

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'université de Savoie
avec le label européen
Spécialité : Matériaux polymères et composites

présentée par

Séverine Girard épouse Queyroy

Ingénieure de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy

**Simulations moléculaires dynamiques
de surfaces de polymère amorphe :
cas de la cellulose**

Soutenance le 09 février 2004 .

Rapporteurs = **K. Mazeau** **J.P. Ryckaert** **N. van der Vegt**

Jury = **D. Brown** **G. Merle (président)** **N. van der Vegt**
K. Mazeau **F. Müller-Plathe**

Thèse préparée en collaboration au Max-Planck-Institut für Polymerforschung de Mayence (Allemagne) sous la direction de F. Müller-Plathe et au Laboratoire de Matériaux Organiques aux Propriétés Spécifiques, UMR CNRS 5041 de l'Université de Savoie (France), sous la direction de D. Brown.

*« Ce sont les sévères artistes
Que l'aube attire à ses blancheurs,
Les savants, les inventeurs tristes,
Les piseurs d'ombre, les chercheurs,
Qui ramassent dans les ténèbres
Les faits, les chiffres, les algèbres,
Le nombre où tout est contenu,
Le doute où nos calculs succombent,
Et tous les morceaux noirs qui tombent
Du grand fronton de l'inconnu »*

V. Hugo

*(Les Contemplations,
Livre VI, Les Mages)*

Table des matières

Avertissement.....	3
Foreword	3
1 Introduction.....	7
2 Simulations de surfaces et interfaces de polymères dans la masse par ordinateur	11
2.1 Surface libre	12
2.2 L'interface polymère - solide, ou polymère - mur modèle	15
2.2.1 Interface plane.....	15
2.2.2 Interface sphérique.....	20
2.3 Interface polymère - polymère.....	22
2.4 Conclusions.....	25
3 La cellulose	26
4 Simulations moléculaires	30
4.1 Problème d'échelle :.....	30
4.2 Développement de champ de forces	34
5 Simulation d'oligomères au niveau atomistique.....	38
5.1 Champ de forces.....	38
5.2 Relaxation	42
5.3 Résultats.....	42
6 Chaînes fantômes	50
6.1 Détails	51
6.2 Résultats.....	52
7 Modèle à gros grains	56
7.1 Champ de forces.....	56
7.2 Réinsertion des atomes.....	59
7.3 Résultats.....	60
7.3.1 Validation du champ de forces avec les oligomères.....	60
7.3.2 Systèmes denses de longues chaînes à gros grains	60
7.3.3 Systèmes denses de longues chaînes atomistiques	62
8 Films.....	66
8.1 Mise en œuvre.....	66
8.2 Résultats.....	68
8.2.1 Film à gros grains préparé par la première méthode.....	68
8.2.2 Film à gros grains préparé par la deuxième méthode	71
8.2.3 Film à gros grains préparé par la troisième méthode	76
8.2.4 Film atomistique	79
9 Conclusion	92
10 Références.....	95
11 Annexes.....	101
I Molecular dynamics simulation of liquid tetrahydrofuran : on the uniqueness of force fields.	
II An improved dimethyl sulfoxide force field for molecular dynamics simulations.	
III Coarse-graining in polymer simulations	
IV Molecular dynamics simulations of cellulose oligomers. Conformational analysis.	
V Hybrid pivot-Monte Carlo / molecular dynamics simulations of amorphous cellulose.	
VI Molecular simulations of bulk amorphous cellulose.	
VII Development of gmq_num and it's parallel version ddgmq_num.	

Avertissement

Le corps de la thèse est rédigé en français. Il représente un résumé des travaux effectués au cours des trois années de doctorat. Il reprend les principaux résultats des annexes mais il comporte quelques résultats supplémentaires. Les annexes sont composées d'articles rédigés en anglais afin d'être accessibles à la communauté internationale. Les annexes I à III ont déjà été publiées. Les annexes IV à VI ont été soumises à des journaux internationaux. L'annexe VII est destinée à être ajoutée à la prochaine édition du guide de l'utilisateur du programme *gmq*.

Foreword

The main part of this thesis is written in french. It is a summary of the work done during the doctorate and detailed in the annexes. It also contains supplementary results that are not included in the annexes. The annexes are composed of articles written in english in order to be accessible to the international community. Annexes I to III have been already published. Annexes IV to VI have been submitted to international journals. Annexe VII is an addition to the user's guide of the molecular dynamics program *gmq*.

Index

4C_1	conformation chaise équatoriale d'un glucose
A, B, C	espèces de particule
a, b, c	longueurs caractéristiques de la maille d'un cristal
C1, C2, C3, C4, C5, C6	atomes de carbones de la cellulose (cf. Figure 2)
C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆	paramètres du potentiel de torsion (cf. paragraphe 4.2)
cdm	centre de masse (partie en français)
cm	centimètre
COM	centre de masse (partie en anglais)
C ₁ (t), C ₂ (t), C _{BB} , C _{O4} ,...	fonctions d'autocorrélation dans le temps
DMSO	diméthyle sulfoxyde
DP	degré de polymérisation
e	charge d'un électron
F(r)	force
g	gramme
g(r)	fonction de distribution radiale
gt, gg, tg	orientations décalées de la torsion ω (cf. Figure 3 de l'Annexe IV)
Hh-bond	liaison hydrogène (partie en anglais)
I α , I β , II, III, etc...	différentes phases cristallines de la cellulose
K	degré Kelvin
k _B	constante de Boltzmann
kg	kilogramme
K _{max}	paramètre limitant le nombre de vecteurs dans l'espace réciproque pour la sommation d'Ewald
k _{θ} , k _r , etc...	constantes de force
l	longueur d'un segment de chaîne
Lc	longueur de contour
liaison-H	liaison hydrogène (partie en français)
LJ	potentiel de Lennard-Jones
Lp	longueur de persistance
m	mètre
MD	dynamique moléculaire
MD-PMC	algorithme mêlant dynamique moléculaire et pivots de Monte Carlo
ms	milliseconde
msd	« mean square displacement », déplacement moyen au carré
N	nombre entier, souvent nombre d'atomes
N, N ₁₋₄ , N _{mod}	champs de forces (cf. p.38)
\mathcal{N}	nombre d'Avogadro
N _{cut}	rayon de coupure du potentiel non-lié pour l'algorithme MD-PMC
nm	nanomètre
NpT	ensemble à nombre d'atomes, température et pression scalaire (P=(P _{xx} +P _{yy} +P _{zz})/3) constants
NPT	ensemble à nombre d'atomes, température et tenseur de pression constants
ns	nanoseconde
NVT	ensemble à nombre d'atomes, température et volume constants
P	pression
P(...)	densité de probabilité
PBMA	polyméthacrylate de butyle

PE	polyéthylène
PEEK	polyétheréthercétone
PEO	polyoxyde d'éthylène
PL _x , PL _y , etc ...	Second polynômes de Legendre suivant l'axe x, y, etc...
PMC	pivots de Monte Carlo
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PP	polypropylène
ps	picoseconde
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PVC	polychlorure de vinyle
Q	amplitude (paramètre de Cremer and Pople)
q _i	charge partielle de l'atome i
R , R	respectivement vecteur et distance entre les bouts de chaînel
r _i	vecteur position
r _{ij} , r _{ij}	respectivement vecteur ij et distance ij.
R _{max}	rayon de coupure dans l'espace réel pour la sommation d'Ewald
S	rayon de giration
s	seconde
SAW	algorithme de construction de chaînes s'autoévitant
T	température
T _g	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
V	volume
var	variance
V _{liaison} (r), V _{angle} (r), etc...	potentiel
α, β, γ	angles caractéristiques de la maille d'un cristal
α	paramètre de convergence de la sommation d'Ewald
ϵ	energy d'interaction (potentiel de Lennard-Jones)
ϵ_0	permittivité du vide
θ	angle entre deux liaisons
θ	angle de distorsion (paramètre de Cremer and Pople)
ϕ	angle de distorsion (paramètre de Cremer and Pople)
Φ	angle de torsion H1-C1-O4'-C4' dans la cellulose
Ψ	angle de torsion C1-O4'-C4'-H4' dans la cellulose
ρ	densité
σ	diamètre de van der Waals d'un atome ou d'une particule
σ	distance de contact entre deux particules (potentiel de Lennard-Jones)
τ	torsion entre trois liaisons
τ_R, τ_{R2}	temps de relaxation
τ_T, τ_P	constantes de temps
ω	angle de torsion O5-C5-C6-O6 (ou C4- C5-C6-O6) dans la cellulose
Å	Ångström
<...>	moyenne
...	norme d'un vecteur (partie en français)
...	norme d'un vecteur (partie en anglais)
O(...)	symbole de Landau

1 Introduction

Les matériaux polymères solides, partiellement ou complètement amorphes, ont une mobilité plus importante que les solides inorganiques, ou les cristaux organiques. Ils sont capables de changer leur conformation, dans un laps de temps relativement court, pour faire face à une évolution de leur milieu extérieur. Cette réactivité procure aux matériaux polymères de nombreuses applications industrielles. Dans tous les matériaux, les surfaces sont le lieu d'échange avec le milieu environnant. Par conséquent les molécules situées près de la surface sont les premières et souvent les seules, à réagir à une évolution du milieu environnant. Elles se réarrangent, quand elles le peuvent, pour minimiser la tension superficielle. Dans le cas des matériaux polymères, les molécules, très longues, peuvent être présentes à la surface tout en étant profondément ancrées au cœur du matériau ¹. Par conséquent, la couche de molécules affectées par la présence de la surface est beaucoup plus importante que dans les matériaux composés de petites molécules. De plus, la transition structurale du cœur du matériau jusqu'à la surface est plus douce. Cette caractéristique des matériaux polymères est utilisée notamment pour la fabrication d'adhésifs. En effet, lorsque l'on met en contact un matériau polymère avec un autre solide, les chaînes de surface du matériau polymère vont s'adsorber à la surface du solide. Comme ces chaînes sont ancrées profondément au cœur du polymère, elles vont établir un pont très résistant entre les deux matériaux à condition d'avoir une grande affinité pour le solide. Si ce solide est aussi un polymère, la soudure va être d'autant plus solide que les deux types de chaînes de polymères auront d'affinités. Dans ce cas, les chaînes des deux matrices polymères vont s'interpénétrer. Les propriétés des polymères aux interfaces sont aussi d'un grand intérêt industriel dans des systèmes aussi variés que les films lubrifiants ^[1], les suspensions colloïdales ², l'effet de peau dans les membranes, la diffusion des encres ou les matériaux composites ³. Dans ces derniers, une matrice de polymère est modifiée par des renforts, qui peuvent parfois être aussi des polymères (fibres de cellulose, de kevlar ou de polyéthylène à ultra haute masse moléculaire ⁴). Toutes ces applications sont possibles, car les chaînes de polymères ont un comportement particulier aux interfaces. L'interface introduit des effets de bord qui perturbent la structure du matériau polymère. Par conséquent les chaînes adoptent une conformation et un arrangement différent de ceux qu'elles ont au cœur du matériau ³. Il est très important de comprendre comment les chaînes, qui adoptent une conformation en pelote statistique au cœur du matériau, se réarrangent pour s'adapter aux restrictions géométriques imposées par la surface. En effet, les détails de la structure de l'interface au niveau microscopique vont influencer les propriétés macroscopiques de tout le matériau. Par ailleurs la compréhension de cette structure permet un traitement efficace de la surface pour lui procurer les propriétés désirées.

Nous nous intéressons ici uniquement aux surfaces de polymères amorphes ou semi-cristallins, excluant les surfaces purement cristallines et les polymères dilués s'adsorbant sur une surface.

Expérimentalement, il existe de nombreuses techniques pour étudier le cœur des matériaux polymères. Un certain nombre de ces techniques ont été adaptées pour étudier la surface des matériaux et de nouvelles techniques ont été mises au point ¹ dans le même but. Cependant, il est encore difficile d'échantillonner uniquement quelques nanomètres tout en obtenant une bonne résolution. C'est pourquoi, les simulations moléculaires par ordinateur s'imposent comme un moyen particulièrement efficace pour étudier l'influence à l'échelle moléculaire de la surface sur le matériau polymère. Elles offrent des informations détaillées, visualisables et quantifiables sur la structure des chaînes. Cependant, comme elles dépendent généralement d'un modèle empirique, elles ne sont fiables qu'à condition d'être validées par des données expérimentales. La simulation des polymères est difficile, car les différentes propriétés de ces molécules font appel à des échelles de temps et de distance très différentes: de la femtoseconde et l'angström pour les vibrations des liaisons atomiques, à la seconde et au millimètre pour la propagation de craquelures dans les composites. Chaque échelle est associée à une méthode de simulation différente (cf. Annexe III). Plus les méthodes seront détaillées, plus l'échelle étudiée sera petite et plus le temps de calcul sera long, pour un système donné. Afin de conserver des temps de calcul raisonnables tout en gardant des chaînes les plus longues possibles, il faut simplifier les modèles de polymères. Cette simplification, qui correspond à un changement d'échelle, est connue sous le nom de « coarse-graining », c'est-à-dire que l'on remplace des groupes d'atomes (généralement de l'ordre d'une unité répétitive) par un « grain ». La chaîne de polymère est donc représentée par un collier de grains. On peut simplifier encore plus en rassemblant ces grains dans des entités plus grandes (de l'ordre d'une demi chaîne) souvent dénommées « blobs ». Si l'on continue à simplifier, on arrive aux méthodes par éléments finis. Pour accélérer encore les calculs, les mouvements de ces grains peuvent être limités à un réseau le plus souvent cubique. Les premières simulations, de type Monte Carlo, de surfaces de polymères amorphes dans la masse utilisant des modèles de polymères à grains sur réseau sont apparues à la fin des années 70 ⁵ et se sont poursuivies jusqu'à maintenant ⁶. La plupart d'entre elles ont été listées par Mansfield et Theodorou ⁷. Ces simulations, bien que peu précises, fournissent nombre d'informations intéressantes sur les propriétés à l'échelle de la macromolécule : profils de densité, conformation des chaînes en fonction de la distance de leur centre de masse par rapport à la surface, position des bouts de chaînes, etc... A la fin des années 80 sont apparus des modèles hors réseau permettant de déterminer des profils oscillatoires reflétant l'empilement des molécules dans un espace continu ⁸⁻¹². Dans le même temps, des simulations

faisant appel à la dynamique moléculaire plutôt qu'à la statistique de Monte Carlo sont apparues ¹³. Elles ont l'avantage de pouvoir mettre en évidence les mêmes propriétés statiques que les simulations de Monte Carlo, mais en plus des propriétés dynamiques telles que la mobilité des chaînes à l'interface. Cependant, comme toutes les simulations citées ci-dessus sont effectuées sur des modèles de polymères génériques, elles ne peuvent prévoir les propriétés spécifiques de chaque polymère, mais seulement le comportement commun des longues chaînes aux interfaces. De plus, les modèles à grains permettent de calculer la structure et l'organisation globales des chaînes à la surface, mais ne peuvent pas quantifier de manière précise les propriétés thermodynamiques de l'interface, comme le travail d'adhésion. Seules les simulations au niveau atomistique peuvent le faire. Peu de simulations au niveau atomistique ont été publiées en raison des temps de calcul élevés qu'elles nécessitent. Mansfield et Theodorou se sont intéressés au début des années 90 aux surfaces libres du polypropylène atactique et à son interface avec le graphite. Ils ont simulé ces systèmes, à l'aide de modèles à atomes unifiés, avec de la mécanique moléculaire ¹⁴, puis de la dynamique moléculaire ^{7, 15}. Ils sont partis de l'hypothèse qu'un système de polymère amorphe était un système hors d'équilibre; par conséquent ils se sont efforcés de préparer des échantillons dont la conformation correspondait à un minimum local de l'espace conformationnel, sans chercher à relaxer les chaînes. Mazeau et Vergelati ont travaillé sur l'adsorption de molécules de benzophénone sur des surfaces de cellulose ¹⁶. Ils ont utilisé un modèle complètement atomistique, mais ont limité la taille de leurs chaînes et de leur boîte de simulation, afin de conserver des temps de calculs peu élevés. Ils ont utilisé la même approche que Mansfield et Theodorou et n'ont pas non plus cherché à explorer l'espace conformationnel des chaînes à l'aide de la dynamique moléculaire. Brown et al. ¹⁷ ont étudié l'interface entre une chaîne de polyéthylène à atomes unifiés et une nanoparticule de silice. Cette étude a par la suite été étendue à des chaînes de polyméthacrylate de butyle ¹⁸. L'intérêt de leurs travaux est de présenter une géométrie sphérique. De plus, ils se sont efforcés de préparer une matrice de polymère relaxée grâce à une méthode hybride de dynamique moléculaire assistée par des pivots Monte Carlo. L'introduction de la particule perturbe cependant la conformation de la chaîne de polymère et il est difficile de relaxer à nouveau le polymère en présence de la particule.

Il est par conséquent nécessaire de mettre au point une autre méthode pour étudier les surfaces de polymères. Nous souhaitons présenter dans cette thèse une méthode fiable pour modéliser des surfaces de polymères amorphes dans la masse. Nous avons choisi d'utiliser la dynamique moléculaire afin de ne pas limiter notre analyse aux propriétés statiques des chaînes et un modèle atomistique afin de caractériser de manière précise la structure du polymère. Comme il est particulièrement long de relaxer des chaînes de polymère avec tous les détails atomistiques,

nous proposons de faire usage d'un modèle à gros grains pour faciliter cette tâche. L'originalité de notre approche est que nous utiliserons ce modèle à grains comme une étape dans la préparation de notre surface de polymère amorphe (cf. Sect. 5) et non pas comme moyen final d'étudier cette surface. C'est-à-dire qu'une fois les chaînes relaxées avec le modèle à grains, nous allons réintroduire les atomes (cf. Sect. 7.2) pour pouvoir étudier plus précisément la surface (cf. Sect. 8). L'idée, novatrice au moment où cette thèse a commencé, a été mise en application entre temps par une autre équipe pour modéliser des surfaces de polystyrène atactique¹⁹. Cependant, leur modèle à grains est simulé sur un réseau avec une méthode de Monte Carlo, alors que nos systèmes sont simulés hors réseau à l'aide de dynamique de Langevin ou de dynamique moléculaire. Cela permet d'avoir une conformation des chaînes non liée au réseau, donc plus naturelle, et de pouvoir faire une étude dynamique de la relaxation des chaînes. Par ailleurs, leurs chaînes restent courtes (DP=50) par rapport aux chaînes de polystyrène réelles. La création d'un modèle à grains nécessite de nombreux détails structuraux rarement disponibles dans la littérature expérimentale. Il est par conséquent nécessaire de simuler, au préalable, des oligomères au niveau atomistique (cf. Sect. 5). Ces oligomères doivent être suffisamment courts pour se relaxer relativement rapidement avec de la dynamique moléculaire, mais suffisamment longs pour que leurs propriétés structurales puissent nous permettre de prédire celles du polymère. Nous limiterons notre étude à des surfaces planes, le cas des surfaces sphériques ayant déjà été abordé dans notre laboratoire^{17, 18}, dans le cadre d'une étude de nanocomposites. Par ailleurs, une surface plane peut être considérée comme une surface sphérique de rayon infini, ce qui est pertinent dans le cas des composites, où les particules ont une taille souvent beaucoup plus importante que le rayon de giration des chaînes de polymères, mais pas dans le cas des nanocomposites, où la taille de la chaîne est parfois plus grande que celle des particules de renfort.

Nous avons besoin d'un polymère test pour effectuer notre étude. Nous avons choisi la cellulose et nous expliquerons les raisons de notre choix dans le paragraphe 3. Auparavant, dans le paragraphe 2, nous allons exposer les méthodes qui ont été utilisées durant ces dernières années pour modéliser par ordinateur des surfaces et interfaces de polymères au niveau atomistique.

2 Simulations de surfaces et interfaces de polymères dans la masse par ordinateur

D'un point de vue théorique, la conformation des chaînes de polymère au sein du matériau dense est bien décrite par le modèle de Flory ²⁰ qui prédit qu'elles adoptent une conformation en pelote statistique. Ceci a été confirmé par des expériences de diffraction de neutrons ^{21, 22} et des simulations ²³⁻²⁶. Les simulations de polymères dans la masse peuvent donc se baser sur cette théorie. Casassa a étudié le cas des chaînes de polymère en solution près d'une interface solide ²⁷. De Gennes ²⁸ a émis l'hypothèse que dans le cas d'un système dense de polymère confiné entre deux plaques de mica, l'influence des surfaces ne devrait se faire sentir qu'à courte échelle (de l'ordre d'un rayon de giration d'une chaîne non perturbée). En 1975, Helfand ⁵ a jeté les bases théoriques des simulations sur réseau des interfaces entre deux polymères A et B. Il a montré qu'en utilisant deux polymères incompatibles et un algorithme de Monte Carlo, on obtient une séparation de phase entre les deux composants et que par conséquent le système se présente sous la forme d'une zone ne contenant que le polymère A, d'une zone intermédiaire contenant du A et du B et enfin une zone ne contenant que du B. En 1988, Theodorou ²⁹⁻³² a établi un modèle théorique de polymère vitreux sur réseau confiné entre deux murs impénétrables. Il l'a appliqué à un système d'homopolymères ainsi qu'à un système de copolymères. La distance entre les murs est comprise entre 20 et 100 sites. Les interactions entre les particules et les murs, entre particules liées et entre particules non liées sont modélisées par des ressorts de raideurs différentes. Tous les sites du réseau sont occupés, ce qui implique qu'une chaîne puisse se replier sur elle-même. Chaque chaîne est composée de N segments (N variant de 1 à 1000 suivant les calculs). La probabilité de placer le segment suivant sur un site donné est proportionnelle au nombre de sites non occupés dans cette couche du réseau.

Certains auteurs se sont servis de ces théories pour mettre au point leur méthode de simulation alors que d'autres ont essayé de nouvelles approches. Dans cette section, nous allons faire le tour de la littérature, pour étudier comment les différents auteurs ont modélisé des surfaces et interfaces de polymères par ordinateur. Nous avons classé les articles suivant la nature et la géométrie de la surface étudiée. Dans le cas des polymères en solution d'autres géométries que celles citées ici sont étudiées (e.g. pores cylindriques ³³⁻⁴²) ; nous ignorerons volontairement toutes ces simulations, car le phénomène qui nous intéresse ici est la conformation des chaînes à la surface d'un système dense.

2.1 Surface libre

Les surfaces libres de polymères amorphes dans la masse ont fait l'objet de quelques études par modélisation moléculaire, soit avec des modèles à gros grains sur des réseaux (cf. Mansfield et Theodorou)^{14, 15}, soit avec des modèles atomistiques (cf. Madden^{43, 44}).

- Mansfield et Theodorou se sont intéressés au début des années 90 aux surfaces libres du polypropylène atactique. Ils ont simulé ces systèmes à l'aide de modèles à atomes unifiés avec de la mécanique moléculaire¹⁴, puis de la dynamique moléculaire^{7, 15}. Ils sont partis de l'hypothèse qu'un système de polymère amorphe était un système hors d'équilibre. Ils se sont donc efforcés de préparer des échantillons dont la conformation correspondait à un minimum local de l'espace conformationnel (micro-état), sans chercher à relaxer les chaînes de manière dynamique.

Leur système est composé de 12 chaînes de polypropylène à atomes unifiés (les groupes CH₃ pendants sont considérés comme un seul atome) de degré de polymérisation DP=26 (155 atomes). Le champ de forces utilisé a été optimisé par les auteurs à partir de différentes sources. Il est spécifique pour le polypropylène. La boîte de simulation, 20×20×62 Å³, est répétée périodiquement dans les directions x et y. Le fait qu'elle ne soit pas répétée dans la direction z permet de créer deux surfaces libres, qui prennent en sandwich une zone qui devrait avoir les caractéristiques du polymère dans la masse si la distance entre les surfaces le permet (c'est le cas ici). Ils ont construit cinq micro-états (supposés être des minima conformationnels), de manière à pouvoir calculer les propriétés moyennes de leur surface modèle sur plusieurs échantillons. Chaque micro-état est obtenu de la manière suivante. D'abord des chaînes parentes sont construites simultanément grâce à un algorithme de croissance de type polymérisation Monte Carlo basé sur le modèle d'état isomérique de rotation (RIS). A ce stade le potentiel se limite au volume exclu. Ces chaînes peuvent croître à l'extérieur de la boîte dans les directions x et y, mais sont forcées de rester dans les frontières de la boîte dans la direction z, perpendiculaire à la surface, à l'aide de murs répulsifs lisses placés à z=0 et z=62 Å. Une fois la croissance terminée, l'énergie potentielle du système est minimisée avec le champ de forces complet. Le micro-état ainsi obtenu satisfait un équilibre mécanique détaillé. Les vitesses des atomes au sein de ce système sont initialisées de manière aléatoire. Ensuite une série de trois simulations est nécessaire pour équilibrer le système. Durant ces simulations les murs répulsifs sont maintenus. La première simulation, qui dure 15 ps, consiste à partitionner l'énergie cinétique tout en maintenant la température constante en utilisant l'approche de Nosé et Hoover^{45, 46}. La deuxième simulation, qui dure 30 ps, permet au tenseur de contraintes d'être isotrope au cœur de la couche (~1/3 de la boîte de simulation). La taille de la boîte de

simulation est réajustée plusieurs fois à ce stade. La troisième simulation, qui dure 15 ps, est une simulation de dynamique moléculaire. Ensuite, les murs répulsifs sont supprimés et la simulation de 42 ps qui servira de base aux études statistiques peut commencer. Le défaut de cette procédure, c'est que les chaînes sont obligées de s'aligner parallèlement à la surface quand elles se trouvent à proximité du mur et qu'une fois les murs enlevés, elles n'ont pas le temps de changer de conformation durant les courtes 42 ps de simulation. Cela introduit un biais dans la structure de la surface soi-disant libre.

Les profils de densité produits par l'analyse statistique des différents échantillons montrent que l'épaisseur correspondant à la couche superficielle est de 7 Å. Les centres de masse des chaînes situés près de la surface semblent se déplacer préférentiellement parallèlement à la surface

- En 1987, Madden ⁴³ a simulé un système de polymère linéaire générique adsorbé sur une surface plane d'un coté et laissé libre de l'autre. Pour cela il a construit un modèle sur un réseau en trois dimensions, dont la boîte de simulation ($40 \times 20 \times N$) est sujette à des conditions périodiques dans les directions x et y . Dans la direction z , un mur attractif est placé à $z=0$ et un mur neutre est placé à $z=N$, N étant très grand. Ce dernier mur est là pour s'assurer que le polymère ne s'évapore pas. Comme le potentiel interparticules est attractif, ainsi que le potentiel entre le mur à $z=0$ et les particules, le système garde suffisamment de cohésion pour que le mur à $z=0$ soit en pratique quasiment inutile. Les chaînes de polymère peuvent effectuer deux sortes de mouvements de Monte Carlo sur le réseau. Elles peuvent tout d'abord repter. C'est-à-dire qu'un bout de chaîne et un site qui lui est adjacent sont sélectionnés au hasard; si ce site est libre, on ajoute une unité répétitive dessus, on le relie au bout de la chaîne et, dans le même temps, on retire une unité répétitive à l'autre bout de la chaîne. On mesure ensuite l'énergie de la nouvelle conformation créée. Si celle-ci satisfait le critère de Metropolis ⁴⁷ elle est acceptée, sinon refusée. Si le site est occupé, alors un échange de masse entre deux chaînes va être tenté, c'est le deuxième type de mouvement possible. Cela consiste pour le bout de chaîne à former une liaison avec l'unité répétitive du site occupé. Si le site occupé correspond à l'autre bout de la même chaîne, alors la chaîne forme momentanément une boucle qui sera coupée, immédiatement après, à une position aléatoire. Si le site occupé correspond à une autre unité répétitive de la même chaîne, alors le bout de chaîne forme une liaison avec cette unité répétitive, qui en échange coupe une liaison avec l'un de ses deux voisins. La liaison coupée est choisie de telle sorte qu'aucune boucle ne se forme. Si le site correspond à un bout d'une autre chaîne, les deux chaînes sont assemblées et coupées à une position choisie au hasard. Si le site correspond à une unité répétitive intérieure d'une autre chaîne, on coupe aléatoirement une des liaisons avec ses voisins. Cette procédure permet d'éviter les boucles et de garder le nombre de

chaînes constant, tout en équilibrant de manière efficace la conformation des chaînes et la distribution des masses molaires (ou des degrés de polymérisation). Le degré de polymérisation moyen utilisé dans ces simulations était environ 100.

Pour former la surface, Madden a envisagé deux types de conformations de départ. La première consiste à remplir le réseau complètement sur une hauteur $z=30$. Cependant la relaxation de la distribution des masses molaires étant très lente cette solution ne s'avère pas intéressante. La deuxième solution consiste à rapprocher momentanément le mur neutre pour confiner les particules dans un volume clos permettant une simulation de préparation à une densité choisie (correspondant à celle du polymère dans la masse) et à supprimer les potentiels attractifs. Un certain nombre de courtes chaînes (240 dans l'article) est ensuite placé au hasard dans cet espace en utilisant un algorithme de marche au hasard s'autoévitant (SAW). La densité après cette étape est encore faible, donc l'utilisation du SAW ne pose aucun problème. Ensuite ces chaînes, toujours confinées par le mur dans le même volume, sont autorisées à s'allonger jusqu'à ce que la densité souhaitée soit atteinte. L'algorithme de croissance des chaînes leur permet de rajouter une unité répétitive en fin de chaîne s'il existe un site libre sur le réseau à proximité. Ensuite, le mur neutre est replacé à une distance importante, les potentiels attractifs sont rétablis et la simulation à proprement parler peut commencer. Tout comme dans le cas de Mansfield et Theodorou, la conformation des chaînes près de la surface libre est biaisée du fait du mur, cependant, au cours de la simulation les chaînes ont le temps (100 millions de tentatives de mouvements) de se réarranger. La nature des mouvements de Monte Carlo utilisés permet en outre d'équilibrer le système de manière efficace tout en gardant une épaisseur de film à peu près constante grâce aux potentiels attractifs.

Le film ainsi formé montre trois régions distinctes : l'interface avec le mur, une partie intermédiaire qui a les mêmes propriétés que le polymère dans la masse et la surface libre. Madden a étudié la densité des particules, la densité des bouts de chaîne, la densité des centres de masse des chaînes à différentes températures. Si la densité des particules diminue de manière monotone à travers l'interface polymère/vide, en revanche, la densité des centres de masse montre des pics de structure prononcés près des deux interfaces. L'analyse des conformations du polymère dans le voisinage des interfaces a montré que les chaînes étaient aplaties de manière asymétrique. Par ailleurs, le comportement des chaînes près de la surface libre n'a pas pu être corrélé de manière simple avec la masse molaire.

2.2 L'interface polymère - solide, ou polymère - mur modèle

2.2.1 Interface plane

Nombre d'auteurs se sont efforcés de simuler l'interface plane entre un système polymérique dense et une surface solide, que ce soit un mur modèle complètement lisse ou un solide explicite (le plus souvent cristallin). Madden (cf. paragraphe précédent), fait figure d'exception en simulant un système polymérique borné par une seule surface solide. La plupart des auteurs ont étudié des modèles de polymère confiné entre deux murs. Ces modèles sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre que ceux avec une surface libre, c'est pourquoi on trouve une littérature étoffée sur le sujet ^{3, 5, 6, 9, 10, 12, 43, 44, 48-64}. On ne présentera ici que quelques articles représentatifs. Il s'agit le plus souvent de modèles génériques simulés sur réseau avec un algorithme de Monte Carlo, mais il existe aussi quelques exemples de modèles hors réseau et de simulation de dynamique moléculaire.

- Ten Brinke *et al.* ⁵¹ ont proposé un modèle de polymère générique à gros grains sur réseau, confiné entre deux murs parallèles (à $z=0$ et $z=L$). La boîte de simulation ($40 \times 40 \times L$) est répétée périodiquement dans les directions x et y . La longueur des chaînes varie de 40 à 80 unités répétitives et le nombre de chaînes est ajusté en fonction de la taille de la boîte de manière à ce que le rapport entre le nombre de sites occupés sur le nombre total de sites sur le réseau soit égal à 0,8. Pour créer la conformation initiale, le volume total de la boîte est divisé au préalable par le nombre de chaînes. On place une première unité répétitive au même endroit dans tous les sous-volumes. Cela permet d'éviter les agrégats de bouts de chaîne. Les chaînes sont ensuite allongées de manière aléatoire comme dans le cas de Madden. Tant qu'une chaîne n'a pas atteint la taille de 5 unités répétitives, elle ne peut que croître. Ensuite, les chaînes peuvent soit être allongées soit équilibrées. C'est-à-dire que l'on sélectionne au hasard un bout de chaîne et qu'on lui permet, soit de créer une nouvelle liaison en ajoutant une nouvelle unité répétitive dans un site libre adjacent, soit d'opérer un mouvement de Monte Carlo. Les mouvements de Monte Carlo utilisés ici sont la reptation (équivalent à un saut de fin de chaîne) et le saut interne d'unités répétitives. Cette procédure est résumée dans la Figure 1.

Une fois que toutes les chaînes ont atteint la longueur voulue, le processus de croissance s'arrête. Le système est encore équilibré pendant environ 10^6 cycles, avant que les configurations ne soient stockées pour servir de base à l'étude statistique. Pour améliorer les statistiques plusieurs simulations similaires (entre 5 et 10) sont conduites en parallèle.

Si la distance entre les murs est inférieure à deux fois le rayon de giration du polymère dans la masse, la conformation des chaînes est affectée et prend une forme aplatie.

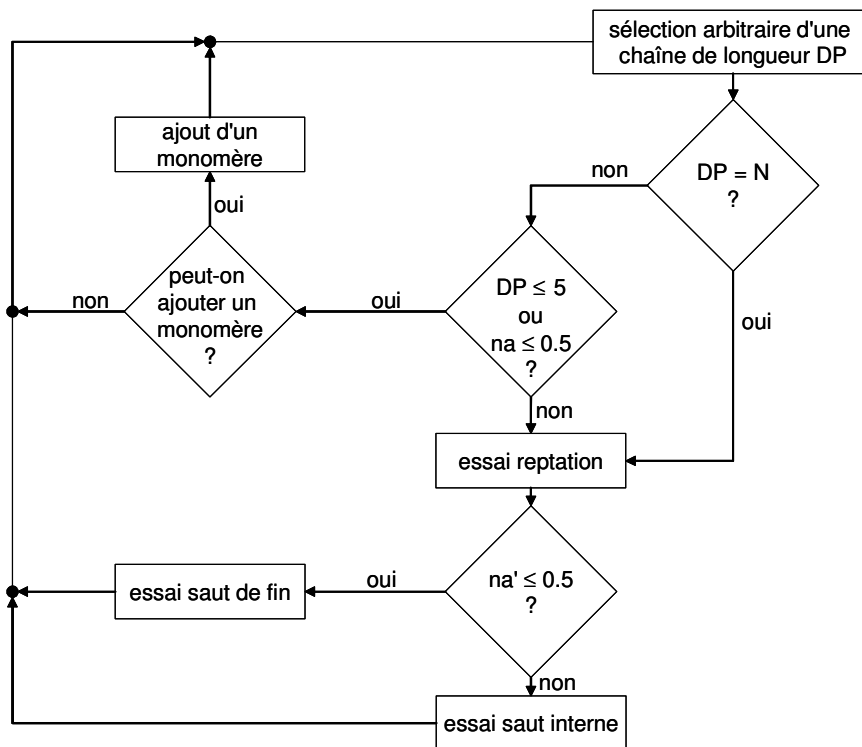


Figure 1: Procédure de simulation de ten Brinke *et al.* Traduction de la Figure 3 dans la référence ⁵¹. N est la longueur finale des chaînes, na et na' sont des nombres aléatoires.

- Mischler *et al.* ⁶ ont simulé des films fins de polymère générique vitreux grâce à un modèle à gros grains sur réseau. La principale différence avec le travail de ten Brinke *et al.*, c'est que **les liaisons entre les unités répétitives sont autorisées à fluctuer**. Cela permet de mieux tenir compte de la flexibilité du polymère. Les liaisons sont choisies de telle sorte que les unités répétitives s'évitent mutuellement et que les liaisons ne se croisent pas au cours de la simulation. En plus du volume exclu et de la connectivité de la chaîne, une fonction énergétique est associée aux liaisons. C'est un hamiltonien à deux niveaux qui favorise les liaisons de longueur 3 et les directions le long des axes du réseau. Le seul mouvement de Monte Carlo utilisé ici est la reptation (expliqué au paragraphe 2.1 à propos du travail de Madden). Les chaînes de polymère (10 unités répétitives) sont confinées entre deux murs impénétrables séparés par des distances qui varient de 1 à 15 fois le rayon de giration du polymère dans la masse. Le nombre de chaînes est ajusté en fonction de cette distance, de manière à conserver une fraction volumique de sites de réseau occupés égale à 0,53. Les dimensions de la boîte de simulation sont $60 \times 60 \times D$, où D varie entre 6 et 60. Les chaînes sont placées dans la boîte de simulation à l'aide d'un algorithme de SAW. Pour avoir de meilleures statistiques plusieurs simulations sont réalisées en parallèle.

