille à l'aide des méthodes de calcul des axes principaux et des méthodes de rotation des matrices des constantes élastiques. Les tentatives faites en ce sens qui se sont révélées infructueuses pour le moment.

En guise de conclusion, il est encore difficile d'attribuer des valeurs locales aux différentes phases du PE semi-cristallin. Nous pouvons cependant corroborer certains résultats expérimentaux à l'aide de nos modèles. À l'échelle de l'empilement des phases, selon l'orientation des molécules de la phase cristalline par rapport à l'interface avec l'amorphe, $E = 0,47 \pm 0,27$ GPa et $G = 0,16 \pm 0,09$ GPa. Les valeurs calculées sur les systèmes dont les régions cristallines présentent un tilt sont $E = 0,24 \pm 0,955$ GPa et $G = 0,05 \pm 0,18$ GPa.

Chapitre VI

Conclusion et perspectives

Dans le cadre du projet *Matriochka* de modélisation multi-échelle des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins, nous avons entrepris au cours de cette thèse une étude à l'échelle moléculaire. Les polymères semi-cristallins se caractérisent par la coexistence de phases cristalline et amorphe et la modélisation à l'échelle moléculaire de ces matériaux est un défi scientifique. En effet l'observation expérimentale d'une interface entre le cristal et l'amorphe est encore impossible. Il est donc nécessaire de réaliser des hypothèses pour la construction de cette interface. Par ailleurs, les dimensions des molécules étudiées, les temps de relaxation associés à leur dynamique et la différence de structure entre les phases constituent des difficultés supplémentaires pour la représentation aux échelles de taille et de temps de la modélisation moléculaire.

Ce travail a été structuré selon deux axes de recherche : la construction d'un modèle moléculaire de polymère semi-cristallin et la validation de différentes méthodes de calcul des constantes élastiques à l'aide de la simulation moléculaire. L'originalité de ce travail a été, d'une part, la réalisation d'une étude comparative des différentes méthodes de calcul utilisées, et d'autre part, la construction d'un modèle prenant explicitement en compte l'interface entre les phases cristalline et amorphe.

Trois méthodes de calcul des propriétés mécaniques à l'échelle moléculaire ont été retenues. Certaines sont fondées sur des approches de fluctuation, à volume ou pression constants, d'autres sur des déformations directes du système. Toutes ces méthodes sont réputées être applicables à la fois en dynamique moléculaire et en simulation Monte Carlo. L'intégration de ces méthodes dans les codes de simulation Monte-Carlo et de Dynamique Moléculaire développés à IFPEN et au LCP a cependant permis de mettre en avant plusieurs points méthodologiques. Tout d'abord, l'algorithme de changement de volume développé initialement dans le code *Gibbs* pour l'étude des fluides a du être adapté au cas des solides élastiques. Nous avons ensuite intégré dans les codes *Newton* et *Gibbs*, une méthode de calcul du tenseur des constantes élastiques fondée sur

les fluctuations de contraintes à volume constant. Cette méthode permet de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation des barostats en dynamique moléculaire, mais nécessite d'importants développements qui sont dépendants des expressions analytiques des potentiels d'interaction. Dans le code *Newton*, cette méthode a par ailleurs été étendue au calcul des constantes élastiques lors de l'utilisation de potentiels de pliage et de torsion ainsi qu'au calcul des constantes locales à l'aide de la méthode des plans. Nous avons finalement mis au point un protocole de déformation utilisable aussi bien en dynamique moléculaire qu'en simulation Monte-Carlo.

Les différentes méthodes ont ensuite été testées et validées grâce au calcul des propriétés mécaniques d'un cristal d'argon CFC à 60 K. Ce système modèle a été précedemment étudié dans la littérature et nous disposions de références expérimentales et numériques pour vérifier nos résultats. Nos calculs ont permis de mettre en évidence une forte variation des valeurs calculées lors de l'utilisation conjointe d'une méthode fondée sur les fluctuations de volume et la dynamique moléculaire à contrainte constante. Nous avons pu mettre en évidence l'effet d'un paramètre de couplage entre le système et le barostat, τ_P. Contrairement aux autres méthodes, nous n'avons pas réussi à reproduire des valeurs en accord avec les valeurs de référence. Nous en concluons que les fluctuations de volume en dynamique moléculaire telle que décrites par les algorithmes de Shinoda (NHC et leurs variantes [104, 105, 113]) ne permettent pas de calculer des propriétés mécaniques. Les approches par déformation restent les plus simples à mettre en place, à la fois en dynamique moléculaire et en simulation Monte Carlo. Cependant, elles nécessitent un nombre important de simulations.

Dans un second temps, nous avons développé un protocole de création de systèmes semi-cristallins. Cela a nécessité le développement d'un algorithme analysant une configuration moléculaire instantannée de manière à connecter les terminaisons de différentes molécules. En partant d'un système composé de molécules composées de 140 carbones et ordonnées dans deux régions cristallines se faisant face, nous avons cherché à les connecter les unes avec les autres de manière à former des structures pontantes et réentrantes entre les régions cristallines. Ces simulations de connexion ont été alternées avec des simulations à haute température afin d'introduire du désordre moléculaire dans nos systèmes, une portion des régions cristallines étant maintenue ordonnée.

Nous avons ensuite procédé à la caractérisation des structures issues de ce protocole de connexions. Les profils de densité, calculés le long d'un axe perpendiculaire à l'interface, montrent bien la présence d'une phase cristalline, d'une région interfaciale et d'une phase amorphe. A basse température (300 K), la phase amorphe est cependant peu étendue. Une étude en température a permis de montrer l'apparition d'un plateau amorphe au détriment de la phase cristalline, dès 360 K. Bien que la densité de la région amorphe confinée entre les régions cristallines reste différente de celle d'une phase amorphe libre simulée à la même température, l'étude d'un paramètre d'ordre orientationnel confirme l'existence d'un désordre structural dans la région amorphe. L'observation, à l'aide d'un

logiciel de visualisation moléculaire des systèmes équilibrés, montre aussi une orientation privilégiée des segments de molécules dans les régions interfaciales et cristallines.

La structure que nous avons construite est un empilement cristal-amorphe. Cette structure constitue la brique de base des matériaux semi-cristallins mais ne les décrit pas à l'échelle macroscopique, ni même à l'échelle supérieure au niveau moléculaire, celle de la sphérolite. Afin de valider les calculs sur le modèle semi-cristallin explicite, nous avons cherché des données sur les propriétés mécaniques d'empilements cristal-amorphe. Nous avons utilisé le modèle de Al-Hussein qui permet de prédire les tenseurs de constantes élastiques d'un empilement idéal de deux phases. Ce modèle est utilisé dans l'étude des matériaux composites. Nous l'avons employé ici pour prédire le comportement d'un assemblage cristal-amorphe en fonction du taux de cristallinité et des matrices élastiques des phases pures. Le modèle de Al-Hussein nous montre que certaines constantes élastiques (C_{33}) varient fortement avec le taux de cristallinité. En revanche, les valeurs de constantes élastiques obtenues avec ce modèle biphasique surestiment d'un facteur 2 celles calculées avec notre modèle semi-cristallin. Cet écart peut être attribué à notre estimation du taux de cristallinité mais aussi au rôle de l'interface qui n'est pas pris en compte dans le modèle de Al-Hussein. Cependant, ce résultat montre que notre modèle avec interface explicite ainsi que notre méthodologie de calcul sont pertinents pour une étude sur des systèmes hétérogènes plus réalistes.

