



HAL
open science

Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères

François Faure

► **To cite this version:**

François Faure. Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00193492

HAL Id: tel-00193492

<https://theses.hal.science/tel-00193492>

Submitted on 3 Dec 2007

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

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

Université Paris-Sud 11
U.F.R. Scientifique d'Orsay

Etude par simulation moléculaire de la
solubilité et de la diffusion de gaz dans
des matrices polymères

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud 11

par

François Faure

Soutenue le 26 octobre 2007 devant le jury composé de :

Prof. Isabelle Demachy
Prof. Ioannis Economou
Prof. George Jackson (rapporteur)
Dr. Véronique Lachet
Dr. Sylvie Neyertz (rapporteur)
Dr. Bernard Rousseau (directeur de thèse)
Dr. Philippe Ungerer (président)

Remerciements

J'aimerais remercier ici les personnes qui ont participé à ce travail de thèse. En premier lieu, je remercie Bernard Rousseau et Véronique Lachet pour la qualité de leur encadrement, aussi bien du point de vue scientifique que humain. Ils ont toujours été disponibles et j'ai eu avec eux des discussions chaleureuses et fructueuses.

Je remercie également Sylvie Neyertz, George Jackson, Ioannis Economou et Isabelle Demachy d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Leurs questions et leur présence furent un véritable honneur pour moi. J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Philippe Ungerer qui a beaucoup apporté scientifiquement à ce travail, depuis le départ jusqu'à sa conclusion.

Je tiens à remercier l'IFP pour m'avoir permis d'effectuer ce travail dans des conditions excellentes et pour la qualité des formations que j'ai pu y suivre. Je remercie en particulier Marie-Hélène Klopffer et Bruno Flaconnèche avec qui les échanges furent très instructifs. Je remercie également le LCP et ses directeurs successifs, Alain Fuchs et Mehran Mostafavi, de m'avoir accueilli dans leurs locaux pendant ces trois années. Je tiens à saluer également tout le personnel du laboratoire, dont Mireille, Séverine, Yvette et Manuel de m'avoir aidé dans mes différentes démarches administratives.

Je remercie également Jean-Marie Teuler de m'avoir aidé à résoudre avec une patience et une bonne humeur inaltérables, les innombrables bugs que j'ai pu introduire dans le code *Gibbs*. J'ai appris énormément à son contact sur le monde (étonnant) de l'informatique.

Je souhaite également rendre hommage à tous les membres de l'équipe du TESMaC, permanents comme non permanents, pour avoir su établir une ambiance de travail si chaleureuse et agréable. Ce fut un réel plaisir de travailler jour après jour parmi eux pendant ces trois ans. J'adresse un salut particulier à mes « fellow » doctorants (ou déjà diplômés) : François-Xavier (et nos « moments de détente explosifs »), Angela (incontournable voisine de bureau), Aurélie, Chrystelle, Kristine, Flavien, Pierre-Arnaud, Cécile, Marie, Kaf et Fabien.

Enfin, je remercie Régine d'avoir été présente à mes côtés pendant ces trois années. Une présence inestimable.

Table des matières

1	Introduction	9
1	Contexte industriel	9
2	Enjeux et objectifs de la thèse	11
3	Présentation du manuscrit	14
2	Perméation de gaz dans les polymères	15
1	Diffusion et solubilité	15
1.1	Définitions	15
1.2	Les différents modes d'absorption	17
2	Influence de la température	19
3	Influence de la pression	20
4	Influence de la cristallinité	21
5	Techniques expérimentales	22
5.1	Méthode du « temps retard »	22
5.2	Essais de sorption-désorption	23
3	La modélisation moléculaire	27
1	De la thermodynamique statistique à la modélisation moléculaire	27
2	Les ensembles statistiques	28
2.1	L'ensemble de Gibbs	29
2.2	L'ensemble Grand Canonique	30
2.3	L'ensemble osmotique	31
3	Les champs de force	36
3.1	Les potentiels inter-moléculaires	37
3.2	Les potentiels intra-moléculaires	38
3.3	Règles de combinaison pour la dispersion-répulsion	39
3.4	Les modèles moléculaires	40
3.5	Techniques classiques pour le calcul des interactions	44
4	La dynamique moléculaire	46
4.1	Equations du mouvement	46
4.2	Thermostat de Nosé-Hoover	47

4.3	Intégration des équations du mouvement	48
4.4	Le coefficient de diffusion	50
5	La méthode de Monte Carlo	53
5.1	Le principe de micro-réversibilité	53
5.2	L'algorithme de Metropolis	54
5.3	Les biais statistiques	54
5.4	Mouvements spéciaux pour les polymères	56
5.5	Le Parallel Tempering	62
5.6	Le potentiel chimique en Monte Carlo	64
6	Conclusion	67
4	La matrice polymère	69
1	Densité du polyéthylène	69
1.1	Evolution avec la température	69
1.2	Evolution avec la pression	70
1.3	Evolution avec la longueur de chaîne	71
2	Tests des mouvements Monte Carlo	73
2.1	Création des configurations initiales	73
2.2	Densité du nC ₃₀	73
2.3	Densité du nC ₁₀₀	75
2.4	Décorrélacion du vecteur tête-queue	77
2.5	Déplacement carré moyen	79
2.6	Conclusion sur les tests de validation	80
3	Caractéristiques structurales	80
3.1	Fonction de distribution radiale	80
3.2	Distance bout à bout	81
3.3	Rayon de giration	84
4	Conclusion	84
5	Perméabilité dans le PE fondu	87
1	Validation des potentiels sur les chaînes courtes	87
1.1	H ₂ S/nC ₁₅ et CO ₂ /nC ₁₆	89
1.2	CO ₂ /nC ₄₄	89
2	Perméabilité du PE aux gaz purs : CH ₄ , CO ₂ et H ₂ S	91
2.1	Solubilité	91
2.2	Gonflement	96
2.3	Diffusion	99
2.4	Structure locale et dynamique	102
3	Conclusion	109

6	Perméabilité dans le PE semi-cristallin	111
1	Perméabilité des gaz purs : CO ₂ , H ₂ S et CH ₄	112
1.1	Solubilité et gonflement	112
1.2	Contrainte additionnelle	117
1.3	Diffusion	121
1.4	Enthalpie de solubilisation et énergie d'activation . . .	122
2	Mélanges de gaz : CH ₄ /CO ₂	124
2.1	Solubilité	124
2.2	Propriétés structurales	126
3	Conclusion	129
7	Conclusions et perspectives	131
	Bibliographie	135
A	Résolution géométrique de <i>ConRot</i>	147
B	Résolution géométrique du repontage de trimère	151
C	Paramètres des simulations	155

Chapitre 1

Introduction

1 Contexte industriel

L'extraction du pétrole est devenue un enjeu majeur de ce début de XXI^{ème} siècle. Compte tenu de la croissance mondiale des besoins en énergie, et notamment en énergie fossile, la recherche et l'exploitation de nouveaux gisements est un domaine où les investissements sont de toute première importance et relèvent d'intérêts stratégiques.