Mischler *et al.* font à peu près les mêmes constatations que ten Brinke *et al.* Le confinement influence la conformation des chaînes. Celles qui se trouvent près des murs ont tendance à s'orienter parallèlement à celle-ci. Si la distance entre les murs est trop petite et si la température est basse, toutes les chaînes se trouvent près d'un mur et donc tout le système se trouve orienté. Si la distance entre les murs est plus grande, le matériau retrouve les propriétés du polymère dans la masse (et en particulier l'anisotropie) au cœur du film. Dans ce dernier cas, l'épaisseur de l'interface est estimée à 7,36, ce qui équivaut environ à deux rayons de giration du polymère. Par conséquent, si on veut retrouver les caractéristiques du polymère dans la masse au cœur du film, il faut que les murs soient espacés d'au moins 5 rayons de giration. Le but de cet article était d'étudier la variation de la température de transition vitreuse en fonction du confinement. Il résulte des simulations qu'elle décroît si on réduit l'épaisseur du film.

- Pereira et Wang ^{57, 58} utilisent, comme Mischler *et al.* précédemment, un modèle à liaisons fluctuantes sur réseau pour simuler un **mélange de deux polymères génériques A et B** à proximité d'une surface dure. Ils utilisent des mouvements de Monte Carlo classiques, où une particule est autorisée à se déplacer sur les sites vacants adjacents. En plus, toutes les $2N$ tentatives de mouvement (où N correspond à la longueur d'une chaîne et varie entre 5 et 20 suivant les simulations), une chaîne est sélectionnée au hasard et est autorisée à changer de nature à condition de remplir le critère de Metropolis ⁴⁷. C'est-à-dire qu'une chaîne de polymère A peut devenir B et inversement. **La surface a une affinité plus importante pour les unités répétitives de type B.** C'est ce qui fait l'originalité de cet article par rapport aux autres travaux présentés jusqu'ici où les murs étaient strictement répulsifs. Par conséquent la phase A est métastable et les temps d'observation doivent être soigneusement optimisés afin d'une part d'avoir suffisamment de statistiques et d'autre part de ne pas dépasser le temps de vie de la phase A. La conformation de départ n'est composée que de chaînes de A.

Le but de cette étude est d'observer une transition critique de mouillage d'un mélange de polymères sur une surface dure. Il résulte que la nature de cette transition varie en fonction du potentiel utilisé pour modéliser les interactions entre les unités répétitives situées près de la surface. Par ailleurs, on peut aussi faire varier la nature de la transition en faisant varier la masse molaire du polymère.

- Vacatello ¹² a étudié l'arrangement de polymères génériques semi-flexibles confinés entre deux murs à l'aide de simulations de Monte Carlo **hors réseau**. Le fait de travailler dans un espace continu, permet de modéliser des films très fins. Les modèles sur réseau imposent artificiellement

un ordre périodique des particules (de diamètre σ) si les distances entre les murs sont petites. 1870 chaînes de degré de polymérisation 50 sont placées aléatoirement dans une boîte de simulation ($40 \times 40 \times 60 \sigma^3$) répétée périodiquement dans les directions x et y. La seule contrainte pendant le remplissage de la boîte par SAW, est que la distance entre deux particules doit être toujours supérieure à $0,7 \sigma$. Une fois que les chaînes sont toutes placées dans la boîte, le système est relaxé en utilisant des mouvements de reptation. Les particules interagissent via un potentiel de Lennard Jones 6-13 tronqué (purement répulsif). Les interactions entre les particules et les murs sont régies de la même manière.

L'analyse du profil de densité et du tenseur du rayon de giration en fonction de la distance à la surface confirma une fois de plus que les chaînes s'alignent le long de la surface à courtes distances ($0-10 \sigma$ à $T=2,5$, $0-15 \sigma$ à $T=5,0$). Par ailleurs, les chaînes se montrent aussi plus allongées près de la surface.

- Bitsanis et Hadziioannou ¹³ ont utilisé la **dynamique moléculaire** au lieu d'un algorithme de Monte Carlo pour étudier le comportement d'un système dense ($\rho=0,65$) de polymère générique confiné entre deux murs. L'avantage des algorithmes de Monte Carlo, c'est qu'ils permettent relativement aisément de relaxer des chaînes de polymère en un minimum de temps. L'avantage de la dynamique moléculaire est que l'on peut suivre l'évolution des chaînes en fonction du temps. Bitsanis et Hadziioannou ont su tirer parti des deux. Ils ont préparé leur système (chaînes de polymère générique de longueur variant de 5 à 30 unités répétitives suivant les simulations) avec un algorithme de Monte Carlo sur un réseau cubique, de la même manière que ten Brinke *et al.* Ils obtiennent ainsi une conformation sur réseau relaxée. Ils ont ensuite utilisé cette conformation pour débiter leur simulation hors réseau en attribuant des vitesses aléatoires aux particules pour commencer. Afin d'équilibrer le système dans l'espace continu, ils ont utilisé une courte (5000 pas d'intégration) simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT, pendant laquelle les vitesses des particules étaient réinitialisées pour empêcher le système de s'échauffer. La conformation obtenue à l'issue de cette simulation a été ensuite utilisée pour démarrer la simulation de dynamique moléculaire (NVT) qui sert de base à l'étude statistique (jusqu'à $9 \cdot 10^5$ pas d'intégration). Pendant toutes les simulations (sur réseau et hors réseau), les particules interagissent via un potentiel de Lennard Jones 6-12 tronqué (exclusivement répulsif); la connectivité des chaînes est modélisée par des ressorts non élastiques d'extensivité finie (FENE); les interactions avec les murs sont basées sur un potentiel de Lennard Jones 4-10, qui est modifié pour obtenir un mur neutre (potentiel purement répulsif), un mur faiblement attractif, ou un mur fortement attractif suivant les simulations.

L'analyse de leurs simulations montre que les bouts de chaînes ont tendance à s'accumuler près de l'interface si le potentiel entre le mur et les particules n'est pas fortement attractif. L'interface est très fine et indépendante de la longueur de la chaîne. Son influence se fait sentir sur le profil de densité des particules sur une distance de l'ordre de 2 diamètres de particules. Seules les portions de chaînes à l'intérieur de l'interface voient leur forme affectée par le mur. Les liaisons à l'intérieur de l'interface sont orientées préférentiellement parallèlement au mur. Cependant, l'influence du mur sur la conformation globale des chaînes se fait ressentir beaucoup plus profondément dans le film (de l'ordre d'un rayon de giration d'une chaîne non perturbée). La dynamique microscopique des chaînes dans l'interface est fortement anisotrope. Leur mobilité est beaucoup plus importante dans les directions parallèles au mur. L'utilisation d'un potentiel mur-particule très attractif rend la densité de l'interface beaucoup plus importante et par conséquent diminue considérablement la mobilité des chaînes à l'interface dans toutes les directions. La mobilité et la conformation d'une chaîne sont modifiées du fait des murs seulement si une portion de cette chaîne se situe dans l'interface.

- Mansfield et Theodorou ⁷, dans le même esprit que la surface libre présentée au paragraphe précédent, ont simulé l'interface entre un système de polypropylène et une couche de graphite. Trois chaînes de polypropylène de DP=76 sont placées dans une boîte de simulation ($25 \times 26 \times 72 \text{ \AA}^3$) répliquée périodiquement dans les directions x et y et bornée dans la direction z par une couche de graphite de chaque côté de la boîte. L'intérêt de cette simulation, c'est que d'une part le polymère étudié n'est pas générique (polypropylène atactique à atomes unifiés) et d'autre part les surfaces solides ne sont plus des murs lisses, mais de **réelles couches de graphites, représentées avec leurs détails atomistiques**. La préparation du film de polymère suit la même procédure que celle de la surface libre, à savoir que des murs répulsifs sont introduits momentanément pour confiner les chaînes. Les couches de graphites sont introduites juste avant l'étape de minimisation d'énergie et cohabitent avec les murs répulsifs pendant cette étape.

Des résultats similaires à ceux obtenus avec la surface libre ont été mis en évidence concernant la structure globale des chaînes et l'épaisseur de l'interface. De plus, les auteurs ont pu estimer une valeur du travail d'adhésion qui coïncide avec la valeur expérimentale et mettre en évidence que les hydrogènes pendants du polymère s'adsorbent préférentiellement à la verticale des centres des hexagones formant la structure alvéolaire du graphite.

2.2.2 Interface sphérique

Dans le but de modéliser des nanocomposites, où une matrice polymérique est renforcée par des charges plus ou moins sphériques, certains auteurs ont cherché à modéliser, non des surfaces planes, mais des surfaces sphériques.

- Brown *et al.* ¹⁷ ont étudié l'interface entre une chaîne de polyéthylène à atomes unifiés et une nanoparticule de silice à l'aide de dynamique moléculaire. Cette étude a par la suite été étendue à des chaînes atomistiques de polyméthacrylate de butyle ¹⁸. L'intérêt de leurs travaux est de présenter une géométrie sphérique et d'étudier des chaînes vraiment longues (DP=1100 dans le cas du PBMA, DP=30000 dans le cas du PE). Pour cela, ils se sont efforcés de préparer une matrice de polymère relaxée grâce à une méthode hybride de dynamique moléculaire assistée par des pivots Monte Carlo, pendant laquelle les interactions de van der Waals sont limitées aux seules interactions intramoléculaires à courte échelle. Une fois ces chaînes "fantômes" relaxées, le volume exclu est introduit graduellement, avant que le champ de forces total ne puisse être appliqué. Quelques cycles de recuisson à haute température sont ensuite nécessaires pour obtenir un échantillon de polymère dans la masse vraiment relaxé. Ensuite, un potentiel répulsif est introduit au centre de la boîte. Les chaînes s'éloignent donc vers les angles et un espace vide sphérique se crée au milieu de la boîte. La nanoparticule (représentée de manière atomistique) peut alors être introduite dans cet espace. Le système est alors simulé par dynamique moléculaire.

Le défaut de cette méthode de préparation est que la création du volume exclu par un potentiel répulsif perturbe la conformation de la chaîne de polymère et qu'une fois la particule de silice insérée, il n'est pas possible de relaxer à nouveau une chaîne aussi longue avec de la dynamique moléculaire dans des délais raisonnables. Ceci dit, lors de l'élaboration expérimentale des composites, la matrice de polymère n'a pas non plus le temps de se relaxer.

- Starr *et al.* ⁶⁵ ont simulé avec de la dynamique moléculaire un nanocomposite à l'aide d'une **particule icosaédrique** dans une matrice de polymère à gros grains. La particule est matérialisée par des sites (quatre équidistants le long de chaque arête et six répartis symétriquement sur chaque face) formant un réseau triangulaire à la surface de la particule. Ces sites sont reliés entre eux par un ressort de type FENE. Cela procure une petite rugosité de surface à la particule. Toutes les interactions de van der Waals, entre deux sites de la nanoparticule, entre deux unités répétitives et entre une unité répétitives et un site, sont régies via un potentiel de Lennard Jones. Pour déterminer quelle est la part du volume exclu dans la conformation des chaînes, les auteurs ont réalisé une simulation dans laquelle le potentiel entre les sites et les unités répétitives était purement répulsif. Dans toutes les autres simulations ce potentiel possédait une part attractive. Les auteurs ont pris

soin de rendre les longueurs caractéristiques des potentiels intra et intermoléculaires des unités répétitives incompatibles, de manière à éviter toute cristallisation lors de la simulation. Dans le but de réduire la longueur des simulations, ils ont utilisé un algorithme à pas d'intégration multiples (rRESPA). Une distinction est faite entre les forces de van der Waals (lentes) et les forces de liaisons (rapides). La préparation du système passe, comme dans le cas de Brown *et al.*, par l'équilibration de la matrice seule ($\rho=1$), l'introduction d'une cavité (volume exclu), l'insertion de la particule et la relaxation du système à haute température. En raison de la faible longueur des chaînes (DP=20), le système peut se relaxer facilement, même avec de la dynamique moléculaire, grâce à ce traitement. Les simulations servant de base aux analyses sont réalisées dans l'ensemble NVT à différentes températures.

A partir de ces simulations, les auteurs montrent que la température de transition vitreuse du polymère peut être déplacée (vers le haut ou le bas) en changeant les paramètres régissant les interactions entre les unités répétitives et les sites de la nanoparticule. Ce changement de la température de transition vitreuse est dû à une différence de mobilité des chaînes à l'approche de la nanoparticule.

- Vacatello ^{66, 67} a réalisé des simulations d'un système dense de polymère contenant des nanoparticules solides. La boîte de simulation est répétée périodiquement dans les trois dimensions. Elle contient N_p (variant entre 409 et 640) chaînes d'un polymère à gros grains générique (DP = 100) et N_f (variant entre 0 et 196) particules sphériques de diamètres σ_f (variant de 4 à 16 σ , où σ est le diamètre d'une unité répétitive). Les interactions de van der Waals sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones. Trois types d'interactions sont pris en compte : les interactions grains-grains, grain-nanoparticule et nanoparticule-nanoparticule. Le système est initialisé de la manière suivante: les particules sont placées aléatoirement dans la boîte de simulation, de telle manière que la distance entre particules soit inférieure à 0,7 σ . Les chaînes sont ensuite placées de manière aléatoire dans l'espace restant, de telle manière que deux unités répétitives ne s'approchent pas plus que 0,7 σ et que les unités répétitives ne s'approchent pas des particules de plus de 0,7 σ . Le système est ensuite équilibré en utilisant des mouvements de reptation pour les chaînes et des mouvements locaux pour les particules.

Même si les particules sont autorisées à bouger, en pratique, elles sont quasiment gelées et leur déplacement moyen au carré est moindre. Par ailleurs, la présence de nanoparticules diminue l'efficacité des mouvements de reptation des chaînes de polymères. Par conséquent, les auteurs reconnaissent que cette méthode de simulation n'est pas adéquate pour étudier le comportement des

nanoparticules à l'équilibre. Cependant, ils ont pu mettre en évidence le rôle de réticulant des nanoparticules, d'autant plus prononcé que les particules sont petites.

2.3 Interface polymère - polymère

Deux sortes d'interface polymère-polymère sont présentées ici. D'une part les interfaces polymère / polymère présentes dans un alliage binaire, dans l'esprit de la théorie de Helfand exposée plus haut, et d'autre part les interfaces polymère-polymère qui existent au sein des polymères semi-cristallins.

- Müller *et al.* ^{49, 50, 55, 59} ont étudié le diagramme de phases d'un alliage binaire de polymères génériques partiellement miscibles confinés entre deux murs parallèles et les phénomènes de mouillages associés à l'affinité plus ou moins importante d'un des composants pour le mur. Il existe donc dans leur système des interfaces polymère-solide et une ou plusieurs interfaces polymère-polymère. Leur étude a fait l'objet d'une part de calculs théoriques basés sur un modèle de champ moyen, ou de champ autosuffisant, et d'autre part de simulations de Monte Carlo. Dans ces simulations, les polymères sont modélisés par des chaînes à liaisons fluctuantes (cf. Mischler *et al.*) sur un réseau cubique. Contrairement à Pereira et Wang, les chaînes ne sont pas autorisées à échanger leur identité, par conséquent les deux types de polymères sont toujours présents et en quantité égale. Le seul mouvement de Monte Carlo utilisé est le saut d'une unité répétitive choisi au hasard sur un site vacant adjacent. Les unités répétitives de même type ont des interactions attractives, alors que deux unités répétitives de types différents se repoussent. Les auteurs ont simulé des systèmes dans lesquels les deux surfaces avaient une affinité pour le même type d'unité répétitive et des systèmes dans lesquels chaque surface avait une affinité pour un type d'unité répétitive différent. Ils n'ont malheureusement pas détaillé l'initialisation du système simulé.

- Schürmann *et al.* ⁶⁸ se sont intéressés aux alliages de polyoléfines semi-cristallines (polypropylène isotactique et polyéthylène haute densité). Ils ont simulé avec de la dynamique moléculaire (champ de forces pcff) les interfaces suivantes: PE amorphe / PP amorphe, PE amorphe / PP cristallin, PE cristallin / PP amorphe, PE cristallin / PP cristallin (en tenant compte de l'épitaxie). Nous allons détailler la préparation de l'interface PE amorphe / PP amorphe, la préparation des autres interfaces pouvant se déduire aisément ensuite. Les systèmes amorphes contiennent 18 chaînes de DP=40 pour le PE et 16 chaînes de DP=30 pour le PP; ils sont simulés à la densité expérimentale (0,85 g.cm⁻³). Les chaînes sont placées dans la boîte de simulation de manière à ce que la distance entre deux atomes n'excède pas la somme de leur rayons de van der

Waals. La boîte cubique, répétée périodiquement dans les trois dimensions, a une taille supérieure à 19 Å, de manière à pouvoir utiliser un rayon de coupure pour les interactions non liées de 9,5 Å. Ensuite, le système est soumis à une minimisation d'énergie par la méthode des gradients conjugués. Puis, quelques cycles de recuit viennent compléter la relaxation du système : 20 ps à 800 K, 20 ps à 700 K, ..., 20 ps à 400 K, 20 ps à 300 K. Ensuite le système est simulé pendant 200 ps dans l'ensemble NVT. Chaque polymère est équilibré séparément et les deux boîtes sont ensuite amenées au contact pour créer l'interface. Une nouvelle minimisation d'énergie est alors nécessaire, car les chaînes des deux boîtes se superposent. Elle est suivie d'une simulation dans l'ensemble NpT (300 K, 1 bar) pendant 500 ps.

L'analyse de ces interfaces a permis aux auteurs de mesurer une énergie d'adhésion, en utilisant une énergie de surface calculée dans le benzène.

- Okada *et al.* ⁶⁹ se sont penchés sur les problèmes d'adhésion entre les particules de toner et les rouleaux chauffants utilisés dans les systèmes d'impression. Les rouleaux chauffants sont formés de polytetrafluoroéthylène (PTFE) copolylérisé avec des unités répétitives polaires afin de renforcer sa cohésion. Okada *et al.* ont simulé l'interface entre un rouleau chauffant, modélisé par une phase amorphe de PTFE, et les particules de toner, modélisées par une phase amorphe de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), à l'aide de dynamique moléculaire à une température légèrement supérieure aux températures de transition vitreuse.

Ils ont préparé l'interface en trois étapes. La première consiste à placer six chaînes à atomes unifiés de PMMA de DP=125 (respectivement 6 chaînes à atomes unifiés de PTFE de DP=145) en phase gazeuse dans une large boîte de simulation. Un potentiel répulsif est appliqué de part et d'autre de la boîte dans la direction z pour empêcher les molécules de se propager dans cette direction. Le système est lentement comprimé en appliquant une surpression (P=1 MPa, T=500 K). La boîte, soumise aux conditions périodiques dans les trois dimensions, ne change pas de forme pendant toute la simulation mais sa taille est diminuée de manière isotrope. La deuxième étape consiste à empiler les films de PMMA et de PTFE ainsi obtenus. Cet empilement est placé dans une boîte de simulation (40×40×110 Å³) soumise aux conditions périodiques et simulé dans l'ensemble NpT (T=300K et P=0.1 MPa) pendant 0.5 ns. La troisième étape est la simulation de production dans l'ensemble NpT (T=500K et P=0.1 MPa) pendant 15 ns. Au bout de 10 ns l'épaisseur de l'interface atteint sa valeur d'équilibre de l'ordre de 20 Å.

Okada *et al.* ont ensuite simulé le système avec de la dynamique moléculaire hors d'équilibre pour pouvoir étudier l'arrachement des deux phases. Ils ont donc appliqué un potentiel supplémentaire dans la direction z perpendiculaire à l'interface. Les deux couches se sont séparées

complètement en 2 ns. Lors de la séparation la couche de PMMA a conservé sa forme alors que les chaînes de PTFE en contact avec la surface de PMMA se sont déroulées pour garder le plus longtemps possible ce contact. Ceci provient du fait qu'une molécule de PTFE a plus d'affinité pour les molécules de PMMA que pour les autres molécules de PTFE.

L'étude d'Okada *et al.* est très intéressante et techniquement très rigoureuse, cependant la simulation pendant 15 ns de leur système de 10 488 atomes a duré 230 jours. Cette durée est excessivement longue et peut probablement être réduite en utilisant des processeurs plus performants et en utilisant plusieurs processeurs en parallèle. Par ailleurs, ils ont utilisé des polymères très flexibles dont le rayon de giration est relativement faible. C'est pourquoi ils ont pu simuler des chaînes relativement longues dans une boîte relativement petite. Leur méthode paraît donc difficilement applicable aux polymères rigides ou semi-rigides pour lesquels il faudrait une boîte beaucoup plus grande, contenant plus d'atomes et demandant le calcul de beaucoup plus d'interactions, pour que l'épaisseur des deux films soit supérieure à cinq fois le rayon de giration des chaînes comme l'ont suggéré d'autres auteurs ^{6, 15, 51}.

- Balijepalli et Rutledge ⁷⁰, sur les traces de Brown et Clarke ⁷¹, ont étudié la conformation des chaînes de polymère dans une zone amorphe contenue entre deux cristallites. Ils ont modélisé des chaînes de polyéthylène à atomes unifiés avec un algorithme de Monte Carlo dans l'ensemble NVT (T=450 K). Ils ont utilisé le même genre de mouvements que Madden, c'est-à-dire que la longueur des chaînes varie au cours de la simulation. Les cycles fermés et les chaînes libres ne sont pas permis. La boîte de simulation, répliquée périodiquement dans les directions x et y, est orthorhombique. A z=0 et z=L, les atomes sont placés comme dans les faces de type (001) du cristal. Ces atomes restent fixes pendant toute la durée de la simulation et constituent le point d'ancrage des chaînes amorphes. La structure initiale est celle du cristal. Ensuite un certain nombre d'atomes sont retirés de la boîte de manière aléatoire afin d'obtenir une densité proche de celle du polymère amorphe au cœur de la boîte. La simulation de production consiste en 8 à 15 million de tentatives de mouvements de Monte Carlo. Le système comprend 18 chaînes (DP=26-46) et l'épaisseur de la couche amorphe varie de 33 à 58,4 Å suivant les simulations.

Ces simulations ont permis à leurs auteurs d'étudier la formation de ponts entre les deux faces cristallines, de boucles sur une même face et la répartition des bouts de chaîne.

2.4 Conclusions

Les chaînes de polymère utilisées dans les simulations détaillées ci-dessus sont souvent très courtes par rapport au degré de polymérisation moyen d'un polymère réel (cf. Table 1). Par conséquent, les auteurs ont simulé des liquides visqueux plus que des systèmes polymériques. Les liquides de molécules organiques de faible masse molaire ont l'avantage de se relaxer relativement rapidement.

article	DP maximum utilisé	type de polymère	masse molaire (g.mol ⁻¹)	M _N expérimentale
15	26	Polypropylène	1110	
43	~ 100			
51	80			
6	10			
57	20			
60	50		2450	
13	30			
7	76	Polypropylène	3214	
17	15000	Polyéthylène	420 000	
18	1100	PBMA	138 600	1 334 000
65	20			
66	100		4900	
55	32			
68	30 / 40	PP / PE	1260 / 1120	480 000 / 215 000
69	125 / 145	PMMA / PTFE	12500 / 14500	
70	23	Polyéthylène	644	

Table 1: Degré de polymérisation utilisé dans les simulations détaillées dans le paragraphe 2.

La seule simulation qui a utilisé un degré de polymérisation réaliste est celle du système de nanocomposite entouré de chaînes de polyéthylène par Brown *et al.*¹⁷. Cependant, ces chaînes ont été relaxées sans la présence de la nanoparticule et cette dernière a été introduite ultérieurement. En effet, Brown *et al.* se sont servis de l'hypothèse de Flory pour relaxer leur longue chaîne efficacement. Cette hypothèse n'est valable que dans le cas d'un système dans la masse et n'est donc pas adaptée au cas des surfaces. L'introduction de la nanoparticule après coup perturbe la conformation de la chaîne sans qu'elle puisse être relaxée ni avec de la dynamique moléculaire (cela prendrait des années), ni avec leur algorithme de chaînes fantômes, qui n'est pas adapté aux surfaces.

Nous voulons être capables de construire des modèles de polymères atomistiques de grande longueur, c'est-à-dire dont la relaxation n'est pas possible directement avec de la dynamique moléculaire (ou un algorithme de Monte Carlo) dans un temps de calcul raisonnable. Par ailleurs, nous souhaitons être capables de relaxer des systèmes denses et ne pas être obligés de passer par des chaînes fantômes. D'où cette idée de relaxer les chaînes grâce à un modèle à gros grains et de réintroduire les atomes à un stade ultérieur. La méthode que nous souhaitons développer sera applicable à de nombreuses situations et nous allons la tester sur un système de cellulose. Nous justifierons le choix de ce polymère dans le chapitre suivant.

3 La cellulose

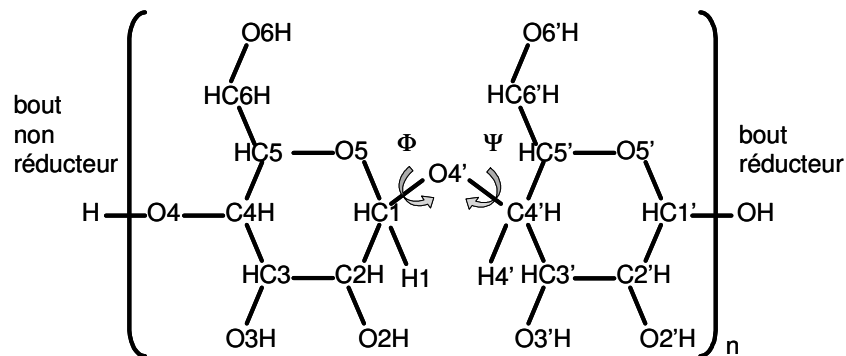


Figure 2: Nomenclature de la cellulose.

La cellulose est un β -1,4-polyacétal isotactique de cellobiose (4-O- β -D-glucopyranosyl-D-glucose) (cf. Figure 2). Ce polymère semi-cristallin est le principal constituant des plantes et c'est la plus importante ressource de carbone sur terre. Son degré de polymérisation moyen dépend largement de la source de cellulose utilisée. Pour les celluloses naturelles, il varie de 600 pour la cellulose produite par la bactérie acétobacter ⁷², jusqu'à 26500 pour la cellulose extraite de l'algue valonia ⁷³. Le degré de polymérisation moyen des cristallites est estimé à quelques centaines ⁷³. Les cristallites de cellulose ont des mailles très différentes suivant leur origine. On dénombre 7 structures cristallines différentes ⁷⁴. La présence de zones amorphes dans les fibres de cellulose est mise en évidence, entre autre, par des expériences de résonance magnétique nucléaire du carbone treize à rotation à l'angle magique à polarisation croisée ⁷⁵. Parmi ces chaînes amorphes, on distingue les chaînes de surface, les chaînes para-cristallines qui restent partiellement alignées le long de l'axe fibrillaire et les chaînes complètement désordonnées qui sont concentrées entre les cristallites. Il est probable que toutes ces chaînes, bien que désordonnées par rapport au cristal, conservent une certaine structure. Il est très difficile d'obtenir des résultats expérimentaux précis sur la nature des zones amorphes. La température de transition vitreuse de la cellulose est estimée aux alentours de 500 K ⁷⁶, mais elle n'a jamais été mesurée avec précision car elle est proche de la température de décomposition thermique. Sa densité est d'environ 1,48 g.cm⁻³ ⁷⁷, alors que la densité des phases cristallines varie entre 1,58 et 1,64 ⁷⁶. Le caractère amorphe est souvent associé à une déficience du réseau de liaisons hydrogène par rapport au cristal. Les liaisons hydrogènes sont mises en évidence par deux grandes méthodes : la deutération des hydroxyles suivie par FTIR ⁷⁸, ou le degré de réaction de ces hydroxyles avec le chlorure de NNdiéthylaziridinium ^{79, 80}.

La cellulose provenant du bois est majoritairement utilisée sous sa forme fibreuse dans les industries du papier, du carton et des non-tissés. Celle provenant du coton est aussi utilisée sous sa forme fibreuse dans l'industrie textile. Seule une portion mineure est utilisée sous forme de pulpe de bois ou de linters de coton afin de produire des fibres synthétiques (acétate et viscose principalement), des films de cellulose régénérée et des dérivés de cellulose (esters et éthers). De petites quantités de cellulose sont aussi utilisées sous formes de microcristaux dans les suspensions colloïdales.

Les propriétés des interfaces de cellulose ont une grande importance dans les industries textiles et papetières et de plus en plus dans les composites. Le bois est un exemple particulièrement évolué de composite naturel, où des microfibrilles de cellulose renforcent un réseau de lignine, qui a aussi un rôle de stabilisant chimique. Les composites renforcés par des fibres de bois sont de plus en plus utilisés à cause de l'abondance naturelle de ces fibres, de leur facilité d'extraction et de leur recyclabilité ⁸¹. Cependant, la résistance (à la traction, à la flexion, ...) de ces composites n'est pas aussi bonne qu'on le souhaiterait. Cela est dû au fait que les efforts sont mal transmis de la matrice aux fibres. En effet, les fibres de cellulose sont hydrophiles et adhèrent mal à une matrice polymère généralement hydrophobe (les polymères les plus couramment utilisés dans ces composites sont les polyoléfines, le polychlorure de vinyle et le polystyrène). Il est donc important de comprendre la structure des surfaces de fibres de cellulose pour pouvoir la modifier adéquatement. Li et Matuana ⁸¹ ont amélioré l'adhésion entre ces fibres et une matrice de polyéthylène en estérifiant certains des groupes hydroxyles présents à la surface des fibres de cellulose par des molécules de polyéthylènes fonctionnalisées.

Nous avons choisi la cellulose pour illustrer notre étude de surfaces de polymères amorphes car son utilisation dans les composites intéresse le LMOPS. Par ailleurs une étude de dynamique moléculaire a déjà été effectuée au MPIP sur des surfaces de cellulose cristalline et il serait intéressant de la compléter par une étude des surfaces amorphes. De plus, la cellulose est une des molécules les plus étudiées, mais malgré cela, sa structure exacte n'est pas encore complètement élucidée ⁸². Son étude par modélisation moléculaire peut donc aider à mieux la connaître et à explorer la phase amorphe, qui est particulièrement difficile à caractériser expérimentalement. La phase amorphe, en raison de son comportement hydrophile, a une forte influence sur les propriétés physico-chimiques des matériaux cellulosiques. La caractérisation qualitative et quantitative des zones amorphes ainsi que l'étude de leur comportement dynamique pourrait ainsi permettre de mieux comprendre les propriétés des matériaux cellulosiques.

Les simulations par ordinateur sont un excellent moyen pour valider les mailles cristallographiques obtenues expérimentalement. Par ailleurs, les systèmes cristallins sont plus

faciles à simuler que les systèmes amorphes, car ils n'ont que très peu de degrés de liberté relaxables. De nombreuses simulations ont donc été effectuées pour modéliser les phases cristallines I et II de la cellulose avec des champs de forces génériques : MM2⁸³, MM3⁸⁴, CHARMM⁸⁵, GROMOS⁸⁶⁻⁸⁹, AMBER⁹⁰, Dreiding⁹¹, CVFF¹⁶, PCFF⁹², ou optimisés spécifiquement pour la cellulose^{93, 94}. Parallèlement, des simulations dans le vide^{95, 96, 97-100} ou en solution^{94, 101, 102} de petits oligomères de cellulose ont été effectuées pour étudier l'espace conformationnel de la cellulose grâce à la dynamique moléculaire. Elles ont été complétées récemment par des simulations *ab initio*¹⁰³⁻¹⁰⁵. Ces simulations utilisent de petites molécules, pour limiter le temps de calcul, et des conditions sous vide ou en solution pour éviter le problème de la relaxation très lente d'un système dense. Ce faisant, elles négligent les interactions intermoléculaires qui existent dans les systèmes denses et qui ont une influence sur la conformation des macromolécules et leur arrangement. Les simulations dans le volume sont beaucoup plus gourmandes en temps de calcul et ne sont donc apparues que très récemment. La cellulose amorphe n'a, à notre connaissance, été simulée jusqu'à maintenant que par Mazeau *et al.*^{16, 92}. Cependant les chaînes utilisées restent relativement courtes et les systèmes très petits.

Les surfaces de cellulose cristalline ont été étudiées par Biermann^{86, 87}, Heiner⁸⁸ et Mazeau¹⁶, alors que les surfaces de cellulose amorphe n'ont été abordées que par Mazeau¹⁶. Nous n'allons détailler ici que cette dernière, étant donné que la mise en œuvre d'une surface cristalline ne présente pas du tout les mêmes difficultés que celle d'une surface amorphe.

Mazeau a simulé l'interface entre la cellulose (dont sa phase amorphe qui nous intéresse ici) et la benzophénone. Il a utilisé le champ de forces CVFF¹⁰⁶ et un algorithme de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT (T = 323 K). Le système a été équilibré durant 100 ps, puis la simulation de production a duré 900 ps. Plusieurs simulations ont été effectuées en parallèle pour améliorer les statistiques. La phase amorphe est équilibrée dans une boîte cubique répétée périodiquement dans ses trois dimensions. Le volume de la boîte a été fixé de telle sorte à respecter la densité expérimentale de la phase amorphe (1,49 g.cm⁻³). De manière à répartir uniformément les dix chaînes (DP = 10) dans la boîte de simulation, la méthode de Meirovitch a été utilisée. C'est un algorithme de croissance des chaînes où la probabilité d'accepter l'ajout d'un atome n'est calculée qu'après avoir rajouté deux autres atomes et calculé les contraintes stériques qui s'en suivent. Une fois que les chaînes ont toutes atteint leur longueur nominale, la taille de la boîte est augmentée et les 17 molécules de benzophénone sont placées les unes après les autres de manière aléatoire sur la surface cellulosique ainsi créée. Ensuite une combinaison de dynamique moléculaire et de minimisation d'énergie est utilisée pour déterminer les sites de greffage possibles. Pendant cette étape les squelettes des molécules de cellulose sont gelés, seuls les groupement hydroxyles sont

mobiles. Puis, l'espace vide de la boîte de simulation est rempli de molécules d'eau. Ensuite le gel du squelette des chaînes est aboli et le système est simulé pendant 1 ns à 323 K. Comme les auteurs l'ont souligné, cette durée est trop faible pour tirer des conclusions définitives sur l'évolution du système dans le temps.

Les défauts de cette simulation sont premièrement la petite taille des molécules (DP=10) et deuxièmement l'étroitesse de la couche de cellulose étudiée (~1,5 nm), qui induit nécessairement des effets de bords.

La méthode que nous allons exposer dans la suite de ce manuscrit palliera certains de ces problèmes, en permettant de simuler de plus gros systèmes, de les relaxer et d'étudier leur dynamique à plusieurs échelles.

4 Simulations moléculaires

4.1 Problème d'échelle :

Les propriétés des polymères se manifestent à diverses échelles de temps et d'espace. Les vibrations des liaisons atomiques sont à l'échelle de l'Ångström et de la femtoseconde, alors que la propagation de fissure dans les matériaux composites se trouve à l'échelle du millimètre et de la seconde. Il est impossible, avec les moyens informatiques actuels, de mettre au point une méthode de simulation permettant de couvrir toutes ces échelles de temps et d'espace en même temps. Les modèles contenant tous les détails subatomiques nécessitent des temps de calcul élevés pour simuler quelques atomes (jusqu'à une centaine maximum). Bien que la puissance des processeurs augmente rapidement, il est improbable qu'on puisse simuler à cette échelle un polymère, dont une seule chaîne contient déjà quelques milliers d'atomes, avant quelques dizaines d'années. Un certain nombre d'astuces ont donc été mises au point pour accélérer les simulations et simuler des systèmes de plus en plus gros, pendant un maximum de temps.

1. Les conditions aux limites périodiques :

Un système réel contient un nombre d'atomes énorme (de l'ordre de $\mathcal{N}=6,022.10^{23}$). En principe, il faut calculer un nombre d'interactions proportionnel au nombre de particules au carré. Il est illusoire de vouloir calculer un nombre d'interactions supérieur à quelques milliards si on veut garder un temps de simulation raisonnable. Par ailleurs, limiter la taille du système à quelques molécules introduirait des effets de bords inadmissibles. Pour pallier ce problème, la plupart des auteurs utilisent donc une boîte de simulation contenant quelques molécules, répétée à l'infini de manière périodique dans toutes les directions. Ainsi les molécules de la boîte source sont entourées de copies d'elles même et elles ont ainsi l'impression de se situer au cœur d'un système dense. Cette astuce permet donc de limiter les effets de bord tout en permettant de ne calculer qu'un nombre réduit d'interactions. Dans le cas des surfaces, la boîte est souvent répétée dans deux directions seulement.