Le calcul des contraintes locales dans un des échantillons semi-cristallins, montre que la contrainte est constante le long de l'empilement et qu'elle varie dans les directions transverses à l'interface. Ceci met en évidence la présence d'une tension interfaciale cristal-amorphe. Il faut noter que, compte-tenu des moyens de calcul actuels, nous n'avons pas pu procéder à une analyse quantitative des grandeurs locales dans nos échantillons semi-cristallins. En effet, contrairement à ce qui a été observé dans le cristal d'argon et le cristal périodique de polyéthylène, la convergence des éléments des tenseurs de contrainte et de constantes élastiques dans les régions amorphes et interfaciales est très lente. Cette partie de l'étude reste donc prospective.

Plusieurs perspectives s'ouvrent pour poursuivre ce travail. Il serait d'une part intéressant de comprendre les phénomènes moléculaires ayant lieu dans la phase amorphe. Les calculs des constantes élastiques de la phase amorphe par déformation et fluctuation de contrainte donnent des résultats notablement différents, en particulier lors du calcul du module de cisaillement. Nous avons émis l'hypothèse que lors des déformations, des phénomènes de réorganisation moléculaire pouvaient permettre à la contrainte de relaxer. Cependant la confirmation de ces hypothèses nécessite une étude plus approfondie. De plus, les calculs des constantes élastiques de la phase amorphe par fluctuation des contraintes internes convergent lentement par rapport aux calculs dans les systèmes cristallins. Si nous pouvons calculer les constantes élastiques de la phase amorphe seule, le calcul de systèmes de tailles plus importantes comme nos modèles de semi-cristallins demande des moyens de calcul plus importants. L'utilisation de supercalculateurs ou de

système GPU hautement parallélisés peut être envisagée. La convergence dans un temps raisonnable des méthodes de fluctuation de contraintes sur les systèmes semi-cristallins permettrait le calcul des propriétés mécaniques locales. Une amélioration du processus de connexion des molécules doit aussi être envisagée. Cette dernière pourrait passer par une utilisation des mouvements de reconnexion utilisés en Monte-Carlo. Ceci nécessite cependant d'importants développements supplémentaires.

Enfin, les données calculées ici pourront servir au projet de modélisation *Matriochka*. À l'heure actuelle, seules les propriétés mécaniques de la phase cristalline calculées à l'aide du modèle de cristal périodique ont été utilisées. Cependant, étant donné le rôle de la phase amorphe dans les propriétés mécaniques des matériaux semi-cristallins, il sera intéressant de réfléchir à son intégration dans le modèles ainsi qu'au traitement de l'interface entre les phases cristallines et amorphes.

Annexe A

Codes utilisés

A Gibbs

Le code *Gibbs* est un code de simulation Monte-Carlo développé conjointement par *IFPEN* et le *LCP*.[138] Le code permet la simulation de volumes non orthorhombiques et le calcul des constantes élastiques par fluctuation des contraintes internes pour les potentiels de paires (voir II F.3.). Un post-traitement des données a été développé pour permettre le calcul à partir des fluctuations de volume (voir section II F.2.).

B LAMMPS

LAMMPS est un logiciel de dynamique moléculaire développé par le laboratoire Sandia, originalement mis au point par Steve Plimpton.[139] Le code utilise les équations de Shinoda (voir section II C.4.) et peut simuler des volumes non orthorhombiques. Les déformations explicites des systèmes ont donc été effectuées à l'aide de ce code.

C Newton

Le code *Newton* est un code de dynamique moléculaire développé par le *LCP*.[140] Le calcul des constantes élastiques à l'aide des fluctuations de contraintes internes a été intégré au code au cours de cette thèse. Ce calcul a été intégré pour les potentiels de paires, de pliages et de torsions et étendu pour le calcul par plans.

Annexe B

Formules de dérivation des potentiels moléculaires en fonction de la déformation

La méthode des fluctuations des contraintes internes, présentée dans la partie II F.3., nécessite la dérivation de potentiels intramoléculaires en fonction de la déformation. La dérivation des potentiels de paires est relativement simple et permet de retrouver les formulations classiques de la pression calculée à partir du théorème du Viriel ainsi que sur le tenseur des constantes élastiques.[122] Néanmoins, les expressions des potentiels de pliage et de torsion font intervenir trois ou quatre atomes consécutifs. L'expression des dérivations successives de ces potentiels en fonction des déformations est développée ci-après.

A Formules de dérivation du potentiels de pliage

Soient deux vecteurs consécutifs $\mathbf{b}_{ij} = \mathbf{b}_1$ et $\mathbf{b}_{jk} = \mathbf{b}_2$ liant respectivement les atomes i à j et j à k (voir figure B.1). On considère θ l'angle entre ces deux vecteurs calculé à l'aide de la formule $\cos\theta = -\frac{\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2}{\|\mathbf{b}_1\|\|\mathbf{b}_2\|}$. Pour tout potentiel de pliage dépendant de $\cos\theta$ on peut calculer la dérivée de l'énergie potentielle $U(\cos\theta)$ par rapport à une déformation $\epsilon_{\alpha\beta}$, où α et β peuvent représenter les composantes selon x, y et z du repère orthonormé, à l'aide de la formule :

$$\frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \frac{\partial \cos\theta}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.1}$$

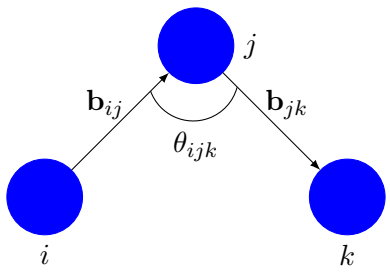


Figure B.1: *Illustration de trois atomes consécutifs, i, j et k au sein d'une molécule et intéragissant par un potentiel de pliage*

On remarquera qu'il est relativement simple de dériver la formule du cosinus présentée plus haut par rapport à une grandeur X quelconque en passant par son logarithme :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln\cos\theta}{\partial X} &= \frac{\partial}{\partial X}\left(\ln\left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2\right) - \ln\left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1\right)^{1/2} - \ln\left(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2\right)^{1/2}\right)\\ &= \frac{1}{\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2}\frac{\partial\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2}{\partial X} - \frac{1}{2\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1}\frac{\partial\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1}{\partial X} - \frac{1}{2\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2}\frac{\partial\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2}{\partial X}\\ &= \frac{1}{\cos\theta}\frac{\partial\cos\theta}{\partial X}\end{aligned} \tag{B.2}$$

Il a été montré [123, 124] que la dérivée du produit scalaire de deux vecteurs dépendant de la déformation est :

$$\frac{\partial\left(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\right)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = a^\alpha b^\beta + b^\alpha a^\beta \tag{B.3}$$

où les termes a^α sont les composantes du vecteur $\mathbf{a}$ selon la direction α en l'absence de déformation. Il est alors intéressant de noter qu'étant donné que ces dernières sont considérées comme constantes, les dérivées d'ordres supérieurs des produits scalaires sont nulles. Un résultat utile à retenir est aussi que :

$$\frac{\partial\|\mathbf{a}\|^2}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = 2a^\alpha a^\beta \tag{B.4}$$