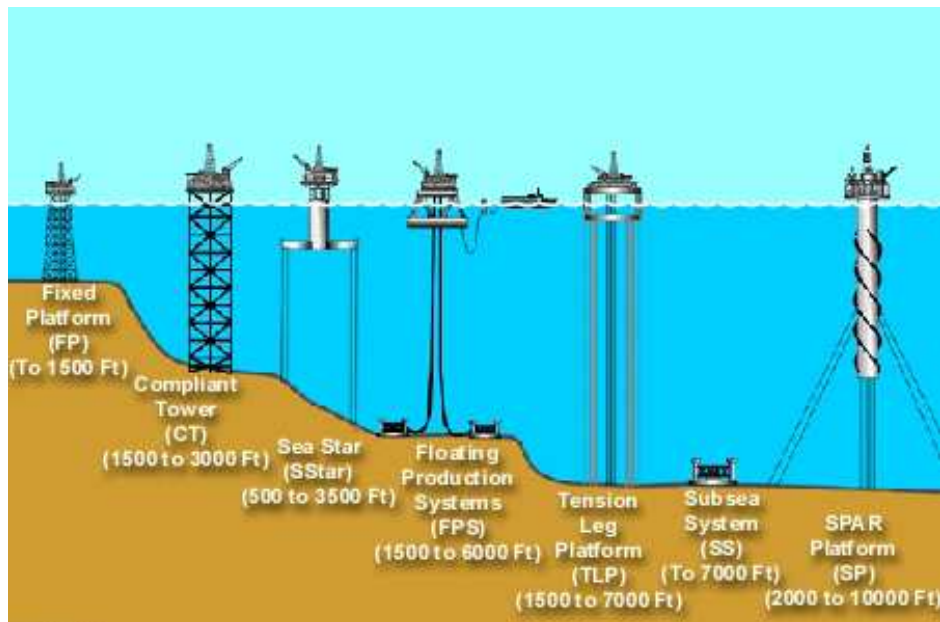


FIG. 1.1 – Les différents types de plateformes offshore.

Les fonds marins recèlent des réserves en combustibles fossiles potentiel-

lement gigantesques mais qui sont largement sous-exploitées en raison de leur inaccessibilité.

Les premières plateformes pétrolières en mer sont véritablement apparues lors du premier choc pétrolier en 1973 en Mer du Nord. Il s'agissait de plateformes fixes, reposant sur le fond marin (voir figure 1.1¹). Ces dernières ont évolué mais leur utilisation est limitée à des profondeurs inférieures à 300 mètres environ.

Pour exploiter des gisements se trouvant à de plus grandes profondeurs, des plateformes flottantes sont utilisées. Elles sont reliées aux têtes de puits, installées sur le fond marin, par des conduites flexibles appelées « risers ».

Les flexibles sont soumis à des pressions très importantes, d'une part de la mer, compte tenu de la profondeur, et de l'intérieur d'autre part à cause de la pression des gaz contenus dans le brut remontant vers la surface.

La structure d'une conduite peut être assez complexe mais repose sur une base commune à toutes. Un exemple est présenté dans la figure 1.2².

Le flexible est composé de couches successives d'acier et de polymère. L'armature métallique intérieure résiste à la pression interne et à la compression. Les armatures externes résistent aux chargements axiaux et protègent des contraintes de torsion. Ces armatures métalliques sont perméables aux gaz contenus dans le brut, qui peuvent corroder le métal compte tenu de leur acidité. Afin d'assurer l'étanchéité du tuyau, une couche de polymère est insérée au sein des couches d'acier. Une seconde couche de polymère à l'extérieur protège le tuyau de la corrosion due à l'environnement, l'eau en particulier. L'intérêt de ces matériaux polymères réside dans leurs capacités à se comporter comme une barrière vis-à-vis de la perméation des gaz et de l'eau.

Dans les conditions courantes de température et de pression auxquelles sont soumises les conduites flexibles, les polymères utilisés sont semi-cristallins. Les plus répandus sont le polyéthylène (PE), le polyamide 11 (PA11) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les pressions rencontrées peuvent aller jusqu'à 100 MPa, et les températures s'échelonnent de 4°C, en eaux profondes, à 180°C sur cer-

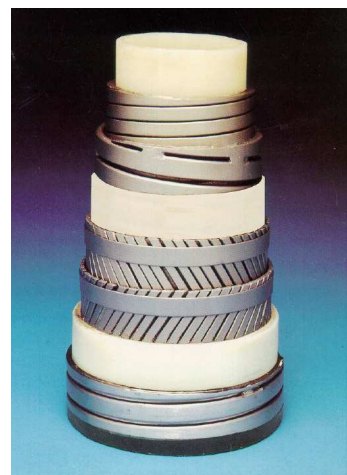


FIG. 1.2 – Structure d'une conduite flexible classique.

¹Image extraite du site internet www.naturalgas.org

²Image extraite de Flaconnèche *et al.* [1]

tains puits.

Les fluides transportés dans les flexibles peuvent contenir des petites molécules telles que CO_2 , H_2S et CH_4 . La problématique majeure posée par leur présence dans le flexible est le risque de diffusion et de solubilité de ces molécules à l'intérieur de la couche de polymère. Ainsi, la propriété pertinente pour la caractérisation du matériau est la perméabilité aux gaz, égale, comme on le verra plus loin, au produit de la solubilité par le coefficient de diffusion du gaz dans le polymère. La capacité des gaz à se solubiliser dans la matrice polymère entraîne des risques d'endommagement du polymère, par cloquage lors des décompressions rapides et de corrosion des armatures métalliques.

Les problématiques liées aux phénomènes de perméation de gaz ou de liquides dans les polymères se retrouvent dans beaucoup de domaines autres que pétrolier. Les polymères sont utilisés sous la forme de membranes, pour la séparation de mélanges liquide-gaz, la désalinisation de l'eau, l'emballage de produits alimentaires, les revêtements protecteurs ou dans des dispositifs biomédicaux. Les systèmes mis en jeu sont différents, notamment au niveau des gaz comme O_2 , H_2O ou N_2 , mais les enjeux sont équivalents : l'élaboration de modèles prédictifs permettrait aux différents acteurs d'obtenir une meilleure compréhension des possibilités et des risques liés aux phénomènes de perméation.

2 Enjeux et objectifs de la thèse

Dans l'optique de mieux appréhender cette problématique de l'étanchéité des conduites flexibles, il est nécessaire de bien comprendre et de pouvoir prédire les propriétés de perméation pour une variété de systèmes gaz/polymère. Pour les gaz, on s'intéressera à H_2S , CO_2 et CH_4 , qui sont des gaz très couramment rencontrés dans l'industrie pétrolière. Le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ et le polyfluorure de vinylidène $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ sont deux polymères représentatifs de ceux utilisés industriellement, tout en ayant une structure chimique et une topologie simples à modéliser. Les résultats obtenus dans ce travail concernent uniquement le PE. Une étude préliminaire sur le potentiel moléculaire du PVDF est présentée dans le chapitre 3, mais aucun calcul de perméabilité n'a été mené sur ce polymère.

Au-delà de la variété de systèmes à étudier, les dépendances de la perméabilité vis-à-vis de la pression de gaz, de la température, de la composition chimique du gaz et de la contrainte mécanique sur la phase polymère constituent un vaste domaine d'investigation. Toutefois il serait impossible de pouvoir mener des expériences exhaustives sur le sujet compte tenu du nombre de paramètres à prendre en compte. Les coûts opératoires, les condi-

tions expérimentales parfois extrêmes et la toxicité des gaz, notamment H_2S , conduiraient à des coûts prohibitifs. C'est pourquoi il est indispensable de mettre au point un modèle, valable sur l'ensemble du domaine à étudier, qui puisse prédire avec fiabilité les différentes grandeurs liées à la perméabilité de ces matériaux. La simulation numérique est capable de fournir ce modèle.

Il reste cependant à déterminer quel type de modélisation apportera les résultats souhaités. L'étude des échelles caractéristiques du système gaz/polymère apporte des informations sur le type de modélisation le plus adapté à la problématique posée. Les molécules de gaz ne comportent que quelques atomes, séparés les uns des autres au plus par quelques angströms. Un polymère semi-cristallin, quant à lui, est un matériau constitué à l'échelle micro-métrique de sphérolites (figure 1.3), eux-mêmes constitués de lamelles cristallines de quelques dizaines de nanomètres. Par rapport aux gaz, ces lamelles cristallines sont toutefois trop grandes pour l'échelle moléculaire compte tenu des puissances de calcul disponibles aujourd'hui. Cela impose de ne simuler que la partie amorphe se trouvant entre les lamelles et non l'ensemble « lamelles cristallines + phase amorphe ».