2. Utilisation d'un rayon de coupure :

Les interactions de van der Waals entre deux particules diminuent rapidement au fur et à mesure que la distance entre ces particules est grande. Il est donc judicieux de penser qu'à partir d'une certaine distance, elles sont négligeables. C'est de cette constatation qu'est venue l'idée d'introduire un rayon de coupure à partir duquel on considère que les interactions entre deux particules sont négligeables, qu'elles peuvent être assimilées à zéro. Par conséquent, on ne calcule plus que les interactions entre les particules séparées par une distance inférieure à ce rayon de

coupure, ce qui fait une économie de calcul importante. Cependant, le fait de tronquer le potentiel à une certaine distance introduit une discontinuité des forces au rayon de coupure. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer quelques manipulations pour éviter ce phénomène. Certains auteurs modifient le potentiel à l'approche du rayon de coupure, pour qu'il s'annule exactement à cette valeur. D'autres translatent le potentiel pour annuler sa valeur au rayon de coupure.

3. Méthodes rapides d'évaluation des interactions à longue échelle :

Pour les interactions électrostatiques, à longue portée, on peut aussi utiliser un rayon de coupure en prenant la précaution d'introduire des corrections à longue échelle par le biais de champ de réaction (cf. Eq. 9 du paragraphe 4.2) ou de méthodes faisant appel à l'espace réciproque (sommations d'Ewald ¹⁰⁷). Ces dernières nécessitent toujours de calculer un nombre d'interactions proportionnel au carré du nombre de particules contenu dans le système (N). Elles peuvent être accélérées, en limitant le nombre d'interactions à calculer à un nombre proportionnel à $O(N \log N)$ par le calcul de transformées de Fourier rapides ou même $O(N)$ grâce à des méthodes plus sophistiquées ¹⁰⁸ (particle-particle-particle-mesh ^{109, 110}, multi-grid Ewald ¹¹¹). Le calcul des interactions électrostatiques étant l'élément limitant de la plupart des programmes de simulations moléculaires, l'utilisation de ces méthodes rapides permet d'accélérer la simulation de manière significative.

Par ailleurs, on peut aussi utiliser une décomposition de la boîte de simulation en cellules liées avec une liste de voisins, pour permettre de réduire le nombre d'interactions non-liées à un nombre proportionnel à $O(N)$.

4. Multiple pas d'intégration :

Le pas d'intégration utilisé dans les simulations de dynamique moléculaire est habituellement petit, car il est limité par la fréquence de vibration des liaisons et des angles. De ce constat est partie l'idée de diviser les mouvements en deux groupes. Les mouvements lents seront simulés avec un pas d'intégration plus important, alors que les mouvements rapides conserveront un pas d'intégration court ¹¹². A temps de calcul égal pour chaque itération, le fait d'augmenter le pas d'intégration permet de simuler le système plus longtemps.

5. Parallélisation :

Une autre méthode pour accélérer les simulations, c'est d'utiliser plusieurs processeurs en parallèle. Chaque processeur s'occupera d'un domaine précis de la boîte de simulation. Une des limitations des codes parallèles, c'est que si on décompose la boîte en de trop nombreux domaines, le code va mettre énormément de temps pour communiquer les informations entre les processeurs. Si par ailleurs, on limite la communication aux domaines les plus proches, alors la taille de ces

domaines est physiquement limitée par le rayon de coupure utilisé dans la simulation. La parallélisation, ou vectorisation, reste néanmoins une méthode fiable pour gagner un ordre de grandeur dans le temps ou l'espace.

6. Chaînes fantômes dans l'approximation de Flory :

Dans le cas des simulations de polymères, on peut étudier la conformation des chaînes en utilisant l'hypothèse de Flory ²⁰, qui stipule que les interactions à longue échelle sont écrantées dans les fondus de polymères purs et que par conséquent la conformation de ces chaînes peut être décrite en ne considérant qu'un certain nombre d'interactions intramoléculaires entre proches voisins. C'est-à-dire qu'il suffit de simuler des chaînes isolées (fantômes) et que le nombre d'interactions à calculer est par conséquent très limité. On peut ainsi relaxer des chaînes de masse molaire élevée rapidement et faire leur étude conformationnelle. En revanche, cette technique ne permet pas de simuler des systèmes denses directement, il faut d'abord relaxer les chaînes fantômes, avant de les placer aléatoirement dans une boîte de simulation au volume adéquat et d'introduire graduellement le potentiel non-lié de manière à faire disparaître tous les mauvais contacts entre les molécules ^{26, 113}. Par ailleurs, cette technique ne peut pas être utilisée pour modéliser les surfaces de polymères, car la conformation des chaînes près des interfaces n'entre plus dans l'approximation de Flory.

7. Grossissement de grain :

Une fois que l'on a épuisé les astuces pour rendre les méthodes de calcul plus économiques, il faut réduire le nombre d'interactions à calculer, c'est-à-dire le nombre de particules du système, si on veut encore diminuer les temps de calcul. Le fait de modéliser les molécules avec plus ou moins de détails permet ainsi de faire varier fortement les temps de simulation. Si nous utilisons toutes nos connaissances de la structure de la matière, nous pouvons simuler des modèles où les particules de base sont les électrons. Cependant, calculer les interactions entre tous les électrons contenus dans un système polymérique prendrait des temps de calcul infinis. Si on grossit le grain et que l'on considère l'atome comme particule de base, il est alors possible de simuler des systèmes de l'ordre de 10 000 atomes durant quelques nanosecondes. Cependant, ce laps de temps ne permet pas d'observer la relaxation de longues chaînes de polymères. Le grossissement suivant consiste à utiliser des atomes unifiés, où les atomes pendants (principalement hydrogènes) sont soudés avec l'atome qui les relie au reste de la molécule. Ce degré de grossissement n'est toujours pas satisfaisant pour simuler des systèmes polymériques durant un temps important. L'étape suivante consiste à prendre pour particule de base une unité répétitive, ou un groupe d'unités répétitives. Ensuite il existe des modèles où la particule de base représente une partie voire la totalité d'une chaîne. Puis viennent les modèles colloïdaux et enfin les éléments finis (cf. Figure 1 de l'Annexe

III). Les modèles dont la particule de base est plus grosse que quelques unités répétitives perdent la mémoire de l'enveloppe des molécules. Si on veut étudier la conformation des chaînes, il faut se limiter dans le grossissement de grain aux modèles qui conservent cette enveloppe, c'est-à-dire ceux dont le grain de base est une unité répétitive. Cela limite donc le temps de simulation accessible. Cependant ces modèles à gros grains ont l'avantage de pouvoir utiliser des pas d'intégration environ 10 fois plus grands que les modèles atomistiques, ajouté au fait que le nombre de particules est moindre, on peut diviser les temps de simulation par 1000 (cf. paragraphe 6 de l'annexe VII). Ils permettent donc d'atteindre des temps de simulation de l'ordre de la milliseconde et des longueurs de chaînes compatibles avec les degrés de polymérisation expérimentaux. Les modèles à gros grains sont cependant relativement inefficaces pour des polymères dont les unités répétitives sont trop petites (oléfines). En effet, soit on considère que la particule élémentaire est une unité répétitive, dans ce cas on ne gagne pas grand-chose par rapport aux modèles à atomes unifiés, soit on considère que la particule élémentaire est plus importante et alors on perd l'enveloppe de la chaîne.

Le grossissement de grain est une astuce très utile, mais il ne faut pas perdre de vue que de nombreuses propriétés des polymères ne peuvent pas être étudiées à une échelle donnée (cf. Annexe III). Par conséquent une approche combinée sur plusieurs échelles serait plus adéquate à l'étude des polymères.

Dans notre étude de la cellulose, nous avons utilisé des méthodes de simulation utilisant les conditions périodiques aux limites, un rayon de coupure pour les interactions non-liées associé à des corrections à longue échelle et un code parallèle. Notre but final est de produire des systèmes relaxés de cellulose amorphe dans le volume et aux interfaces. Nous avons mené deux approches en parallèle, une avec un modèle atomistique et des chaînes fantômes (limitée à l'étude du système dans la masse) et une autre utilisant un modèle à gros grains pour relaxer les chaînes avant de réintroduire les atomes. Nous voulons garder l'enveloppe des molécules, c'est pourquoi nous ne pouvons pas pousser le grossissement de grain trop loin. Pour simuler ce modèle à gros grains de manière optimale, nous avons développé un code parallèle *ddgmq_num* (cf. Annexe VII).

4.2 Développement de champ de forces

Dans le cadre de l'étude de la cellulose amorphe nous allons développer un champ de forces pour notre modèle à gros grains. Nous voulons résumer ici les grandes étapes du développement de champs de forces. Nous nous appuyerons pour cela sur le cas de la cellulose amorphe vitreuse, mais aussi sur une étude d'optimisation de champs de forces pour le tétrahydrofurane (THF) liquide (Annexe I) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) liquide (Annexe II). Nous considérerons dans cette section que la particule de base est l'atome. Le cas où la particule de base correspond à une unité répétitive du polymère s'en déduit facilement.

Un champ de forces est une approximation des forces agissant sur les molécules. Il représente les effets moyens des mouvements des électrons. Comme il est empirique, un choix judicieux de sa forme mathématique et de ses paramètres est nécessaire pour garantir sa validité. On se base souvent sur des observations expérimentales pour développer un champ de forces. Dans le cas des champs de forces pour modèles à gros grains, on peut se baser sur des observations à des niveaux de grossissements plus faibles. Par exemple, on se sert dans les modèles atomiques des charges partielles obtenues sur des fragments de molécules simulés au niveau électronique ; on se sert dans les modèles à gros grains, en guise de longueur de liaison, de la distance entre deux centres de masses d'unités répétitives successives simulées au niveau atomistique, etc...

Nous allons détailler la forme mathématique d'un champ de forces (divisée en potentiel de connectivité et potentiel non-lié), avant de nous intéresser à l'optimisation de ses paramètres en fonction des données provenant soit d'expériences, soit d'autres simulations.

Le potentiel de connectivité

Dans le cas d'un champ de forces atomistique, le potentiel de connectivité contient habituellement des termes pour réguler l'allongement des liaisons, la déformation angulaire et les torsions.

L'allongement d'une liaison peut être contrôlé soit en fixant par une contrainte rigide la distance entre les deux atomes formant la liaison (algorithme SHAKE¹¹⁴), soit en autorisant une faible fluctuation modélisée, par exemple, par un potentiel harmonique:

$$V_{\text{liaison}}(r) = \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2 \quad (1)$$

où r est la distance entre les atomes liés, r_0 sa valeur d'équilibre et k_r est la constante de force. Dans le cas du modèle à gros grains de la cellulose, nous avons utilisé la forme harmonique, alors que dans le modèle atomistique de la cellulose, ainsi que ceux du THF et du DMSO, l'algorithme

SHAKE est utilisé. Il est en effet plus économique de contraindre la longueur des liaisons dans un système atomistique.

La déformation angulaire peut être contrôlée en utilisant l'un des potentiels suivants :

$$V_{\text{angle}}(\theta) = \begin{cases} \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0)^2 & (2) \\ \frac{k_{\theta}}{2} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 & (3) \\ \frac{k_{\theta}}{2} (1 - \cos(\theta - \theta_0)) & (4) \end{cases}$$

où θ est l'angle entre deux liaisons, θ_0 sa valeur d'équilibre et k_{θ} la constante de force. Dans le cas de la cellulose atomistique, l'équation 3 a été utilisée; dans le cas du THF et du DMSO, l'équation 2 a été utilisée; dans le cas de la cellulose à gros grains on a utilisé un potentiel numérique. L'équation 4 est utile dans le cas particulier où $\theta_0=180^\circ$.

Les torsions peuvent être contrôlées en utilisant l'un des potentiels suivants :

$$V_{\text{torsion}}(\tau) = \begin{cases} \frac{k_{\tau}}{2} (1 - \cos p(\tau - \tau_0)) & (5) \\ \sum_{m=0}^6 C_m \cos^m(\tau) & (6) \end{cases}$$

où τ est l'angle de torsion, τ_0 sa valeur d'équilibre, k_{τ} la constante de force et C_m les coefficients d'un polynôme d'ordre 6. Dans le cas de la cellulose on a utilisé l'équation 6, alors que dans le cas du THF et du DMSO on a utilisé l'équation 5.

Quand on souhaite geler la rotation d'un angle de torsion, on peut utiliser un potentiel harmonique :

$$V_{\text{dièdre}}(\tau) = \frac{k_{\tau}}{2} (\tau - \tau_0)^2 \quad (7)$$

On a utilisé un tel potentiel dans certaines simulations du THF pour artificiellement maintenir tous les atomes de la molécule dans un même plan.

Le potentiel non-lié

Il contient généralement deux contributions modélisant les interactions électrostatiques entre les charges partielles et les interactions de van der Waals.

Les interactions électrostatiques sont basiquement représentées par un potentiel de Coulomb:

$$V_{\text{coulomb}}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (8)$$

où q_i est la charge partielle de l'atome i , r_{ij} est la distance entre les atomes i et j et ϵ_0 est la permittivité du vide. Les interactions électrostatiques se font sentir à longue échelle, pourtant il est courant dans les simulations de ne calculer ces interactions qu'entre des paires d'atomes dont la distance est inférieure à un rayon de coupure (r_{cutoff}). En effet, il est très coûteux de calculer toutes les interactions possibles quand la taille d'un système devient imposante. Pour pallier les termes manquant (les interactions entre les atomes séparés par une distance supérieure au rayon de coupure), différentes méthodes ont été mises au point. La première, utilisée dans le programme *YASP*¹¹⁵, avec lequel nous avons simulé le THF et le DMSO, fait appel à une constante de champ de réaction (ϵ_{RF}). L'équation 8 devient:

$$V_{\text{coulomb}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{ij}} + \frac{\epsilon_{\text{RF}} - 1}{2\epsilon_{\text{RF}} + 1} \frac{r_{ij}^2}{r_{\text{cutoff}}^3} \right] \quad (9)$$

Dans le cas du programme *gmq*¹¹⁶, utilisé pour simuler la cellulose, une sommation d'Ewald est utilisée. Elle sépare les interactions électrostatiques en un terme dans l'espace réel, un terme dans l'espace réciproque et un terme propre. Seule la partie réelle est tronquée par le rayon de coupure. Cependant, le nombre de vecteurs dans l'espace réciproque est aussi limité.

Les interactions de van der Waals peuvent être modélisées par des potentiels de formes fonctionnelles diverses. Parmi celles-ci, deux sont couramment utilisées :

$$V_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (10)$$

$$V_{\text{Buckingham}}(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{B}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (11)$$

L'équation 10 correspond à la formulation de Lennard-Jones, c'est la forme que nous avons utilisée dans l'étude du THF et du DMSO. L'équation 11 correspond à la formulation de Buckingham, c'est la forme que nous avons utilisée dans l'étude de la cellulose atomistique.

L'optimisation du champ de forces

En plus de la forme mathématique, le champ de forces est représenté par ses paramètres, qui sont variables suivant les molécules simulées. Les paramètres associés au potentiel non-lié sont ϵ et σ dans le cas d'une formulation de Lennard-Jones, ou A , B et C dans le cas de la formulation de Buckingham, plus les charges partielles. Les paramètres associés au potentiel de connectivité sont les constantes de force et les valeurs à l'équilibre des longueurs de liaisons, angles et torsions. Ces paramètres doivent être optimisés pour représenter au mieux les propriétés du système étudié. Il

existe des champs de forces universels, qui proposent des paramètres applicables à toutes molécules, des champs de forces valables pour une famille de molécules et des champs de forces spécifiques à une molécule, voire à une molécule dans un environnement précis. Plus les paramètres sont spécifiques, plus la prédiction du modèle sera bonne, mais plus l'obtention de ces paramètres sera difficile.

Dans nos simulations nous utilisons toujours des modèles spécifiques. L'optimisation des paramètres peut se faire à la main, ou automatiquement. Dans le cas du THF et du DMSO, une méthode automatique a été utilisée pour obtenir des paramètres optimaux. Cette méthode est basée sur la minimisation d'une fonction de mérite par un algorithme de simplex ¹¹⁷. La fonction de mérite est calculée de manière à estimer l'efficacité du champ de forces à reproduire certaines propriétés physiques du système étudié (cf. Annexes I, II et III).

Dans certains cas, l'utilisation de potentiels analytiques devient pesante. Lors du développement de champs de forces pour des modèles à gros grains, on est souvent obligé d'utiliser des formes analytiques exotiques (cf. Annexe III) afin d'optimiser un potentiel non-lié par rapport aux fonctions radiales de distributions. Ces formes exotiques n'ont plus de sens physique et il est alors plus élégant d'utiliser un potentiel numérique. C'est ce que nous avons fait pour modéliser la cellulose à gros grains. L'optimisation du potentiel non-lié a fait appel à la méthode d'inversions de Boltzmann itératives ^{118, 119}. Le principe de cette méthode est d'obtenir le potentiel de van der Waals à l'itération n+1 (V^{n+1}_{vdw}) à partir de ce potentiel à l'itération n (V^n_{vdw}) et de l'inversion de Boltzmann du rapport de la fonction radiale de distribution ($g^n(r)$) obtenue avec le potentiel V^n_{vdw} sur la fonction radiale de distribution cible $g^{cible}(r)$:

$$V^{n+1}_{vdw}(r) = V^n_{vdw}(r) + k_B T \ln\left(\frac{g^n(r)}{g^{cible}(r)}\right) \quad (12)$$

Dans le cas de la cellulose atomistique, nous avons utilisé un champ de forces qui a été optimisé sur les phases cristallines par rapport à des données expérimentales (densité, paramètres de mailles, ...). Dans le cas de la cellulose à gros grains, nous avons développé un nouveau champ de forces et nous l'avons optimisé par rapport à des données structurales obtenues au niveau atomistique. Pour cela, nous avons simulé au préalable de petits oligomères de cellulose au niveau atomistique. Ces simulations sont détaillées au chapitre suivant.

5 Simulation d'oligomères au niveau atomistique

Les petits oligomères peuvent être relaxés dans un temps raisonnable avec des méthodes de simulation atomistiques classiques. Par ailleurs, il est fort probable qu'ils présentent les mêmes caractéristiques structurales fondamentales que les chaînes plus longues. La simulation de ces oligomères permet donc d'extraire ces informations structurales de manière à produire des modèles à gros grains fiables pour des chaînes plus longues. La simulation de petits oligomères de cellulose est donc la première étape dans le développement d'un modèle à gros grains de la cellulose, qui nous permettra par la suite de relaxer de longues chaînes.

5.1 Champ de forces

Par manque de temps, nous n'avons pas développé notre propre champ de forces atomistique pour la cellulose. Nous avons utilisé un champ de forces existant. Nous avons cherché un champ de forces spécifique à la cellulose, jugeant qu'il reproduirait mieux la structure de la molécule qu'un champ de forces générique. Il n'en existe qu'un à notre connaissance, celui de Neyertz⁹³. Il faut noter que parmi les champs de forces génériques, GROMOS a démontré son efficacité pour simuler la cellulose^{86, 87, 89, 102}, mais il a le désavantage d'utiliser des atomes unifiés.

Le champ de forces de Neyertz, que nous abrègerons à son initiale N par la suite, a été optimisé à partir des paramètres du champ de forces pour les hydrocarbures de Reiling *et al.*¹²⁰. Reiling *et al.* précisaient dans leur article qu'ils avaient choisit une nouvelle forme mathématique pour le potentiel de torsion, de manière à modéliser correctement la différence d'énergie entre les conformères en plus de la barrière d'énergie entre les conformères. Or la différence d'énergie entre les conformères est souvent donnée par le potentiel non-lié entre deux atomes séparés par trois liaisons (interactions 1-4). Par conséquent, Neyertz a estimé que dans les simulations de Reiling *et al.*, les interactions 1-4 n'étaient pas prises en compte par le potentiel non-lié, mais seulement par le potentiel de torsion. Cela lui a permis de développer un champ de forces qui reproduisait bien la densité des phases cristallines I α et I β de la cellulose (cf. Table 2). Cependant, ce champ de forces prédit une conformation d'équilibre autour de l'angle de torsion du groupement hydroxyméthyle (ω = O5-C5-C6-O6) qui ne correspond pas aux conformations décalées (gt, gg, tg) qui sont attendues pour la cellulose (cf. Figure 3). Partant de cette constatation, nous pensons que le champ de forces de Reiling *et al.* nécessite en réalité que ces interactions 1-4 soient prises en charge par le potentiel

non-lié en plus du potentiel de torsion. Nous avons contacté les auteurs pour en avoir confirmation, mais ils n'ont pas daigné nous répondre. Des simulations utilisant les paramètres du champ de forces de Neyertz et un traitement des interactions 1-4 avec le potentiel non-lié (champ de forces N_{1-4}) produisent une distribution de ω dont les pics correspondent bien aux conformations décalées (cf. Figure 3). Cependant, la densité des systèmes est inférieure à celle prédite sans les interactions 1-4 d'environ 10% (cf. Table 2). Cela vient du fait que les charges partielles des atomes séparés par trois liaisons se repoussent, forçant les angles de liaisons à s'ouvrir. Les molécules ont par conséquent une enveloppe plus volumineuse, qui force la densité du système à diminuer. Si on ne modifie pas fortement les charges partielles, ou le traitement électrostatique pour les proches voisins ¹²¹, il est impossible de revenir à une densité proche de la valeur expérimentale tout en continuant à traiter les interactions 1-4 avec le potentiel non-lié.

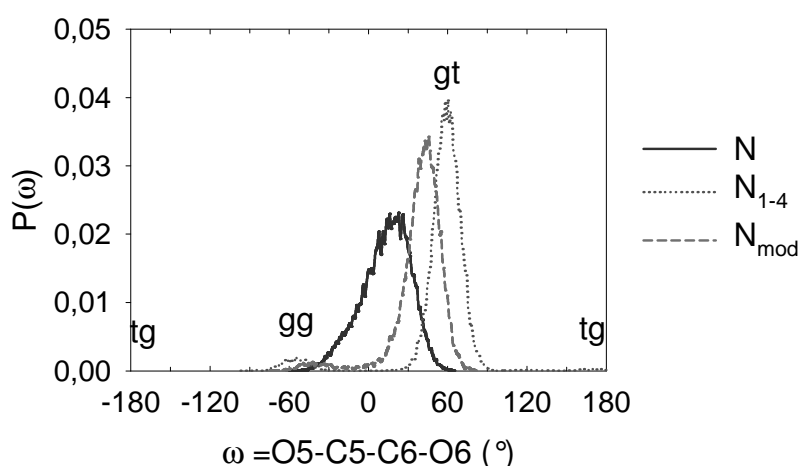


Figure 3: Distribution de ω pour une molécule de biose dans le vide à 300 K simulée avec le champ de forces de Neyertz ⁹³ (N), le même champ de forces en prenant en compte les interactions 1-4 avec le potentiel non-lié (N_{1-4}) et le même champ de forces avec une modification du potentiel de torsion de ω (N_{mod}). La convention utilisée pour les angles de torsions est détaillée dans la figure 3 de l'Annexe IV.

Comme les charges partielles que nous utilisons ont été déduites de simulations *ab initio* par la méthode de Mulliken et que par ailleurs elles correspondent bien aux charges partielles publiées dans la littérature pour des molécules similaires, nous pensons qu'il ne serait pas raisonnable de les modifier de manière significative. Nous avons par conséquent décidé de modifier légèrement le potentiel de torsion de ω , afin de prédire son orientation de manière correcte, tout en gardant une densité élevée grâce à l'absence d'interactions 1-4 non-liées. Nous avons pour cela réoptimisé les paramètres C_0 à C_6 (cf. Eq. 6) du potentiel de ω , de manière à ce que la somme des contributions du potentiel de torsion autour de la liaison C6-O6 reproduise la distribution d'énergie trouvée par Kony *et al.* avec des simulations *ab initio* ¹²¹. Le potentiel de torsion de l'angle ω obtenu est :

$$V_{\text{tors}}(\omega) = -4.33 + 0.745 \cos(\omega) + 4.118 \cos^2(\omega) + 0.545 \cos^3(\omega) + 0.276 \cos^4(\omega) - 0.310 \cos^5(\omega) - 0.0316 \cos^6(\omega) \quad (13)$$

Les coefficients sont donnés en kcal.mol⁻¹.

Ce nouveau champ de forces, que nous appellerons N_{mod} , produit une meilleure distribution pour ω (cf. Figure 3), avec un pic majeur centré autour de 45° (gt) et un mineur autour de -45° (gg). Ces pics sont légèrement décalés vers zéro par rapport aux configurations décalées (gt=60°, gg=-60°). Comme la distribution d'énergie fournie par Kony *et al.* correspond à une énergie totale et pas seulement à une énergie due au potentiel de torsion, nous n'obtenons pas une distribution de ω dont les pics correspondent exactement aux conformations décalées. Il faudrait réoptimiser le potentiel de manière itérative afin d'avoir une distribution de ω idéale. Nous n'avons pas eu le temps de faire une optimisation complète, mais nous pensons que la modification que nous avons apportée est suffisante pour que le champ de forces dans son ensemble représente de manière satisfaisante les propriétés structurales de la cellulose amorphe.

S. Neyertz a eu la gentillesse de bien vouloir ressimuler ses systèmes cristallins (I α et I β) avec les champs de forces N_{1-4} et N_{mod} . Par ailleurs, elle a aussi mis en œuvre spécialement pour nous une simulation de la cellulose II. Elle nous a permis de publier ici les résultats (listés dans la Table 2) de ces simulations. Si on utilise N_{1-4} , la densité des phases cristallines est plus basse que la densité expérimentale (de 6% pour I α et 8% pour I β). Cela se traduit par des longueurs de maille plus longues et un angle γ plus ouvert. Si on utilise N_{mod} , les densités prédites coïncident aux valeurs expérimentales à 2% près. Cependant, la cellulose II, qui est supposée monoclinique par des expériences de rayons-X¹²², est devenue orthorhombique au cours de la simulation. Malgré cela, ces résultats sont plutôt encourageants et ils nous permettent de dire que le champ de forces modifié reproduit correctement les mailles cristallines I α et I β de la cellulose.

		cristal I α	cristal I β	cristal II	octaose amorphe	tetraose amorphe
ρ (kg.m ⁻³)	N	1560	1613	-	-	-
	N ₁₋₄	1494	1484	-	1370	1379
	N _{mod}	1555	1591	1624	1426	1424
	exp	1616 ¹²³	1636 ¹²⁴	1603 ¹²²	1485 ⁷⁷	1485 ⁷⁷
% gt	N	77	72	-	-	-
	N ₁₋₄	95	83	-	77	78
	N _{mod}	99	83	98	94	84
% gg	N	23	27	-	-	-
	N ₁₋₄	5	14	-	22	21
	N _{mod}	1	14	2	6	16
a (Å)	N	6,95	7,57	-		
	N ₁₋₄	7,14	7,60	-		
	N _{mod}	7,10	7,72	8,76		
	exp	6,74 ¹²⁵	7,85 ⁹³	8,01 ¹²²		
b (Å)	N	5,80	8,57	-		
	N ₁₋₄	6,07	9,21	-		
	N _{mod}	5,86	8,55	7,33		
	exp	5,93 ¹²⁵	8,25 ⁹³	9,04 ¹²²		
c (Å)	N	10,43	10,38	-		
	N ₁₋₄	10,54	10,54	-		
	N _{mod}	10,41	10,36	10,34		
	exp	10,36 ¹²⁵	10,36 ⁹³	10,31 ¹²²		
α (°)	N	117	90	-		
	N ₁₋₄	118	90	-		
	N _{mod}	117	90	90		
	exp	117 ¹²⁵	90 ⁹³	90 ¹²²		
β (°)	N	113	90	-		
	N ₁₋₄	114	90	-		
	N _{mod}	115	90	90		
	exp	113 ¹²⁵	90 ⁹³	90 ¹²²		
γ (°)	N	83	97	-		
	N ₁₋₄	89	100	-		
	N _{mod}	86	97	90		
	exp	81 ¹²⁵	96,66 ⁹³	117 ¹²²		

Table 2: Densité, conformation de ω et paramètres de maille pour différents systèmes de cellulose en fonction du champ de forces utilisé N, N₁₋₄ ou N_{mod}. Nous avons aussi rappelé les valeurs expérimentales (exp) quand elles étaient disponibles. La densité expérimentale indiquée pour le tetraose et l'octaose amorphe correspond en fait à la densité de la cellulose amorphe, c'est-à-dire de chaînes beaucoup plus longues.

Nous avons dans un premier temps utilisé le champ de forces N₁₋₄ (Annexe IV), puis dans un deuxième temps le champ de forces N_{mod} (Annexe VI) pour simuler de petits oligomères de cellulose (tetraose et octaose) dans le but d'extraire des informations structurales pour le modèle à gros grains. Nous allons détailler ces simulations dans le paragraphe suivant.

5.2 Relaxation

Les oligomères de cellulose sont semi-cristallins à température ambiante. Par conséquent, même dans nos systèmes complètement amorphes, la relaxation des chaînes ne pourra pas se produire à cette température pour des raisons cinétiques. Or il nous faut absolument des données structurales à 300 K pour développer un champ de forces à gros grains qui est spécifique à une température. Il faut donc simuler nos systèmes à haute température (800 K) pour les relaxer et les refroidir aussi lentement que possible pour les amener à température ambiante. La lenteur est toute relative, car le refroidissement le plus lent que nous puissions produire avec des simulations moléculaires est bien plus rapide que les refroidissements dans les systèmes réels. Dans notre première étude (Annexe IV), nous avons testé plusieurs schémas de refroidissements. Il semble que le mieux, dans le temps d'ordinateur qui nous est imparti, est de faire subir au système un refroidissement linéaire à la vitesse de $-0,5 \text{ K.ps}^{-1}$, jusqu'à ce que la température atteigne 500 K. Cette température correspond à peu près à la température de transition vitreuse de la cellulose ⁷⁶. Par conséquent les chaînes sont plus ou moins gelées à partir de cette température et il est donc inutile de continuer un refroidissement progressif. Le système est donc ensuite trempé de 500 K à 300 K.

5.3 Résultats

La cellulose et ses oligomères possèdent quelques caractéristiques structurales importantes. Ils sont formés d'unités glycosidiques. Chacune de ces unités est formée d'un cycle à 6 atomes pouvant se déformer, de deux groupements hydroxyles (O2H, O3H) et d'un groupement hydroxymethyl (C6O6H). Tous ces groupements hydroxyles sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Les unités glycosidiques sont reliées entre elles par un oxygène (O4). Comme les cycles à 6 sont relativement rigides, les torsions autour des liaisons de cet oxygène sont les principaux facteurs qui régissent la conformation du squelette de la molécule.

En ce qui concerne le plissement des cycles à 6, la conformation la plus stable est la chaise équatoriale ⁴C₁. Avec le champ de forces N_{mod}, la totalité des cycles ont adopté cette conformation. Avec le champ de forces N₁₋₄, 99 % des cycles ont adopté cette conformation. Ce pourcentage a été calculé en considérant qu'un cycle était en conformation chaise équatoriale si C5-C4-C3-C2 et C1-O5-C5-C4 sont compris entre 15° et 90° (la convention utilisée pour définir les angles de torsions est détaillée dans la figure 3 de l'Annexe IV).

Afin de caractériser les torsions autour de l'oxygène O4, liant deux unités glycosidiques, nous avons tracé une carte de Ramachandran ¹²⁶ (cf. Figure 4). Cette carte permet de corréler l'orientation de l'angle de torsion $\Phi = \text{H1-C1-O4'-C4'}$ avec l'orientation de $\Psi = \text{C1-O4'-C4'-H4'}$ (cf. Figure 2). On distingue sur cette carte des pics de population. Nous avons découpé la carte en différentes zones en fonction de ces pics (cf. figure 6 de l'Annexe IV). Lorsque l'on utilise le champ de forces N_{1-4} , les trois pics de population les plus importants sont situés respectivement dans la zone 3, centrée en $\{\Phi=45^\circ; \Psi=0^\circ\}$, la zone 4, centrée en $\{\Phi=150^\circ; \Psi=0^\circ\}$, et la zone 2, centrée en $\{\Phi=15^\circ; \Psi=-60^\circ\}$. Lorsque l'on utilise le champ de forces N_{mod} , les trois pics de population les plus importants sont situés dans la zone 3, la zone 4 et la zone 8, centrée en $\{\Phi=15^\circ; \Psi=-60^\circ\}$.

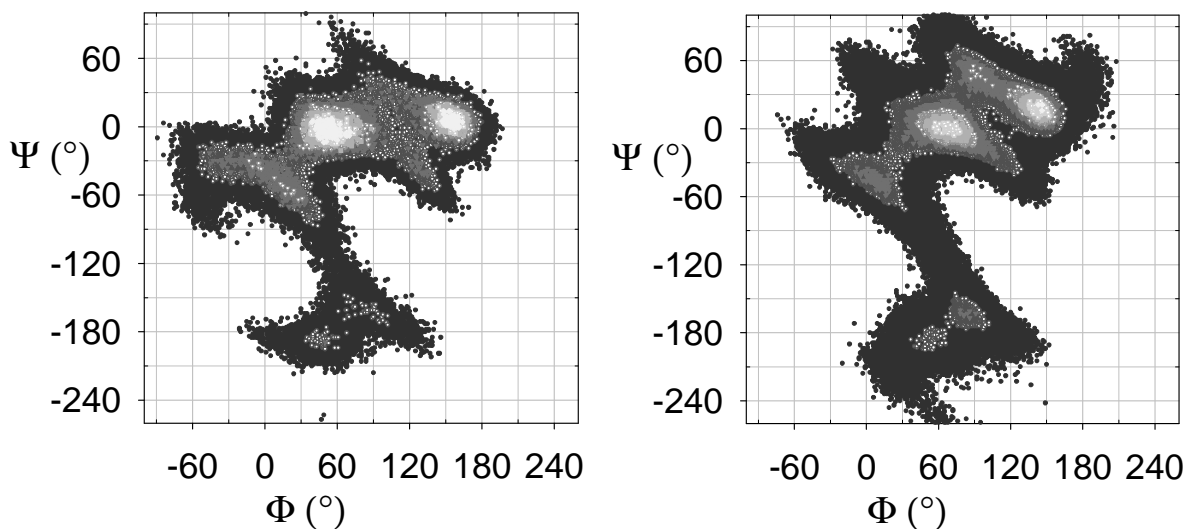


Figure 4: Carte de Ramachandran pour un système dense d'octaose à 300 K simulé avec le champ de forces N_{1-4} (à gauche) ou le champ de forces N_{mod} (à droite).

Les valeurs de ces angles de torsion dans le cristal se trouvent entre les zones 2 et 3 $\{\Phi=24^\circ; \Psi=-26^\circ\}$ ⁷⁴. Par ailleurs, la plupart des auteurs ayant utilisé des simulations pour étudier la conformation de la cellulose, ont observé que le pic de population le plus haut (ou de manière équivalente le puits d'énergie le plus profond) correspondait à la zone 3 ^{95, 96, 127}. Cependant, des simulations *ab initio* ¹⁰⁴, ont prouvé que la conformation la plus stable pour ce pont glycosidique se situait dans la zone 4. Toutes ces simulations ont été effectuées dans le vide avec de petits oligomères. Les différences entre nos résultats et ceux des autres auteurs peuvent provenir de la différence des champs de forces utilisés, mais aussi de la présence (dans nos systèmes) ou l'absence (sous vide) d'interactions intermoléculaires. Afin de déterminer l'influence des interactions intermoléculaires, nous avons, nous aussi, effectué quelques simulations dans le vide avec nos champs de forces. Dans nos systèmes sous vide, il existe deux populations de chaînes (cf. Figure 5).

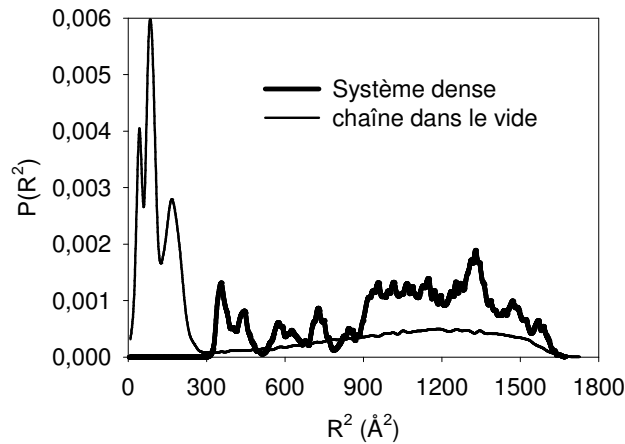


Figure 5: Distribution de la distance entre les bouts de chaînes au carré (R^2) d'octaose dans un système dense ou dans le vide (ligne fine) simulé avec le champ de force $N_{1,4}$ à 300 K.