On en déduit la dérivée première du cosinus :

$$\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \cos\theta\left(\frac{b_1^\alpha b_2^\beta + b_1^\beta b_2^\alpha}{(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)} - \frac{b_1^\alpha b_1^\beta}{\|\mathbf{b}_1\|^2} - \frac{b_2^\alpha b_2^\beta}{\|\mathbf{b}_2\|^2}\right) \tag{B.5}$$

Au second ordre on doit calculer :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} &= \frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left(\frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial\cos\theta}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\right)\\ &= \frac{\partial^2 U(\cos\theta)}{\partial\cos^2\theta}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}} + \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial\cos\theta}\frac{\partial^2\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}\partial\epsilon_{\mu\nu}}\end{aligned} \tag{B.6}$$

où l'on donne la dérivée seconde de $\cos\theta$:

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left(\cos\theta\frac{\partial\ln(\cos\theta)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\right)$$

$$= \cos\theta\frac{\partial^2\ln(\cos\theta)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}\partial\epsilon_{\mu\nu}} + \frac{1}{\cos\theta}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}} \tag{B.7}$$

dans laquelle la dérivée seconde de $\ln(\cos\theta)$ est donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\ln(\cos\theta)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left(\frac{1}{(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}\frac{\partial(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}\right]\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}\right]\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$
$$- \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}\right]\frac{\partial(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$

$$= -\frac{1}{(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)^2}\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)^2}\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$
$$+ \frac{1}{2(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)^2}\frac{\partial(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$

$$= -\frac{(b_1^\mu b_2^\nu + b_1^\nu b_2^\mu)(b_1^\alpha b_2^\beta + b_1^\beta b_2^\alpha)}{(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)^2} + 2\left(\frac{b_1^\nu b_1^\mu b_1^\beta b_1^\alpha}{\|\mathbf{b}_1\|^4} + \frac{b_2^\nu b_2^\mu b_2^\beta b_2^\alpha}{\|\mathbf{b}_2\|^4}\right) \tag{B.8}$$

Dans le cas où le potentiel ne dépend pas directement de $\cos\theta$ mais de θ, il est possible d'exprimer la dérivée composée :

$$\frac{\partial U(\theta)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial U(\theta)}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\cos\theta}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.9}$$

Expression dans laquelle $\frac{\partial\theta}{\partial\cos\theta} = -\frac{1}{\sin\theta}$. On peut alors en déduire la dérivée seconde :

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon\mu\nu}\frac{\partial U(\theta)}{\partial\epsilon\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U(\theta)}{\partial\theta^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\cos\theta}\right)^2\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$
$$+ \frac{\partial U(\theta)}{\partial\theta}\frac{\partial^2\theta}{\partial\cos^2\theta}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$
$$+ \frac{\partial U(\theta)}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\cos\theta}\frac{\partial^2\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.10}$$

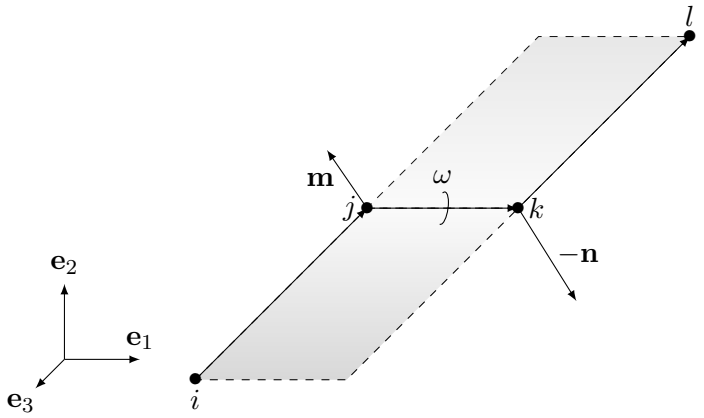


Figure B.2: *Illustration de quatre atomes consécutifs, i, j, k et l au sein d'une molécule et intéragissant par un potentiel de torsion. On représente ici l'angle ω, égal à $180°$ en configuration trans. L'angle considéré dans les calculs est χ, son supplémentaire.*

Une expression condensée donne donc :

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon\mu\nu}\frac{\partial U(\theta)}{\partial \epsilon\alpha\beta} = \left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 U(\theta)}{\partial\theta^2} - \frac{\cos\theta}{\sin^3\theta}\frac{\partial U(\theta)}{\partial\theta}\right]\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\cos\theta}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial U(\theta)}{\partial\theta}\frac{\partial^2\cos\theta}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.11}$$

B Formules de dérivation du potentiel de torsion

Soient trois vecteurs consécutifs $\mathbf{b}_{ij} = \mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_{jk} = \mathbf{b}_2$ et $\mathbf{b}_{kl} = \mathbf{b}_3$ liant respectivement les atomes i à j, j à k et k à l. Ces vecteurs définissent deux à deux, deux plans entre lesquels on peut considèrer l'angle ω ou son angle supplémentaire χ selon que l'on considère l'écart des trois liaisons consécutives à une configuration *cis* ou *trans*. Lors de nos calculs, nous avons utilisé des potentiels dépendant de l'angle χ. Cet angle peut être calculé en utilisant le produit scalaire des vecteurs $\mathbf{m}$ et $\mathbf{n}$, issus respectivement des produit vectoriels $\mathbf{m} = \mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2$ et $\mathbf{n} = \mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_2$. L'angle χ est donc calculé à l'aide de la formule $\cos\chi = \frac{\mathbf{m}\cdot\mathbf{n}}{\|\mathbf{m}\|\|\mathbf{n}\|}$. Pour tout potentiel de pliage dépendant de χ on peut calculer la dérivée de l'énergie potentielle $U(\cos\chi)$:

$$\frac{\partial U(\cos\chi)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial U(\cos\chi)}{\partial\cos\chi}\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.12}$$

De la même manière que pour les potentiels de pliage (voir section B A.) on utilise les relations :

$$\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \cos\chi\frac{\partial\ln(\cos\chi)}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.13}$$

On doit alors calculer :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln(\cos\chi)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} =& \frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \\ &- \frac{1}{2(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}\end{aligned} \tag{B.14}$$

À l'aide de la formule du produit scalaire de produits vectoriels on trouve que :

$$(\mathbf{a}\times\mathbf{b})\cdot(\mathbf{c}\times\mathbf{d}) = (\mathbf{a}\cdot\mathbf{c})(\mathbf{b}\cdot\mathbf{d}) - (\mathbf{a}\cdot\mathbf{d})(\mathbf{b}\cdot\mathbf{c})$$

$$\Rightarrow \mathbf{m}\cdot\mathbf{m} = (\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2) - (\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)^2 \tag{B.15}$$

$$\mathbf{n}\cdot\mathbf{n} = (\mathbf{b}_3\cdot\mathbf{b}_3)(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2) - (\mathbf{b}_3\cdot\mathbf{b}_2)^2 \tag{B.16}$$

$$\mathbf{m}\cdot\mathbf{n} = (\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_3)(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2) - (\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_3) \tag{B.17}$$