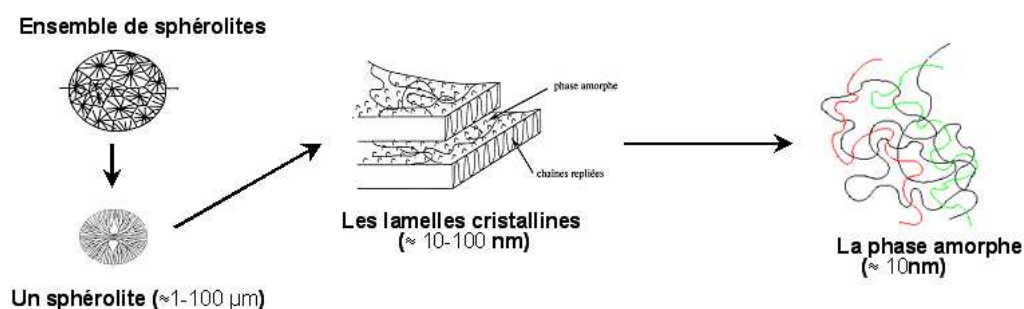


FIG. 1.3 – Les différentes échelles caractéristiques des polymères semi-cristallins.

La *modélisation moléculaire* est la méthode la plus à même de fournir des réponses pertinentes aux questions soulevées. Elle comprend deux grandes méthodes : la méthode de *Monte Carlo* et la *dynamique moléculaire*. Ces deux méthodes sont complémentaires dans l'étude de la perméation de gaz au sein d'une phase polymère qui fait l'objet de cette thèse. La dynamique moléculaire (voir chapitre 3) intègre les équations du mouvement de Newton et permet ainsi d'accéder, entre autres, aux grandeurs dynamiques telles que le coefficient de diffusion. La méthode de *Monte Carlo* (voir chapitre 3) permet de calculer des grandeurs thermodynamiques comme la solubilité ou le gonflement. Ainsi, la perméabilité des gaz (voir chapitre 2) dans une phase polymère amorphe sera évaluée à l'aide de ces deux types de simulations.

Le principal défi posé par la modélisation de ce système gaz/polymère est de pouvoir simuler la matrice polymère de manière réaliste en des temps de calcul raisonnables. Les polymères sont des macromolécules comportant un très grand nombre de degrés de liberté. L'échantillonnage des degrés de liberté, qui est le cœur de la méthode de Monte Carlo (voir chapitre 3), est difficile pour ces molécules, d'autant plus que la phase est dense (liquide) et que les mouvements des molécules sont entravés par les molécules voisines. Les algorithmes classiques, comme la translation ou la rotation, ne sont plus adéquats pour assurer un échantillonnage représentatif.

En conséquence, un des objectifs de la thèse est de mettre en place les outils nécessaires à la modélisation de ces molécules à longue chaîne. L'équipe de Theodorou a beaucoup œuvré dans ce domaine en mettant au point de nombreux mouvements Monte Carlo permettant d'améliorer l'échantillonnage des configurations pour les polymères [2–8]. Dans un premier temps, l'étude par simulation de Monte Carlo de la solubilité des gaz dans la matrice polymère a été privilégiée. Trois algorithmes de Monte Carlo pour les polymères ont été développés et implémentés dans le code. Les configurations obtenues en Monte Carlo ont servi de configurations initiales pour les simulations de dynamique moléculaire qui ont été effectuées dans un deuxième temps.

L'étude d'équilibres liquide-vapeur faisant intervenir des polymères a fait l'objet de simulations, principalement de la part de Pablo et de ses collaborateurs [9–14]. L'ensemble statistique de référence pour étudier ces systèmes est l'ensemble de Gibbs, introduit par Panagiotopoulos [15]. Cependant, cet ensemble n'est pas bien adapté à l'étude de mélanges gazeux, dont on veut contrôler précisément la composition chimique. Cette dernière est le résultat du calcul et non un paramètre d'entrée.

En outre, l'objectif final est de pouvoir modéliser le polymère semi-cristallin, dans les conditions de son utilisation. En dehors de la pression exercée par le gaz, la phase amorphe est soumise à des contraintes internes, de la part des cristallites (voir chapitre 6), et/ou externes, de la part des armatures métalliques, qui influencent la perméabilité du matériau aux gaz. Cependant l'ensemble de Gibbs n'offre pas la possibilité d'imposer sur la phase polymère une contrainte autre que la pression du gaz.

C'est pourquoi le choix a été fait d'implémenter et de travailler avec l'ensemble osmotique qui permet de reproduire les conditions expérimentales et donc de pouvoir confronter directement la simulation aux expériences. Une utilisation originale de cet ensemble statistique, différenciant pression de gaz et contrainte interne/externe, est proposée dans le chapitre 6 portant sur l'étude des polymères semi-cristallins.

3 Présentation du manuscrit

Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

Pour bien cerner le phénomène de perméation et définir les grandeurs associées, le chapitre 2 présente les définitions de la perméabilité, différents modèles de solubilisation et de diffusion, et les techniques expérimentales permettant de mesurer la perméabilité.

Le chapitre 3 présente la modélisation moléculaire et les outils qui ont été développés pour ce travail. Les mouvements Monte Carlo spécifiques aux polymères, l'ensemble osmotique y sont notamment détaillés.

La prédiction de la perméabilité des gaz dans les polymères ne peut se faire sans une bonne modélisation de la matrice polymère, ici le polyéthylène. Les caractéristiques de la phase polymère modélisée sont présentées dans le chapitre 4, ainsi que les différents tests de validation des méthodes détaillées dans le chapitre 3.

Enfin, les résultats de perméation de gaz purs dans le fondu de polyéthylène sont présentés dans le chapitre 5. La solubilité, le gonflement et la diffusion de CO_2 , CH_4 et H_2S dans le polyéthylène à haute température sont discutés. Les structures et dynamiques locales sont également étudiées dans ce chapitre.

Le chapitre 6 traite des résultats obtenus à basse température, dans le polyéthylène semi-cristallin. L'effet de la cristallinité sur la phase amorphe est discuté avec l'utilisation originale de l'ensemble osmotique. Des résultats obtenus sur un mélange de gaz CO_2/CH_4 à basse température sont également présentés.

Chapitre 2

Perméation de gaz dans les polymères

1 Diffusion et solubilité

1.1 Définitions

La perméabilité d'un matériau caractérise sa capacité à se laisser traverser par un gaz ou un liquide. La grandeur qui représente ce phénomène est notée Pe et est le produit de deux grandeurs : la solubilité S et la diffusion D [16,17]. Elle est proportionnelle au flux de molécules traversant le polymère.

$$Pe = S(C) \times D(C) \quad (2.1)$$

La solubilité et la diffusion sont des grandeurs qui dépendent, de manière générale, de la concentration C de gaz dans le polymère. Toutefois, dans le cas de faibles concentrations, dans la limite de la loi de Henry, il est possible d'écrire :

$$Pe_0 = S_0 \times D_0 \quad (2.2)$$

où Pe_0 ne dépend finalement que de la nature du couple gaz/polymère et de la température.

Le coefficient de diffusion D

La diffusion est le processus par lequel une molécule va traverser une phase polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur dynamique qui reflète la mobilité de la molécule au sein du polymère.