Elles se distinguent par la conformation globale de la chaîne. Dans une, les chaînes sont pliées, alors que dans l'autre, elles sont allongées, comme dans nos systèmes denses. Les chaînes peuvent passer d'une population à l'autre, mais il existe peu de chaînes qui ont une conformation intermédiaire. Ces deux populations ont des cartes de Ramachandran différentes. Les chaînes pliées montrent beaucoup plus d'affinité pour la zone 4 et la zone 6, au détriment de la zone 3 (cf. Figure 6). Les chaînes allongées ont sensiblement le même comportement que les chaînes des systèmes denses. Ceci montre bien le danger de tirer des conclusions sur la conformation de la cellulose à partir de systèmes dans le vide.

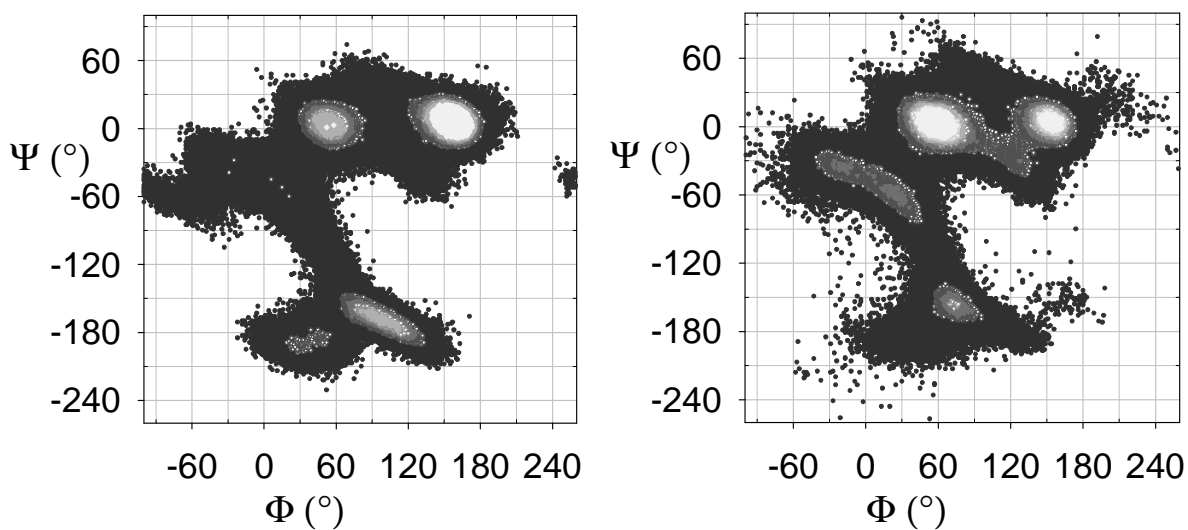


Figure 6: Carte de Ramachandran pour des chaînes d'octaose sous vide simulées avec le champ de forces $N_{1,4}$ à 300 K. A gauche les chaînes pliées, à droite les chaînes étendues.

La rotation du groupement hydroxyméthyle a déjà été abordée lors du paragraphe précédent. Il résulte que la conformation gt est la plus stable (cf. figure 3 de l'Annexe IV pour une explication des notations gt, gg et tg). Cette orientation est largement prépondérante dans toutes nos simulations, mais elle est encore plus favorisée avec le champ de forces N_{mod} qu'avec le champ de forces N_{1-4} . Expérimentalement, ω semble adopter la conformation tg dans les phases cristallines I α et I β , mais la conformation gt dans la cellulose II ⁷⁴. Comme la cellulose II est plus stable que les deux autres formes, il est raisonnable de penser que la conformation gt est plus stable que tg. Il est cependant impossible de trouver des données expérimentales concernant la conformation de ω dans la phase amorphe. Parmi les autres simulations de fragments de cellulose, certaines mettent en avant une préférence pour gt, ⁹⁶ d'autres pour gg ^{92, 104}. Il est probable que la différence entre les champs de forces soit principalement responsable de cette différence. Cependant, nous avons remarqué que les bouts de chaînes avaient un comportement différent en ce qui concerne l'orientation de ω . Comme certaines des simulations que nous avons citées sont effectuées sur de très courtes chaînes il est probable qu'un effet de bout de chaîne ait une part de responsabilité dans les différences entre les auteurs. Par ailleurs, certaines de ces simulations sont effectuées dans le vide et non dans un système dense. Il résulte de nos simulations dans le vide que l'absence d'interactions intermoléculaires permet à ω de s'orienter plus souvent en gg et tg à 300 K. Un phénomène similaire a été mis en évidence par Tvaroska *et al.* ¹²⁸ grâce à des simulations ab initio sur des D-glucopyranosides. Ces auteurs ont trouvé que dans le cas du méthyl- β -D-glucopyranoside (notre unité répétitive dans laquelle O1 est relié à un groupe CH₃), les pourcentages d'orientations gt, gg et tg sont respectivement 10, 81, 9 dans le vide, 31, 65, 3 dans le méthanol et 42, 56, 2 dans l'eau. Par conséquent cela implique que l'orientation de ω est très sensible au milieu dans lequel se trouve la molécule. Cela aussi peut expliquer les différences entre nos résultats et ceux des simulations dans le vide d'autres auteurs. Par ailleurs, une paramétrisation spécifique du potentiel de torsion de ω , pourrait permettre n'importe quelle proportion des trois conformations, indépendamment des autres paramètres du champ de forces. En l'absence de données expérimentales précises sur l'orientation de ω dans la cellulose amorphe, il est impossible d'optimiser ce potentiel de manière correcte, par conséquent il est impossible de départager les différentes simulations sur ce point.

	O1H	O2H	O3H	O4H	O4	O5	O6H
% de temps où cet atome est impliqué dans au moins 1 liaison-H	100 <i>100</i>	100 <i>100</i>	100 <i>100</i>	100 <i>100</i>	86 <i>96</i>	88 <i>87</i>	99 <i>99</i>
multiplicité intramoléculaire	1,5 <i>1,4</i>	1,5 <i>2,1</i>	2,1 <i>2,0</i>	1,0 <i>1,0</i>	1,0 <i>1,3</i>	1,3 <i>1,0</i>	1,0 <i>1,0</i>
multiplicité totale	3,8 <i>3,3</i>	3,2 <i>3,6</i>	3,6 <i>3,5</i>	2,9 <i>2,8</i>	1,4 <i>1,6</i>	1,5 <i>1,3</i>	2,7 <i>2,9</i>

Table 3: Pourcentage de temps pendant lequel les différentes sortes d'atomes d'oxygène sont engagés dans au moins une liaison hydrogène; multiplicité moyenne des liaisons hydrogènes, intramoléculaire et totale. Une distinction est faite entre O4H, qui est présent seulement dans le cycle de fin de chaîne non réducteur (Figure 2), et O4 éther. Les résultats de deux simulations d'octaose ont été regroupées ici, une modélisée avec le champ de forces N_{1-4} (gras) et l'autre avec le champ de forces N_{mod} (italique).

Nous avons étudié la formation de liaisons hydrogènes dans nos systèmes denses. Pour définir quand deux atomes d'oxygène partagent un hydrogène, nous avons utilisé un critère géométrique basé sur la distance entre l'oxygène accepteur et l'hydrogène lié à l'autre oxygène (cf. Annexe IV). Les études séparées des liaisons hydrogènes avec les deux champs de forces que nous avons utilisés sont détaillées dans les Annexes IV et VI. Nous allons souligner ici les différences entre ces champs de forces en comparant les réseaux de liaisons hydrogènes intramoléculaires qui se forment autour de la liaison glycosidique (cf. Figure 7 et Table 6, p. 55). Le nombre total de liaisons hydrogènes formées par cycle est de 6,4 avec le champ de forces N_{1-4} et 6,7 avec le champ de forces N_{mod} . Les liaisons hydrogènes entre O2 et O3 ne semblent pas avoir de sens préféré dans le cas du champ de forces avec les interactions 1-4, alors que dans le cas du champ de forces sans interactions 1-4, la liaison $O3H \cdots O2$ est prépondérante (sauf si la liaison glycosidique se trouve dans la zone 8 de la carte de Ramachandran). Il faut rappeler que notre définition d'une liaison hydrogène est géométrique et qu'il est abusif de parler de liaison hydrogène entre O2 et O3, alors que ces atomes ne réagissent plus par le potentiel non lié dès lors que les interactions 1-4 ne sont pas prises en compte. Le fait que O3' s'oriente plus souvent vers O2' fait diminuer le nombre de liaisons $O3'H \cdots O5$. $O6H \cdots O5$ se forme très souvent avec le potentiel qui possède des interactions 1-4 et quasiment tout le temps avec le potentiel sans interactions 1-4. Pour que cette liaison se forme, il faut que l'angle de torsion ω soit orienté gt ou gg. Comme avec les deux champs de forces l'orientation tg n'est jamais choisie, l'augmentation du nombre de $O6H \cdots O5$ ne peut pas provenir d'une orientation plus favorable de ω . Par conséquent, cette augmentation est probablement due au fait que si O5 et O6 n'interagissent plus par le potentiel non lié, ils sont plus proches et donc forment plus souvent une liaison hydrogène. Le nombre de liaisons entre O2 et O3' est beaucoup plus grand avec le potentiel sans interactions 1-4. Par ailleurs $O2H \cdots O3'$ est prépondérante, ce qui favorise un réseau de liaisons dans le sens des aiguilles d'une montre (cf. zones 1, 4 et 8 de la

Figure 7). Les liaisons entre O6 et O6' sont présentes essentiellement dans la zone 1. Avec le potentiel sans interactions 1-4, les liaisons sont ambivalentes, alors qu'avec les interactions 1-4, le sens O6H...O6' est favorisé.

	zone1	zone2	zone3	zone4	zone6	zone7	zone8	zone9
% population	2 5	10 8	42 38	23 21	4 5	5 3	5 11	8 4
$\Phi-\Psi$	30°;165°	90°;-60°	60°;0°	150°;0°	80°;-165°	120°;-30°	105°;30°	-30°;-30°
O3'H...O5	0 0	45 19	73 55	3 3	0 0	40 39	1 1	16 23
O6H...O3'	0 0	15 45	29 18	1 0	0 1	8 4	0 0	1 8
O3'H...O6	0 0	30 12	5 15	0 0	0 0	4 4	0 0	1 2
O6H...O5	74 69	64 93	80 85	60 73	28 61	63 80	61 77	76 88
O2H...O3'	2 44	0 0	0 0	4 58	0 8	0 4	0 15	0 0
O3'H...O2	7 1	0 0	0 0	7 15	1 0	0 0	1 8	0 0
O2H...O3	30 6	49 24	47 18	47 10	20 9	32 8	50 7	82 81
O3H...O2	57 84	45 71	44 69	44 79	62 83	51 73	42 82	24 34
O6H...O6'	59 22	0 0	1 0	9 5	5 2	1 0	11 5	0 0
O6'H...O6	9 21	0 0	0 0	3 2	0 1	0 0	2 0	0 0
O2H...O6'	0 0	4 0	1 0	0 0	0 0	0 0	0 0	7 0
O6'H...O2	0 0	2 0	1 0	0 0	0 0	0 0	0 0	2 0
O2'H...O3'	59 10	35 12	66 38	47 13	17 17	34 27	63 29	31 15
O3'H...O2'	35 82	64 87	15 47	61 79	75 80	63 95	20 52	65 69
O6'H...O5	1 0	0 0	0 0	3 2	0 0	0 0	1 0	0 0

Table 4: Pourcentage de temps pendant lequel certaines liaisons intramoléculaires se forment en fonction de la conformation du pont glycosidique pour un système d'octaose simulé avec le champ de forces N_{1-4} (gras) ou le champ de forces N_{mod} (italique). Les pourcentages d'occupation de chaque zone de la carte de Ramachandran sont donnés.

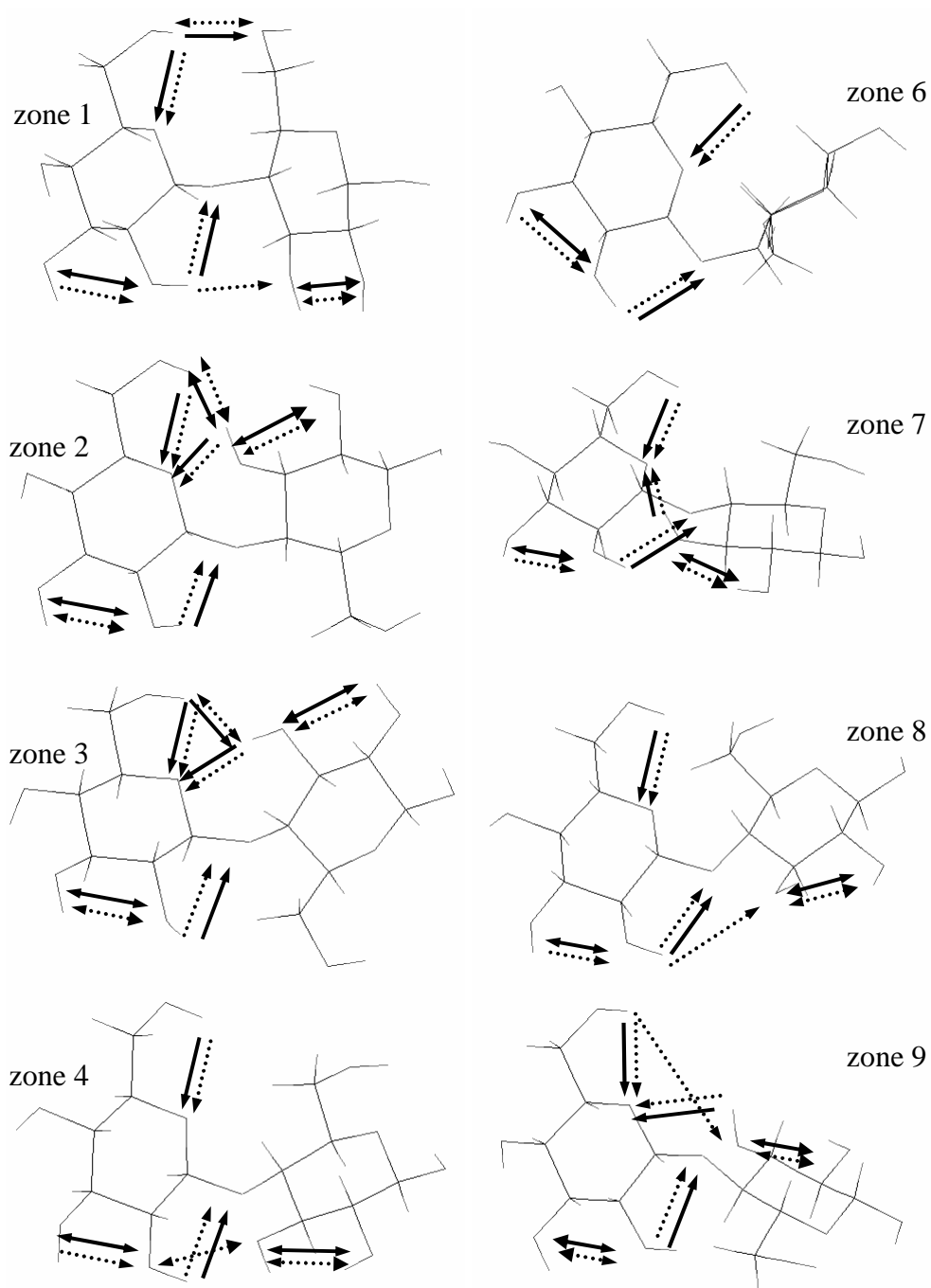


Figure 7: Réseaux de liaisons hydrogènes suivant la conformation du pont glycosidique. Dans le cas d'une liaison entre deux groupes hydroxyles, la liaison hydrogène est ambivalente, la tête de flèche indique le sens prépondérant. Le réseau obtenu avec le champ de forces N_{1-4} est en lignes pleines, alors que celui obtenu avec N_{mod} est en pointillés.

Nous avons étudié jusqu'ici les liaisons hydrogènes en rapport avec le pont glycosidique, nous avons par conséquent écarté les liaisons spécifiques aux bouts de chaînes mettant en jeu O4H et O1H. Avec le champ de forces N_{1-4} , O1H est quasiment tout le temps lié avec O5, alors qu'il est plus souvent lié à O2 avec le champ de forces N_{mod} . Ceci implique que lorsque O1 et O2 n'interagissent plus par le potentiel non-lié, ils se repoussent moins et par conséquent partagent plus souvent un hydrogène.

A partir de ces simulations d'oligomères, nous avons extrait des informations structurales (distance entre les bouts de chaîne, rayon de giration, distributions de pseudo longueurs de liaisons, de pseudos angles et de pseudos torsions entre unités répétitives), qui nous permettront de mettre au point un champ de forces à gros grains au paragraphe 7.1. Auparavant, nous allons nous servir de ces informations pour établir un modèle de chaînes fantômes atomistiques dans l'approximation de Flory pour la cellulose (chapitre 6). Avec ce modèle, nous pourrons relaxer de longues chaînes, dont nous comparerons par la suite la conformation avec celle des chaînes obtenues par le modèle à gros grains.

6 Chaînes fantômes

Nous souhaitons connaître les particularités structurales des longues chaînes de cellulose de manière à estimer la fiabilité du modèle à gros grain que nous allons développer. Comme nous manquons de données expérimentales précises sur la structure des systèmes denses de cellulose amorphe, nous allons tenter de prédire ces propriétés à l'aide d'une autre technique de simulation.

La méthode des chaînes fantômes permet d'étudier la conformation des chaînes à moindre coût informatique. Elle est basée sur l'hypothèse de Flory ²⁰ qui stipule que les interactions à longue échelle sont écrantées dans les fondus de polymères purs et que par conséquent la conformation de ces chaînes peut être décrite en ne considérant qu'un certain nombre d'interactions intramoléculaires entre proches voisins. C'est-à-dire que pour étudier leur conformation, il suffit de simuler des chaînes isolées (fantômes) soumises à un nombre restreint d'interactions intramoléculaires.

Cette approche est basée sur l'optimisation d'une distance de coupure, exprimée en nombre de liaisons, définissant la localité du potentiel à une température pour laquelle le système étudié est liquide. Utilisée à une autre température, elle va prédire la conformation du fondu à l'équilibre, qui ne correspond pas forcément à la conformation d'un système trempé en dessous de la température de transition vitreuse.

Cette méthode a déjà été testée avec succès sur différents polymères : n-alcanes ²⁴, PVC ²⁵, polyimides ²⁶ et PEEK ²⁶. Cependant, elle a montré ses limites lors de l'étude du PEO ^{25, 129}. Les interactions électrostatiques (attractives) intramoléculaires entre les atomes de carbone et d'oxygène sont beaucoup plus importantes dans les chaînes fantômes, car il n'existe pas de compétition avec les interactions intermoléculaires. Par conséquent, les angles de torsions du squelette de la molécule adoptent beaucoup plus souvent une orientation gauche dans les chaînes fantômes, que dans un système dense. Cela conduit la chaîne fantôme à adopter une conformation beaucoup plus repliée qu'elle ne devrait l'être.

Etant donné que la cellulose possède trois groupements hydroxyles susceptibles de former des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires, il est possible que le manque de compétition dans les chaînes fantômes ne permette pas de prédire efficacement leur conformation. Nous allons nous assurer qu'il n'en est rien dans le cas de la cellulose et que, si l'approximation d'énergie locale associée à l'hypothèse de Flory est définie correctement, nous pouvons obtenir un modèle de chaînes fantômes de cellulose représentant de manière satisfaisante leur conformation dans la masse.

6.1 Détails

Des chaînes de degré de polymérisation 4 (tetraose), 8 (octaose), 40 (tetracontaose), 100 (heptaose) et 500 (pentactaose) ont été simulées à l'aide du programme *gmqpmc*²⁶, mêlant des pivots de type Monte Carlo à la dynamique moléculaire. Nous avons utilisé dans un premier temps le champ de forces N_{1-4} et dans un deuxième temps le champ de forces N_{mod} (cf. paragraphe 5.1). Pour ce dernier nous n'avons pas eu le temps de faire des simulations avec les degrés de polymérisation 40 et 500.

Les tentatives de pivot sont organisées à intervalles réguliers. Cet intervalle est différent suivant les systèmes. En effet, si l'intervalle est trop petit, le thermostat n'arrivera pas à réguler de manière efficace les flux d'énergie générés par les pivots et la température augmentera. Si au contraire l'intervalle est trop grand, l'algorithme ne sera pas efficace et il faudra simuler le système plus longtemps pour obtenir la relaxation. Par conséquent un intervalle optimal a été utilisé pour chaque système : 50 pas d'intégrations pour une chaîne de tetraose, 40 pas pour une chaîne d'octaose, 20 pas pour une chaîne de tetracontaose, de heptaose ou de pentactaose, 1 pas pour les systèmes multichaînes. Ces tentatives de pivots sont acceptées si elles satisfont le critère de Metropolis⁴⁷. Le taux d'acceptation est en moyenne de 10 %. Il est préférable d'utiliser des systèmes monochaînes pour faire une étude conformationnelle, car la relaxation est plus rapide. En revanche, si on souhaite construire un système dense, après coup, à l'aide des chaînes fantômes relaxées, il peut être judicieux de simuler un système multichaînes (celles-ci s'ignoreront durant la simulation avec *gmqpmc*).

De manière à respecter l'approximation d'énergie locale associée à l'hypothèse de Flory, le potentiel non-lié (intramoléculaire) n'est pris en compte dans *gmqpmc*, que si deux atomes sont séparés par au plus N_{cut} liaisons. Ce nombre doit être soigneusement optimisé de manière à représenter correctement la conformation de la cellulose. Pour les autres molécules relaxées avec cette méthode, N_{cut} optimal était égal à 4 (n-alcanes²⁴, polyimides²⁶, PEEK²⁶, PEO^{25, 129}) ou 5 (PVC²⁵). Pour la cellulose, des valeurs aussi petites ne sont pas satisfaisantes. Nous avons testé des valeurs de N_{cut} allant de 4 à 9 (cf. Annexe V) et il résulte que $N_{\text{cut}} = 7$ est le meilleur choix. Les critères de sélection ont été la bonne prédiction de la distribution de la distance entre les bouts de chaîne au carré, de la distribution du rayon de giration au carré (cf. Figure 8), de la carte de Ramachandran, du pourcentage de cycles en conformation chaise équatoriale et de la distribution de l'angle de torsion ω . Il faut par ailleurs noter un phénomène particulier qui survient lorsque $N_{\text{cut}} = 8$. A haute température (800 K), cette valeur de N_{cut} permet de prédire correctement la conformation des chaînes, en revanche à 300 K, elle conduit à une conformation en hélice qui

réduit considérablement la taille globale des chaînes. Cela est du à une forte tendance des liaisons glycosidiques à se placer dans la zone 4 de la carte de Ramachandran (cf. Figure 4). Cette conformation permet la formation d'une liaison hydrogène très stable entre O2H et O3'. Le fait de traiter les interactions 1-4 avec le potentiel non-lié ou pas ne change rien à ce phénomène comme le prouve la Figure 8.

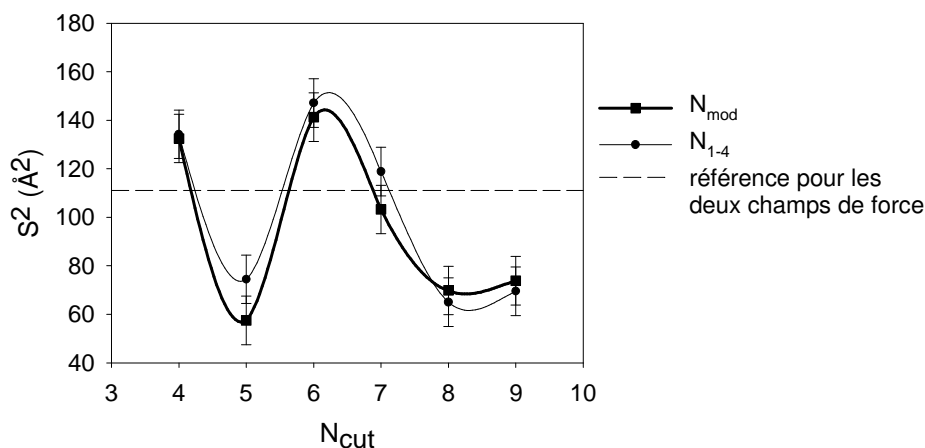


Figure 8: Valeur moyenne du rayon de giration au carré de la chaîne d'octaose à 300 K pour différentes valeurs du rayon de coupure N_{cut} de l'algorithme gmqpmc. Deux champs de forces ont été testés et ils ont sensiblement le même comportement vis-à-vis de N_{cut} . La référence correspond aux valeurs trouvés dans les systèmes denses simulés avec de la dynamique moléculaire pure (111 Å² pour le champ de forces N_{mod} , 112 Å², 112 Å² ou 114 Å² pour le champ de forces N_{1-4} , suivant la méthode de refroidissement utilisée). La valeur optimale de N_{cut} est 7. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types.

6.2 Résultats

Les chaînes fantômes reproduisent correctement les dimensions caractéristiques (rayon de giration et distance entre les bouts de chaînes) du tetraose et de l'octaose, avec une légère surestimation dans le cas du champ de forces N_{1-4} et une légère sous-estimation dans le cas du champ de forces N_{mod} (cf. Table 5).

		DP=4		DP=8		DP=40	DP=100	DP=500
		MD	$N_{cut}=7$	MD	$N_{cut}=7$	$N_{cut}=7$	$N_{cut}=7$	$N_{cut}=7$
$\langle S^2 \rangle$ (Å ²)	N_{1-4}	37,4±0,1	37±3	112,2±0,2	120±10	1480±400	6100±2000	50000±15000
	N_{mod}	36,3±0,1	33±3	111,1±0,2	100±10	-	5000±2000	-
$\langle R^2 \rangle$ (Å ²)	N_{1-4}	342±1	340±40	1028±5	1220±180	12600±6300	43000±25000	400000±150000
	N_{mod}	340±1	300±40	1057±4	1050±180	-	36000±24000	-

Table 5: Rayon de giration moyen au carré (S^2) et distance moyenne entre les bouts de chaîne au carré (R^2) de chaînes fantômes simulées avec $N_{cut}=7$ en fonction du degré de polymérisation et du champ de forces utilisé N_{1-4} ou N_{mod} . Les fluctuations indiquées correspondent aux écarts types.

L'évolution du rayon de giration au carré en fonction du degré de polymérisation est représentée sur la Figure 9. Pour une chaîne Gaussienne, le rayon de giration au carré est proportionnel au degré de polymérisation. Par conséquent, on peut estimer que nos chaînes sont trop courtes pour adopter une conformation en pelote statistique.

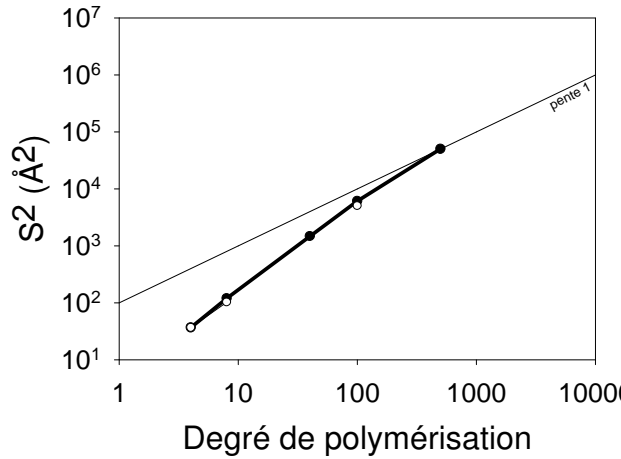


Figure 9: Rayon de giration moyen au carré en fonction du degré de polymérisation des chaînes fantômes simulées avec $N_{cut}=7$ et le champ de forces N_{1-4} (ronds noirs) ou N_{mod} (ronds blancs).

A partir du graphe de la Figure 9, nous avons calculé la longueur de persistance L_p des chaînes en utilisant l'équation de Benoit et Doty ¹³⁰.

$$\langle S^2 \rangle = \frac{L_p DP.l}{3} - L_p^2 + 2 \frac{L_p^3}{DP.l} - 2 \frac{L_p^4}{(DP.l)^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{DP.l}{L_p}\right) \right] \quad (14)$$

où l est la longueur d'un segment de chaîne. Etant donné que les cycles formant la cellulose sont relativement rigides à 300 K, nous avons estimé que la distance entre deux oxygènes glycosidiques (O4), liant ces cycles, représentait bien le segment caractéristique de la chaîne. Par conséquent, $l = \langle ||\mathbf{O4O4}'|| \rangle$.

Avec le champ de forces N_{1-4} , on a estimé la longueur de persistance de la cellulose à $L_p = 58 \text{ \AA}$. Avec l'autre champ de forces, nous n'avons pas suffisamment de données pour estimer la longueur de persistance par cette méthode.

Nous avons aussi estimé directement la longueur de persistance en utilisant la fonction d'autocorrélation des vecteurs $\mathbf{O4O4}'$. En effet ces vecteurs représentent bien l'orientation locale du squelette de la chaîne. Avec le champ de forces N_{1-4} , on a estimé avec cette méthode la longueur de persistance de la cellulose à $L_p = 98 \text{ \AA}$ avec une chaîne de $DP=500$, $L_p = 59 \text{ \AA}$ avec $DP=100$ et $L_p = 53 \text{ \AA}$ avec $DP=40$. Ces valeurs correspondent bien à celle trouvée à l'aide de l'équation de Benoit et Doty (58 \AA) sauf dans le cas des plus longues chaînes. Cela est probablement dû au fait qu'il est plus difficile de relaxer une très longue chaîne. Avec le champ de forces de Neyertz dont le

potentiel de ω a été modifié, la longueur de persistance d'une chaîne de DP=100 a été estimée à $L_p = 48 \text{ \AA}$.

Afin de déterminer l'effet de la méthode des chaînes fantômes, utilisée avec N_{cut} optimal, sur les détails structuraux, nous avons étudié pour les différentes chaînes la torsion ω , la carte de Ramachandran et le réseau de liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Les chaînes fantômes, quelle que soit leur longueur, reproduisent bien les proportions des différentes orientations de ω prédites par les simulations dans la masse: 78% gt, 21% gg, 1% tg dans le cas du champ de forces N_{1-4} et 94% gt, 6% gg, 0% tg dans le cas du champ de forces N_{mod} .

En ce qui concerne la carte de Ramachandran (cf. Figure 10), la prédiction pour les chaînes fantômes est moyenne. La forme générale de la carte est correcte, mais la hauteur relative des pics de population est différente.

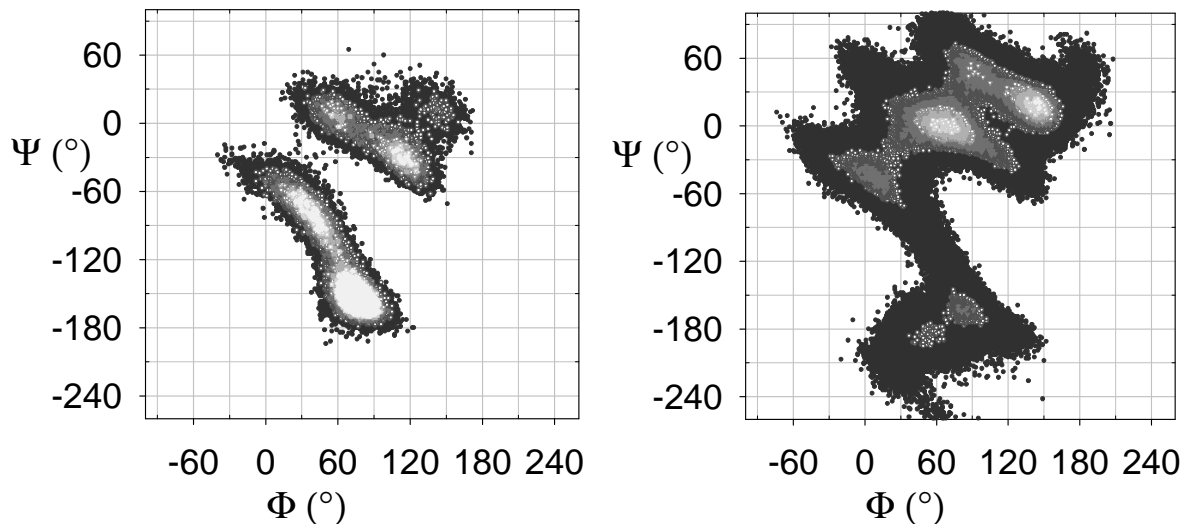


Figure 10: Cartes de Ramachandran pour une chaîne fantôme ($N_{\text{cut}}=7$) d'octose (gauche) et une chaîne d'un système dense (droite) simulées avec le champ de forces N_{mod} à 300 K.

En ce qui concerne les liaisons hydrogènes (cf. Table 6), il faut noter une forte asymétrie des liaisons entre O2 et O3 voisins, en faveur de $\text{O3H}\cdots\text{O2}$. Ceci favorise un réseau de liaisons dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (cf. zone 4 de la Figure 7). A cause de cette orientation de l'hydrogène de O3, le nombre de liaisons $\text{O3}'\text{H}\cdots\text{O5}$ chute fortement. Par ailleurs le nombre de liaisons $\text{O6H}\cdots\text{O5}$ diminue aussi. Ceci est étonnant, car O6H ne compense pas cette baisse par la formation d'une autre liaison. L'orientation trans est la plus stable pour ω dans les chaînes fantômes. Dans cette orientation il est impossible de former la liaison $\text{O6H}\cdots\text{O5}$ qui se forme la plupart du temps dans les chaînes non isolées. Cette liaison hydrogène seule ne peut pas maintenir ω dans un état gauche. Cela n'est possible que quand elle est associée à d'autres liaisons

hydrogènes, O3'H··O5 et O3'H··O6, formant ainsi un réseau coopératif. Comme les liaisons hydrogène entre O2 et O3 sont orientées dans le sens trigonométrique, le nombre de liaison O3'H··O5 est plus faible que dans les systèmes denses et par conséquent le nombre d'opportunités de former un réseau coopératif de liaisons est faible. Ceci explique pourquoi le nombre global de liaisons pour O6 et O5 diminue fortement. Quand le réseau se forme, en revanche, le nombre de liaisons par type d'oxygène augmente. Ceci explique pourquoi la multiplicité des liaisons pour O6 augmente. Les liaisons entre O6 et O3' semblent favoriser le sens O3'H··O6 dans les chaînes fantômes, notamment lorsque le pont glycosidique se trouve dans la zone 2 de la carte de Ramachandran. Cependant, comme notre rayon de coupure est $N_{\text{cut}}=7$ liaisons, ces deux atomes n'interagissent pas avec le potentiel non lié, par conséquent cette tendance n'est pas vraiment significative. Tout comme dans les systèmes denses, O1H est quasiment tout le temps lié avec O5 avec le champ de forces N_{1-4} , alors qu'il est plus souvent lié à O2 avec le champ de forces N_{mod} . On observe cependant une légère augmentation des liaisons O1H··O5 avec les deux champs de forces.

	N_{1-4}		N_{mod}		nombre de liaisons entre les oxygènes
	MD	$N_{\text{cut}}=7$	MD	$N_{\text{cut}}=7$	
O1H··O5	88	100	12	19	2
O6H··O5	71	22	79	33	3
O2H··O3	48	6	23	6	3
O3H··O2	43	95	68	94	3
O3'H··O5	39	5	25	4	5
O6H··O3'	14	6	11	2	8
O2H··O3'	10	2	21	2	6
O3'H··O2	7	0	4	0	6
O3'H··O6	5	22	7	8	8
O6H··O6'	4	0	2	0	9
O2H··O6'	1	0	0	0	7
O6'H··O5	1	0	0	0	6
O6'H··O6	1	0	1	0	9
O6'H··O2	1	0	0	0	7

Table 6: Pourcentage de temps pendant lequel certaines liaisons intramoléculaires se forment pour un système d'octaose. Nous avons donné les résultats pour des chaînes fantômes simulées avec $N_{\text{cut}}=7$ avec le champ de forces N_{1-4} ou N_{mod} . Nous avons aussi rappelé les résultats des simulations dans la masse effectuées avec les mêmes champs de forces (MD). Nous avons surligné les pourcentages concernant les liaisons entre atomes n'interagissant pas avec le potentiel non lié, car le terme de liaison hydrogène est alors impropre.

Les réseaux de liaisons hydrogènes sont légèrement différents dans les chaînes fantômes et dans nos systèmes denses, notamment à cause d'une forte orientation dans le sens trigonométrique des liaisons entre O2 et O3. Cependant, contrairement au cas du PEO, où il y avait une compétition entre une interaction intramoléculaire précise et des interactions intermoléculaires, dans le cas de la cellulose, les liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires ne sont en général pas en compétition dans les systèmes denses et, au contraire, se superposent. Par conséquent, le manque de

liaisons intermoléculaires n'affecte pas particulièrement la conformation des chaînes fantômes. En revanche, le nombre de liaisons séparant deux atomes interagissant par le potentiel non-lié est un facteur très important.