On peut donc en déduire une des dérivées :

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} &= \frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} - \frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)^2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2) + (\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1)\frac{\partial(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} - 2(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)\frac{\partial(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \\ &= 2\left[b_1^\alpha b_1^\beta(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2) + b_2^\alpha b_2^\beta(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_1) - \left(b_1^\alpha b_2^\beta + b_1^\beta b_2^\alpha\right)(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)\right]\end{aligned} \tag{B.18}$$

et de la même manière :

$$\frac{\partial(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = 2\left[b_3^\alpha b_3^\beta(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2) + b_2^\alpha b_2^\beta(\mathbf{b}_3\cdot\mathbf{b}_3) - \left(b_3^\alpha b_2^\beta + b_3^\beta b_2^\alpha\right)(\mathbf{b}_3\cdot\mathbf{b}_2)\right] \tag{B.19}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} =& 2\left(b_2^\alpha b_2^\beta\right)(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_3) + (\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_2)\left(b_1^\alpha b_3^\beta + b_1^\beta b_3^\alpha\right) \\ &- (\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_3)\left(b_1^\alpha b_2^\beta + b_1^\beta b_2^\alpha\right) - (\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2)\left(b_2^\alpha b_3^\beta + b_2^\beta b_3^\alpha\right)\end{aligned} \tag{B.20}$$

À terme, au premier ordre, on obtient la dérivée de $\cos\chi$ en fonction des coordonnées des vecteurs :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} =& \cos\chi\left[\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\left\{\|b_2\|^2\left(b_1^\alpha b_3^\beta + b_1^\beta b_3^\alpha\right) + 2\left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_3\right)\left(b_2^\alpha b_2^\beta\right)\right.\right.\\ &\left.-\left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2\right)\left(b_2^\alpha b_3^\beta + b_2^\beta b_3^\alpha\right) - \left(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_3\right)\left(b_1^\alpha b_2^\beta + b_1^\beta b_2^\alpha\right)\right\}\\ &-\frac{1}{\|m\|^2}\left\{\|b_2\|^2\left(b_1^\alpha b_1^\beta\right) + \|b_1\|^2\left(b_2^\beta b_2^\alpha\right) - \left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2\right)\left(b_1^\alpha b_2^\beta + b_1^\beta b_2^\alpha\right)\right\}\\ &\left.-\frac{1}{\|n\|^2}\left\{\|b_2\|^2\left(b_3^\alpha b_3^\beta\right) + \|b_3\|^2\left(b_2^\alpha b_2^\beta\right) - \left(\mathbf{b}_3\cdot\mathbf{b}_2\right)\left(b_3^\alpha b_2^\beta b_3^\beta b_2^\alpha\right)\right\}\right]\end{aligned} \tag{B.21}$$

Au deuxième ordre, on doit calculer :

$$\frac{\partial^2 U(\cos\chi)}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left(\frac{\partial U(\cos\chi)}{\partial\cos\chi}\right)\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} + \frac{\partial U(\cos\chi)}{\partial\cos\chi}\frac{\partial^2\cos\chi}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.22}$$

Où on connait la formule des dérivées :

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left(\frac{\partial U(\cos\chi)}{\partial\cos\chi}\right)\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial^2 U(\cos\chi)}{\partial\cos^2\chi}\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.23}$$

$$\frac{\partial^2\cos\chi}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\cos\chi}\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial\cos\chi}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} + \cos\chi\frac{\partial^2\ln(\cos\chi)}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \tag{B.24}$$

On calcule alors la dérivée seconde du logarithme :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\ln(\cos\chi)}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\Bigg[&\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} && \text{(A)}\\ &-\frac{1}{2\|\mathbf{m}\|^2}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} && \text{(B)}\\ &-\frac{1}{2\|\mathbf{n}\|^2}\frac{\partial(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\Bigg] && \text{(C)}\end{aligned}$$

Cette série indigeste de calculs ne saurait être complète sans la dernière expression des termes A, B et C. Afin de préserver le transit intellectuel du lecteur, seul le calcul de la

dérivée de A sera développé :

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\right]=\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\right]\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}+\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial^2(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\mu\nu}\partial\epsilon_{\alpha\beta}}$$

$$\begin{aligned}
=&-\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})^2}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\\
&+\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\Big[\|\mathbf{b}_2\|^2\left(b_1^\alpha b_3^\beta+b_1^\beta b_3^\alpha\right)+2\left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_3\right)\left(b_2^\alpha b_2^\beta\right)\\
&-\left(\mathbf{b}_2\cdot\mathbf{b}_3\right)\left(b_1^\alpha b_2^\beta+b_1^\beta b_2^\alpha\right)\\
&-\left(\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{b}_2\right)\left(b_2^\alpha b_3^\beta+b_2^\beta b_3^\alpha\right)\Big]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
=&-\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})^2}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\\
&+\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{n})}\Big\{2\left[(b_2^\mu b_2^\nu)\left(b_1^\alpha b_3^\beta+b_1^\beta b_3^\alpha\right)+\left(b_2^\alpha b_2^\beta\right)(b_1^\mu b_3^\nu+b_1^\nu b_3^\mu)\right]\\
&-(b_2^\mu b_3^\nu+b_2^\nu b_3^\mu)\left(b_1^\alpha b_2^\beta+b_1^\beta b_2^\alpha\right)-(b_1^\mu b_2^\nu+b_1^\nu b_2^\mu)\left(b_2^\alpha b_3^\beta+b_2^\beta b_3^\alpha\right)\Big\}
\end{aligned}\tag{B.25}$$

On calculera de la même manière :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{2(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\right]=&-\frac{1}{2\|\mathbf{m}\|^4}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\\
&+\frac{1}{(\mathbf{m}\cdot\mathbf{m})}\Big\{2\left[\left(b_2^\mu b_2^\nu b_1^\alpha b_1^\beta\right)+\left(b_1^\mu b_1^\nu b_2^\alpha b_2^\beta\right)\right]\\
&-\left[(b_1^\mu b_2^\nu+b_1^\nu b_2^\mu)\left(b_1^\alpha b_2^\beta+b_1^\beta b_2^\alpha\right)\right]\Big\}
\end{aligned}\tag{B.26}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\left[\frac{1}{2(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}\frac{\partial(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\right]=&-\frac{1}{2\|\mathbf{n}\|^4}\frac{\partial(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\mu\nu}}\frac{\partial(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}\\
&+\frac{1}{(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n})}\Big\{2\left[\left(b_2^\mu b_2^\nu b_3^\alpha b_3^\beta\right)+\left(b_3^\mu b_3^\nu b_2^\alpha b_2^\beta\right)\right]\\
&-\left[(b_3^\mu b_2^\nu+b_3^\nu b_2^\mu)\left(b_3^\alpha b_2^\beta+b_3^\beta b_2^\alpha\right)\right]\Big\}
\end{aligned}\tag{B.27}$$

Bibliographie

[1] F. Faure. *Étude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères.* PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2007.

[2] R. Mutter, W. Stille, and G. Strobl. Transition regions and surface melting in partially crystalline polyethylene: A raman spectroscopic study. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 31:99–105, 1993.