Considérons une membrane de polymère d'épaisseur l , de surface A en contact avec le fluide. Soit Q la quantité de pénétrant passant au travers de

la membrane au cours du temps t . On peut définir le flux J de fluide passant au travers de la membrane par unité de temps et de surface :

$$J = \frac{Q}{At} \quad (2.3)$$

La première loi de Fick [18] établit, en régime permanent, une dépendance linéaire entre le flux et le gradient de concentration ∇C de part et d'autre de la membrane :

$$J = -D\nabla C \quad (2.4)$$

où D est le coefficient de diffusion en m^2/s .

En régime transitoire, la concentration de l'espèce diffusante est fonction du temps et de la position dans la membrane. La quantité de gaz retenue dans un volume unitaire est égale à l'accroissement de la concentration en fonction du temps. C'est la deuxième loi de Fick qui s'écrit, dans le cas unidimensionnel (x) :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Cette équation différentielle est intégrable à l'aide des conditions initiales et des conditions aux limites et la solution donne le profil de concentration dans la membrane.

La nature des interactions polymère-soluté est prépondérante dans la cinétique des phénomènes de transport au sein d'une matrice polymère. L'état du polymère permet de distinguer trois types de régimes :

- la diffusion fickienne : la vitesse de diffusion est très lente par rapport à la vitesse de relaxation du polymère. Le régime stationnaire est très vite établi.
- la diffusion non-fickienne correspond à une vitesse de diffusion très rapide par rapport aux cinétiques de relaxation du polymère. Une forte dépendance aux cinétiques de gonflement de la matrice est à considérer dans les phénomènes d'absorption.
- la diffusion anormale où les vitesses de diffusion et de relaxation des chaînes de polymères sont comparables. La diffusion est alors fortement affectée par les micro-vides présents au sein de la matrice et par la structure géométrique du polymère.

La solubilité S

La solubilité est une propriété d'équilibre. Elle quantifie la quantité de gaz absorbée au sein du matériau en contact avec une phase gazeuse.

A température fixée, la concentration C de gaz dissous dans le polymère est reliée à la pression P par :

$$C = S(C) \times P \quad (2.6)$$

De manière courante, la concentration est exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ (*polymère*) où (STP) désigne les conditions Standard de Température et de Pression pour le gaz, soit 273 K et 1 atm. Par conséquent, la solubilité est exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{MPa})$.

La solubilité dépend de la concentration ou de la pression ($S(P)$). A faible concentration, l'équation (2.6) se ramène à la loi de Henry et la solubilité est alors indépendante de la concentration ou de la pression. A haute pression, plusieurs modes d'absorption peuvent intervenir, la solubilité peut alors varier avec la pression.

1.2 Les différents modes d'absorption

La solubilisation de gaz dans une matrice polymère peut se faire selon différents modes, parfois simultanément. La proportion de chacun de ces modes dans l'absorption d'un gaz varie en fonction, entre autres, de la température, de la concentration ou de l'état de gonflement du polymère.

Il existe cinq grands modes d'absorption : Henry, Langmuir, Dual-mode, Flory-Huggins et BET (Brunauer, Emmett, Teller). Chacun de ces modes correspond à des interactions dominantes. Le tableau 2.1 fait la synthèse de tous ces modes et leurs interactions prépondérantes associées.

Mode d'absorption	Interaction prépondérante
Henry	Polymère-Polymère
Langmuir	Polymère-Gaz
Dual-mode	Combinaison Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Gaz-Gaz
BET	Combinaison de Langmuir et Flory-Huggins

TAB. 2.1 – Les différents modes d'absorption et leurs interactions associées [16].

Le mode de Henry

Le gaz est considéré comme idéal. Comme il a été dit précédemment, la concentration est linéairement dépendante de la pression, telle que $C = S_0 P$.

La solubilité est constante. Les interactions gaz-gaz et les interactions gaz-polymère sont faibles par rapport aux interactions polymère-polymère, ce qui est vrai à basse pression.

Le mode de Langmuir

Les interactions prépondérantes sont les interactions gaz-polymère. Les molécules de gaz se placent dans des sites privilégiés de la matrice. Une fois ces sites remplis, seule une faible quantité de molécules de gaz peut se solubiliser dans la matrice. La concentration est donnée par la relation :

$$C = \frac{C' b P}{1 + b P} \quad (2.7)$$

où C' et b sont respectivement les constantes de saturation et d'affinité des sites.

Le mode Dual-mode

Ce mode suppose l'existence de deux populations de molécules de gaz. Il combine les deux modes décrits précédemment et n'est valable que pour des pressions de gaz modérées, en l'absence d'interactions fortes. Il a été introduit pour décrire l'absorption de gaz dans des polymères vitreux.

Le mode de Flory-Huggins

Dans ce mode, les interactions gaz-gaz sont fortes par rapport aux interactions gaz-polymère. La solubilité augmente avec la pression. Deux interprétations permettent d'expliquer ce comportement : soit le polymère est plastifié par le gaz solubilisé, ce qui éloigne les chaînes les unes des autres et crée des vides où se solubilisent les molécules de gaz, soit des agrégats de gaz se forment au sein de la matrice (agrégats d'eau dans un polymère hydrophobe par exemple). La solubilité est donnée par la relation :

$$\ln \frac{P}{P^0} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (2.8)$$

où ϕ_1 est la fraction volumique de gaz dans le polymère, χ est le paramètre enthalpique d'interaction gaz-polymère et P^0 la pression de référence.

Le mode BET

Ce mode est la combinaison du mode de Langmuir et de celui de Flory-Huggins. Les molécules de gaz remplissent les sites spécifiques de la matrice

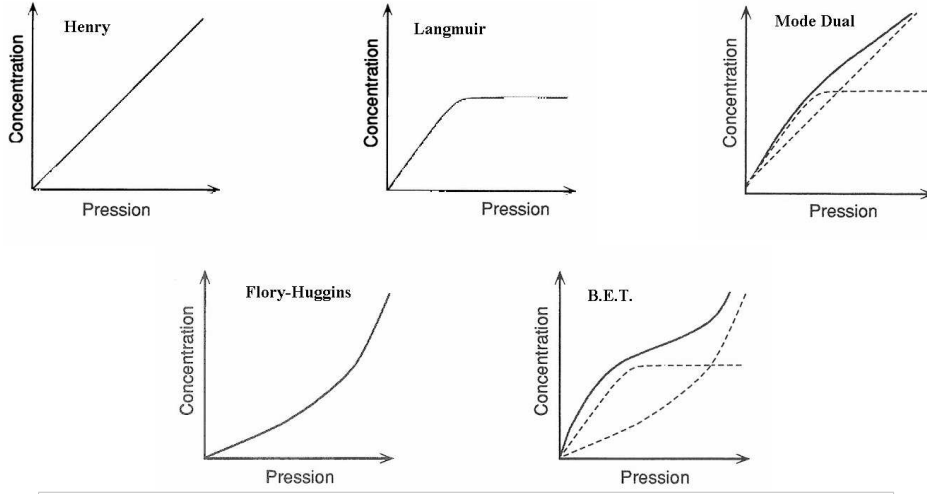


FIG. 2.1 – Courbes concentration-pression pour les différents modes d'absorption [16].

polymère puis des clusters se forment au fur et à mesure que la concentration augmente.

2 Influence de la température

Dans le cas où la relation (2.2) est vérifiée, *i.e.* où les grandeurs de transport ne dépendent pas de la pression, leur dépendance à la température peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius [16, 19] :

$$Pe_0 = Pe_0^0 \exp\left(-\frac{E_{Pe}}{RT}\right) \quad (2.9)$$

$$D_0 = D_0^0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.10)$$

$$S_0 = S_0^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2.11)$$

où Pe_0^0 , D_0^0 et S_0^0 sont des constantes et R la constante des gaz parfaits.