7 Modèle à gros grains

7.1 Champ de forces

Nous avons développé deux champs de forces à gros grains différents, correspondant aux deux champs de forces atomistiques utilisés. Dans les deux cas, la même façon d'envelopper la molécule atomistique par des grains correspondants à une unité répétitive du polymère a été utilisée. Comme nous souhaitons réduire au maximum le nombre de particules (afin de diminuer le temps d'ordinateur) tout en conservant au mieux la forme de l'enveloppe de la molécule, il nous a semblé optimal d'utiliser un grain par cycle glycosidique. Dans un premier temps, nous avons envisagé plusieurs positionnements des grains : le premier consiste à centrer le grain sur le centre de masse de chaque cycle, le deuxième à centrer le grain sur le centre géométrique des six atomes de base du cycle et le troisième à centrer le grain sur l'oxygène O4, reliant deux cycles. Nous nous sommes basés sur les simulations atomistiques pour produire des pseudo-distributions de liaisons, angles et torsions et des fonctions radiales de distribution pour les différents choix de grains envisagés. La dernière solution de placement paraît moins naturelle, pourtant c'est elle qui donne les meilleurs résultats en termes de qualité d'enrobage des chaînes et de facilité de réinsertion des atomes par la suite (cf. Annexe VI). La qualité d'enrobage est mesurée en fonction de l'aspect des pseudo-distributions et de l'absence de corrélation entre ces distributions. En plaçant les grains sur les O4, on obtient une distribution de liaison beaucoup plus resserrée. Les cycles sont relativement rigides à 300 K, par conséquent leur faible plissement peut s'apparenter facilement à une fluctuation de liaison. Le fait de placer les grains sur les O4, permet en outre de faciliter la réinsertion des atomes, car lors de cette opération on connaît avec certitude la position de deux atomes, alors qu'avec les autres placements envisagés cela ne serait pas le cas.

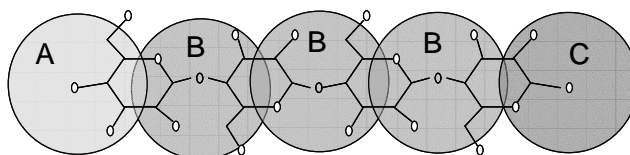


Figure 11: Enrobage des chaînes de cellulose à l'aide de particules centrées sur O4. Des particules différentes sont définies pour le bout de chaîne non réducteur (A), pour les unités répétitives du milieu (B) et pour le bout de chaîne réducteur (C).

L'optimisation du champ de forces s'est effectuée à partir des pseudo-distributions issues des simulations atomistiques à l'aide de la méthode d'inversion de Boltzmann décrite au paragraphe 4.2. Le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces atomistique N_{mod} est détaillé dans l'Annexe VI. Nous allons détailler ici le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces N_{1-4} . Ce système a été simulé avec le programme *md_spherical*¹³¹.

L'allongement d'une liaison i est représenté par une force proportionnelle à la différence entre la longueur d'équilibre (r_0) et la longueur réelle (r) et inversement proportionnelle à la variance (var) de la distribution de la longueur des liaisons (supposée gaussienne). Chaque composante de la force est proportionnelle à la composante (normée) suivant le même axe (x , y ou z) du vecteur liaison:

$$F_x^{\text{liaison}}(i) = \frac{(r_0(i) - r(i))}{\text{var}(i)} * \frac{x(i)}{r(i)} \quad (15)$$

Ceci est équivalent à un potentiel harmonique dont la constante de force k_r serait égale à l'inverse de la variance multiplié par deux.

$$V_{\text{liaison}} = k_r (r - r_0)^2 \quad (16)$$

Les valeurs d'équilibre de la longueur des liaisons ainsi que leur variance sont calculées à partir des pseudo-distributions atomistiques:

$$\begin{aligned} r_0(\text{AB}) &= 5,54 \text{ \AA} & r_0(\text{BB}) &= 5,51 \text{ \AA} & r_0(\text{BC}) &= 5,50 \text{ \AA} \\ \text{var}(\text{AB}) &= 0,058 \text{ \AA}^2 & \text{var}(\text{BB}) &= 0,065 \text{ \AA}^2 & \text{var}(\text{BC}) &= 0,065 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

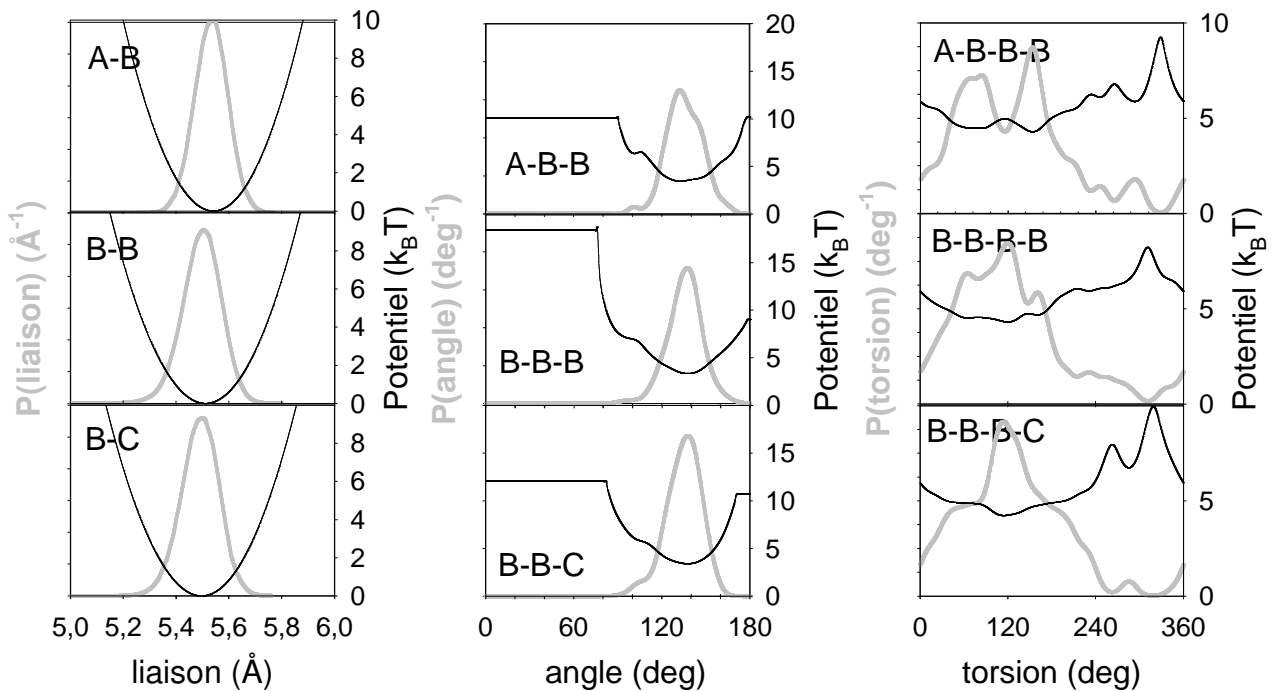


Figure 12: Distributions des longueurs de liaisons, des angles de distorsion, des angles de torsion et du potentiel de connectivité du champ de forces à gros grains de la cellulose correspondant au champ de forces atomistique N_{1-4} .

Les angles de distorsion et de torsion sont représentés par un potentiel numérique provenant de l'inversion de Boltzmann des pseudo-distributions des angles et torsions (cf. Figure 12).

Les interactions non liées sont elles aussi représentées par un potentiel numérique (cf. Figure 13), qui a été optimisé par la méthode d'inversions de Boltzmann itératives (cf. Annexe III), par rapport aux pseudo-fonctions radiales de distribution intermoléculaires des unités répétitives.

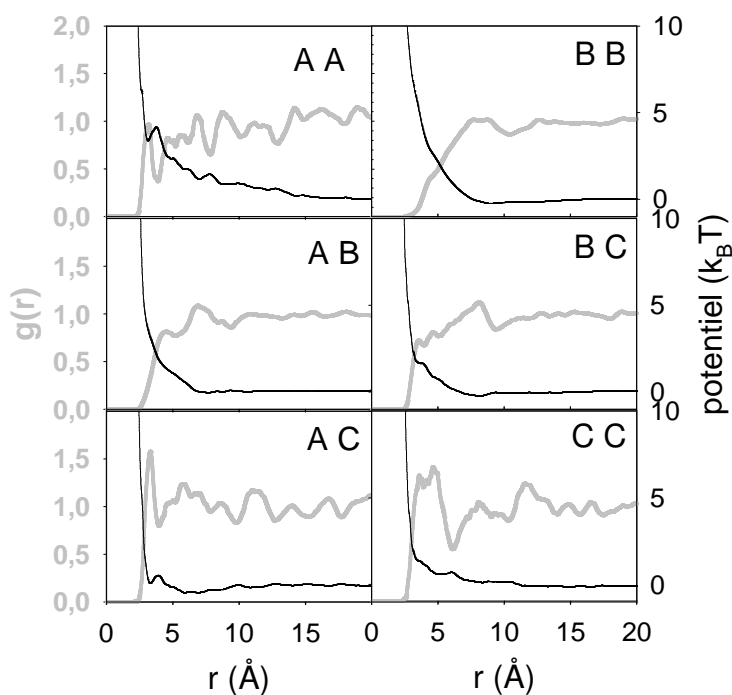


Figure 13: Fonctions de distributions radiales et potentiel non-lié du champ de forces à gros grains de la cellulose correspondant au champ de forces atomistique $N_{1.4}$.

La pression obtenue avec ce champ de forces était relativement faible : $P \sim 2$ en unités réduites, ce qui équivaut à environ 140 bars (la conversion en bar de l'unité réduite de pression a été obtenue après coup en utilisant le même champ de forces avec notre programme *ddgmq_num*). Comme nous avons l'intention (par manque d'outils de simulation fiables dans l'ensemble NpT à ce moment là) de simuler les systèmes uniquement dans l'ensemble NVT, ce champ de forces n'a pas été optimisé pour corriger la pression. En revanche le deuxième champ de forces à gros grains que nous avons développé a été méticuleusement adapté pour permettre d'obtenir une densité acceptable (au vu de la densité expérimentale) pour différentes longueurs de chaînes, dans l'ensemble NpT. Cette optimisation est détaillée dans l'Annexe VI.

7.2 Réinsertion des atomes

La procédure de réinsertion des atomes à partir des coordonnées d'un système à gros grains est décrite en détails dans l'Annexe VI. Nous allons en décrire les grandes lignes ici.

Les coordonnées des grains correspondent exactement aux coordonnées des atomes O4. Nous devons ensuite réinsérer une unité glycosidique entre chaque couple de O4. Nous avons choisi de réinsérer un cycle modèle ayant les caractéristiques moyennes (4C_1 , $\omega=gt, \dots$) des cycles dans les simulations des petits oligomères. Il existe une infinité de façons de placer ce cycle. Nous avons tenté, dans la mesure du possible, de l'introduire en respectant la valeur d'équilibre de l'angle du pont glycosidique (C1-O4'-C4') et les orientations préférentielles des angles de torsion Φ et Ψ . Une fois toutes les unités glycosidiques réintroduites, il existe de nombreux mauvais contacts entre les molécules adjacentes. Il est donc nécessaire de procéder à une introduction progressive du potentiel non-lié pour les annihiler et de procéder à un très court recuit.

Cette procédure a été testée sur une configuration du système d'octaose dont on a gardé uniquement la position des atomes O4 (correspondant aux coordonnées des grains), avant de réintroduire les cycles modèles entre ces O4. Par ailleurs un autre test a été effectué sur un système d'octaose non relaxé, que l'on a en parallèle simulé avec de la dynamique moléculaire au niveau atomistique et avec de la dynamique moléculaire avec un modèle à gros grains. Les résultats de ces tests sont développés dans l'Annexe VI.

7.3 Résultats

7.3.1 Validation du champ de forces avec les oligomères

Les deux champs de forces à gros grains que nous avons développés, ont été optimisés pour reproduire correctement la distance entre deux oxygènes glycosidiques (O4), l'angle entre trois O4 successifs, la torsion entre quatre O4 successifs et la fonction radiale de distribution des O4. En plus, ces champs de forces prédisent correctement les longueurs caractéristiques des chaînes S^2 et R^2 (cf. Table 7). On remarque que les valeurs trouvées avec les chaînes à gros grains sont bien plus proches des valeurs de référence que les valeurs trouvées par la méthode des chaînes fantômes.

		tetraose			octaose		
		référence	grains	fantôme	référence	grains	fantôme
$\langle S^2 \rangle$ (Å^2)	N_{1-4}	$48,1 \pm 0,1$	$48,2 \pm 0,4$	46 ± 4	$129,9 \pm 0,3$	132 ± 3	140 ± 13
	N_{mod}	$47,2 \pm 0,1$	$46,0 \pm 0,4$	43 ± 3	$130,3 \pm 0,3$	129 ± 1	122 ± 11
$\langle R^2 \rangle$ (Å^2)	N_{1-4}	342 ± 1	349 ± 5	340 ± 40	1029 ± 4	1070 ± 40	1230 ± 180
	N_{mod}	340 ± 1	327 ± 5	300 ± 40	1057 ± 4	1050 ± 10	1050 ± 180

Table 7: Comparaison du rayon de giration et distance entre les bouts de chaînes pour les chaînes à gros grains (grains) d'octaose et de tetraose avec les chaînes atomistiques (référence) et les chaînes fantômes (fantôme), simulées avec le champ de forces N_{1-4} ou N_{mod} . Les rayons de giration des systèmes atomistiques ont été calculés de la même manière que le rayon de giration du système à gros grains, c'est-à-dire en tenant compte uniquement de la position des O4 et pas des autres atomes. Les fluctuations indiquées correspondent aux écarts types.

7.3.2 Systèmes denses de longues chaînes à gros grains

Nous avons simulé des systèmes denses de 50 molécules de heptaose dans une boîte de taille environ $100 \times 100 \times 100 \text{ Å}^3$. Les chaînes ont été créées à l'aide d'un algorithme de croissance aléatoire respectant les distributions des longueurs de liaisons, des angles de distorsion et des torsions. Ensuite, pour enlever les mauvais contacts entre les chaînes, le potentiel non-lié est introduit progressivement lors d'une présimulation. C'est-à-dire qu'il est multiplié par un préfacteur qui est zéro au début de la présimulation et qui augmente jusqu'à un à la fin de la présimulation.

Nous avons simulé trois systèmes. Le premier a été simulé pendant 91432 unités réduites de temps, correspondant environ à 746 ns, dans l'ensemble NVT avec de la dynamique de Langevin en utilisant le programme *md_spherical* et le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces atomistique N_{1-4} . Le deuxième et le troisième ont été simulés dans l'ensemble NpT avec le programme *ddgmq_num* et le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces atomistique N_{mod} . La différence entre ces deux derniers systèmes, c'est que l'un a été simulé avec de la dynamique de Langevin, alors que l'autre a été simulé avec de la dynamique

moléculaire. Nous espérons ainsi mettre en évidence la nécessité, ou non, des forces aléatoires de Langevin pour simuler des systèmes à gros grains.

Nous avons relaxé ces trois systèmes jusqu'à ce que la distance entre les bouts de chaîne ait atteint sa valeur d'équilibre et que la fonction de corrélation de cette distance entre les bouts de chaîne ait atteint zéro.

Nous avons tenté d'augmenter la température des systèmes à gros grains afin d'accélérer la relaxation des chaînes. A haute température, les chaînes à gros grains se replient sur elles-mêmes, changeant de façon inacceptable leur conformation. Il est donc totalement inintéressant de relaxer les chaînes à haute température, car il nous faudrait ensuite un temps très long pour leur permettre de retrouver leur conformation naturelle à 300 K. Par ailleurs le fait que les chaînes se replient au lieu de s'allonger quand on augmente la température est une preuve que ces champs de forces à gros grains ne doivent être utilisés qu'à la température à laquelle ils ont été optimisés et qu'ils sont incapables de prédire correctement l'évolution de la conformation des chaînes avec la température.

En ce qui concerne le système de hectaose relaxé avec le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces atomistique N_{1-4} , le rayon moyen de giration au carré et la distance moyenne entre les bouts de chaînes au carré atteignent leur valeur d'équilibre (cf. Table 8) au bout de environ 300 ns. La simulation a duré au total 746 ns et nous avons effectué une moyenne des propriétés de ce système sur les dernières 300 ns de simulation.

	N_{1-4}		N_{mod}	
	grains	fantôme	grains	fantôme
$\langle S^2 \rangle (\text{Å}^2)$	4460 ± 140	5700 ± 2100	4070 ± 150	5000 ± 2000
$\langle R^2 \rangle (\text{Å}^2)$	30200 ± 1700	41000 ± 25000	26800 ± 2600	35000 ± 24000

Table 8: Rayon de giration moyen au carré et distance moyenne entre les bouts de chaînes au carré pour un système de hectaose simulé par de la dynamique moléculaire avec les champs de forces à gros grains (grains) correspondant respectivement au champ de forces atomistique N_{1-4} ou N_{mod} . Nous avons aussi reporté les propriétés des chaînes fantômes simulées avec les mêmes champs de forces atomistiques correspondants (fantôme). Les fluctuations indiquées correspondent aux écarts types.

Afin d'étudier la relaxation de ce système, nous avons calculé la fonction d'autocorrélation de la distance moyenne entre les bouts de chaînes au carré (cf. Equation 1b et suivantes de l'Annexe IV). Nous avons ensuite ajusté une courbe de Kohlrausch-Williams-Watts à cette fonction de corrélation. En intégrant cette courbe, nous avons évalué un temps de relaxation de la distance entre les bouts de chaînes au carré de 476 ns. Le temps de simulation de 746 ns étant supérieur à ce temps de relaxation, le système devrait être suffisamment relaxé.

Nous avons comparé la distribution du rayon de giration au carré obtenue avec des chaînes à gros grains avec celle obtenue avec des chaînes fantômes (cf. Figure 14). Nous observons que les chaînes à gros grains prédisent un rayon de giration au carré de hectaose 20% moins élevé que celui des chaînes fantômes. Ceci n'est pas étonnant, vu que ce modèle de chaîne fantôme surestimait déjà de 6% la valeur du rayon de giration de l'octaose (cf. paragraphe 6.1 et Annexe V).

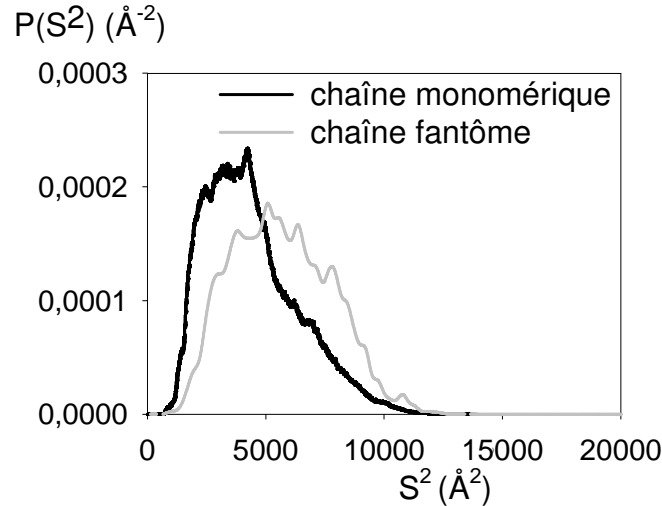


Figure 14: Comparaison de la distribution de rayon de giration moyen au carré de hectaose prédit à l'aide de chaînes à gros grains et de chaînes fantômes simulées avec le champ de forces N_{1-4} .

A partir de la fonction d'autocorrélation des liaisons entre grains (cf. Equations 1 et 2 de l'Annexe V), nous avons estimé la longueur de persistance de la cellulose à 34 Å pour le système simulé avec le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces N_{1-4} et 32 Å pour le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces N_{mod} .

7.3.3 Systèmes denses de longues chaînes atomistiques

Nous avons réintroduit les atomes dans le système dense simulé avec le champ de forces à gros grains correspondant à N_{mod} . La densité de ce système atomistique (1468 kg.m^{-3}) est légèrement supérieure à celle du système à gros grains (1466 kg.m^{-3}), mais la différence est suffisamment petite pour être insignifiante. Les longueurs caractéristiques des chaînes, calculées en utilisant uniquement les positions des atomes O4 ($\langle S^2 \rangle = 4360 \text{ Å}^2$ et $\langle R^2 \rangle = 31450 \text{ Å}^2$), sont un peu plus grandes que les longueurs moyennes des chaînes à gros grains ($\langle S^2 \rangle = 4070 \text{ Å}^2$, $\langle R^2 \rangle = 26800 \text{ Å}^2$). Il se trouve que la conformation à gros grains qui a servi de base à la réintroduction des atomes possédait des chaînes qui étaient un peu plus étirées que la moyenne. Comme S^2 et R^2 ne varient presque pas après la réintroduction des atomes, cela a donné des valeurs moyennes un peu plus élevées que celles du système à gros grains.

Par ailleurs, la courte période de recuit a laissé des traces dans la structure du système. En effet, à haute température, ω est capable de franchir les barrières d'énergie lui permettant de changer d'orientation; de même, quelques cycles peuvent se plisser. Après la trempe, ces mouvements ne sont plus possibles et ω est coincé dans l'orientation qu'il avait juste avant. Par conséquent, les proportions des différentes orientations de ω sont différentes (78% gt, 22% gg) que dans le système d'octaose refroidit plus lentement (94% gt, 6% gg) et 0,4 % des cycles ne sont plus dans la conformation chaise 4C_1 à 300 K. Ce phénomène explique aussi pourquoi la carte de Ramachandran du système de hectaose est très similaire à celle de l'octaose, mais est un peu plus floue (Figure 15).

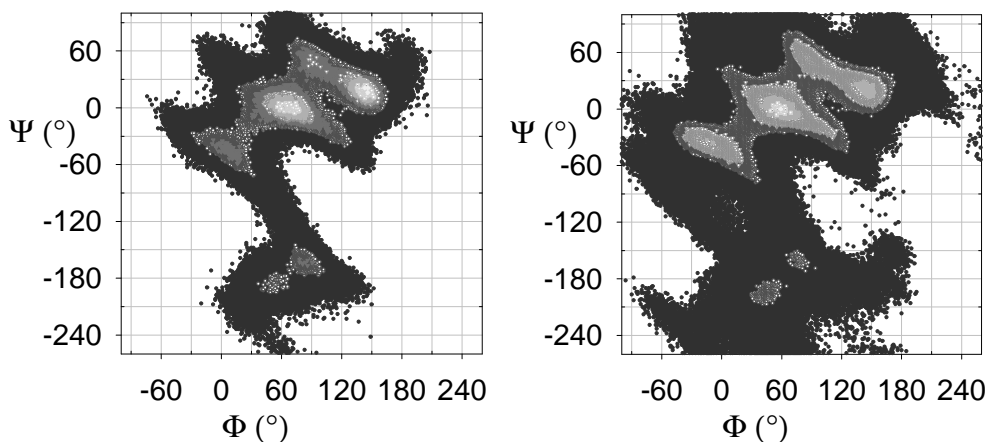


Figure 15: carte de Ramachandran pour un système d'octaose (à gauche) et de hectaose (à droite) atomistiques simulés à 300 K avec le champ de forces N_{mod} .

L'étude des liaisons hydrogènes montre que le nombre de liaisons hydrogènes formées par cycle (6,21 sans les bouts de chaîne) est un peu plus grand que celui obtenu pour le système d'octaose (5,79 sans les bouts de chaîne) et que la répartition des liaisons entre les différents types d'atomes est légèrement différente (cf. Annexe VI).

Les rares données expérimentales que nous ayons trouvées concernant la structure de la cellulose amorphe proviennent d'une étude de Fink *et al.*¹³² par diffraction des rayons-X aux grands angles. Ils ont rendu amorphes par broyage des échantillons de cellulose cristalline. Ainsi, l'échantillon A a été préparé à partir de cellulose I et l'échantillon B a été préparé à partir de cellulose II. De plus ils ont préparé un troisième échantillon amorphe (C) en saponifiant un acétate de cellulose. La structure de ces échantillons a été révélée par des fonctions radiales de distribution réduites obtenues à partir des clichés de rayons-X.

Nous avons calculé (cf. Annexe VI) les fonctions radiales de distribution correspondantes pour le système de hectaose (échantillon amorphe) et les systèmes cristallins simulés par S. Neyertz

(cf. paragraphe 5.1) avec le champ de forces N_{mod} . Nous avons reporté sur la Figure 16 nos résultats ainsi que ceux de Fink *et al.*

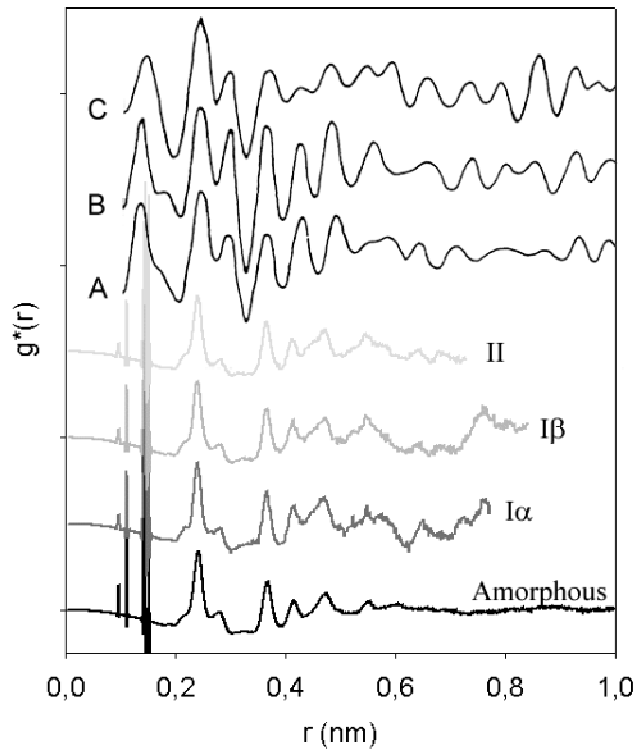


Figure 16: Fonctions radiales de distribution réduites pour les systèmes simulés avec le champ de forces N_{mod} (amorphous, $I\alpha$, $I\beta$ et II) et ceux provenant des clichés de rayons-X 132 (A =broyage de cellulose I, B = broyage de cellulose II, C = saponification d'acétate de cellulose) à 300 K.

Toutes les courbes montrent des pics similaires dans la zone où $r < 0,5$ nm. Au-delà, notre échantillon amorphe montre un profil plat, alors que nos échantillons cristallins et les échantillons expérimentaux continuent de montrer des pics de structure. Ces derniers pics sont très difficile à analyser et sont différents pour tous les échantillons. Le fait que les échantillons expérimentaux, soit disant amorphes, montrent encore des pics de structure à relativement longue distance prouve qu'ils ne sont pas complètement désordonnés. On peut supposer que le cristal des échantillons de départ n'a été que partiellement désordonné par le broyage. Cependant, les parties amorphes de la cellulose naturelle sont coincées entre les cristallites ou à la surface des microfibrilles. Par conséquent, ces zones amorphes restent probablement relativement ordonnées. Les résultats de Fink *et al.* sont donc probablement une bonne représentation de la structure de la cellulose naturelle. Notre échantillon est véritablement amorphe, tout en montrant une bonne reproduction des premiers pics de la fonction radiale de distribution. Nous en déduisons que la méthode de relaxation des chaînes à l'aide d'un modèle à gros grains suivie de la réinsertion des atomes est un bon moyen pour obtenir des systèmes de polymères amorphes relaxés.

D'après les résultats des simulations avec les chaînes fantômes, le rayon de giration d'une chaîne de pentactaose (DP = 500) serait approximativement 160 Å. Cela veut dire que pour simuler un système dense avec de telles chaînes il nous faudrait une boîte de simulation de volume au moins $200 \times 200 \times 200 \text{ Å}^3$, soit une boîte huit fois plus grosse que celle des chaînes de hectaose. Comme le rayon de coupure reste le même, il est possible de décomposer le système de pentactaose en $4 \times 4 \times 4$ domaines (au lieu de $2 \times 2 \times 2$ domaines pour le hectaose) et par conséquent d'utiliser 64 processeurs (au lieu de 8). Ces processeurs étant très efficaces (cf. Annexe VII), cela reviendrait à un temps d'ordinateur équivalent au système de hectaose pour une durée de simulation égale. Cependant, comme les chaînes sont plus longues elles auront besoin de plus de temps pour se relaxer. Par conséquent, la durée de la simulation devra être plus longue, mais le temps total d'ordinateur nécessaire devrait rester accessible. Nous n'avons pas eu le temps de mettre en œuvre cette simulation, mais techniquement elle est possible. En revanche, la simulation d'un tel système dans lequel on réintroduirait les détails atomistiques (~1000000 d'atomes) serait problématique. Il faudrait alors ne simuler à l'échelle atomistique qu'une sous partie de la boîte à gros grains. Le fait que cette sous-partie ait des dimensions inférieures au rayon de giration ne pose pas vraiment de problème vu qu'à cette échelle on ne veut relaxer que les degrés de liberté locaux et pas le rayon de giration.

8 Films

8.1 Mise en œuvre

Nous avons testé trois méthodes différentes pour créer des films de polymères à gros grains. La première méthode consiste à utiliser la boîte de simulation du système dense périodique déjà simulé. On agrandit la boîte de simulation dans la direction y , de manière à ce que tous les grains soient inclus dans la boîte de base dans cette direction (cf. Figure 17). Ensuite, nous imposons un potentiel répulsif sur les deux faces à $y=0$ et $y=y_{\text{boîte}}$. Les chaînes s'éloignent donc des faces pour se concentrer au cœur de la boîte. Les faces répulsives sont déplacées l'une vers l'autre progressivement jusqu'à ce que la densité à l'intérieur de la boîte soit similaire à celle du polymère dans la masse. Nous continuons ensuite la simulation à l'aide de la dynamique de Langevin en gardant les murs répulsifs. La boîte de simulation garde donc les mêmes dimensions que celle du système dense, à savoir $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$, avec une épaisseur de film de 100 \AA .

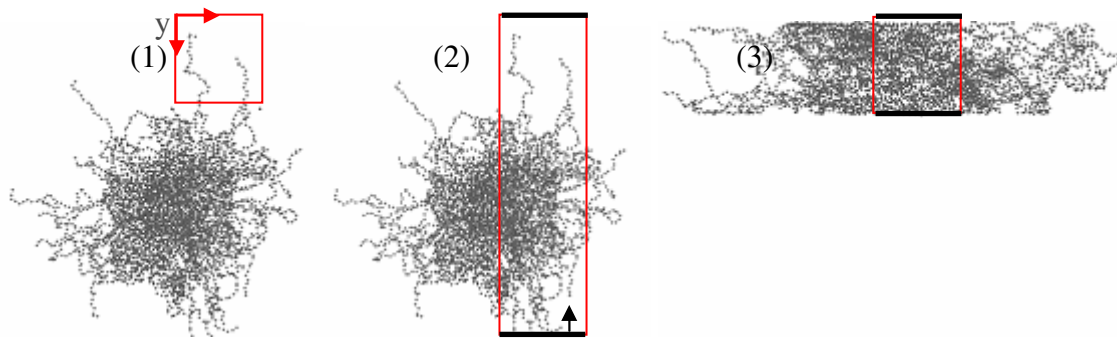


Figure 17: Préparation d'un film à partir d'une boîte périodique relaxée (1). La taille de la boîte est augmentée dans la direction y , perpendiculaire à la surface, afin que tous les atomes soient compris entre deux murs répulsifs situés de chaque côté de la boîte (2). On rapproche les murs répulsifs de manière régulière jusqu'à ce que la densité à l'intérieur de la boîte soit la même que dans le système périodique (3). La boîte périodique est représentée en traits fins, les murs répulsifs en gras.

La deuxième consiste à faire croître 150 chaînes de hectaose de manière aléatoire dans la boîte de simulation ($100 \times 300 \times 100 \text{ \AA}^3$). Les chaînes ont le droit de sortir de la boîte dans les directions x et z , mais sont maintenues dans la boîte dans la direction y . L'algorithme de croissance consiste à placer les grains les uns après les autres, en respectant les longueurs d'équilibre des liaisons. Il choisit de manière aléatoire un angle de liaison et un angle de torsion pour placer les grains suivants. Ces angles sont associés à une énergie (l'inverse de leur probabilité) et l'ajout d'un grain avec cet angle de liaison et cet angle de torsion est conditionné par le critère de Metropolis basé sur cette énergie. Si l'algorithme tente de placer un nouveau grain en dehors de la boîte dans la direction y , le mouvement est systématiquement refusé et un angle de torsion décalé de 180° est d'abord tenté. Si cela suffit pour placer le grain dans la boîte, l'algorithme reprend normalement, sinon l'angle de torsion est modifié de manière aléatoire jusqu'à ce que le grain soit placé à

l'intérieur de la boîte. Une fois la période de croissance terminée, il faut éliminer les mauvais contacts entre les molécules en introduisant graduellement le potentiel répulsif. Pendant cette étape, des murs répulsifs sont placés aux deux surfaces en $y=0$ et $y=y_{\text{boîte}}$ pour contenir les chaînes. Une fois le potentiel complet réintroduit, on retire les murs répulsifs.

La communication entre les processeurs dans la version parallèle du programme de simulation *gmq* impose une périodicité dans les trois dimensions de la boîte de simulation. Par conséquent, un espace vide est nécessaire de part et d'autre du film de manière à ce que les chaînes se trouvant sur une des surfaces ne puissent pas interagir avec l'image périodiques des chaînes se trouvant sur l'autre surface. On agrandit donc de manière artificielle la boîte de simulation dans la direction y . Dans notre cas nous avons laissé un espace équivalent à 35 fois le rayon de coupure (20 Å), la boîte finale ayant pour dimensions $100 \times 1000 \times 100$ Å³ et le film à l'intérieur ayant une épaisseur de 300 Å. La simulation de relaxation des chaînes par dynamique moléculaire ou de Langevin peut alors commencer. Nous avons choisi initialement une boîte de simulation particulièrement allongée (1000 Å) dans la direction perpendiculaire à la surface de manière à être sûrs qu'une surface ne puisse pas interagir avec l'image périodique de l'autre surface. Une fois l'épaisseur du film stabilisée, on peut réduire la taille de la boîte de simulation. En principe, il suffit de laisser un espace vide entre les images périodiques des surfaces correspondant à un rayon de coupure. Par précaution, nous avons laissé l'équivalent de trois rayons de coupure (60 Å) dans nos simulations.

La troisième méthode testée consiste à empiler un certain nombre de boîtes de simulation du système dense déjà relaxé (trois dans notre cas), afin d'avoir une épaisseur de film suffisamment importante pour permettre au cœur du film que l'on va créer de reproduire les même caractéristiques que celle du polymère dans la masse. Ensuite on agrandit la boîte de simulation comme dans la méthode précédente et on laisse le système se relaxer par dynamique moléculaire ou de Langevin. Comme notre potentiel non-lié possède une partie attractive, les chaînes vont naturellement se condenser pour former un film (cf. Figure 18). La taille de la boîte et l'épaisseur du film sont sensiblement les mêmes que pour la deuxième méthode.

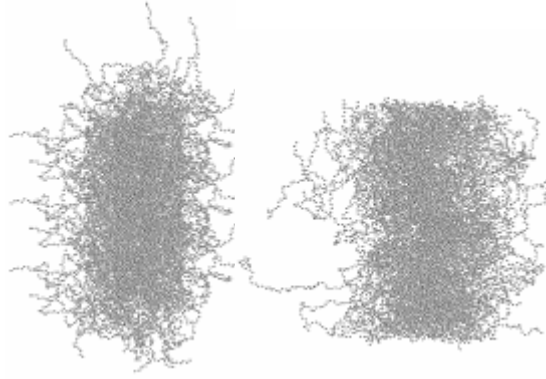


Figure 18: Film préparé en empilant trois boîtes périodiques l'une sur l'autre, au début de la simulation (à gauche), après relaxation (à droite).

8.2 Résultats

Tout au long de cette section, nous considérerons que la surface est atteinte si la densité est inférieure à 10% de celle du cœur du film.