[3] B. Goderis, H. Reynaers, M.H.J. Koch, and V.B.F. Mathot. Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37:1715–1738, 1999.

[4] A.M.E. Baker and A.H. Windle. Evidence for a partially ordered component in polyethylene from wide-angle x-ray diffraction. *Polymer*, 42:667–680, 2001.

[5] O. Gueguen, S. Ahzi, A. Makradi, and S. Belouettar. A new three-phase model to estimate the effective elastic properties of semi-crystalline polymers: Application to PET. *Mechanics of Materials*, 42(1):1–10, 2010.

[6] N.S. Murthy and H. Minor. General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from x-ray diffraction scans of semicrystalline polymers. *Polymer*, 31(6):996–1002, 1990.

[7] R.A. Pethrick. Morphology of crystalline polymers and methods for its investigation. In *Polymer Structure Characterization: From Nano To Macro Organization*, pages 107–140. The Royal Society of Chemistry, 2007.

[8] A.J. Ryan, W. Bras, G.R. Mant, and G.E. Derbyshire. A direct method to determine the degree of crystallinity and lamellar thickness of polymers: application to polyethylene. *Polymer*, 35(21):4537–4544, 1994.

[9] L. Douminge. *Étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence.* PhD thesis, Université de La Rochelle, 2010.

[10] P. Combette and I. Ernoult. *Physique des polymères.* Hermann Editeurs, 2005.

[11] R. Arieby. *Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement.* PhD thesis, Nancy Université, 2007.

[12] J. Haudin and C. G'Sell. *Introduction à la mécanique des polymères - chapitres* Structure et mécanique des polymères semi-cristallins *et* Mécanismes microscopiques de déformations des polymères semi-cristallins. Nancy : INPL-MECAMAT-GFP-APPLOR-FIRTECH, 1995.

[13] E. Mourglia Seignobos. *Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforcé de fibres de verre.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.

[14] S. Humbert. *Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes.* PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.

[15] C. Bunn. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The shape of the CH2 group. *Transactions of the Faraday Society*, 35:482–491, 1939.

[16] Y. Takahashi, T. Ishida, and M. Furusaka. Monoclinic to orthorombic transformation in polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 26 (11):2267–2277, 1988.

[17] J. Teixeira-Pinto. *Analyse expérimentale et numérique multi-échelles des champs mécaniques dans un polymère semi-cristallin.* PhD thesis, École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2012.

[18] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the 'Gold Book').* Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

[19] P. Geil. *Polymer Single Crystals.* Interscience Publishers, 1963.

[20] J. Schelten, D.G.H. Ballard, G.D. Wignall, G. Longman, and W. Schmatz. Small-angle neutron scattering studies of molten and crystalline polyethylene. *Polymer*, 17(9):751–757, 1976.

[21] M. Stamm, E.W. Fischer, M. Dettenmaier, and P. Convert. Chain conformation in the crystalline state by means of neutron scattering methods. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:263–278, 1979.

[22] C.M. Guttman, J.D. Hoffman, and E.A. DiMarzio. Monte carlo calculation of sans for various models of semicrystalline polyethylene. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:297–309, 1979.

[23] P.J. Flory and D.Y. Yoon. General discussion. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:389–394, 1979.

[24] D.Y. Yoon and P.J. Flory. Molecular morphology in semicrystalline polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:288–296, 1979.

[25] P.J. Flory, D.Y. Yoon, and K.A. Dill. The interphase in lamellar semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 17(4):862–868, 1984.

[26] Z. Hong, Y. Cong, Z. Qi, H. Li, W. Zhou, W. Chen, X. Wang, Y. Zhou, and L. Li. Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging. *Polymer*, 53(2):640–647, 2012.

[27] Y. Hong and T. Miyoshi. Solid-state NMR characterization of polymer chain structure and dynamics in polymer crystals. *Encyclopedia of Polymers and Composite*, 2014.

[28] Y. Hong and T. Miyoshi. Chain-folding structure of a semicrystalline polymer in bulk crystals determined by 13C-13C double quantum NMR. *ACS Macro Letters*, 2(6):501–505, 2013.

[29] Y. Hong and T. Miyoshi. Elucidation of the chain-folding structure of a semicrystalline polymer in single crystals by solid-state NMR. *ACS Macro Letters*, 3(6): 556–559, 2014.

[30] Y. Hong, T. Koga, and T. Miyoshi. Chain trajectory and crystallization mechanism of a semicrystalline polymer in melt-and solution-grown crystals as studied using 13C-13C double-quantum NMR. *Macromolecules*, 48(10):3282–3293, 2015.

[31] N. Mullin and J.K. Hobbs. Direct imaging of polyethylene films at single-chain resolution with torsional tapping atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, 107(19):197801, 2011.

[32] R.C. Savage, N. Mullin, and J.K. Hobbs. Molecular conformation at the crystal-amorphous interface in polyethylene. *Macromolecules*, 48(17):6160–6165, 2015.

[33] M. Hütter, P.J. in't Veld, and G.C. Rutledge. Polyethylene {201} crystal surface: interface stresses and thermodynamics. *Polymer*, 47(15):5494–5504, 2006.

[34] D.A. Ivanov and M. Rosenthal. Microstructure of banded polymer spherulites: New insights from synchrotron nanofocus x-ray scattering. *Polymer Crystallization II: From Chain Microstructure to Processing*, pages 95–126, 2017.

[35] D.C. Bassett. Polymer spherulites: a modern assessment. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 42(2):227–256, 2003.

[36] F. Khoury. General discussion. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68: 404–405, 1979.

[37] D.C. Bassett. General discussion. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68:483–483, 1979.

[38] D.Y. Yoon and P.J. Flory. Small-angle neutron scattering by semicrystalline polyethylene. *Polymer*, 18:509–513, 1977.

[39] G.R. Strobl and W. Hagedorn. Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16(7):1181–1193, 1978.

[40] K. Bergmann. Study of the molecular motions of polyethylene by line-shape analysis of broad-line proton NMR spectra. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16(9):1611–1634, 1978.

[41] L. Mandelkern, R.G. Alamo, and M.A. Kennedy. The interphase thickness of linear polyethylene. *Macromolecules*, 23(21):4721–4723, 1990.

[42] R. Kitamaru, F. Horii, and K. Murayama. Phase structure of lamellar crystalline polyethylene by solid-state high-resolution carbon-13 NMR detection of the crystalline-amorphous interphase. *Macromolecules*, 19(3):636–643, 1986.

[43] J.J. Weeks. Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 67A(5):441–451, 1963.

[44] J.D. Hoffman and R.L. Miller. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer*, 38 (13):3151–3212, 1997.

[45] M.R. Gopalan and L. Mandelkern. Effect of crystallization temperature and molecular weight on the melting temperature of linear polyethylene. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(12):3833–3841, 1967.

[46] R. Haward and R. Young. *The Physics of Glassy Polymers*, pages 1–31. Springer Netherlands, Dordrecht, 1997.

[47] F.C. Stehling and L. Mandelkern. The glass temperature of linear polyethylene. *Macromolecules*, 3(2):242–252, 1970.