E_{Pe} est l'énergie d'activation du processus de perméation et est égal à la somme de E_D , l'énergie d'activation de la diffusion, et de ΔH_S , l'enthalpie molaire de solubilisation.

$$E_{Pe} = E_D + \Delta H_S \quad (2.12)$$

Le signe et l'amplitude de E_{Pe} dépendent des signes et des valeurs relatifs de E_D et ΔH_S . Comme la diffusion augmente toujours avec la température,

E_D est toujours positif. A l'inverse, ΔH_S dépend de la nature des interactions gaz/polymère. On peut décomposer la solubilisation en deux étapes : la condensation de la phase gaz en phase liquide et le mélange du gaz condensé avec le polymère. On introduit alors l'enthalpie molaire de condensation ΔH_{cond} et l'enthalpie molaire partielle de mélange ΔH_1 :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_1 \quad (2.13)$$

Pour des gaz supercritiques à température ambiante, CH_4 par exemple, il est raisonnable de considérer que l'enthalpie de condensation est très faible, voire inexistante. ΔH_S dépend alors de la valeur de l'enthalpie de mélange ΔH_1 . Le processus de mélange étant plutôt endothermique (sauf interactions fortes entre le soluté et le polymère), ΔH_1 est positif et donc la solubilité, et la perméabilité, augmentent avec la température d'après les équations (2.11) et (2.2).

Pour des gaz sous critiques à température ambiante, comme CO_2 , H_2S ou les hydrocarbures (hormis le méthane), l'enthalpie de condensation ΔH_{cond} est très importante et devient prépondérante sur l'enthalpie de mélange. La condensation est exothermique et ΔH_{cond} est négative ainsi que ΔH_S . La solubilité diminue donc avec l'augmentation de la température. L'énergie d'activation de la perméation dépend des valeurs relatives de E_D et ΔH_S , si bien que quand la température augmente, la perméabilité peut augmenter, diminuer ou varier très faiblement en fonction de la nature du couple gaz/polymère.

3 Influence de la pression

La dépendance de la perméabilité à la pression varie grandement selon les systèmes et la gamme de pression étudiés. Pour des gaz peu solubles, dont la température critique est basse (inférieure à la température ambiante), les coefficients de diffusion et la solubilité sont indépendants de la pression, et le régime de Henry s'étend jusqu'à des pressions élevées.

Pour les gaz, dont la température critique est plus haute, cela n'est vrai que pour des pressions faibles. A des pressions plus importantes, des déviations peuvent être observées, dues à la non-idéalité du gaz. Il est possible alors d'écrire l'équation 2.6 comme :

$$C = S(T) \times f \quad (2.14)$$

avec la fugacité f du gaz. Cependant lorsque les concentrations en gaz sont plus élevées, d'autres modèles thermodynamiques doivent être adoptés, qui

prennent en compte la dépendance de la solubilité vis-à-vis de la concentration $S(T, C)$.

Le coefficient de diffusion est, quant à lui, affecté par deux phénomènes opposés. Sous l'effet de la pression, la matrice a tendance à se resserrer et combler les espaces libres où les molécules de gaz peuvent se déplacer. Mais, la pression fait aussi augmenter la concentration en molécules, ce qui peut plastifier le polymère et faire augmenter le volume libre. Naito *et al.* [20] propose la relation suivante pour décrire le coefficient de diffusion :

$$D(P, C) = D_0 \exp(\beta P + \alpha C) \quad (2.15)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion quand $P \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, β est un terme négatif qui représente la densification de la matrice polymère sous l'effet de la pression, et α représente le terme d'accroissement de la concentration par la plastification du polymère.

4 Influence de la cristallinité

Le modèle à deux phases de Michaels *et al* [21] sert de base pour de nombreux modèles de perméabilité des polymères. Michaels a montré que la solubilisation et la diffusion de gaz ne s'effectuent que dans les régions amorphes, dans le cas de polymères à structure sphérolithique, comme le polyéthylène. Les régions cristallines ne permettent pas de solubiliser des molécules de gaz et n'influencent pas non plus le mode d'absorption de la phase amorphe. Concernant la diffusion, les zones cristallines jouent le rôle d'obstacle en rallongeant le parcours des molécules de gaz et en réduisant la mobilité des chaînes dans la phase amorphe, à cause des chaînes piégées dans les parties cristallines adjacentes. Le modèle à deux phases introduit le facteur de tortuosité τ et le facteur d'immobilisation β . Les coefficients de solubilité et de diffusion, pour une fraction volumique de zones cristallines α , s'écrivent alors :

$$S_\alpha = (1 - \alpha) S_{amorphe} \quad (2.16)$$

$$D_\alpha = \frac{D_{amorphe}}{\beta\tau} \quad (2.17)$$

où $S_{amorphe}$ et $D_{amorphe}$ sont les coefficients de solubilité et de diffusion du polymère 100% amorphe dans les mêmes conditions de température et de pression.

Le terme de tortuosité τ est un facteur purement géométrique qui traduit le fait que la molécule diffusante doit faire un chemin plus long pour

diffuser dans un semi-cristallin par rapport à un polymère amorphe, pour éviter les zones cristallines. Michaels *et al.* [21] reportent des valeurs de tortuosité s'échelonnant de 2,0 à 5,1 pour différents polyéthylènes dont le taux de phase amorphe varie. Le terme d'immobilisation β dépend beaucoup de la température. Il traduit la faible mobilité des chaînes de la phase amorphe aux abords de la phase cristalline, et plus généralement le fait que les parties cristallines forment un réseau, d'une certaine rigidité, qui gêne la relaxation des zones amorphes. Les termes d'immobilisation estimés par Michaels [21] pour différents polyéthylènes sont compris entre 1,2 et 2,5.

Il est important de souligner que si ce modèle est totalement vérifié pour le polyéthylène, il n'est pas valable pour tous les polymères, comme le polyéthylène téréphtalate par exemple [22].

5 Techniques expérimentales

La détermination des coefficients de perméabilité, diffusion et solubilité peut se faire par différentes techniques expérimentales. Deux méthodes sont présentées ici : la méthode du « temps retard » et les essais de sorption-désorption. La première permet d'accéder au coefficient de diffusion et à la perméabilité. La sorption-désorption donne la solubilité et le coefficient de diffusion. Le troisième coefficient est déduit des deux premiers.

5.1 Méthode du « temps retard »

Cette méthode consiste à mesurer, au cours du temps, la quantité de gaz diffusant $Q(t)$ qui a traversé la membrane de polymère, d'épaisseur l et de surface A . En régime permanent et tant que la loi de Henry est valide, le flux de gaz J traversant la membrane est constant et vaut :

$$J = Pe \frac{\Delta P}{l} \quad (2.18)$$

où ΔP est le gradient de pression imposé de part et d'autre de la membrane. La quantité $Q(t)$ de gaz ayant traversé la membrane pendant le temps t est donc :

$$Q(t) = AJt = APe \frac{\Delta P}{l} t \quad (2.19)$$

De manière générale, la pression P imposée en amont de la membrane est beaucoup plus grande que celle en aval, qu'on considère comme nulle. L'expression précédente se simplifie et permet de déduire le coefficient de perméabilité :

$$Pe = \frac{Q(t)l}{AtP} \quad (2.20)$$

A partir de la deuxième loi de Fick (équation (2.5)), il est possible de montrer, qu'aux temps longs, la quantité de gaz ayant traversé la membrane est linéaire avec le temps, traduisant l'établissement du régime permanent (figure 2.2). On a :

$$Q(t) = \frac{DC_\infty}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2.21)$$

où C_∞ est la concentration de gaz en amont.