8.2.1 Film à gros grains préparé par la première méthode

Nous avons préparé un film avec la première méthode décrite ci-dessus à partir du système dense de 50 chaînes à gros grains de hectaose simulé avec le champ de forces correspondant au champ de forces N_{1-4} (cf. paragraphe 7.3). Ce système a été simulé avec de la dynamique de Langevin et le programme *md_spherical*, en présence des murs répulsifs. L'étape de réduction de la boîte n'a duré que 282 unités réduites de temps ($\sim 2,3$ ns). La simulation à volume constant a duré 186 630 unités réduites de temps correspondant environ à 1,5 ms. L'épaisseur du film, correspondant à la distance entre les zones de la boîte de simulation dont la densité est égale à 10% de celle du cœur du film, est 100 Å. Cette épaisseur, bien que plus grande que le rayon de giration d'une chaîne non-perturbée, est trop petite pour permettre au film de présenter les caractéristiques d'un système dense en son cœur. Nous allons démontrer ceci en calculant la fonction de corrélation d'orientation des vecteurs constitutifs de la chaîne (i.e. les vecteurs entre deux particules successives) par rapport aux axes de la boîte (x, y, z, mais aussi xy, xz et yz) sous forme de seconds polynômes de Legendre, PL_x , PL_y , PL_z , PL_{xy} , PL_{xz} et PL_{yz} . Dans l'équation 17 nous donnons la forme de PL_x , la forme des autres fonctions s'en déduisant simplement :

$$PL_x = \langle 1,5 \cos^2 \theta_x - 0,5 \rangle \quad \text{où} \quad \cos \theta_x = \frac{\mathbf{part}_i \mathbf{part}_{i+1} \cdot \mathbf{axe}_x}{\|\mathbf{part}_i \mathbf{part}_{i+1}\|} \quad (17)$$

Ces polynômes prennent la valeur zéro quand les vecteurs ne montrent aucune orientation privilégiée par rapport à l'axe avec lequel ils sont corrélés, la valeur 1 quand ils ont tendance à

s'orienter parallèlement à l'axe et la valeur $-0,5$ quand ils ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe.

Les fonctions de corrélation d'orientation montrent que les vecteurs constitutifs des chaînes adoptent une orientation préférentielle même au cœur du film, car ni PL_x , ni PL_y , ni PL_z ne sont égaux à zéro (cf. Figure 19). PL_y est largement négatif, ce qui prouve que les chaînes s'orientent parallèlement à la surface, comme on pouvait l'attendre dans un film mince. Par ailleurs, on voit sur la Figure 20 que PL_{xz} est très largement supérieur à zéro et aux autres fonctions de corrélations. Ceci prouve que les chaînes s'orientent toutes dans la même direction xz . En fait, nous observons une élongation et un alignement des chaînes avec le temps (cf. Figure 20). Après plus d'une milliseconde, les dimensions des chaînes (S^2 , R^2) ne paraissent toujours pas avoir atteint leur valeur plateau (cf. Figure 21).

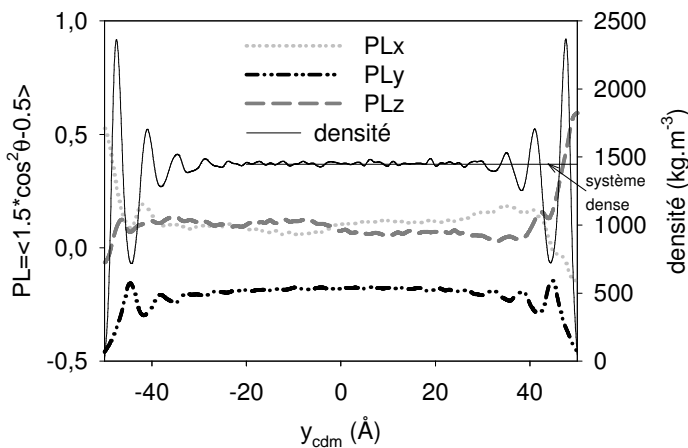


Figure 19: Orientation des vecteurs constitutifs de la chaîne par rapport aux axes de la boîte de simulation en fonction de la position du centre de masse du vecteur corrélé dans la direction perpendiculaire à la surface.

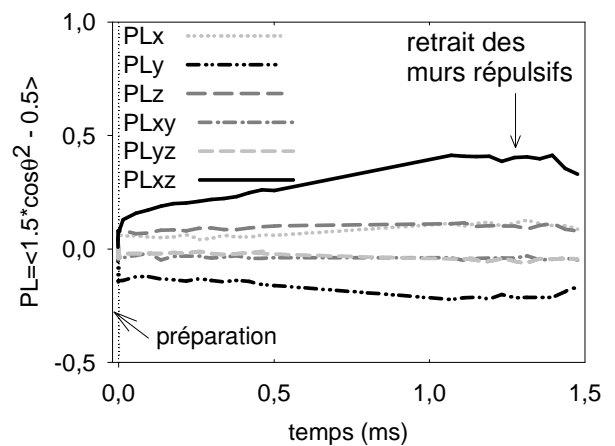


Figure 20: Orientation des vecteurs constitutifs de la chaîne par rapport aux axes de la boîte de simulation en fonction du temps. Les valeurs de temps négatives correspondent à la simulation de préparation.

La courbe de densité des vecteurs constitutifs de la chaîne en fonction de y (cf. Figure 19), qui correspond à peu de choses près à la courbe de densité des particules, montre un effet de structure visible sur 20 Å . La distance qui sépare deux pics de population près de la surface varie entre $6,0$ et $6,5 \text{ Å}$. Ceci représente la distance moyenne entre deux chaînes parallèles. Sugiyama *et al.*¹²⁵ ont trouvé des distances similaires en étudiant les phases cristallines de la cellulose par diffraction d'électrons: $6,20 \text{ Å}$ dans le plan 100 de la cellulose $I\alpha$, $6,12 \text{ Å}$ dans le plan 1-10 et $6,36 \text{ Å}$ dans le plan 011 de la cellulose $I\beta$. Cependant, le système que nous obtenons ne montre aucune structure dans les autres directions (x , z , $-xz$). De plus, il n'a pas la cohésion d'un cristal car si on enlève les murs répulsifs, les chaînes se replient et se désorientent. Par conséquent, il est difficile de qualifier ce système de chaînes alignées de cristal.

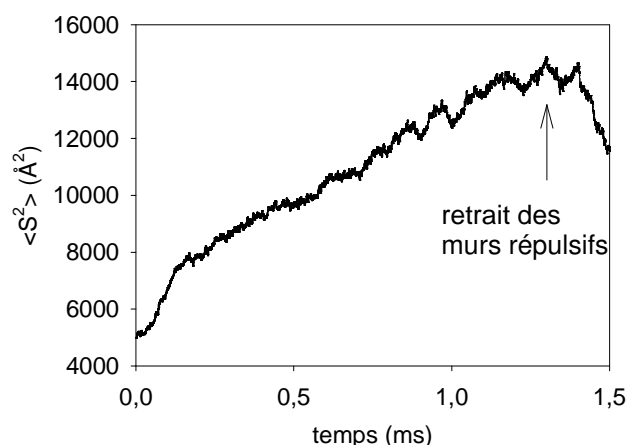


Figure 21: Evolution du rayon de giration moyen au carré en fonction du temps.

Par souci de comparaison avec les cristaux réels de cellulose, nous avons voulu savoir si nos chaînes s'orientaient de façon parallèle ou anti-parallèle. Pour cela, nous avons calculé l'orientation du vecteur entre les bouts de chaînes (de la particule représentant le bout non réducteur, de type A, vers la particule représentant le bout réducteur, de type C) par rapport à l'axe xz, le long duquel s'alignent les chaînes. Nous avons donc calculé le cosinus de l'angle entre ce vecteur et le vecteur directeur de l'axe. Nous avons estimé que si ce cosinus est positif alors la chaîne est orientée dans le sens AC, s'il est négatif alors la chaîne est orientée dans le sens CA. Nous avons pu ainsi déterminer la proportion de chaînes dans ces deux orientations. Dans le système périodique elle est de 45% dans le sens AC et 55% dans le sens CA. A la fin de la phase de formation du film elle est de 48% dans le sens AC et 52% dans le sens CA. A la fin de la simulation elle est à 100% dans le sens AC. C'est-à-dire que les chaînes se sont rangées parallèlement en plaçant les particules qui correspondent au bout réducteur de la chaîne toutes du même côté et celles représentant le bout non réducteur de l'autre côté (Figure 22). Ceci dit, les bouts de chaîne sont répartis de manière isotrope dans la boîte périodique de simulation ; c'est-à-dire que les bouts de chaîne de type A ne sont pas regroupés tous d'un côté de la boîte. Par ailleurs, ce phénomène est anecdotique, car les particules sont parfaitement symétriques. Si on peut déterminer le sens de la chaîne, c'est uniquement parce que les particules de bout de chaîne (A, C) sont de nature et de taille différentes. On ne peut donc pas, comme dans le cristal d'une molécule atomistique, associer cette orientation à une interaction privilégiée entre les grains dans ce sens particulier. Par conséquent, les forces appliquées au système par les murs répulsifs ont probablement une influence sur les particules en bout de chaîne, de types A et C, provoquant l'orientation parallèle des chaînes.

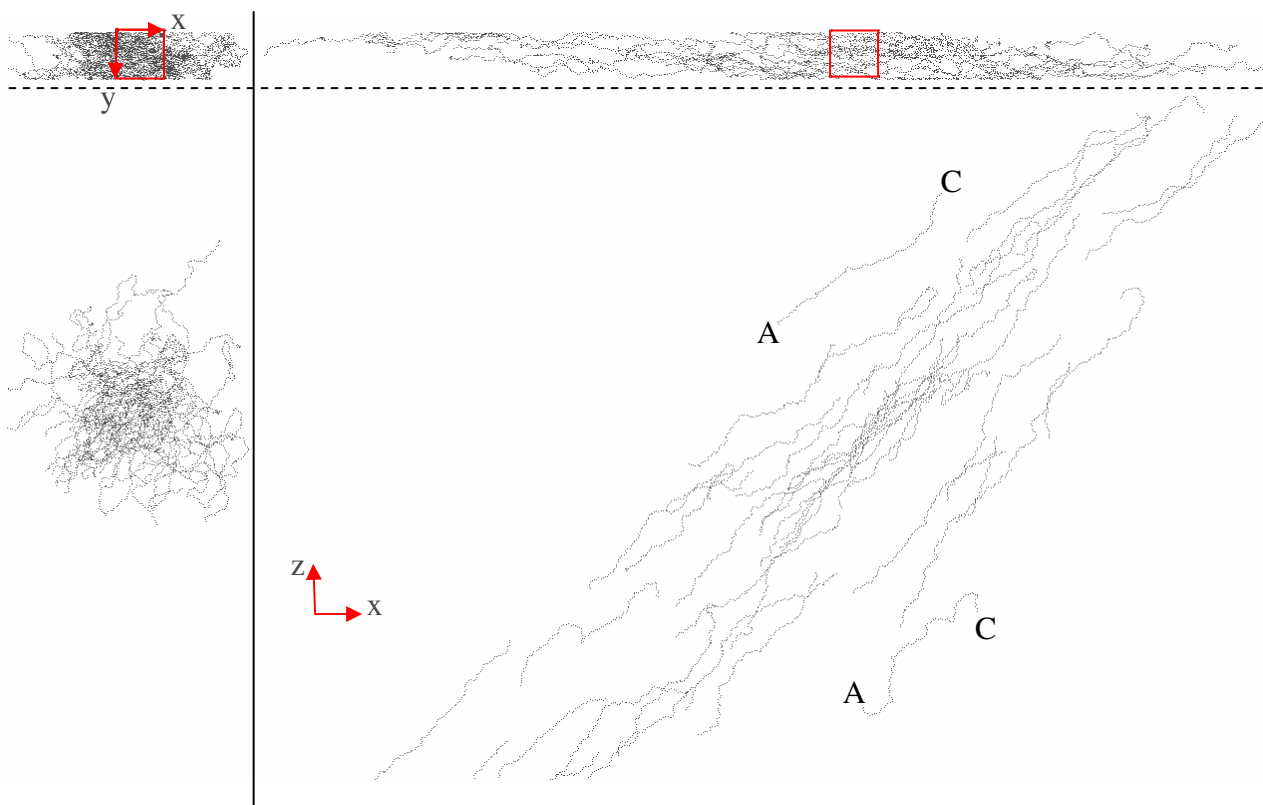


Figure 22: Système au début de la simulation (à gauche) et juste avant de retirer les murs répulsif (à droite). Pour chaque système la vue de profil (plan xy) est donnée en haut et la vue du dessus (plan xz) est donnée en bas. La boîte périodique ($\sim 100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$) est représentée en rouge.

Il semble que la force appliquée au film par les murs répulsifs oblige les molécules à s'aligner d'abord parallèlement à la surface, puis selon la direction de la boîte périodique dans laquelle elles ont le plus d'espace avant de rencontrer leur propre image, c'est-à-dire la direction xz . Ce phénomène commence pendant la phase de création du film et se poursuit pendant la simulation. Par conséquent, cette méthode de simulation n'est pas adaptée à l'étude de films de polymères amorphes. L'usage des murs répulsifs est à proscrire, même pendant l'étape de formation du film.

8.2.2 Film à gros grains préparé par la deuxième méthode

Un film comprenant 150 chaînes de hectaose, préparé à l'aide de la deuxième méthode, a été simulé avec *ddgmq_num_MD* en utilisant le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces atomistique N_{mod} . L'épaisseur du film, correspondant à la distance entre les zones de la boîte de simulation dont la densité est égale à 10% de celle du coeur du film, est de 310 \AA .

Pour estimer le temps de relaxation nécessaire, nous avons observé l'évolution de la distance entre les bouts de chaîne au carré (R^2) et attendu qu'elle atteigne un plateau (au bout de 150 ns). Nous avons tracé ensuite sa fonction de corrélation et attendu de nouveau qu'elle atteigne zéro (au bout de 300 ns). La simulation a duré en tout 525 ns. Par ailleurs, à l'aide de la fonction de corrélation de \mathbf{R} et de R^2 , nous avons pu estimer le temps de relaxation de ces deux grandeurs : $\tau_{R^2} = 140$ ns (au lieu de 70 ns pour un système dense) et $\tau_R = 450$ ns (au lieu de 260 ns pour un système dense). Les temps de relaxation des chaînes de hectaose dans le film sont deux fois plus grands que ceux obtenus dans un système dense. La taille de la boîte de simulation dans la direction y (perpendiculaire à la surface) a été réduite de 1000 Å à 400 Å au bout de 200 ns. Cette réduction n'a aucune incidence sur l'évolution du système, mais nous permet de simuler plus rapidement notre système décomposé en domaines sur 64 processeurs. En effet, lorsque la boîte est très grande elle comporte un grand espace vide; les particules sont donc mal réparties entre les différents processeurs. Certains tournent dans le vide alors que d'autres font un grand nombre de calculs.

La valeur moyenne de la distance entre les bouts de chaîne au carré est $\langle R^2 \rangle = 28400 \text{ \AA}^2$, elle est légèrement inférieure dans le système dense (26800 \AA^2). La valeur moyenne du rayon de giration au carré est $\langle S^2 \rangle = 4030 \text{ \AA}^2$, elle est légèrement supérieure dans le système dense (4070 \AA^2). Le rapport de ces deux grandeurs est donc $R^2/S^2 = 7,0$, alors qu'il est égal à 6,6 dans le système dense et à 6 pour une chaîne gaussienne. Ceci indique une légère élongation des chaînes par rapport au système périodique. L'évolution de ces grandeurs en fonction du temps (Figure 23) montre que les chaînes sont initialement plus repliées et que leur conformation se stabilise après environ 150 ns.

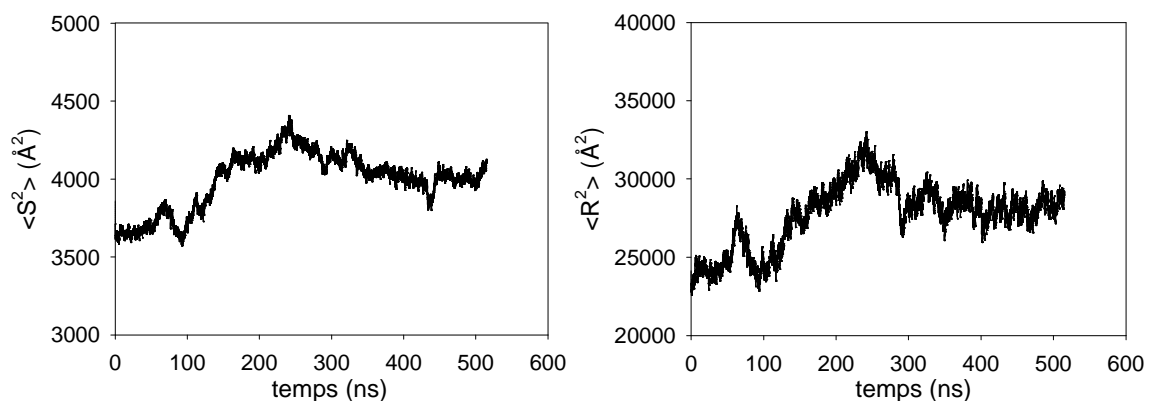


Figure 23: Rayon de giration au carré et distance entre les bouts de chaîne au carré en fonction du temps pour le système de hectaose à gros grains.

L'évolution de ces grandeurs en fonction de la position du centre de masse des chaînes par rapport aux surfaces est détaillée dans la Figure 24. S^2 oscille autour de sa valeur d'équilibre qui est

proche de celle du système dense quelle que soit la position du centre de masse par rapport aux surfaces. Il semble cependant que sa valeur diminue légèrement à l'approche de la surface. On notera par ailleurs qu'il ne faut pas tenir compte des valeurs de S^2 au voisinage de la surface, car le nombre de centres de masse dans cette zone est très faible et par conséquent les statistiques mauvaises. Les composantes de S^2 (S_x^2 , S_y^2 , S_z^2) oscillent entre 1000 \AA^2 et 2000 \AA^2 au cœur du film. S_y^2 est très proche du tiers de S^2 si le centre de masse de la chaîne se trouve au cœur du film; si ce dernier s'approche d'une surface, S_y^2 augmente pour atteindre un pic à environ 115 \AA de la surface, correspondant à un creux de la distribution du nombre de centres de masses par tranche, puis diminue fortement. S_y^2 descend en dessous de 1000 \AA^2 quand le centre de masse de la chaîne se trouve à moins de 60 \AA d'une des surfaces. Les deux autres composantes subissent une variation importante à la surface, mais ce comportement n'est pas significatif, car le nombre de centres de masse de chaînes est quasi nul à cet endroit. Les variations de R^2 sont similaires à celles de S^2 , mais il faut noter que sa valeur moyenne est légèrement supérieure à celle trouvée dans le système dense, quelle que soit la position du centre de masse par rapport aux surfaces.

Le profil de la distribution du nombre de centres de masses par tranche de boîte de simulation montre deux pics à environ 70 \AA des surfaces ($y_{\text{cdm}} = -96 \text{ \AA}$ et 760 \AA), deux creux à environ un tiers du film (correspondant aux pics de la distribution de S^2) et une zone centrale, qui pourrait être un pic, où le nombre de centres de masses est à peu près constant, égal au nombre total de centres de masses divisé par le nombre de tranches. Le fait que la zone centrale soit très étroite et puisse correspondre à un pic de population, indique que l'épaisseur du film est peut être un peu trop petite pour observer un comportement complètement isotrope au cœur du film. De nombreuses simulations de surfaces ^{6, 15, 51} montrent que l'épaisseur du film doit être supérieure à cinq fois le rayon de giration d'une chaîne non perturbée pour que l'on puisse retrouver un comportement isotrope au cœur du film. Dans notre cas, $S \approx 65 \text{ \AA}$ et l'épaisseur du film est 310 \AA , c'est-à-dire à peine moins que $5 S$. Ten Brinke *et al.* ⁵¹ ont observé une distribution des centres de masses présentant un pic près des surfaces à une distance équivalente à un rayon de giration d'une chaîne non perturbée. Dans notre cas, les pics de population se situent à 70 \AA , ce qui correspond à peu près à la valeur du rayon de giration d'une chaîne non perturbée.

Quand on compare le profil de densité des centres de masses à celui des vecteurs, on se rend compte que les centres de masses ne s'approchent pas à plus de 20 \AA de la surface. Le profil de densité des vecteurs est presque plat. Il comporte néanmoins deux zones légèrement plus peuplées correspondant aux pics de population des centres de masse. La densité au cœur du film (1451 kg.m^{-3}) est légèrement inférieure à celle du système dense (1466 kg.m^{-3}).

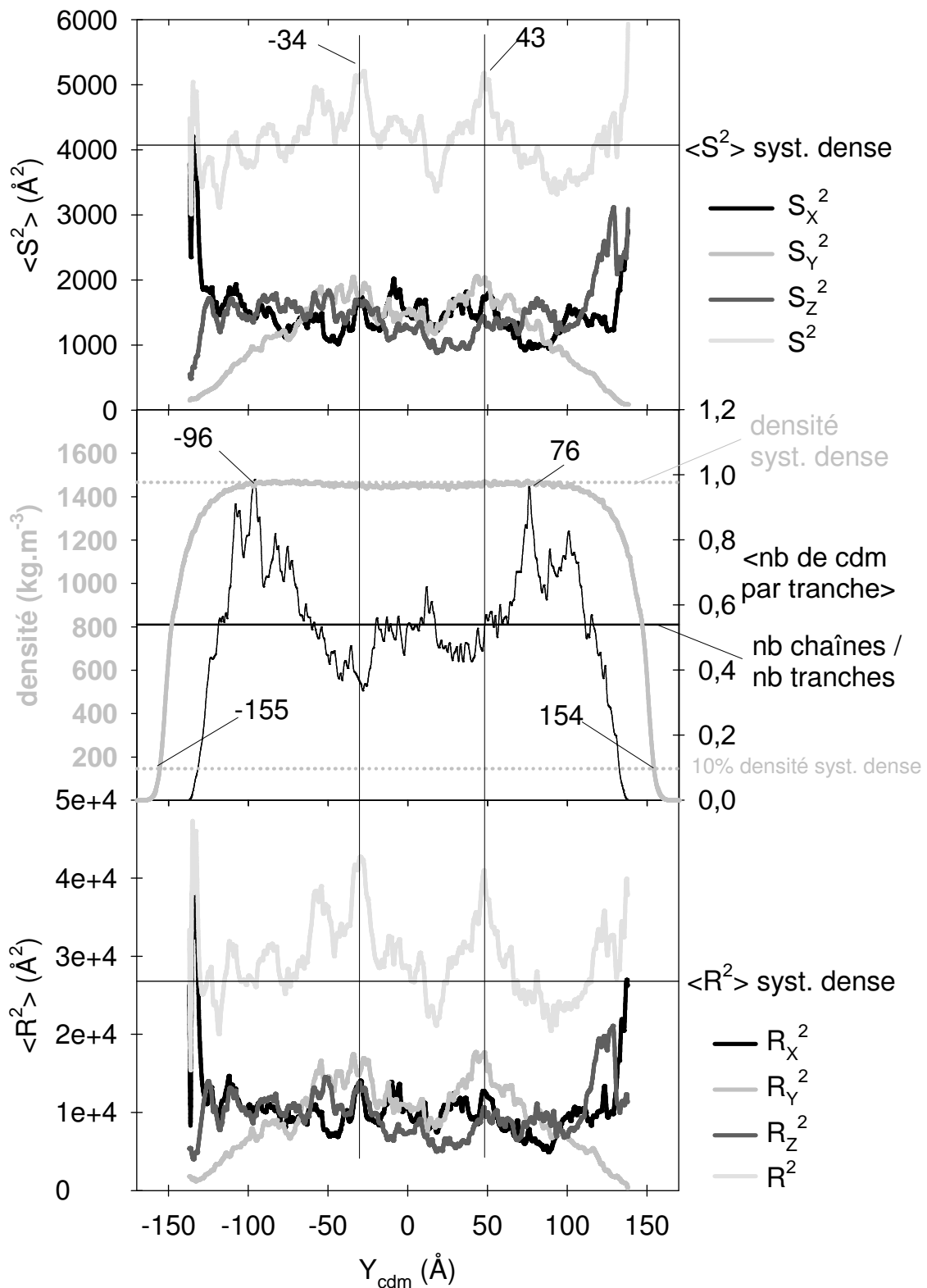


Figure 24: Evolution du rayon de giration au carré (et de ses composantes) et de la distance entre les bouts de chaînes au carré (et de ses composantes), en fonction de la position du centre de masse des chaînes dans la direction perpendiculaire aux surfaces (Y_{cdm}) dans le film préparé par la deuxième méthode. Nous avons aussi indiqué le nombre moyen de centres de masses (cdm) correspondant à chaque tranche de la boîte de simulation.

Afin de caractériser l'alignement des chaînes, nous avons calculé la fonction de corrélation d'orientation entre les vecteurs constitutifs de la chaîne et les axes de la boîte de simulation. Nous avons calculé PL_x, PL_y et PL_z en fonction de la position suivant l'axe y, perpendiculaire à la surface, du centre de masse du vecteur corrélé (cf. Figure 25).

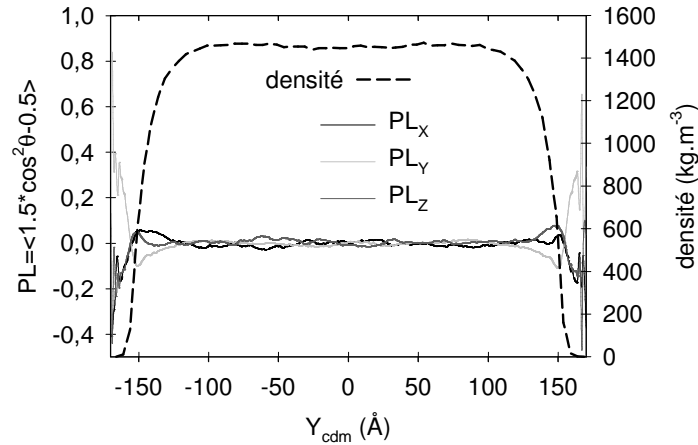


Figure 25: Fonction de corrélation d'orientation des vecteurs entre particules par rapport aux axes (x, y, z) dans le film préparé par la deuxième méthode.

Les fonctions de corrélation d'orientation sont nulles sauf au voisinage de la surface, où PL_y devient légèrement négatif alors que PL_x et PL_z compensent en devenant positifs. Cela indique que les vecteurs de liaisons ont tendance à s'aligner parallèlement à la surface lorsqu'ils se trouvent à moins de 65 Å de celle-ci.

De manière à caractériser plus avant le système, nous allons calculer la tension de surface du film. Pour les surfaces libres, ce calcul peut se faire à partir du système à gros grains sans que la précision soit trop mauvaise. Dans le cas des interfaces, ce calcul est imprécis car il dépend du potentiel d'interaction entre des grains de natures chimiques différentes, qui est particulièrement difficile à définir. Le calcul de la tension de surface peut se ramener à un calcul de pression grâce à la formule de Kirkwood-Buff¹³³ appliquées aux films :

$$\sigma = \frac{1}{2} \int_{-D/2}^{D/2} (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad (18)$$

où σ est la tension de surface, D est l'épaisseur du film, P_N est la pression normale à la surface et P_T est la pression tangente à la surface.

La tension de surface calculée de cette manière pour le film préparé par la deuxième méthode est 23 dyn.cm⁻¹. La tension de surface expérimentale pour la cellulose régénérée à partir du coton est 42 dyn.cm⁻¹⁷⁶ et pour la cellulose régénérée à partir de la pulpe de bois est 36-42 dyn.cm⁻¹⁷⁶. Ces échantillons de cellulose sont très cristallins. La tension d'une surface amorphe peut se déduire de la tension d'une surface cristalline grâce à l'équation suivante⁷⁶:

$$\sigma_{\text{amorphe}} = \sigma_{\text{cristal}} \left(\frac{\rho_{\text{amorphe}}}{\rho_{\text{cristal}}} \right)^3$$

Notre film amorphe a une densité de 1451 kg.m^{-3} et la cellulose cristalline a une densité d'environ 1600 kg.m^{-3} (cf. Table 2, p 41). La tension de surface de la cellulose amorphe devrait donc être approximativement de $27\text{-}31 \text{ dyn.cm}^{-1}$. La valeur que nous trouvons avec notre modèle à gros grains est plus faible, 23 dyn.cm^{-1} . Compte tenu des simplifications apportées par le modèle à gros grains cette prédiction est étonnamment bonne.

8.2.3 Film à gros grains préparé par la troisième méthode

Un film comprenant 150 chaînes de hectaose, préparé par la troisième méthode, a été simulé pendant 500 ns avec *ddgmq_num_MD* en utilisant le champ de forces à gros grains correspondant au champ de forces atomistique N_{mod} . L'épaisseur du film, correspondant à la distance entre les zones de la boîte de simulation dont la densité est égale à 10% de celle du coeur du film, est de 317 \AA ; elle est un peu plus grande que celle du film préparé par la deuxième méthode (310 \AA).

A l'aide de leur fonction de corrélation, nous avons pu estimer le temps de relaxation de \mathbf{R} et de \mathbf{R}^2 : $\tau_{R^2} = 105 \text{ ns}$ (au lieu de 70 ns pour un système dense et 140 ns pour le film préparé par la deuxième méthode) et $\tau_R = 465 \text{ ns}$ (au lieu de 260 ns pour un système dense et 450 ns pour le film préparé par la deuxième méthode). Les temps de relaxation de \mathbf{R} sont similaires pour les deux films. Le temps de relaxation de \mathbf{R}^2 est plus court pour le film préparé par la troisième méthode que pour celui préparé par la deuxième méthode, mais plus long que le système dense.

La valeur moyenne de la distance entre les bouts de chaîne au carré est $\langle R^2 \rangle = 28000 \text{ \AA}^2$; elle est supérieure à celle dans le système dense (26800 \AA^2), mais similaire à celle de l'autre film (28400 \AA^2). La valeur moyenne du rayon de giration au carré est $\langle S^2 \rangle = 4160 \text{ \AA}^2$; elle est supérieure à celle dans le système dense (4070 \AA^2), et à celle dans l'autre film (4030 \AA^2). Le rapport de ces deux grandeurs est donc $R^2/S^2 = 6,7$, alors qu'il est égal à $6,6$ dans le système dense, $7,0$ pour l'autre film et 6 pour une chaîne gaussienne. La différence de 2% pour S^2 dans les deux films n'est pas significative. On peut considérer que le rayon de giration moyen des chaînes dans nos films est à peu près égal à celui des chaînes dans un système dense périodique.

Dans la Figure 26, nous avons résumé les résultats de l'étude de l'évolution de S^2 , R^2 et leurs composantes en fonction de la distance à la surface. Ces résultats sont très similaires à ceux du film préparé par la deuxième méthode (Figure 24). On retrouve notamment le même profil en triangle de la composante suivant y (i.e. la composante perpendiculaire à la surface) de S^2 et R^2 . La densité des vecteurs au coeur du film (1454 kg.m^{-3}) est à peine plus faible que dans le film précédent (1456

kg.m^{-3}), ceci est corrélé au fait que l'épaisseur du film est un peu plus grande. Le profil de densité des centres de masse du film préparé par la troisième méthode comprend aussi deux pics à proximité des surfaces, mais ils sont plus proches de la surface (50 \AA) que ceux du film préparé par la deuxième méthode (70 \AA).

L'alignement des chaînes, caractérisé par PL_x , PL_y et PL_z , est tout à fait similaire à celui obtenu dans le film préparé avec la deuxième méthode. Les fonctions de corrélation d'orientation sont nulles sauf au voisinage de la surface, où PL_y devient légèrement négatif alors que PL_x et PL_z compensent en devenant positifs.

La tension de surface de ce film a été évaluée à 21 dyn.cm^{-1} , ce qui correspond bien à la valeur trouvée dans le film préparé avec la deuxième méthode, 23 dyn.cm^{-1} .

Globalement nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les films préparés par la deuxième et la troisième méthode. Nous recommanderons la deuxième méthode si on veut simuler directement un film sans simuler un système dense au préalable ou la troisième méthode dans le cas contraire.

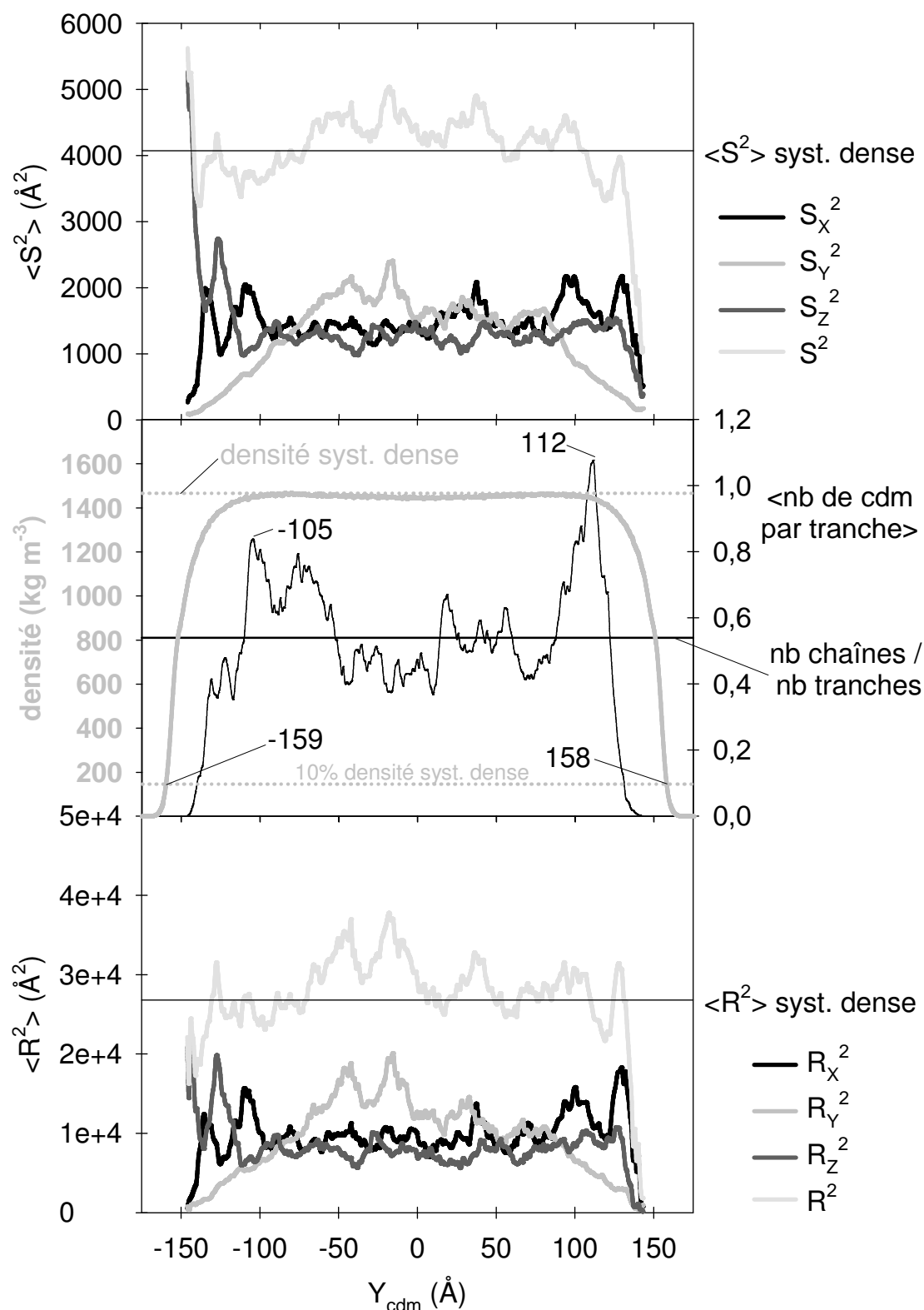


Figure 26: Evolution du rayon de gyration au carré (et de ses composantes) et de la distance entre les bouts de chaînes au carré (et de ses composantes), en fonction de la position du centre de masse des chaînes dans la direction perpendiculaire aux surfaces (Y_{cdm}) dans le film préparé par la troisième méthode. Nous avons aussi indiqué le nombre moyen de centres de masses (cdm) correspondant à chaque tranche de la boîte de simulation.