[48] Y.P. Khanna, E.A. Turi, T.J. Taylor, V.V. Vickroy, and R.F. Abbott. Dynamical mechanical relaxations in polyethylene. *Macromolecules*, 18(6):1302–1309, 1985.

[49] K.H. Illers. Die kristallinitätsabhängigkeit der dynamisch-mechanischen eigenschaften von linearem polyäthylen. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 251(6):394–401, 1973.

[50] Z. Bartczak, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. high-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer*, 40(9):2347–2365, 1999.

[51] L. E. Nielsen. Effect of crystallinity on the dynamic mechanical properties of polyethylenes. *Journal of Applied Physics*, 25(10):1209–1212, 1954.

[52] S. Humbert, O. Lame, and G. Vigier. Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity ? *Polymer*, 50:3755–3761, 2009.

[53] Y. Huang and N. Brown. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: Morphology and theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(1):129–137, 1991.

[54] S. Humbert, O. Lame, J. Chenal, C. Rochas, and G. Vigier. Small strain behavior of polyethylene: in situ saxs measurements. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(13):1535–1542, 2010.

[55] I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae. Elastic moduli of the crystal lattices of polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 15(1):75–91, 1967.

[56] K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro. Calculation of three-dimensional elastic constants of polymer crystals. 1. method of calculation. *Macromolecules*, 11(5):908–913, 1978.

[57] K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro. Calculation of three-dimensional elastic constants of polymer crystals. 2. Application to orthorhombic polyethylene and poly (vinyl alcohol). *Macromolecules*, 11(5):914–918, 1978.

[58] K. Nakamae, T. Nishino, and H. Ohkubo. Elastic modulus of crystalline regions of polyethylene with different microstructures: Experimental proof of homogeneous stress distribution. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 30(1-2):1–23, 1991.

[59] M. Matsuo and C. Sawatari. Elastic modulus of polyethylene in the crystal chain direction as measured by x-ray diffraction. *Macromolecules*, 19(7):2036–2040, 1986.

[60] T. Nishino, H. Ohkubo, and K. Nakamae. Temperature dependence of the elastic modulus of crystalline regions of polyethylene with different microstructures—explanation with the kinked-chain model. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 31(2):191–214, 1992.

[61] C.L. Choy and W.P. Leung. Elastic moduli of ultradrawn polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(9):1759–1780, 1985.

[62] T. Kunugi, S. Oomori, and S. Mikami. Preparation of ultra-high modulus polyethylene films by the zone-annealing method. *Polymer*, 29(5):814–820, 1988.

[63] J.A.W. Van Dommelen, D.M. Parks, M.C. Boyce, W.A.M. Brekelmans, and F.P.T. Baaijens. Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(3):519–541, 2003.

[64] F. Bédoui, J. Diani, and G. Régnier. Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins. *Polymer*, 45(7):2433–2442, 2004.

[65] H.V.D. Werff and A.J. Pennings. Tensile deformation of high strength and high modulus polyethylene fibers. *Colloid and Polymer Science*, 269(8):747–763, 1991.

[66] B. Crist and P.G. Hereña. Molecular orbital studies of polyethylene deformation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(3):449–457, 1996.

[67] E.H. Andrews. Morphology and mechanical properties in semicrystalline polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 39(1-2):179–194, 1974.

[68] K.H. Hellwege, W. Knappe, and P. Lehmann. Die isotherme kompressibilität einiger amorpher und teilkristalliner hochpolymerer im temperaturbereich von 20-250°c und bei drucken bis zu 2000 kp/cm2. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 183(2):110–120, 1962.

[69] B. Xiong, O. Lame, J. Chenal, C. Rochas, R. Seguela, and G. Vigier. Amorphous phase modulus and micro–macro scale relationship in polyethylene via in situ SAXS and WAXS. *Macromolecules*, 48(7):2149–2160, 2015.

[70] C. Liu, J. He, E. van Ruymbeke, R. Keunings, and C. Bailly. Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. *Polymer*, 47(13):4461–4479, 2006.

[71] K. Schmieder and K. Wolf. Mechanische relaxationserscheinungen an hochpolymeren. *Kolloid-Zeitschrift*, 134(2):149–189, 1953.

[72] A. Odajima and T. Maeda. Calculation of the elastic constants and the lattice energy of the polyethylene crystal. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 15(1):55–74, 1967.

[73] G. Wobser and S. Blasenbrey. Struktur-und konformationsberechnung in polymeren : II. idealkristall und defektzustand (bündelmodell) von polyäthylen. In *Aktuelle Probleme der Polymer-Physik I*, pages 985–993. Springer, 1970.

[74] J.H. Weiner. *Statistical mechanics of elasticity.* Wiley Interscience, 2012.

[75] D.J. Lacks and G.C. Rutledge. Simulation of the temperature-dependence of mechanical-properties of polyethylene. *Journal of Physical Chemistry*, 98(4):1222–1231, 1994.

[76] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5):349, 1952.

[77] S. Suhai. Quantum mechanical calculation of the longitudinal elastic modulus and of deviations from hooke's law in polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 84(9):5071–5076, 1986.

[78] R.J. Meier. Regarding the ultimate young's modulus of a single polyethylene chain. *Macromolecules*, 26(16):4376–4378, 1993.

[79] V.G. Mavrantzas and D.N. Theodorou. Atomistic simulation of polymer melt elasticity: Calculation of the free energy of an oriented polymer melt. *Macromolecules*, 31(18):6310–6332, 1998.

[80] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J. Bouvard, P. Wang, and M.F. Horstemeyer. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, 51(25):6071–6083, 2010.

[81] N. Waheed, M.S. Lavine, and G.C. Rutledge. Molecular simulation of crystal growth in n-eicosane. *The Journal of Chemical Physics*, 116(5):2301–2309, 2002.

[82] N. Waheed, M.J. Ko, and G.C. Rutledge. Molecular simulation of crystal growth in long alkanes. *Polymer*, 46(20):8689–8702, 2005.

[83] P. Yi and G.C. Rutledge. Molecular simulation of crystal nucleation in n-octane melts. *The Journal of Chemical Physics*, 131(13):134902, 2009.

[84] M.S. Lavine, N. Waheed, and G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension. *Polymer*, 44(5):1771–1779, 2003.

[85] S. Queyroy and B. Monasse. Effect of the molecular structure of semicrystalline polyethylene on mechanical properties studied by molecular dynamics. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(6):4358–4367, 2012.

[86] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.

[87] S. Balijepalli and G.C. Rutledge. Molecular simulation of the intercrystalline phase of chain molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 109(16):6523–6526, 1998.

[88] S. Balijepalli and G.C. Rutledge. Simulation study of semi-crystalline polymer interphases. In *Macromolecular Symposia*, volume 133, pages 71–99. Wiley Online Library, 1998.

[89] G.C. Rutledge. Implications of metastability for the crystal/amorphous interface from molecular simulation. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 41(4-6): 909–922, 2002.

[90] P.J. in 't Veld and G.C. Rutledge. Temperature-dependent elasticity of a semicrystalline interphase composed of freely rotating chains. *Macromolecules*, 36(19): 7358–7365, 2003.