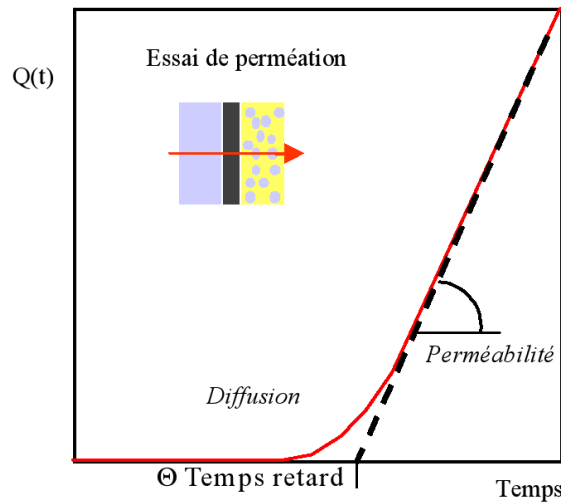


FIG. 2.2 – Evolution temporelle de la quantité de gaz ayant traversé la membrane au cours d'une expérience de « temps retard ».

L'asymptote coupe l'axe des abscisses à $t = \Theta = l^2/6D$ et le coefficient de diffusion se déduit de la mesure de Θ . La pente de l'asymptote est proportionnelle au coefficient de perméabilité Pe par la relation (2.20). Enfin, la solubilité se déduit en faisant le rapport de Pe et D .

5.2 Essais de sorption-désorption

Dans la méthode de sorption-désorption, ou gravimétrie, une membrane de polymère est plongée dans un bain de gaz diffusant. La masse $m(t)$ de l'échantillon est mesurée régulièrement afin de tracer son évolution au cours du temps. A l'équilibre, elle atteint un palier de valeur m_∞ . Le volume de gaz absorbé V_∞ est alors (en cm^3 STP) :

$$V_\infty = 22400 \frac{m_\infty - m_{t=0}}{M_{\text{gaz}}} \quad (2.22)$$

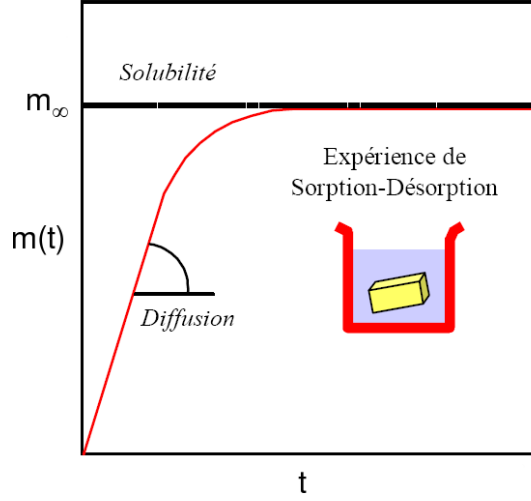


FIG. 2.3 – Evolution temporelle de la masse de diffusant absorbée dans la membrane de polymère dans une expérience de sorption-désorption.

où le coefficient 22400 est le volume molaire d'un gaz dans les conditions standard de température et de pression. La solubilité se calcule simplement ensuite par :

$$S = \frac{V_{\infty}}{PV_{pol}} \quad (2.23)$$

avec le volume de polymère V_{pol} et P la pression de gaz appliquée.

La résolution de la deuxième loi de Fick, dans le cas où la diffusion est unidimensionnelle, donne l'expression suivante pour la concentration [16] :

$$\frac{C(t)}{C_{\infty}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \quad (2.24)$$

L'intégration de l'équation (2.24) sur l'espace donne l'évolution de la masse de gaz m en fonction du temps [16] :

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (2.25)$$

La valeur du rapport t/l^2 pour laquelle $m(t)/m_{\infty} = 1/2$ est :

$$\left(\frac{t}{l^2}\right)_{1/2} = \frac{1}{D} \left[-\frac{1}{\pi^2} \ln\left(\frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{16}\right)^9\right) \right] \quad (2.26)$$

Le coefficient de diffusion se déduit donc simplement de cette relation.

Chapitre 3

La modélisation moléculaire

1 De la thermodynamique statistique à la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques de simulation, qui, s'appuyant sur la description microscopique de systèmes, permettent d'accéder à différentes grandeurs thermodynamiques et de transport observables à l'échelle macroscopique.

Dans un système de N particules en mouvement, leurs positions, leurs orientations relatives, ainsi que leurs vitesses respectives, évoluent au cours du temps. L'ensemble des configurations accessibles à un système est appelé *espace des configurations*. Lorsque les vitesses des particules sont prises en considération, on parle d'*espace des phases*.

Soit une observable thermodynamique \mathcal{A} qui dépend de la configuration Γ dans laquelle le système se trouve. Puisque la configuration des particules évolue au cours du temps t , la grandeur $\mathcal{A}(\Gamma)$ évolue aussi. Ainsi, la grandeur mesurable expérimentalement, que l'on note \mathcal{A}_{obs} , peut s'écrire :

$$\mathcal{A}_{obs} \approx \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle_{temps} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt. \quad (3.1)$$

Dans l'approximation classique, les équations de Newton régissent la physique des particules et permettent de prédire leur évolution temporelle. La *Dynamique Moléculaire* s'appuie sur ces équations en les intégrant sur des pas de temps très courts, de l'ordre de 10^{-15} s. En supposant le temps de simulation suffisamment long, il est alors possible d'évaluer l'intégrale de $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ de l'équation (3.1) et d'en déduire \mathcal{A}_{obs} .

Mais la thermodynamique statistique montre que si on laisse le système évoluer indéfiniment, il passera par une multitude de configurations

qui contribuent à la grandeur moyenne \mathcal{A}_{obs} . Dès lors, on peut s'affranchir de la notion de temps et envisager d'évaluer \mathcal{A}_{obs} par une moyenne d'ensemble. Ce type d'approche est à l'origine de la méthode de *Monte Carlo*. Au cours de la simulation, différentes configurations sont générées, par des déplacements aléatoires d'atomes et la contribution de la nouvelle configuration à la moyenne \mathcal{A}_{obs} est calculée. Ainsi, avec $\rho(\Gamma)$ la densité de probabilité de la configuration Γ , on peut écrire :

$$\mathcal{A}_{obs} = \sum_{\Gamma} \mathcal{A}(\Gamma)\rho(\Gamma) \quad (3.2)$$

Dans les deux cas, le principe est de créer une collection de configurations Γ utilisée pour le calcul des moyennes. La clé de ces méthodes de simulation réside donc essentiellement dans les algorithmes de génération d'une nouvelle configuration et dans la modélisation des interactions entre particules, *i.e.* la qualité du *champ de forces* (section 3).

2 Les ensembles statistiques

Tout système réel est soumis à un certain nombre de contraintes extérieures comme la température ou la pression, qui conditionnent son état (liquide, vapeur, etc. . .). La combinaison de ces contraintes permet de construire un ensemble statistique, c'est-à-dire un ensemble de configurations accessibles au système étudié. La densité de probabilité $\rho(\Gamma)$, introduite dans l'équation (3.2), dépend de l'ensemble statistique dans lequel s'effectue la simulation.

De manière générale, on peut définir pour chaque ensemble statistique une fonction de partition Q_{ens} et une fonction w_{ens} telles que :

$$\rho_{ens}(\Gamma) = w_{ens}(\Gamma)/Q_{ens} \quad (3.3)$$

$$Q_{ens} = \sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma) \quad (3.4)$$

La moyenne d'ensemble $\langle \mathcal{A} \rangle_{ens}$ s'écrit alors :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{ens} = \frac{\sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma)\mathcal{A}(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma)} \quad (3.5)$$

Trois ensembles statistiques sont présentés ci-après : l'ensemble de Gibbs, l'ensemble Grand Canonique et l'ensemble osmotique. Ils ont été largement utilisés dans notre travail. Les deux premiers sont bien connus dans la littérature et sont décrits de manière qualitative ci-dessous. L'ensemble osmotique est décrit plus en détail, avec l'établissement de la fonction de partition associée à cet ensemble.