8.2.4 Film atomistique

Nous avons introduit des atomes à la place des grains dans le film à gros grains préparé par la deuxième méthode afin de produire un film atomistique. Dans le cas des systèmes denses, la procédure de réinsertion des atomes (cf. paragraphe 7.2) prévoit de simuler le système atomistique à volume constant pendant environ 100 ps de manière à maintenir la densité à la valeur qu'elle avait dans le système à gros grains le temps d'évacuer tous les mauvais contacts. Dans le cas du film, la boîte de simulation (400 Å) est plus grande que l'épaisseur du film (310 Å). Par conséquent, une simulation à volume constant laisserait la possibilité pour les chaînes de s'étendre dans l'espace vide de part et d'autre du film (cf. courbe en pointillés de la Figure 27). Nous avons donc artificiellement réajusté la taille de la boîte de simulation dans la direction y perpendiculaire aux surfaces afin qu'elle soit égale à la distance entre les atomes les plus éloignés dans cette direction (340 Å). Le système étant simulé avec des conditions aux limites périodiques, les chaînes d'une surface sont donc bloquées par les images périodique des chaînes de la surface opposée. Il y a très peu de risques que les chaînes d'une surface aient le temps de pénétrer l'image du réseau de l'autre surface pendant la centaine de picosecondes durant laquelle le système sera soumis à ces conditions. Une fois les mauvais contacts évacués et la pression stabilisée (après 50 ps à 300 K, 10 ps à 1000 K et 20 ps à 300 K), on redonne à la boîte de simulation sa taille initiale (400 Å). L'espace vide ainsi laissé est suffisamment grand pour que les images périodiques des deux surfaces opposées n'interagissent plus avec le potentiel non-lié. Le système est ensuite simulé à volume constant avec de la dynamique moléculaire et le champ de forces N_{mod} pendant 60 ps. Idéalement, il faudrait un temps de simulation de quelques centaines de picosecondes. Cependant, la taille du système (315000 atomes) nous oblige à utiliser 64 processeurs et par conséquent à effectuer la simulation sur les super-ordinateurs de grands centres de calcul (CINES, IDRIS). Comme les calculs demandant un grand nombre de processeurs ne sont pas prioritaires dans le système de queue, le temps d'attente est particulièrement long avant que nos simulations soient lancées et c'est pourquoi nous n'avons pas pu simuler plus longtemps le film atomistique. Les paramètres d'Ewald ont été réoptimisés pour ce système: $\alpha=0,13$, $R_{\text{max}}=10$ Å, $K_{\text{max}}=21$.

L'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps est reportée dans la Figure 27. Pour le film atomistique on distingue trois phases. La première correspond à la période pendant laquelle le système subit une minimisation d'énergie. Elle a nécessité 10000 pas et par analogie nous lui avons attribuée une durée de 10 ps. La deuxième (10-90 ps) correspond à la période de simulation pendant laquelle la boîte de simulation est réduite, de manière à bloquer artificiellement les chaînes d'une surface grâce aux images périodiques des chaînes de l'autre surface. La troisième phase

correspond à la simulation du film dont les deux surfaces sont libres. L'évolution de l'épaisseur de la surface quand les chaînes de surface ne sont pas bloquées pendant la seconde période est indiquée en pointillés. La courbe en pointillés montre que le film s'épaissit si on laisse les chaînes libres de se déplacer alors que la pression dans le système est encore très forte à cause des mauvais contacts entre les chaînes. La courbe en traits pleins montre que la réduction de la taille de la boîte de simulation est efficace pour empêcher l'épaisseur du film de dériver. Par ailleurs, une fois les mauvais contacts enlevés et les espaces vides de part et d'autre de la surface réintroduits, on observe que l'épaisseur du film est stable et que sa valeur correspond bien à celle du film à gros grains ($\sim 310 \text{ \AA}$).

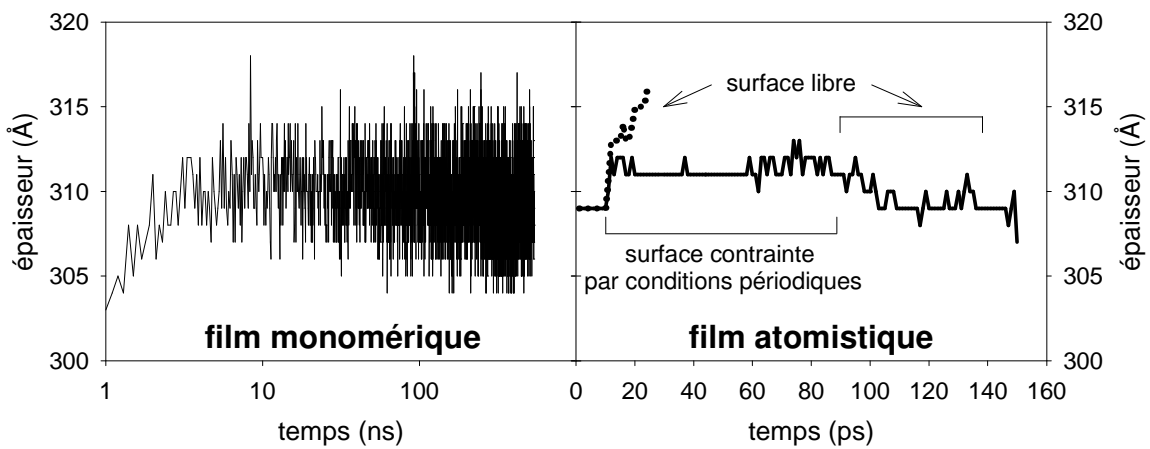


Figure 27: Evolution de l'épaisseur du film en fonction du temps. A gauche, le comportement du film à gros grains; à droite celui du film atomistique.

En plus de l'épaisseur, nous avons analysé le profil de densité du film et l'orientation des vecteurs $\mathbf{O4O4'}$ (correspondants aux vecteurs de liaison du film à gros grains) pour vérifier que la procédure de réinsertion des atomes ne modifie pas les propriétés du film (cf. Figure 28).

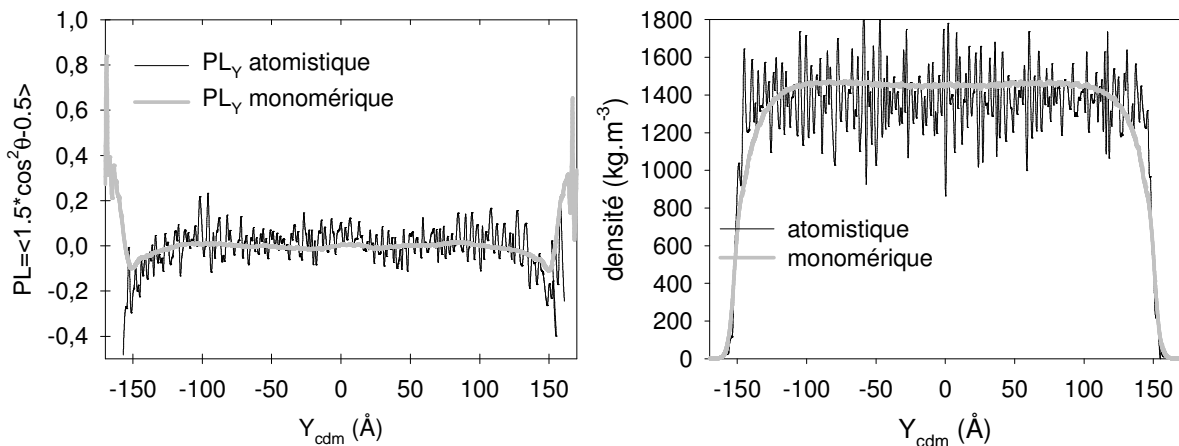


Figure 28: Alignement des chaînes dans la direction y et profil de densité pour le film atomistique et le film à gros grains.

Le profil de densité des vecteurs **0404'** montre que ces derniers sont mieux répartis dans le film atomistique que dans le film à gros grains. La densité au cœur (1387 kg.m^{-3}) est légèrement plus faible dans le film atomistique que dans le film à gros grains (1451 kg.m^{-3}), mais on n'observe plus les deux pics à l'approche des surfaces. La zone interfaciale est par ailleurs plus abrupte. L'épaisseur du film à 90% de densité est en moyenne de 291 Å pour le film atomistique alors qu'elle est seulement de 274 Å pour le film à gros grains (cf. Table 9). Les deux profils de densité se rejoignent lorsqu'on atteint les couches interfaciales où il reste moins de 40% de la densité moyenne au cœur du film. Pour améliorer ces résultats, on pourrait réduire un peu plus la taille de la boîte de simulation. Par exemple réduire la taille à l'épaisseur du film atomistique mesurée à 10 % de densité au lieu de la distance entre les atomes les plus éloignés. Il suffirait de faire cette réduction avant la phase de minimisation d'énergie, pendant laquelle le potentiel non-lié est réduit, pour palier les problèmes de recouvrement des images périodiques. On peut aussi utiliser des murs répulsifs de part et d'autre du film pendant la phase de relaxation du système (les 100 premières picosecondes).

densité caractéristique	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
épaisseur du film atomistique (Å)	309	305	303	302	300	299	297	293	291
épaisseur du film à gros grains (Å)	309	305	303	300	297	294	289	282	274

Table 9: Variations de l'épaisseur du film (en Å) en fonction de la densité caractéristique (exprimée en pourcentages de la densité au cœur du film) choisie pour définir l'épaisseur.

L'évolution du second polynôme de Legendre calculé entre les vecteurs **0404'** et les axes de la boîte de simulation est sensiblement la même dans le film à gros grains que dans le film atomistique. Dans la Figure 28, seul le polynôme dans la direction y, perpendiculaire à la surface, est montré par souci de clarté. Les courbes pour le modèle à gros grains et atomistique sont semblables tant que $|y_{\text{cdm}}| < 153 \text{ Å}$. Ensuite, les statistiques sont très pauvres et la différence entre les courbes n'est pas significative. Ceci montre que l'orientation des segments de chaîne n'a pas été modifiée par la procédure de réinsertion des atomes.

On va vérifier maintenant que la conformation globale des chaînes n'est pas modifiée par la procédure de réinsertion des atomes. Pour cela nous allons étudier l'évolution du rayon de giration et de la distance entre les bouts de chaîne en fonction du temps de simulation (Figure 29). Une fois les atomes introduits, la conformation des chaînes varie peu. S^2 augmente légèrement en début de simulation, mais se stabilise ensuite. La valeur moyenne du rayon de giration au carré (calculé

uniquement avec la position des O4 pour pouvoir le comparer aux chaînes à gros grains) est 4055 \AA^2 ; elle est à peine plus élevée que celle du film à gros grains (4030 \AA^2). La valeur moyenne de la distance entre les bouts de chaîne au carré est 28970 \AA^2 ; elle est un peu plus élevée que celle du film à gros grains (28400 \AA^2). Le rapport de ces deux grandeurs est 7,1 alors qu'il était égal à 7,0 dans le film à gros grains.

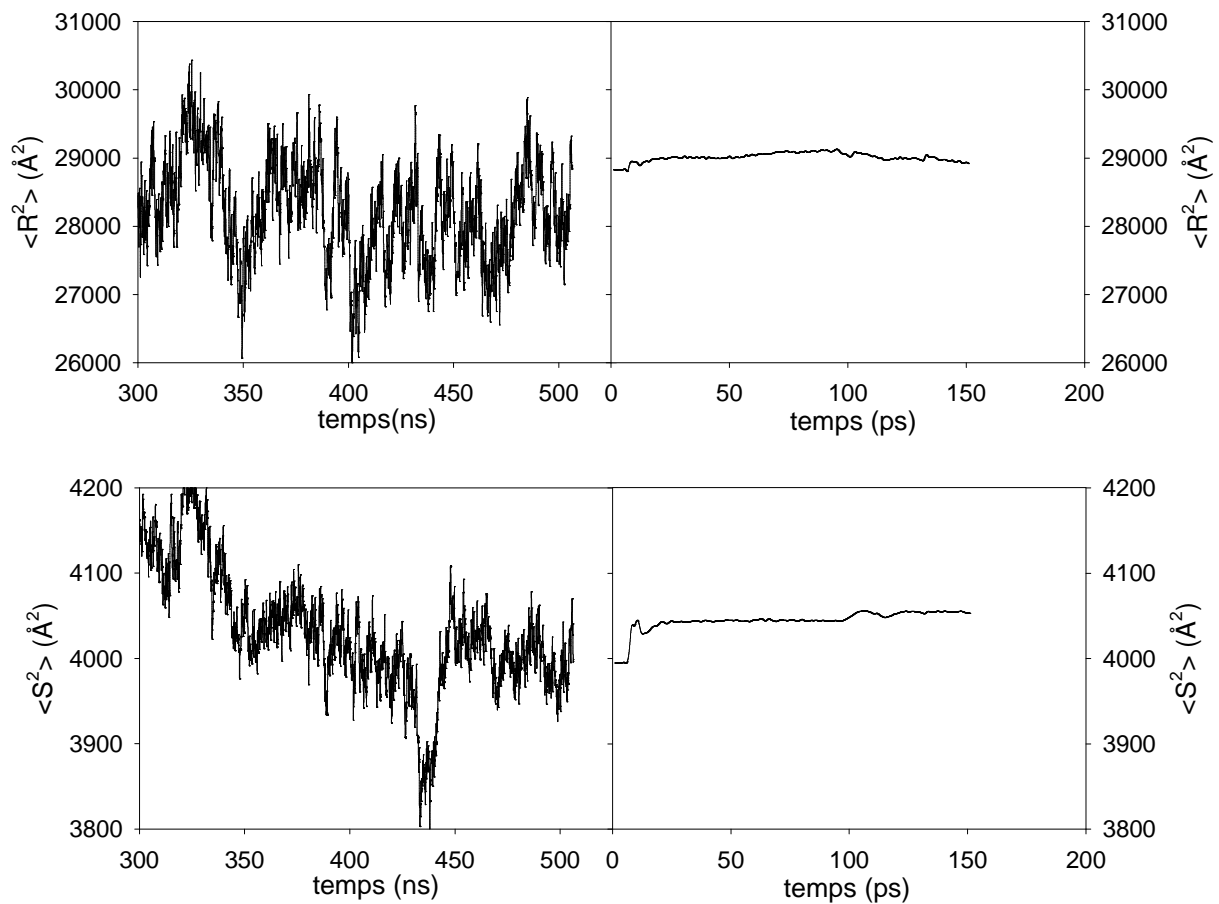


Figure 29: Evolution du rayon de giration au carré et de la distance entre les bouts de chaîne au carré en fonction du temps, dans le film de hectaose à gros grains (à gauche) et atomistique (à droite).

Les profils de distribution de S^2 et R^2 est donné dans la Figure 30. Ils correspondent bien à ceux du film à gros grains.

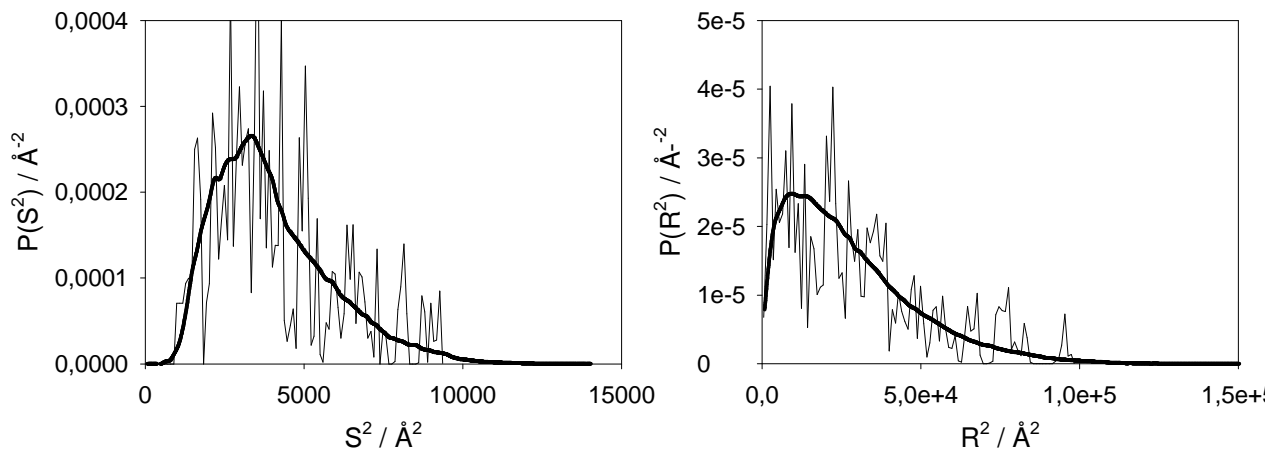


Figure 30: Distribution de probabilité du rayon de giration au carré et de la distance entre les bouts de chaîne au carré dans le film de heptaose atomistique (trait fin) et dans le film à gros grains (trait épais).

La méthode de réinsertion des atomes présentée au paragraphe 7.2 et adaptée pour les films en ajustant la taille de la boîte de simulation est donc efficace pour produire un film atomistique qui a les mêmes caractéristiques en termes d'épaisseur et de conformation des chaînes que le film à gros grains dont il est issu. Elle pourrait cependant être améliorée, en ajoutant temporairement des murs répulsifs par exemple, pour éviter la baisse de densité au cœur du film.

Nous allons maintenant examiner les propriétés locales des chaînes atomistiques dans le film.

La carte Φ - Ψ (Figure 32) globale du film ne montre pas de différence sensible avec celle du système périodique.

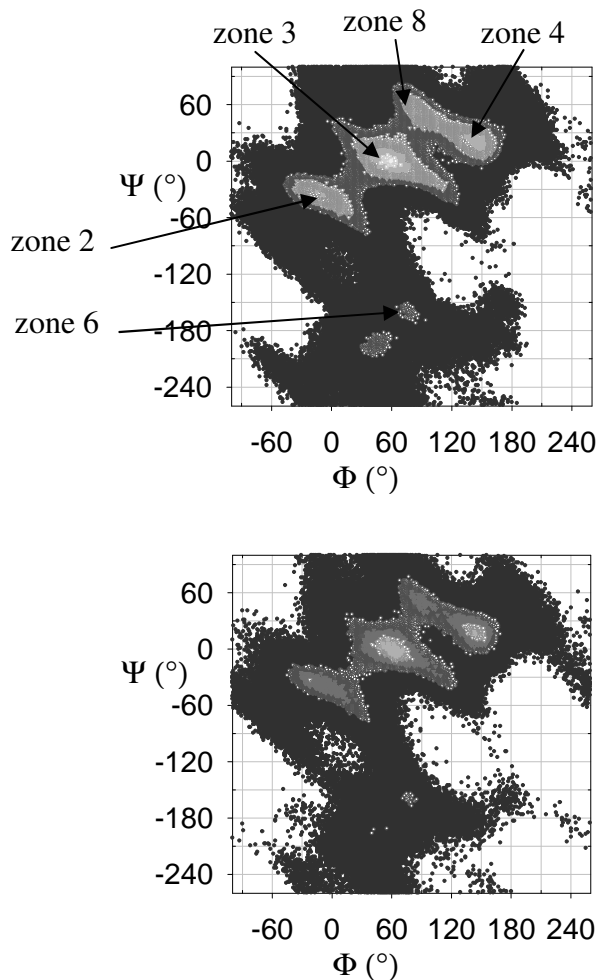


Figure 32: Carte de Ramachandran pour un système périodique d'heptaose (à gauche) et un film d'heptaose (à droite) simulés à 300 K avec le champ de forces N_{mod} .

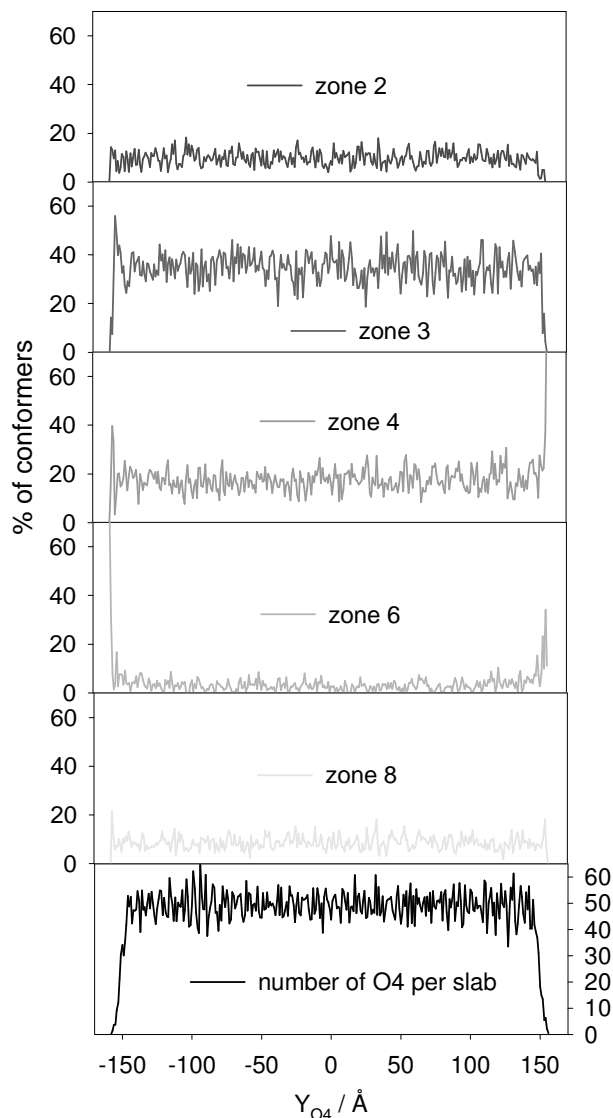


Figure 31: Conformation du pont glycosidique (exprimé en pourcentage de population dans les différentes zones de la carte de Ramachandran) à travers le film. La boîte de simulation est divisée en tranches de 1Å.

Afin de vérifier si la proximité de la surface a une influence sur la conformation du pont glycosidique, nous avons tracé (Figure 31) l'évolution du pourcentage de conformères dans les cinq zones les plus peuplées (2, 3, 4, 6, 8) de la carte Φ - Ψ en fonction de la coordonnée y de l'oxygène glycosidique O4. Nous n'observons pas de comportement différent au cœur ou à la surface du film.

L'orientation globale de ω dans le film est la même que dans le système atomistique de heptaose (78 % gt, 22 % gg). Nous avons voulu savoir si les groupements hydroxyméthyles proches de la surface adoptent une orientation différentes de ceux au cœur du film. Pour cela nous avons tracé (Figure 33) les pourcentages d'orientation gt et gg en fonction de la coordonnée y de l'oxygène O6.

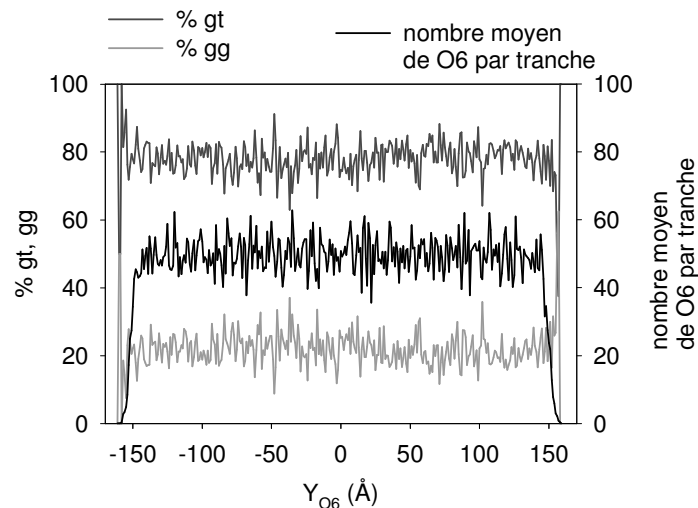


Figure 33: Evolution de l'orientation de ω en fonction de Y_{O6} . La boîte de simulation est découpée en tranches de 1 Å.

L'évolution de l'orientation de ω en fonction de la distance à la surface ne montre pas de tendance claire. Si on observe la surface droite ($Y_{O6} \sim 160$ Å), la proportion d'orientations gg semble augmenter au détriment de l'orientation gt. Aux alentours de la surface gauche ($Y_{O6} \sim -160$ Å), on observe plutôt le comportement inverse. Ces comportements ont lieu dans des tranches de la boîte de simulation où le nombre de O6 est faible, par conséquent les statistiques sont mauvaises. C'est pourquoi il nous est impossible de conclure sur l'influence de la surface sur l'orientation de ω .

Le nombre de liaisons hydrogène par cycle glycosidique est 6,02 dans le film au lieu de 6,27 dans le système périodique de hectaose. La première explication qui vient à l'esprit est que les cycles qui se trouvent sur l'une des surfaces ont moins de possibilité de former des liaisons-H que ceux qui sont dans la masse entourés d'autres cycles. Comme le film comporte deux surfaces (d'épaisseur environ 10 Å), le nombre de cycles en déficience de liaisons-H à cause de la géométrie du système est d'environ 7% du nombre de cycles total. Cela pourrait expliquer la baisse de 3,5 % du nombre global de liaisons-H par cycle. La Figure 34 montre que cette explication n'est pas entièrement satisfaisante. Le nombre de liaisons-H par cycle diminue de façon notable près des surfaces, mais semble en dessous de 6,27 même au cœur du film. Pour expliquer ce phénomène, il faut rappeler que nous utilisons un critère géométrique pour définir la présence d'une liaison-H. Ce critère est très sensible à la densité du système. Comme la densité au cœur du film est environ 4 % plus faible que la densité du système périodique de hectaose, la baisse du nombre de liaisons-H par cycle se trouve justifiée.

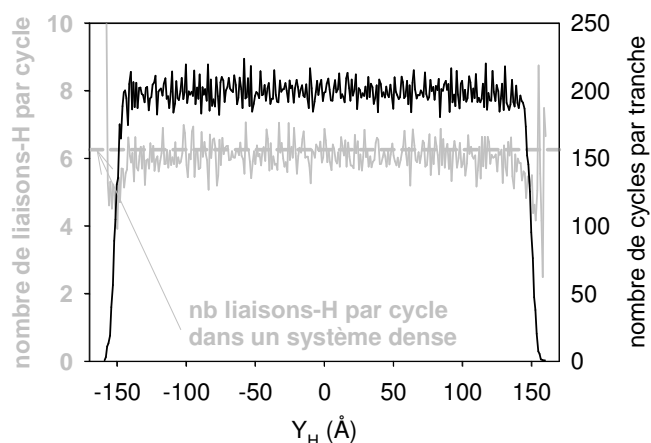


Figure 34: Evolution du nombre de liaisons-H par cycle en fonction de Y_H .

On voit dans la Table 10 que la multiplicité des liaisons intramoléculaires est inchangé pour O2, O4, O5 et O6. Seule celle de O3 et des oxygènes en bout de chaîne est diminuée par rapport au système périodique. En revanche, tous les oxygènes de type hydroxyles subissent une baisse de la multiplicité de leurs liaisons intermoléculaires. Ceci confirme que la baisse de densité est responsable de la baisse du nombre de liaisons-H intermoléculaires et par conséquent du nombre moyen de liaisons-H par cycle.

		O1H	O2H	O3H	O4H	O4	O5	O6H
% de temps H-lié	heptaose film	100	100	100	100	92	86	98
	heptaose	100	100	100	100	93	86	99
multiplicité des liaisons-H intramoléculaires	heptaose film	1,48	1,84	1,80	1,07	1,29	1,20	1,22
	heptaose	1,60	1,84	1,82	1,14	1,29	1,20	1,22
multiplicité des liaisons-H intermoléculaires	heptaose film	1,92	1,62	1,67	1,64	1,04	1,05	1,80
	heptaose	2,06	1,68	1,72	1,95	1,05	1,05	1,88
multiplicité totale moyenne des liaisons-H	heptaose film	3,26	3,40	3,30	2,17	1,54	1,39	2,74
	heptaose	3,54	3,54	3,45	2,97	1,58	1,41	2,86

Table 10: Pourcentage de temps durant lequel les différents types d'oxygènes sont impliqués dans des liaisons hydrogène. Nombre de liaisons intramoléculaires et intermoléculaires et multiplicité des liaisons en fonction du type d'oxygène.

La répartition des liaisons-H par paire d'oxygènes est à peu près la même que pour le système périodique de heptaose (cf. Table 11).

		O2	O3	O4	O5	O6
O2H	heptaose film	0,00/0,21	0,43/0,20	0,79/0,08	0,00/0,06	0,01/0,23
	heptaose	0,00/0,23	0,45/0,22	0,79/0,09	0,00/0,07	0,01/0,25
O3H	heptaose film	0,71/0,19	0,00/0,19	0,35/0,08	0,23/0,06	0,09/0,21
	heptaose	0,70/0,21	0,00/0,20	0,37/0,09	0,23/0,06	0,09/0,22
O6H	heptaose film	0,00/0,26	0,12/0,24	0,00/0,10	0,77/0,08	0,04/0,26
	heptaose	0,01/0,26	0,11/0,27	0,00/0,10	0,77/0,08	0,04/0,29

Table 11: Nombre de liaisons-H (intramoléculaires / intermoléculaires) par cycle formé par différents couples de types d'oxygènes.

Le nombre de possibilités de liaisons intermoléculaires est réduit pour les chaînes de surface. Sur la Figure 35, on a représenté le nombre de liaisons-H intramoléculaires d'une part et intermoléculaires d'autre part pour tous les types d'oxygène en fonction de la coordonnée y de l'hydrogène échangé. On remarque qu'à proximité de la surface le nombre de liaisons-H intermoléculaires diminue pour tous les types d'oxygènes. Seul O2 compense de manière nette la perte de liaisons-H intermoléculaires en augmentant le nombre de liaisons-H intramoléculaires. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, le nombre de liaisons-H intramoléculaires pour O3 semble diminuer près de la surface. Le nombre de liaisons-H intramoléculaires pour O6 semble légèrement augmenter, tandis que le nombre de liaisons-H intramoléculaires pour les oxygènes éthers (O4 et O5) reste stable par rapport au cœur du film.

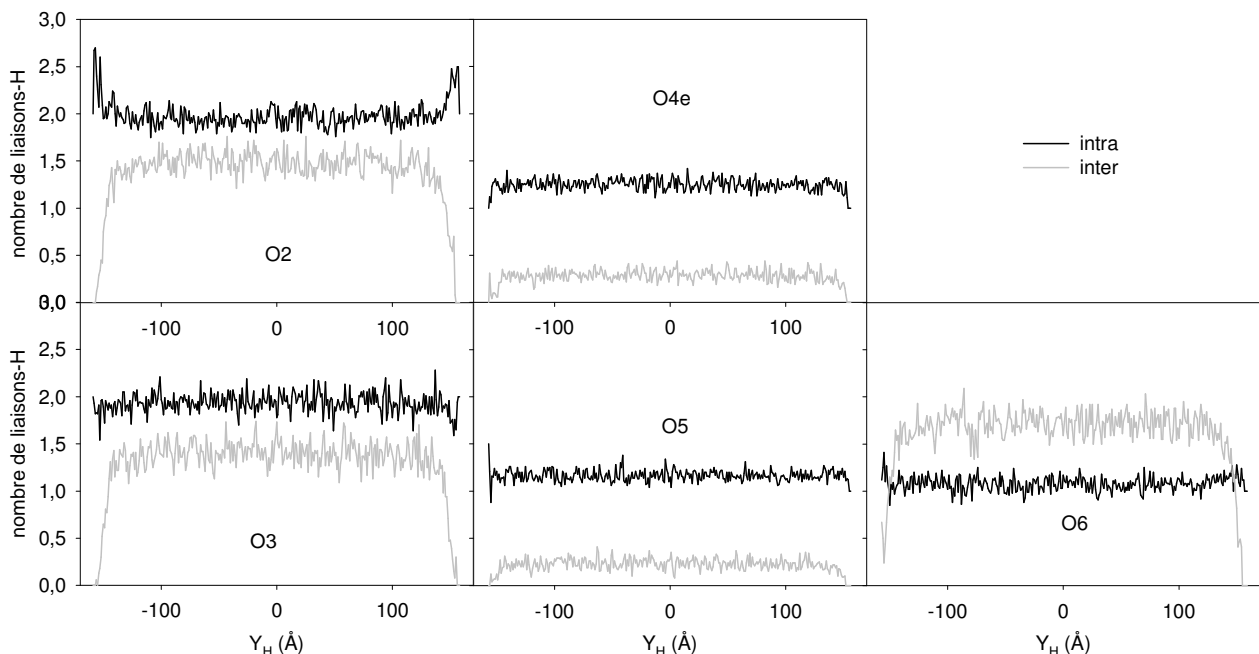


Figure 35: Evolution du nombre de liaisons-H intramoléculaires et intermoléculaires pour les différents types d'oxygènes en fonction de Y_H .

De manière à expliquer la hausse ou la baisse du nombre de liaisons-H, nous avons étudié l'évolution du pourcentage de présence de certaines liaisons-H intramoléculaires (très courantes dans le système périodique d'heptaose) en fonction de Y_H (Figure 36).

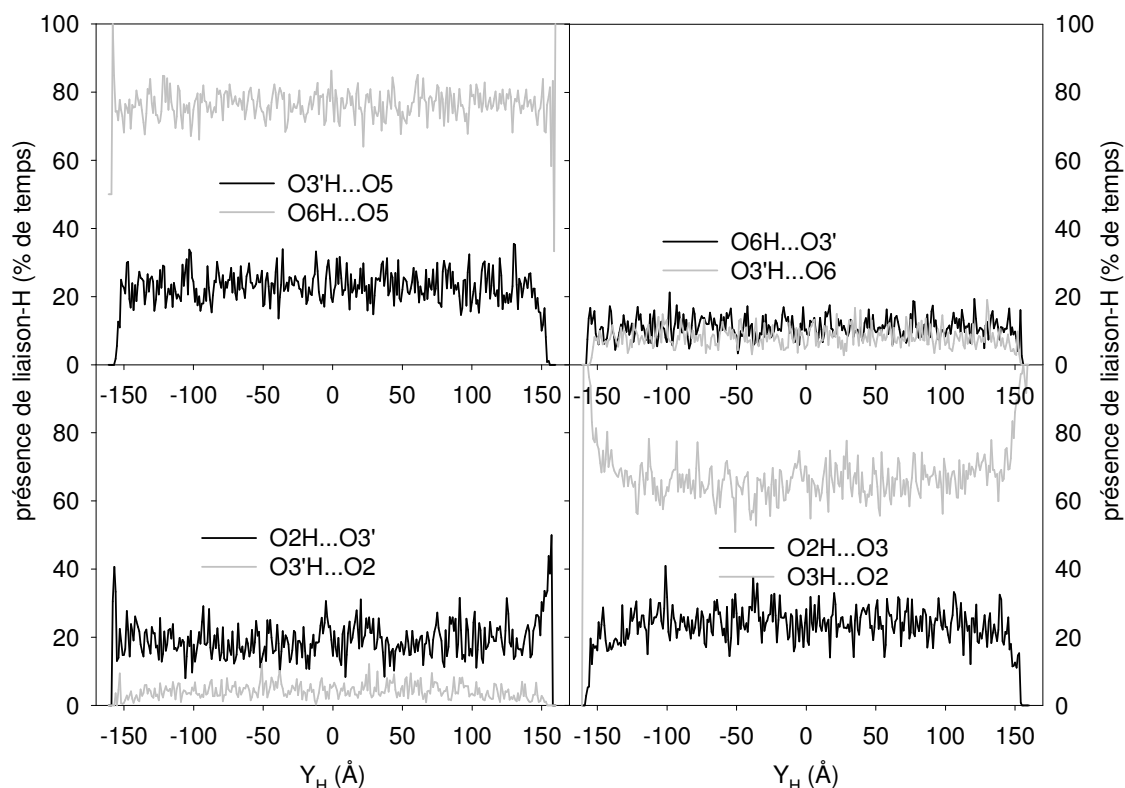


Figure 36: Evolution de la présence de certaines liaisons-H intramoléculaires en fonction de Y_H .

On remarque que le nombre de liaisons $O2H \cdots O3$ augmente très nettement à l'approche des surfaces. Cette augmentation est compensée par la baisse du nombre de liaisons $O3H \cdots O2$. Ceci indique que les liaisons $O2-H2$ et $O3-H3$ s'orientent exclusivement dans le sens trigonométrique à la surface. Comme les deux effets se compensent, cela ne peut pas expliquer pourquoi sur la Figure 35 on observe une augmentation du nombre de liaisons-H de $O2$ et peut-être une baisse du nombre de liaisons-H de $O3$. Le nombre de $O3'H \cdots O2$ qui est faible au cœur du film s'annule près des surfaces. Ceci est une conséquence de l'orientation de $H3$ vers $O2$ (et $H3'$ vers $O2'$). Pour la même raison, le nombre de $O2H \cdots O3'$ augmente légèrement. Ce nombre ne peut pas augmenter énormément car cette liaison-H ne peut se former que si le pont glycosidique a une conformation favorable. Or nous avons remarqué plus haut que la conformation du pont glycosidique ne semble pas être affectée par la proximité de la surface. L'augmentation du nombre de $O2H \cdots O3'$ peut cependant expliquer pourquoi le nombre de liaisons-H intramoléculaires pour $O2$ augmente près des surfaces. Pour la même raison, le nombre de liaisons-H intramoléculaires pour $O3$ devrait logiquement augmenter. Ce n'est pas le cas. Le nombre de liaisons $O3'H \cdots O5$ et $O3'H \cdots O6$ semble diminuer près de la surface. Cette baisse compense la hausse du nombre de $O2H \cdots O3'$ et explique

pourquoi le nombre de liaisons H pour O3 semble stable voire en baisse près des surfaces. Le nombre de liaisons O6H...O5 ne varie pas.

L'étude des liaisons hydrogènes dans le film montre que la seule modification notable est l'orientation exclusive des liaisons O2-H2 et O3-H3 dans le sens trigonométrique (qui était aussi l'orientation préférentielle dans les systèmes périodiques), modifiant ainsi légèrement le réseau de liaisons intramoléculaires des chaînes.