[91] P.J. in't Veld, M. Hütter, and G.C. Rutledge. Temperature-dependent thermal and elastic properties of the interlamellar phase of semicrystalline polyethylene by molecular simulation. *Macromolecules*, 39(1):439–447, 2006.

[92] S. Lee and G.C. Rutledge. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation. *Macromolecules*, 44(8):3096–3100, 2011.

[93] J.M. Kim, R.C. Locker, and G.C. Rutledge. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene under extension, compression, and shear using molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 47(7):2515–2528, 2014.

[94] J. Che, C.R. Locker, S. Lee, G.C. Rutledge, B.S. Hsiao, and A.H. Tsou. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by x-ray scattering: Comparison with atomistic simulations. *Macromolecules*, 46(13):5279–5289, 2013.

[95] P. Yi, C.R. Locker, and G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of homogeneous crystal nucleation in polyethylene. *Macromolecules*, 46(11):4723–4733, 2013.

[96] I.C. Yeh, J.W. Andzelm, and G.C. Rutledge. Mechanical and structural characterization of semicrystalline polyethylene under tensile deformation by molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 48(12):4228–4239, 2015.

[97] J.E. Gubernatis. Marshall rosenbluth and the metropolis algorithm. *Physics of Plasmas*, 12(5):057303, 2005.

[98] N. Metropolis. The beginning of the monte-carlo method. *Los Alamos Science*, (15):125–130, 1987.

[99] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98, 1967.

[100] N.G. van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry.* Elsevier, 2007.

[101] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984.

[102] M.R. Shirts. Simple quantitative tests to validate sampling from thermodynamic ensembles. *Journal of Chemical Theory Computation*, 9:909–926, 2013.

[103] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.

[104] W.G. Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695, 1985.

[105] G.J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé-hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4):2635–2643, 1992.

[106] W.G. Hoover. *Molecular dynamics.* Springer-Verlag, 1986.

[107] J.H. Irving and J.G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6):817–829, 1950.

[108] H.C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.

[109] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, 45(14):1196, 1980.

[110] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52(12):7182–7190, 1981.

[111] L. Landau and E. Lifchits. *Physique théorique. Tome 7, Théorie de l'élasticité, 4ed.* Éditions MIR Moscou, 1994.

[112] M. Parrinello and A. Rahman. Strain fluctuations and elastic constants. *The Journal of Chemical Physics*, 76(5):2662–2666, 1982.

[113] W. Shinoda, M. Shiga, and M. Mikami. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, 69(13): 134103, 2004.

[114] J.R. Ray. Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size. *The Journal of Chemical Physics*, 79(10):5128–5130, 1983.

[115] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, and M.L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, 87(5):1117–1157, 1996.

[116] T.C. Lim. Alignment of buckingham parameters to generalized Lennard-Jones potential functions. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 64(3-4):200–204, 2009.

[117] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids.* Oxford university press, 1989.

[118] T.C. Ting. *Anisotropic elasticity: theory and applications.* Number 45. Oxford University Press on Demand, 1996.

[119] J.M.J. Den Toonder, J.A.W. Van Dommelen, and F.P.T. Baaijens. The relation between single crystal elasticity and the effective elastic behaviour of polycrystalline materials: theory, measurement and computation. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 7(6):909, 1999.

[120] L. Landau and E. Lifchits. *Physique théorique. Tome 5, Physique statistique, 4ed.* Éditions MIR Moscou, 1994.

[121] D.R. Squire, A.C. Holt, and W.G. Hoover. Isothermal elastic constants for argon. Theory and Monte Carlo calculations. *Physica*, 42(3):388–397, 1969.

[122] J.F. Lutsko. Generalized expressions for the calculation of elastic constants by computer simulation. *Journal of applied physics*, 65(8):2991–2997, 1989.

[123] K. Van Workum, K. Yoshimoto, J.J. de Pablo, and J.F. Douglas. Isothermal stress and elasticity tensors for ions and point dipoles using ewald summations. *Physical Review E*, 71(6):061102, 2005.

[124] K. Van Workum, G. Gao, J.D. Schall, and J.A. Harrison. Expressions for the stress and elasticity tensors for angle-dependent potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 125(14):144506, 2006.

[125] M. Zhou. A new look at the atomic level virial stress: on continuum-molecular system equivalence. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 459(2037):2347–2392, 2003.

[126] A.K. Subramaniyan and C.T. Sun. Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 45(14): 4340–4346, 2008.

[127] B. Liu and X. Qiu. How to compute the atomic stress objectively ? *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6(5):1081, 2009.

[128] W.G. Hoover, C.G. Hoover, and J.F. Lutsko. Microscopic and macroscopic stress with gravitational and rotational forces. *Physical Review E*, 79(3):036709, 2009.

[129] D.H. Tsai. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 70(3):1375–1382, 1979.

[130] B.D. Todd, D.J. Evans, and P.J. Daivis. Pressure tensor for inhomogeneous fluids. *Physical Review E*, 52(2):1627, 1995.

[131] K. Van Workum and J.J. de Pablo. Local elastic constants in thin films of an fcc crystal. *Physical Review E*, 67(3):031601, 2003.

[132] G.J. Papakonstantopoulos, M. Doxastakis, P.F. Nealey, J. Barrat, and J.J. de Pablo. Calculation of local mechanical properties of filled polymers. *Physical Review E*, 75(3):031803, 2007.

[133] J.M. Vanegas, A. Torres-Sánchez, and M. Arroyo. Importance of force decomposition for local stress calculations in biomembrane molecular simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(2):691–702, 2014.

[134] G. Clavier, N. Desbiens, E. Bourasseau, V. Lachet, N. Brusselle-Dupend, and B. Rousseau. Computation of elastic constants of solids using molecular simulation: comparison of constant volume and constant pressure ensemble methods. *Molecular Simulation*, pages 1–10, 2017.

[135] L.A. Rowley, D. Nicholson, and N.G. Parsonage. Monte carlo grand canonical ensemble calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 argon. *Journal of Computational Physics*, 17(4):401–414, 1975.

[136] O.G. Peterson, D.N. Batchelder, and R.O. Simmons. Measurements of x-ray lattice constant, thermal expansivity, and isothermal compressibility of argon crystals. *Physical Review*, 150(2):703, 1966.

[137] C.S. Barrett and L. Meyer. X-ray diffraction study of solid argon. *The Journal of Chemical Physics*, 41(4):1078–1081, 1964.

[138] P. Ungerer, B. Tavitian, and A. Boutin. *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte Carlo methods*. Editions Technip, 2005.

[139] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.

[140] V. Nguyen-Thi, C. Houriez, and B. Rousseau. Viscosity of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(4):930–936, 2010.

[141] A.A. Gusev, M.M. Zehnder, and U.W. Suter. Fluctuation formula for elastic constants. *Physical Review B*, 54(1):1, 1996.

[142] K. Van Workum and J.J. de Pablo. Computer simulation of the mechanical properties of amorphous polymer nanostructures. *Nano Letters*, 3(10):1405–1410, 2003.

[143] M. Sprik, R.W. Impey, and M.L. Klein. Second-order elastic constants for the Lennard-Jones solid. *Physical Review B*, 29(8):4368, 1984.