2.1 L'ensemble de Gibbs

Un équilibre diphasique se caractérise par l'égalité des pressions P , des températures T et des potentiels chimiques μ de chaque constituant, dans chaque phase. Pour simuler ce type d'équilibre, il serait intéressant de pouvoir imposer chacune de ces trois grandeurs dans un ensemble μPT . Mais un tel ensemble statistique n'existe pas car toutes les grandeurs fixées sont intensives. Il n'y a donc pas de limites pour le volume ou le nombre de particules.

L'ensemble de Gibbs, introduit par Panagiotopoulos [15], permet de résoudre ce problème. S'appuyant sur deux boîtes qui représentent chacune une phase, le nombre total de particules N , la pression et la température sont fixés. Il est important de souligner que cet ensemble NPT ne permet de simuler des équilibres diphasiques que dans le cas de systèmes multiconstituants. Pour un équilibre mono-constituant, la région diphasique est une ligne dans le plan P-T et il est très improbable de pouvoir se placer dessus. L'ensemble de Gibbs NVT où le volume V est fixé à la place de la pression doit être utilisé dans ce cas. L'égalité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases est assurée par le transfert de molécules d'une boîte à l'autre.

Il n'y a aucune interface entre les deux boîtes représentant les deux phases. La raison est qu'à l'échelle de la modélisation moléculaire, une interface explicite (une seule boîte avec les deux phases coexistantes) occuperait une grande partie de la boîte, compte tenu de la dimension des boîtes de simulation en modélisation moléculaire ($\sim 10\text{-}50$ Å de côté). Des modélisations avec une interface explicite sont possibles [23] mais exigent d'avoir des boîtes beaucoup plus grandes ce qui augmente le temps de calcul.

Dans le cadre de notre étude de la solubilité de gaz dans une matrice polymère, seule la phase polymère est d'intérêt. L'ensemble de Gibbs oblige à modéliser explicitement la phase gaz. Si la simulation de cette phase gaz est indispensable dans l'étude des équilibres liquide-vapeur, elle n'apporte pas d'informations dans le cadre de notre travail mais représente plutôt une perte en temps de calcul. De plus, certaines précautions doivent être prises. Toutes les molécules sont susceptibles de transférer d'une boîte à l'autre, y compris les longues chaînes de polymère. S'il est possible de supprimer une chaîne de la phase polymère pour la créer dans la phase gaz, le mouvement inverse est impossible à réaliser compte-tenu de la longueur de la chaîne et de la densité du milieu. De plus, la pression de vapeur saturante des polymères est quasi-nulle. Le transfert de ces molécules d'une phase à l'autre est donc interdit à ces molécules [11] dans nos simulations.

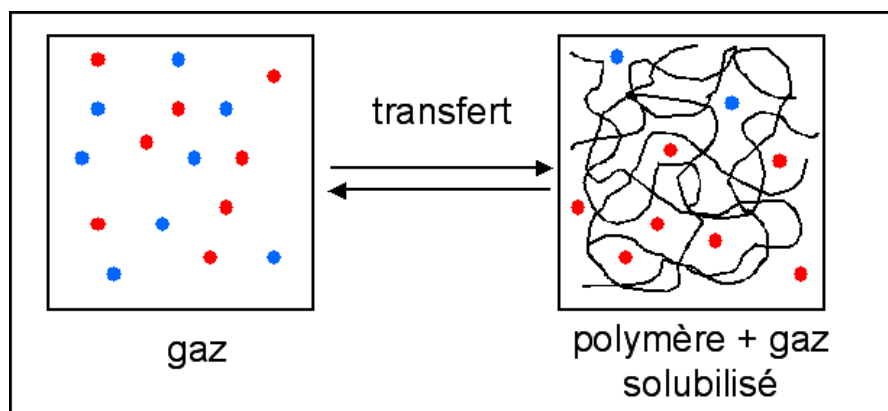


FIG. 3.1 – Représentation de l'ensemble de Gibbs NPT : une phase gaz et une phase « gaz/polymère » entre lesquelles les molécules de gaz s'échangent.

2.2 L'ensemble Grand Canonique

Lorsque la phase vapeur est un mélange de gaz, imposer le nombre total de particules, comme dans l'ensemble de Gibbs NPT , ne permet pas de contrôler précisément la composition chimique qui est alors un résultat du calcul. Pour pouvoir maîtriser la composition chimique, il est possible d'imposer le potentiel chimique de chaque constituant du gaz. Il convient alors de fixer le volume pour avoir un ensemble statistique non dégénéré. Il s'agit de l'ensemble Grand Canonique μVT .

Il permet de modéliser un réservoir virtuel de gaz, à température et potentiel chimique fixés, en équilibre avec une seule phase de volume constant. Des particules sont insérées ou détruites dans la boîte pour maintenir le potentiel chimique constant.

Cependant, dans le cadre des systèmes « gaz/polymère », l'inconvénient majeur de cet ensemble est qu'il ne permet de travailler qu'à volume imposé, c'est-à-dire à déformation nulle. Ce cas se présente lorsque la phase amorphe est totalement contrainte, soit par la phase cristalline, soit par des parois indéformables qui confinent la phase amorphe. Le gonflement de la phase amorphe, sous l'effet de la solubilisation des gaz, est alors impossible.

Le potentiel chimique du gaz n'est pas connu *a priori*. Il peut être déterminé par une simulation NPT préalable de la phase vapeur, au cours de laquelle des tests d'insertion de Widom sont tentés. Ils permettent le calcul du potentiel chimique dans les conditions de température et de pression imposées.

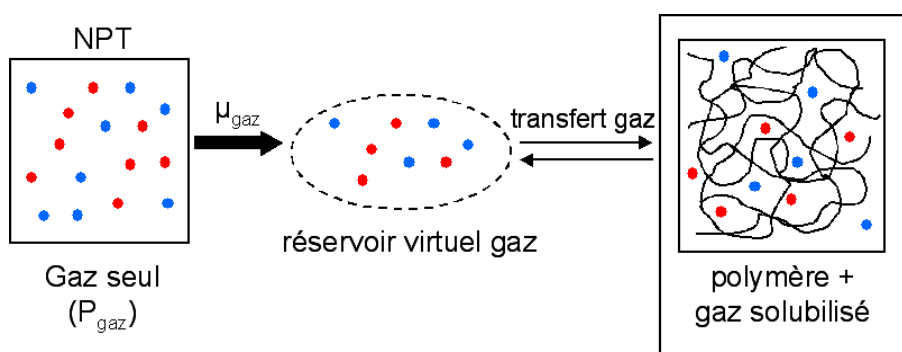


FIG. 3.2 – Représentation de l'ensemble Grand Canonique : une phase « gaz + polymère » (à droite), de volume fixe, qui échange des molécules de gaz avec un réservoir virtuel dont le potentiel chimique de chaque constituant est fixé. Ce dernier est déterminé par une simulation *NPT* préalable de la phase gaz.

2.3 L'ensemble osmotique

Description de l'ensemble osmotique

L'ensemble Grand Canonique ne répond pas exactement au problème posé par la solubilisation de gaz dans une phase amorphe polymérique soumise à une contrainte connue. Il permet la gestion de mélanges gazeux mais la phase ne peut pas subir de déformations. Afin de pouvoir répondre à ces deux limitations un troisième ensemble a été implémenté et utilisé : l'ensemble osmotique.

L'ensemble osmotique correspond à un cas très particulier des systèmes diphasiques à plusieurs constituants. Supposons qu'il existe une paroi poreuse entre les deux phases, qui ne laisse passer qu'un certain nombre p de composés sur les n ($1 \leq p < n$). Les $n - p$ autres composés sont confinés dans une seule phase, et leur nombre est constant. L'équilibre thermodynamique des phases est assuré par l'égalité des potentiels chimiques de chacun des p constituants se trouvant de part et d'autre de la paroi poreuse, ainsi que l'égalité des températures.