Afin de caractériser l'aspect de la surface du film, nous avons visualisé celle-ci de différentes manières (Figure 37). En ne représentant que les liaisons qui composent les chaînes de surface, on observe que les chaînes sont totalement désorganisées (mis à part le fait qu'elles ont tendance à être parallèles à la surface). En représentant les atomes sous forme de sphères de rayon équivalent au rayon de van der Waals, on observe que la surface est légèrement rugueuse. Nous faisons le même constat en visualisant la surface de Connolly (produite par le logiciel gOpenMol) ^{134, 135}. Elle représente l'espace accessible à une sphère de rayon 2 Å roulant à la surface du film. La rugosité de la surface, calculée comme la différence suivant y entre l'atome accessible de plus haut et celui le plus bas, est d'environ 20 Å.

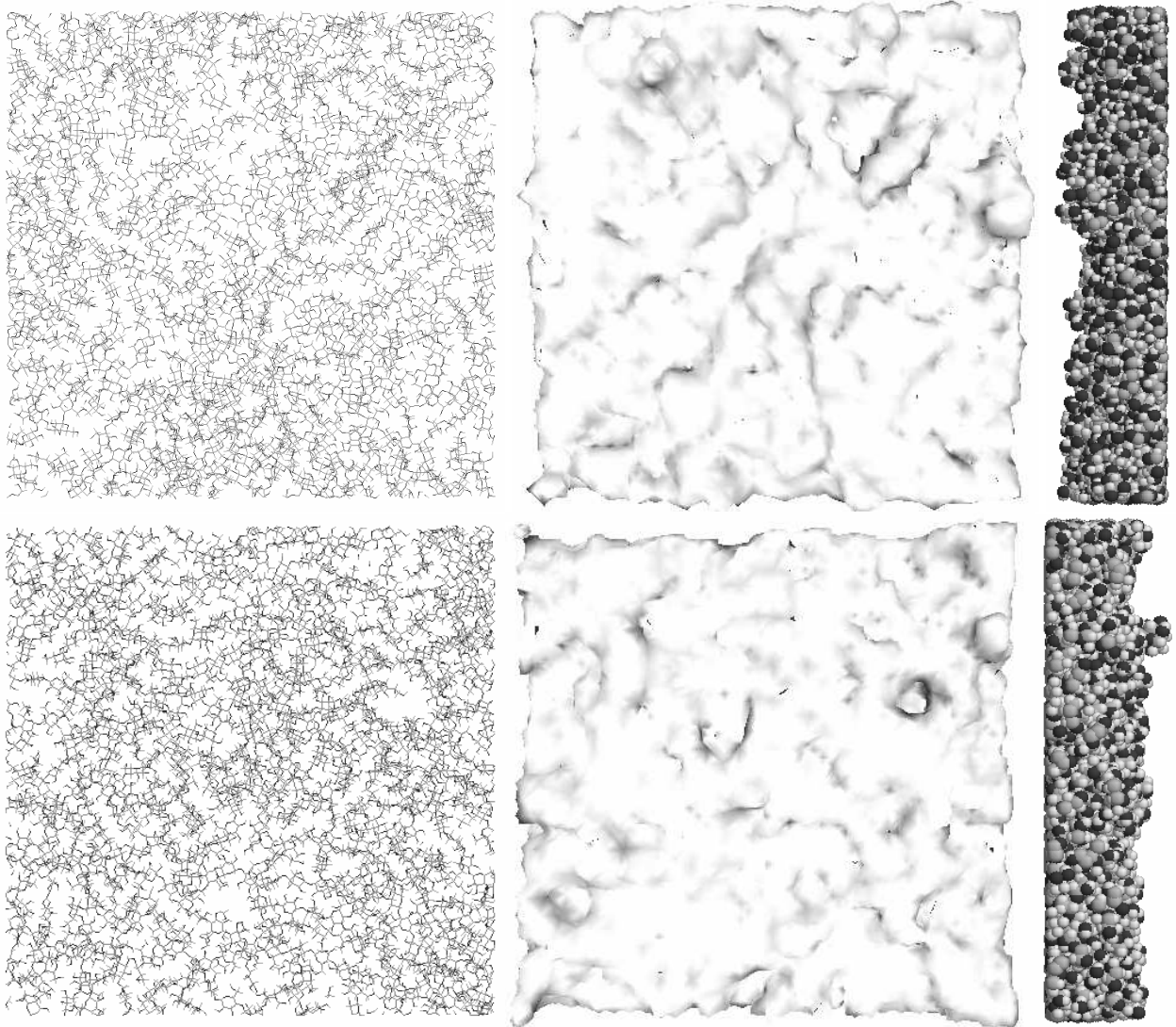


Figure 37: Aspect de la surface située à environ -160 Å en haut et celle à 160 Å en bas. De gauche à droite: surface du film vue du dessus en représentation « fil de fer » (seules les liaisons sont représentées), surface de Connolly (pour une sphère de 2 Å) du film vue du dessus et surface du film vue de profil où les atomes sont représentés par des sphères (rayons de van der Waals).

Le but de notre étude est de créer un film atomistique dont les chaînes sont relaxées afin de pouvoir déterminer des propriétés interfaciales du film. Nous avons déjà mis en évidence l'influence des surfaces sur de nombreuses propriétés telles que la densité, l'orientation des chaînes et le réseau de liaisons hydrogènes. Dans les films à gros grains, il a aussi été possible de calculer une tension de surface. Nous avons tenté de reproduire le même calcul avec au niveau atomistique, mais il n'a pas été fructueux pour plusieurs raisons. D'abord le film atomistique est à l'état solide et par conséquent à volume constant il supporte des contraintes alors que les systèmes liquides, comme peut être considéré le modèle à gros grains, s'adaptent naturellement aux contraintes en changeant de forme. C'est-à-dire que dans le film atomistique la pression n'est plus contrôlée. Par

ailleurs, la présence de charges partielles et l'utilisation de sommations d'Ewald en trois dimensions impose implicitement que le système est un film entouré de vide répété à l'infini. Ceci pose alors le problème de l'indépendance des résultats par rapport à la distance entre les images périodiques du film. Pour limiter cet effet on est tenté de laisser beaucoup de vide de part et d'autre du film, mais plus l'espace vide est grand, plus il est difficile de faire converger la sommation d'Ewald. Par conséquent il est difficile de calculer les effets du traitement électrostatique sur le système. Ce problème est encore en cours d'investigation.

9 Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons proposé une méthode à deux échelles pour simuler des surfaces et interfaces de polymères amorphes. Cette approche nécessite quatre étapes.

Premièrement, nous avons simulé de petits oligomères au niveau atomistique afin d'analyser leurs comportements structuraux. Comme la relaxation d'oligomères, même petits, ne peut pas se faire en dessous de la température de transition vitreuse, nous avons chauffé les systèmes pour les refroidir ensuite à la température ambiante. Nous avons testé plusieurs schémas de refroidissement. Le plus efficace consiste à réduire linéairement la température jusqu'à la température de transition vitreuse puis de tremper le système.

Deuxièmement, nous avons créé un champ de force à gros grains à partir de ces données structurales. Il est très important de choisir les particules de telle sorte que la molécule à gros grains garde une enveloppe la plus proche possible de l'enveloppe de la chaîne atomistique. Cela favorisera la réinsertion des atomes.

Troisièmement, nous avons relaxé de longues chaînes avec le modèle à gros grains. Les temps de simulation ont pu être divisés par un facteur supérieur à 2000 par rapport à une simulation au niveau atomistique.

Et enfin, nous avons réintroduit les atomes et simulé pendant une courte durée le système pour relaxer les degrés de libertés locaux.

Cette méthode a d'abord été testée sur des systèmes périodiques avant d'être appliquée aux films. Pour la mise en forme de ces derniers, trois procédures ont été testées. La procédure qui consiste à utiliser des murs répulsifs pour condenser les chaînes d'une boîte périodique sous forme de film est à proscrire car les contraintes qu'elle impose au système sont trop importantes et modifient fortement l'orientation des chaînes. Si le champ de force à gros grains possède une partie attractive, il suffit de laisser les chaînes se condenser d'elles même. Si on ne veut pas simuler un système périodique et que l'on souhaite simuler directement un film, alors il suffit de faire croître les chaînes directement dans le volume du film voulu et de relaxer les chaînes.

Nous confirmons que l'épaisseur du film doit être au moins égale à cinq fois le rayon de giration d'une chaîne non perturbée pour que l'on retrouve les propriétés du polymère dans la masse au cœur du film, comme l'ont démontré Mishler et al. ⁶, ten Brinke et al. ⁵¹ et Mansfield et Theodorou ¹⁵.

La méthode que nous avons mis au point nous a permis de créer des films atomistiques de 300 Å, alors que dans la littérature on ne dépasse pas une soixantaine d'Ångströms ^{7, 14} et que les films atomistiques sont très rares.

Cette méthode a cependant des limites. Il paraît peu probable que l'on soit capable par ce biais de simuler des chaînes vraiment très longues. Dans les systèmes à gros grains, nous pouvons encore augmenter la longueur des chaînes, mais il sera très difficile, sans utiliser un nombre de processeurs inaccessible à la plupart des chercheurs, de simuler le système équivalent au niveau atomistique à cause du grand nombre d'atomes. Par ailleurs, le passage par un modèle à gros grains pour relaxer de longues chaînes est très efficace pour les polymères dont l'unité répétitive est volumineuse, mais pas pour les polymères linéaires (PE, PP) pour lesquels les modèles à gros grains capables de conserver l'enveloppe de la chaîne sont très proches des modèles à atomes unifiés. Pour pallier ce problème, il faudrait utiliser des particules à gros grains non sphériques : ellipsoïdes, tubes, ...

Nous avons appliqué cette méthode à la cellulose amorphe. Tout d'abord nous avons réadapté un champ de force atomistique pour simuler la cellulose amorphe. L'étude des oligomères simulés avec ce champ de force a révélé que, pour un degré de polymérisation de 4 et 8, les chaînes étaient très étendues ($R^2/S^2=9$), les cycles glycosidiques étaient principalement sous forme 4C_1 , la conformation du pont glycosidique la plus stable était $\Phi / \Psi=60^\circ / 0^\circ$, ce qui correspond à la plupart des résultats trouvés dans la littérature, mais la deuxième conformation la plus stable était $\Phi / \Psi=150^\circ / 0^\circ$, ce qui n'est généralement pas le cas dans les simulations sous vide rapportées dans la littérature mais qui est confirmé par une simulation *ab initio* ¹⁰⁴.

L'utilisation d'un algorithme hybride mêlant dynamique moléculaire et pivots de type Monte Carlo nous a permis d'étudier la conformation de chaînes fantômes de différentes longueurs en évitant les coûteuses simulations dans la masse. Cette méthode de simulation prédit une conformation correspondant à un état fondu en équilibre thermodynamique et par conséquent la comparaison est très bonne entre les oligomères simulés à 800 K avec cette méthode ou dans la masse. Pas contre à 300 K, les systèmes dans la masse, trempés, sont hors d'équilibre et montrent des caractéristiques légèrement différentes de celles des chaînes fantômes. Néanmoins, cette technique nous a permis de déterminer une longueur de persistance pour la cellulose de 60 Å en simulant des chaînes de DP=40, 100 et 500, impossibles à relaxer par dynamique moléculaire pure au niveau atomistique. Cette méthode, très efficace pour les systèmes périodiques, ne peut pas être utilisée dans le cas de systèmes à géométrie contrainte et ne peut donc pas être utilisée pour simuler des films de cellulose. Pour cela, nous avons utilisé un modèle à gros grains. Nous avons développé un champ de force à gros grains pour la cellulose capable de prédire à pression constante la bonne densité du système quel que soit la longueur des chaînes considérées. Nous avons simulé avec ce modèle des films à surfaces libres de cellulose d'épaisseur 100 Å et 300 Å. Nous avons pu nous

rendre compte que comme d'autres auteurs ^{14, 15, 43} l'ont observé avant nous, les chaînes ont tendance à s'orienter parallèlement à la surface lorsqu'elles s'approchent des surfaces exposées au vide. Par ailleurs, nous avons réussi à calculer, avec ce modèle à gros grains, une tension de surface des films de l'ordre de 22 dyn.cm⁻¹. Après la réinsertion des atomes, l'étude du film de cellulose atomistique, nous a permis de détecter une particularité dans le réseau de liaisons hydrogènes des chaînes de surface. Les liaisons covalentes O2-H et O3-H s'orientent exclusivement dans le sens trigonométrique lorsque ces atomes sont situés à proximité de la surface. Ce comportement renforce la liaison hydrogène O3H...O2 et empêche la formation de la liaison O3'H...O5 qui est très présente (quand la conformation de la liaison glycosidique le permet) dans le système dense et dans les phases cristallines.

Il faut noter que la cellulose est un polymère naturel dont on ignore les mécanismes de synthèse. Il est fort probable que la formation de cellulose amorphe dans la nature ne suive pas notre méthode de chauffage / refroidissement. Par conséquent, nous ne pouvons pas prédire avec certitude que les caractéristiques de nos modèles correspondent à celles de la cellulose amorphe naturelle.

La méthode que nous avons présentée et testée sur la cellulose peut être appliquée à d'autres polymères. Nous n'avons étudié ici que le cas des surfaces libres, mais il est possible d'étudier par ce biais des interfaces polymère/ liquide, polymère / solide, polymère / polymère. Par ailleurs nous nous sommes limités à l'étude de surfaces planes, mais la méthode est très générale et fonctionne avec d'autres formes de surfaces (sphériques, cylindriques, etc...).

10 Références

- 1 M. Tirell, E. E. Parsonage, "Polymer surfaces and interfaces with other materials" in *Structure and properties of polymers*, E. L. Thomas Editor. 1993, VCH. p. 653-697
- 2 T. Cosgrove, B. Vincent, M. A. Cohen-Stuart, "Colloidal suspensions", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 24, 143
- 3 D. Y. Yoon, M. Vacatello, G. D. Smith, "Simulation studies of polymer melts at interfaces" in *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, K. Binder Editor. 1995, Oxford University Press: New-York. p. 433
- 4 J. K. Kim, Y. W. Mai, "Engineered interfaces in fiber reinforced composites". 1998: Elsevier.
- 5 E. Helfand, "Theory of inhomogeneous polymers: Lattice model for polymer-polymer interfaces", *J Chem Phys*, **1975**, 63, 2192-2198
- 6 C. Mischler, J. Baschnagel, K. Binder, "Polymer films in the normal liquid and supercooled state: a review of recent monte-carlo simulation results", *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2001**, 94, 197-227
- 7 K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, "Atomistic simulation of a glassy polymer/ graphite interface", *Macromolecules*, **1991**, 24, 4295-4309
- 8 D. R. Fitzgibbon, R. L. McCullough, "Influence of a neutral surface on polymer molecules in the vicinity of the surface", *J Polym Sci Part B: Poly Phys*, **1989**, 27, (3), 655-671
- 9 S. K. Kumar, M. Vacatello, D. Y. Yoon, "Off-lattice Monte Carlo simulations of polymer melts confined between two plates", *J Chem Phys*, **1988**, 89, (8), 5206-5215
- 10 S. K. Kumar, M. Vacatello, D. Y. Yoon, "Off-lattice Monte Carlo simulations of polymer melts confined between two plates. 2. Effects of chain length and plate separation", *Macromolecules*, **1990**, 23, (8), 2189-2197
- 11 M. Vacatello, D. Y. Yoon, "Molecular arrangements and conformations of liquid n-tridecane chains confined between two hard walls", *J Chem Phys*, **1990**, 93, (1), 779-786
- 12 M. Vacatello, "Ordered arrangements of semiflexible polymers at the interface with solids", *Macromol Theory Simul*, **2002**, 11, 53-57
- 13 I. Bitsanis, G. Hadziioannou, "Molecular dynamics simulations of the structure and dynamics of confined polymer melts", *J Chem Phys*, **1990**, 92, (6), 3827-3847
- 14 K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, "Atomistic simulation of a glassy polymer surface", *Macromolecules*, **1990**, 23, 4430-4445
- 15 K. F. Mansfield, D. N. Theodorou, "Molecular Dynamics Simulation of a glassy polymer surface", *Macromolecules*, **1991**, 24, 6283-6294
- 16 K. Mazeau, C. Vergelati, "Atomistic modeling of the adsorption of benzophenone onto cellulosic surfaces", *Langmuir*, **2002**, 18, 1919-1927
- 17 D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, N. D. Albérola, "A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix", *Macromolecules*, **2003**, 36, 1395-1406
- 18 S. Marceau, PhD thesis "Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanoparticules", Université de Savoie, **2003**
- 19 T. C. Clancy, J. H. Jang, A. Dhinojwala, W. L. Mattice, "Orientation of phenyl rings and bisectors at the free surface of atactic polystyrene.", *J Phys Chem B*, **2001**, 105, (46), 11493-11497
- 20 P. J. Flory, "The statistical mechanics of chain molecules". 1988, New-York: Hanser.
- 21 J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. d. Cloiseaux, "Conformation of polymer chain in the bulk", *Macromolecules*, **1974**, 7, 863
- 22 R. G. Kirste, W. A. Kruse, K. Ibel, "Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction", *Polymer*, **1975**, 16, (2), 120
- 23 D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda, T. Yamazaki, "The preparation of polymer melt samples for computer simulation studies", *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, (8), 6011-6018

- 24 D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda, T. Yamazaki, "A molecular dynamics study of chain configurations in *n*-alkane-like liquids", *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, (2), 1684-1692
- 25 S. Neyertz, D. Brown, J. H. R. Clarke, "The local energy approximation and the predictability of chain configurations in polymer melts.", *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, (5), 2076-2088
- 26 S. Neyertz, D. Brown, "Preparation of bulk melt chain configurations of polycyclic polymers", *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, (2), 708-717
- 27 E. F. Casassa, "Distribution of random-flight polymer chains in solution near a barrier", *Macromolecules*, **1984**, 17, 601-604
- 28 P. G. de Gennes, "Interactions entre deux plaques via un polymère fondu", *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1987**, 305, 1181
- 29 D. N. Theodorou, "Lattice models for bulk polymers at interfaces", *Macromolecules*, **1988**, 21, 1391-1400
- 30 D. N. Theodorou, "Structure and thermodynamics of bulk homopolymer/solid interfaces: a site lattice model approach", *Macromolecules*, **1988**, 21, 1400-1410
- 31 D. N. Theodorou, "Microscopic structure and thermodynamic properties of bulk copolymers and surface-active polymers at interfaces. 1. Theory", *Macromolecules*, **1988**, 21, 1411-1421
- 32 D. N. Theodorou, "Microscopic structure and thermodynamic properties of bulk copolymers and surface-active polymers at interfaces. 2. Results for some representative chain architectures", *Macromolecules*, **1988**, 21, 1422-1436
- 33 P. Cifra, T. Bleha, "Anisotropy in the dimensional and elastic parameters of confined macromolecules", *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, 8, (6), 603-610
- 34 P. Cifra, T. Bleha, "Concentration dependence of the global and anisotropic dimensions of confined macromolecules", *Macromol. Theory Simul.*, **2000**, 9, (8), 555-563
- 35 P. Cifra, T. Bleha, "Steric exclusion/adsorption compensation in partitioning of polymers into micropores in good solvents", *Polymer*, **2000**, 41, (3), 1003-1009
- 36 P. Cifra, T. Bleha, "Partition Coefficients and the Free Energy of Confinement from Simulations of Nonideal Polymer Systems", *Macromolecules*, **2001**, 34, (3), 605-613
- 37 G. F. Hermesen, B. A. D. Geeter, N. F. A. V. d. Vegt, M. Wessling, "Monte Carlo simulations of polymer conformations at the bulk/membrane interface. International congress on membranes and membrane processes (ICOM), Toulouse, France, July 7-12, 2002. (Vol.2)", *Desalination Amsterdam*, **2002**, 145, (1-3), 393-395
- 38 G. F. Hermesen, B. A. D. Geeter, N. F. A. V. d. Vegt, M. Wessling, "Monte Carlo simulation of partially confined flexible polymers", *Macromolecules*, **2002**, 35, (13), 5267-5272
- 39 A. Milchev, W. Paul, K. Binder, "Polymer Chains Confined into Tubes with Attractive Walls: A Monte Carlo Simulation", *Macromol. Theory Simul.*, **1994**, 3, 305-323
- 40 A. Yethiraj, C. K. Hall, "Monte Carlo simulation of hard chain-hard sphere mixtures in slitlike pores", *J Chem Phys*, **1989**, 91, (8), 4827-4837
- 41 A. Yethiraj, C. K. Hall, "Monte-Carlo simulation of polymers confined between flat plates", *Macromolecules*, **1990**, 23, (6), 1865-1872
- 42 F. Zhang, "Molecular dynamics studies of chainlike molecules confined in a carbon nanotube", *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, (19), 9082-9085
- 43 W. G. Madden, "Monte Carlo studies of the melt-vacuum interface of a lattice polymer", *J Chem Phys*, **1987**, 87, 1405-1422
- 44 W. G. Madden, "Numerical tests of a pseudoreactive algorithm for lattice chains", *J Chem Phys*, **1988**, 88, 3934-3943
- 45 S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble", *Mol. Phys.*, **1984**, 52, 255-268
- 46 W. G. Hoover, "Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions", *Phys. Rev.*, **1985**, A 31, 1695-1697

- 47 N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines", *J Chem Phys*, **1953**, 21, 1087-1092
- 48 T. Aoyagi, J. Takimoto, M. Doi, "Molecular dynamics study of polymer melt confined between walls", *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, (1), 552-559
- 49 K. Binder, M. Müller, "Computer simulation of profiles of interfaces between coexisting phases: Do we understand their finite size effects?", *Int. J. Mod. Phys. C*, **2000**, 11, (6), 1093-1113
- 50 K. Binder, M. Müller, "Interfaces in polymer blends", *Macromol. Symp.*, **2000**, 159, 97-104
- 51 G. t. Brinke, D. Ausserre, G. Hadziioannou, "Interaction between plates in a polymer melt", *J Chem Phys*, **1988**, 89, (7), 4374-4380
- 52 J. Buchholz, W. Paul, F. Varnik, K. Binder, "Cooling rate dependence of the glass transition temperature of polymer melts: Molecular dynamics study", *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, (15), 7364-7372
- 53 R. Dickman, C. K. Hall, "High density Monte Carlo simulations of chain molecules: Bulk equation of state and density profile near walls", *J Chem Phys*, **1988**, 89, (5), 3168-3174
- 54 E. Helfand, "Theory of Inhomogeneous Polymers. Lattice Model for Solution Interfaces", *Macromolecules*, **1976**, 9, (2), 307-310
- 55 M. Müller, K. Binder, "Interface localisation-delocalisation transition in a symmetric polymer blend: a finite-size scaling Monte Carlo study", *Phys. Rev. E*, **2001**, 63, 021602
- 56 M. Müller, "Chain conformations and correlations in thin polymer films: a Monte-Carlo study", *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, (22), 9930-9938
- 57 G. G. Pereira, J.-S. Wang, "Wetting transitions in polymer blends: comparison between simulation and theory", *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 3849
- 58 G. G. Pereira, J.-S. Wang, "Effect of van der Waals surface interactions on wetting transitions in polymer blends", *Phys. Rev. E*, **1996**, 54, (3), 3040-3043
- 59 E. Reister, M. Müller, K. Binder, "Spinodal Decomposition in a Binary Polymer Mixture: Dynamic Self Consistent Field Theory and Monte Carlo Simulations", *Phys. Rev. E*, **2001**, 64, 041804
- 60 M. Vacatello, "Monte Carlo Simulations of the Interface between Polymer Melts and Solids. Effects of Chain Stiffness", *Macromol. Theory Simul.*, **2001**, 10, (3), 187-195
- 61 J. H. v. Vliet, G. t. Brinke, "Orientation and shape of flexible polymers in a slit", *J Chem Phys*, **1990**, 93, (2), 1436-1441
- 62 F. Varnik, J. Bashnagel, K. Binder, "Reduction of the glass transition temperature in polymer films: a molecular dynamics study", *Phys. Rev. E*, **2002**, 65, 021507
- 63 F. Varnik, J. Bashnagel, K. Binder, "Static and dynamic properties of supercooled thin polymer films", *Eur. Phys. J. E*, **2002**, 8, 175-192
- 64 J. S. Wang, K. Binder, "Chain linear dimensions in the surface-enriched layer of polymer mixtures", *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **1992**, 1, (2), 49
- 65 F. W. Starr, T. B. Schröder, S. C. Glotzer, "Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Melt with a Nanoscopic Particle", *Macromolecules*, **2002**, 35, 4481-4492
- 66 M. Vacatello, "Monte-Carlo simulations of polymer melts filled with solid nanoparticles", *Macromolecules*, **2001**, 34, 1946-1952
- 67 M. Vacatello, "Chain dimensions in filled polymers: an intriguing problem", *Macromolecules*, **2002**, 35, 8191-8193
- 68 B. L. Schürmann, U. Niebergall, N. Severin, C. Burger, W. Stocker, "Polyethylene (PEHD)/polypropylene (iPP) blends: mechanical properties, structure and morphology.", *Polymer*, **1998**, 39, (22), 5283-5291
- 69 O. Okada, K. Oka, S. Kuwajima, S. Toyoda, K. Tanabe, "Molecular simulation of an amorphous poly(methyl methacrylate)-poly(tetrafluoroethylene) interface", *Comp. Theor. Polym. Sci.*, **2000**, 10, 371-381

- 70 S. Balijepalli, G. C. Rutledge, "Conformational statistics of polymer chains in the interphase of semi-crystalline polymers", *Comput. Theory. Poly. Sci.*, **2000**, 10, 103-113
- 71 D. Brown, J. H. R. Clarke, "Molecular dynamics computer simulation of polymer fiber microstructure", *J. Chem. Phys.*, **1985**, 84, (5), 2858-2865
- 72 H. Krässig, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, "cellulose" in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*,. 1986
- 73 CRC, *Polymers, a property data base*,
- 74 P. Zugenmaier, "Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers", *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 1341-1417
- 75 P. T. Larsson, K. Wickholm, T. Iversen, "A CP/MAS ¹³C NMR investigation of molecular ordering in celluloses", *Carbohydr. Res.*, **1997**, 302, 19-25
- 76 J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook, 4th Ed." . Vol. IV. 1999, New-York: Wiley. p 103
- 77 "Encyclopedia of polymer science engineering" . 2nd Edition ed, ed. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges. 1985: John Wiley and Sons.
- 78 Y. Hishikawa, E. Togawa, Y. Kataoka, T. Kondo, "Characterisation of amorphous domains in cellulosic materials using a FTIR deuteration monitoring analysis.", *Polymer*, **1999**, 40, 7117-7124
- 79 S. P. Rowland, P. S. Howley, "Hydrogen bonding on accessible surfaces of cellulose from various sources and relationship to order within crystalline regions", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1988**, 26, 1769-1778
- 80 C. Verlhac, J. Dedier, H. Chanzy, "Availability of surface hydroxyl groups in valonia and bacterial cellulose.", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1990**, 28, 1171-1177
- 81 Q. Li, L. M. Matuana, "Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents.", *J. Appl. Poly. Sci.*, **2003**, 88, 278-286
- 82 A. C. O'Sullivan, "Cellulose: the structure slowly unravels", *Cellulose*, **1997**, 4, 173-207
- 83 A. D. French, D. P. Miller, A. Aabloo, "Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates", *Int. J. Biol. Macromol.*, **1993**, 15, 30-36
- 84 S. K. Cousins, R. M. B. Jr, "Cellulose I microfibril assembly: computational molecular dynamics energy analysis favours bonding by van der Waals forces as the initial step in crystallization", *Polymer*, **1995**, 36, (20), 3885-3888
- 85 B. J. Hardy, A. Sarko, "Molecular dynamics simulations and diffraction based analysis of the native cellulose fibre: structural modelling of the I-a and I-b phases and their interconversion", *Polymer*, **1996**, 37, (10), 1933-1939
- 86 O. Biermann, PhD thesis "Molecular dynamics simulation study of polyelectrolyte adsorption on cellulose surfaces.", Universität Dortmund, **2001**
- 87 O. Biermann, E. Hädicke, S. Koltzenburg, F. Müller-Plathe, "Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces", *Angew. Chem. Int.*, **2001**, 40, (20), 3822-3825
- 88 A. P. Heiner, L. Kuutti, O. Teleman, "Comparison of the interface between water and four surfaces of native crystalline cellulose by molecular dynamics simulations", *Carbohydrate Research*, **1998**, 306, 205-220
- 89 L. M. J. Kroon-Batenburg, B. Bouma, J. Kroon, "Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel?", *Macromolecules*, **1996**, 29, (17), 5695-5699
- 90 M. A. Peterson, K. B. Lipkowitz, "Structure and dynamics of cellulose triacetate", *J. Mol. Stru. (Theochem)*, **1996**, 395-396, 411-423
- 91 M. S. Baird, A. C. O'Sullivan, "A native cellulose microfibril model", *cellulose*, **1998**, 5, 89-111
- 92 K. Mazeau, L. Heux, "Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose.", *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2394-3403
- 93 S. Neyertz, A. Pizzi, A. Merlin, B. Maigret, D. Brown, X. Deglise, "A new force field for crystalline cellulose I", *J. Appl. Poly. Sci.*, **2000**, 78, 1939-1946

- 94 S. Reiling, J. Brickmann, "Theoretical investigation on the structure and physical properties of cellulose", *Macromol. Theory Simul.*, **1995**, 4, 725-743
- 95 A. D. French, "Rigid and relaxed residue conformational analysis of cellobiose using the computer program MM2", *Biopolymers*, **1988**, 27, 1519-1525
- 96 B. J. Hardy, A. Sarko, "Conformational analysis and molecular dynamics simulation of cellobiose and larger cellooligomers.", *J. Comp. Chem.*, **1993**, 14, (7), 831-847
- 97 A. Pizzi, N. Eaton, "The structure of cellulose by conformational analysis. 1. Cellobiose and methyl-b-cellobioside", *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1984**, A21, (11), 1443-1466
- 98 A. Pizzi, N. Eaton, "The structure of cellulose by conformational analysis. 3. Crystalline and amorphous structure of cellulose .I", *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1985**, A22, (2), 139-160
- 99 A. Pizzi, N. Eaton, "The structure of cellulose by conformational analysis. 2. The cellulose polymer chain", *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1985**, A22, (1), 105-137
- 100 I. Simon, H. A. Scheraga, R. S. J. Manley, "Structure of cellulose. 1. Low energy conformations of single chains", *Macromolecules*, **1988**, 21, 983-990
- 101 B. J. Hardy, A. Sarko, "Molecular dynamics simulation of cellobiose in water", *J. Comp. Chem.*, **1993**, 14, (7), 848-857
- 102 L. M. J. Kroon-Batenburg, P. H. Kruiskamp, J. F. G. Vligenthart, J. Kroon, "Estimation of the persistence length of polymers by MD simulations on small fragments in solution. Application to cellulose.", *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8454-8459
- 103 A. D. French, A.-M. Kelterer, G. P. Johnson, M. K. Dowd, C. J. Cramer, "HF/6-31G* energy surfaces for disaccharide analogs", *J. Comp. Chem.*, **2001**, 22, (1), 65-78
- 104 G. L. Strati, J. L. Willett, F. A. Momany, "Ab initio computational study of β -cellobiose conformers using B3LYP/6-311++G**", *Carbohydrate Research*, **2002**, 337, 1833-1849
- 105 G. L. Strati, J. L. Willett, F. A. Momany, "A DFT/ab initio study of hydrogen bonding and conformational preference in model cellobiose analogs using B3LYP/6-311++G**", *Carbohydrate Research*, **2002**, 337, 1851-1859
- 106 A. T. Hagler, E. Huler, S. Lifson, "Energy functions for peptides and proteins. I. Derivation of a consistent force field including the hydrogen bond from amide crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, (17), 5319-5327
- 107 P. Ewald, "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale", *Ann. Phys.*, **1921**, 64, 253-287
- 108 A. Y. Toukmaji, J. A. B. Jr., "Ewald summation techniques in perspective: a survey", *Comp. Phys. Com.*, **1996**, 95, (2-3), 73-92
- 109 M. Deserno, C. Holm, "How to mesh up Ewald sums - I - A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines", *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, (18), 7678-7693
- 110 M. Deserno, C. Holm, "How to mesh up Ewald sums - II - An accurate error estimate for the particle-particle-particle-mesh algorithm", *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, (18), 7694-7701
- 111 C. Sagui, T. Darden, "Multigrid methods for classical molecular dynamics simulations of biomolecules", *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, (15), 6578-6591
- 112 M. E. Tuckerman, G. J. Martyna, B. J. Berne, "Molecular dynamics algorithm for condensed systems with multiple time scales", *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 1287-1291
- 113 M. Vacatello, "Phantom chain simulations of polymer-nanofiller systems", *Macromolecules*, **2003**, 36, 3411-3416
- 114 J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, "Numerical-integration of cartesian equations of motion of a system with constraints- molecular-dynamics of N-alkanes", *J. Comput. Phys*, **1977**, 23, 327
- 115 F. Müller-Plathe, "YASP : a molecular simulation package", *Computer physics communications*, **1993**, 78, (1-2), 77-94
- 116 D. Brown, *The gmq User Manual Version 3*, **1999**, available at <http://www.univ-savoie.fr/labos/lmops/brown/gmq.html>

- 117 R. Faller, H. Schmitz, O. Biermann, F. Müller-Plathe, "Automatic parameterization of force fields for liquids by simplex optimization", *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, (10), 1009-
- 118 D. Reith, R. Faller, M. Pütz, F. Müller-Plathe, "Deriving Effective Mesoscale Potentials from Atomistic Simulations", *sub. J. Comput. Chem.*, **2003**
- 119 D. Reith, PhD thesis "Neue Methoden zur Computersimulation von Polymersystemen auf verschiedenen Längenskalen und ihre Anwendungen.", Johannes Gutenberg-Universität, **2001**
- 120 S. Reiling, M. Schlenkrich, J. Brickmann, "Force field parameters for carbohydrates", *Journal of Computational Chemistry*, **1996**, 17, (4), 450-468
- 121 D. Kony, W. Damm, S. Stoll, W. F. van Gunsteren, "An improved OPLS-AA Force Field for Carbohydrates", *J. Comput. Chem.*, **2002**, 23, (15), 1416-1429
- 122 P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, "X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution", *Biomacromolecules*, **2001**, 2, (2), 410-416
- 123 Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, "Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction", *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, (47), 14300-14306
- 124 Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, "Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ib from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, (31), 9074-9082
- 125 J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, "Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall", *Macromolecules*, **1991**, 24, 4168-4175
- 126 V. S. R. Rao, P. R. Sundararajan, C. Ramakrishnan, G. N. Ramachandran, "Conformational studies of amylose in conformation of biopolymers", G. N. Ramachandran Editor. 1967, Academic: London
- 127 S. Melberg, K. Rasmussen, "Carbohydr. Res.", **1979**, 71, 25-34
- 128 I. Tvaroska, F. R. Taravel, J. P. Utile, J. P. Carver, "Quantum mechanical and NMR spectroscopy studies on the conformations of the hydroxymethyl and methoxymethyl groups in aldohexosides", *Carbohydrate Research*, **2002**, 337, 353-367
- 129 S. Neyertz, D. Brown, "A computer simulation study of the chain configurations in poly(ethylene oxide)-homolog melts", *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, (24), 9725-9735
- 130 H. Benoit, P. Doty, "J. Chem. Phys.", **1953**, 57, 958-963
- 131 W. Tschöp, K. Kremer, J. Batoulis, T. Bürger, O. Hahn, "Simulation of polymer melts. I. Coarse-graining procedure for polycarbonates", *Acta Polymer.*, **1998**, 49, 61-74
- 132 H. P. Fink, B. Philipp, D. Paul, R. Serimaa, T. Paakkari, "The structure of amorphous cellulose as revealed by wide-angle X-ray scattering", *Polymer*, **1987**, 28, 1265-1270
- 133 J. G. Kirkwood, F. P. Buff, "The statistical mechanical theory of surface tension", *J Chem Phys*, **1949**, 17, 338-343
- 134 D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, "Visualization of solvation structures in liquid mixtures", *J. Mol. Graph. Model.*, **1997**, 15, 301-306
- 135 L. Laaksonen, "A graphics program for the analysis and display of molecular dynamics trajectories.", *J. Mol. Graph*, **1992**, 10, 33-34

11 Annexes

- I. Molecular dynamics simulation of liquid tetrahydrofuran : on the uniqueness of force fields.
- II. An improved dimethyl sulfoxide force field for molecular dynamics simulations.
- III. Coarse-graining in polymer simulations
- IV. Molecular dynamics simulations of cellulose oligomers. Conformational analysis.
- V. Hybrid pivot-Monte Carlo / molecular dynamics simulations of amorphous cellulose.
- VI. Molecular simulations of bulk amorphous cellulose.
- VII. Development of gmq_num and it's parallel version ddgmq_num.