[144] E.R. Cowley. Some monte carlo calculations for the Lennard-Jones solid. *Physical Review B*, 28(6):3160, 1983.

[145] P.J. Fay and J.R. Ray. Monte carlo simulations in the isoenthalpic-isotension-isobaric ensemble. *Physical Review A*, 46(8):4645, 1992.

[146] J.R. Ray. Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics. *Computer Physics Reports*, 8(3):109–151, 1988.

[147] J.R. Ray, M.C. Moody, and A. Rahman. Calculation of elastic constants using isothermal molecular dynamics. *Physical Review B*, 33(2):895, 1986.

[148] J.R. Ray, M.C. Moody, and A. Rahman. Molecular dynamics calculation of elastic constants for a crystalline system in equilibrium. *Physical Review B*, 32(2):733, 1985.

[149] D.J. Quesnel, D.S. Rimai, and L.P. DeMejo. Elastic compliances and stiffnesses of the fcc lennard-jones solid. *Physical Review B*, 48(10):6795, 1993.

[150] H.R. Moeller and C.F. Squire. Ultrasonic velocities in solid argon. *Physical Review*, 151(2):689, 1966.

[151] G.O. Jones and A.R. Sparkes. Variation with temperature of the velocity of transverse elastic waves in solid argon. *Philosophical Magazine*, 10(108):1053–1057, 1964.

[152] M. Gsänger, H. Egger, and E. Lüscher. Determination of the elastic constants of argon. *Physics Letters A*, 27(10):695–696, 1968.

[153] G.J. Keeler and D.N. Batchelder. Measurement of the elastic constants of argon from 3 to 77 degrees k. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(3):510, 1970.

[154] W.G. Hoover, A.C. Holt, and D.R. Squire. Adiabatic elastic constants for argon. theory and monte carlo calculations. *Physica*, 44(3):437–443, 1969.

[155] E.R. Dobbs and G.O. Jones. Theory and properties of solid argon. *Reports on Progress in Physics*, 20(1):516, 1957.

[156] S.M.J. Rogge, L. Vanduyfhuys, A. Ghysels, M. Waroquier, T. Verstraelen, G. Maurin, and V. Van Speybroeck. A comparison of barostats for the mechanical characterization of metal–organic frameworks. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(12):5583–5597, 2015.

[157] N.C. Karayiannis, A.E. Giannousaki, V.G. Mavrantzas, and D.N. Theodorou. Atomistic monte carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 117(11):5465–5479, 2002.

[158] M. Martin and J.I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (14):2569–2577, 1998.

[159] S. Toxvaerd. Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, 93(6):4290–4295, 1990.

[160] J. Mark. *Physical properties of polymers handbook*, volume 1076. Springer, 2007.

[161] W.R. Busing. X-ray diffraction study of disorder in allied spectra-1000 polyethylene fibers. *Macromolecules*, 23(21):4608–4610, 1990.

[162] E. Voyiatzis. Mechanical properties and elastic constants of atomistic systems through the stress-fluctuation formalism. *Computer Physics Communications*, 184 (1):27–33, 2013.

[163] P. Zoller. The pressure–volume–temperature properties of three well-characterized low-density polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(4):1051–1056, 1979.

[164] M. Al-Hussein, G.R. Davies, and I.M. Ward. Mechanical properties of oriented low-density polyethylene with an oriented lamellar-stack morphology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(5):755–764, 2000.

[165] S.C. Chowdhury, S. Sockalingam, and J.W. Gillespie. Molecular dynamics modeling of the effect of axial and transverse compression on the residual tensile properties of ballistic fiber. *Fibers*, 5(1):7, 2017.

[166] D.E. Williams. Nonbonded potential parameters derived from crystalline hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 47(11):4680–4684, 1967.

[167] S.J. Stuart, A.B. Tutein, and J.A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6472–6486, 2000.

[168] T.C. O'Connor and M.O. Robbins. Chain ends and the ultimate strength of polyethylene fibers. *ACS Macro Letters*, 5(3):263–267, 2016.

[169] D. Heyer, U. Buchenau, and M. Stamm. Determination of elastic shear constants of polyethylene at room temperature by inelastic neutron scattering. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22(8):1515–1527, 1984.

[170] B.J. Lee, D.M. Parks, and S. Ahzi. Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(10):1651–1687, 1993.

[171] B.J. Lee, A.S. Argon, D.M. Parks, S. Ahzi, and Z. Bartczak. Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene. *Polymer*, 34(17):3555–3575, 1993.

[172] P.V.K. Pant and D.N. Theodorou. Variable connectivity method for the atomistic monte carlo simulation of polydisperse polymer melts. *Macromolecules*, 28(21): 7224–7234, 1995.

[173] K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. Van Workum, P.F. Nealey, and J.J. de Pablo. Mechanical heterogeneities in model polymer glasses at small length scales. *Physical Review Letters*, 93(17):175501, 2004.

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre : Étude à l'échelle moléculaire des propriétés mécaniques de polymères semi-cristallins

Mots clefs : Polymères, Simulation moléculaire, Mécanique

Résumé : Dans le cadre d'un projet de modélisation multi-échelle des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins, nous avons entrepris au cours de cette thése une étude à l'échelle moléculaire. Les polymères semi-cristallins se caractérisent par la coexistence de phases cristalline et amorphe et la modélisation à l'échelle moléculaire de ces matériaux est un défi scientifique. En effet l'observation expérimentale d'une interface entre le cristal et l'amorphe est encore impossible. Il est donc nécessaire de réaliser des hypothèses pour la construction de cette interface. Par ailleurs, les dimensions des molécules étudiées, les temps de relaxation associés à leur dynamique et la différence de structure entre les phases constituent des difficultés supplémentaires pour la représentation aux échelles de taille et de temps de la modélisation moléculaire.
Ce travail a été structuré selon deux axes de recherche : la construction d'un modèle moléculaire de polymère semi-cristallin et la validation de différentes méthodes de calcul des constantes élastiques à l'aide de la simulation moléculaire. L'originalité de ce travail a été, d'une part, la réalisation d'une étude comparative des différentes méthodes de calcul utilisées, et d'autre part, la construction d'un modèle prenant explicitement en compte l'interface entre les phases cristalline et amorphe.

Title : A study of mechanical properties of semi-crystalline polymers using molecular simulation.

Keywords : Polymers, Molecular simulation, Mechanical properties

Abstract : As part of a project aiming to predict mechanical properties of semicrystalline polymers using multi-scale models, we did a numerical study at the molecular level during this thesis. Semicrystalline polymers are special in that they contain two phases: one crystalline and one amorphous. This makes their molecular modelling an actual scientific challenge. The interface between the phases is still not directly observable through experiment and in order to build a model of this interface, many assumptions and hypotheses are to be done. Furthermore, the length of the molecules, relaxation times associated with their dynamics and the difference of internal structure between the phases are parameters that have to be taken into consideration because of the typical scales of time and space in molecular simulation.
This work is built along two axes: the construction of a molecular model for semicrystalline polymer and a review of the methods that are proposed to compute mechanical properties at the molecular scale. The originality of this work is, on the one hand, the comparative benchmark of the different computation methods, and, on the other hand, the making of a molecular model which takes explicitly in account the interface between amorphous and crystalline phases.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France