Dans le cadre de la simulation de ce système, seule la phase contenant tous les n composés est considérée. Les potentiels chimiques $\mu_{i=1\dots p}$ des p composés sont imposés. La boîte de simulation échange de la chaleur avec un bain à la température T et est soumise à une contrainte isotrope σ . Cette contrainte est généralement égale à la pression mais elle peut également inclure une contrainte externe (comme celle des armatures métalliques) ou une contrainte

interne (comme celle du réseau de cristallites sur la phase amorphe). Pour chacun des $n-p$ constituants ne pouvant traverser la paroi poreuse, le nombre de molécules $N_{j=p+1..n}$ est constant *i.e.* $dN_{p+1} = \dots = dN_n = 0$. Au contraire de l'ensemble μ P T qui serait dégénéré, l'ensemble osmotique comprend donc des paramètres extensifs fixés qui lèvent la dégénérescence.

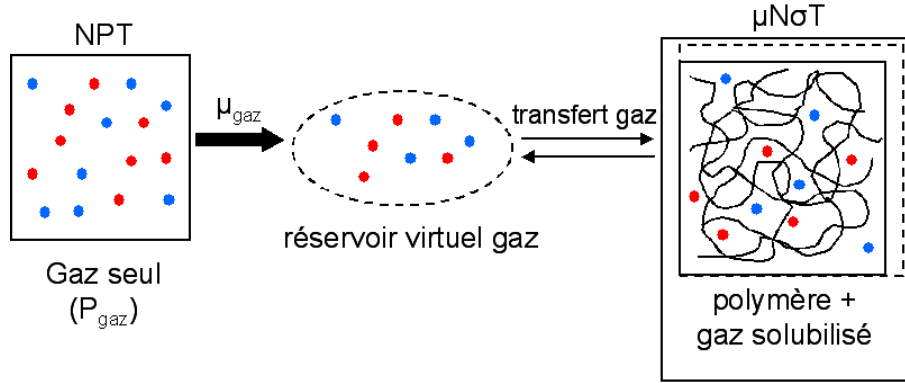


FIG. 3.3 – Représentation de l'ensemble osmotique : une phase « gaz + polymère », soumise à une contrainte isotrope σ , qui échange des molécules de gaz avec un réservoir virtuel où le potentiel chimique de chaque constituant est fixé. Ces derniers sont déterminés par une simulation NPT préalable de la phase gaz.

Thermodynamique de l'ensemble osmotique

L'énergie potentielle U d'un système est donnée par la relation classique de la thermodynamique :

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i - \sigma dV \quad (3.6)$$

où S est l'entropie et V est le volume. Cette expression se développe dans le cas de l'osmose en :

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^p \mu_i dN_i + \sum_{j=p+1}^n \mu_j dN_j - \sigma dV \quad (3.7)$$

Le terme $\sum_{j=p+1}^n \mu_j dN_j$ est nul puisque le nombre de molécules des $n-p$ derniers constituants est constant.

Définissons la fonction d'état Ω associée au système :

$$\Omega = U - TS + \sigma V - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i. \quad (3.8)$$

Sa dérivée $d\Omega$ vaut d'après (3.7) :

$$d\Omega = -SdT + Vd\sigma - \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i \quad (3.9)$$

Formalisme statistique de l'ensemble osmotique

Un ensemble statistique est une collection de \mathcal{A} états microscopiques. Chaque état microscopique échange avec les autres états des particules des p constituants, de l'énergie totale E et du volume V . Ainsi le nombre de particules total de chaque constituant i , \mathcal{N}_i , l'énergie totale du système \mathcal{E} et le volume total \mathcal{V} de l'ensemble restent constants.

Le nombre total d'états microscopiques \mathcal{A} est :

$$\mathcal{A} = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} \quad (3.10)$$

où \sum_i représente la sommation sur toutes les valeurs de nombre de particules du constituant i , N_i prises par l'ensemble des états. De même, \sum_k et \sum_V représentent la sommation sur toutes les valeurs discrètes d'énergie E_k et de volume V prises par l'ensemble des états. Enfin, a_{Vik} est le nombre d'états ayant mêmes V , N_i et E_k .

Les contraintes imposées au système sont :

– l'énergie totale de l'ensemble :

$$\mathcal{E} = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} E_k \quad (3.11)$$

– le nombre total de particules dans l'ensemble de chaque constituant i parmi les p dont le potentiel chimique est fixé :

$$\mathcal{N}_i = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} N_i \quad (3.12)$$

– le volume total des boîtes de l'ensemble :

$$\mathcal{V} = \sum_V \sum_i \sum_k a_{Vik} V \quad (3.13)$$

Le nombre de façons d'arranger les \mathcal{A} états en groupes de a_{Vik} éléments est $W(\mathbf{a})$:

$$W(\mathbf{a}) = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_{Vik} a_{Vik}!} \quad (3.14)$$

Parmi les $W(\mathbf{a})$ distributions des a_{Vik} possibles, le principe de l'égalité à priori des probabilités stipule que chacune est équiprobable et doit avoir un poids identique aux autres dans le calcul des moyennes d'ensemble. La probabilité de trouver le système dans un état l est alors :

$$P_l = \frac{\bar{a}_l}{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_l(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} \quad (3.15)$$

Cela permet d'accéder au calcul d'une grandeur thermodynamique G :

$$\langle G \rangle = \sum_i G_i P_i \quad (3.16)$$

Il existe une distribution la plus probable qui maximise le nombre d'arrangements $W(\mathbf{a})$. Cette configuration est notée $\mathbf{a}^* = \{a_l^*\}$. L'hypothèse est faite que la contribution de cette configuration à la probabilité P_l est prépondérante sur toutes les autres configurations et il est possible alors d'écrire :

$$P_l = \frac{\bar{a}_l}{\mathcal{A}} \simeq \frac{a_l^*}{\mathcal{A}} \quad (3.17)$$

Pour évaluer la grandeur moyenne $\langle G \rangle$, il suffit donc de déterminer la configuration \mathbf{a}^* qui maximise $W(\mathbf{a})$ (ou de façon équivalente son logarithme). Le problème posé se résume à maximiser une fonction dépendante de multiples variables, liées entre elles par les contraintes de l'ensemble osmotique (équations (3.10) à (3.13)). La méthode employée est celle des multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\partial}{\partial a_{Vik}} \left(\ln W(\mathbf{a}) - \alpha(F_{\mathbf{a}} - \mathcal{A}) - \beta(F_E - \mathcal{E}) - \sum_{i=1}^p \gamma_i(F_{N_i} - \mathcal{N}_i) - \delta(F_V - \mathcal{V}) \right) = 0 \quad (3.18)$$

où $F_{\mathbf{a}}$, F_E , F_{N_i} et F_V sont les membres de droite des expressions (3.10), (3.11), (3.12) et (3.13) respectivement et α , β , δ et γ_i les multiplicateurs de Lagrange.

Dans la dérivée, la contribution de $\ln W(\mathbf{a})$ peut être approximée, en utilisant la formule de Stirling $\ln(N!) \simeq N \ln(N) - N$ quand N est grand, par :

$$\frac{\partial \ln W(\mathbf{a})}{\partial a_{Vik}} = \ln \mathcal{A} - \ln(a_{Vik}) \quad (3.19)$$

En utilisant les expressions (3.10) à (3.13), il vient finalement pour l'équation (3.18) :

$$\ln \mathcal{A} - \ln(a_{Vik}) - \alpha - \beta E_k - \sum_{i=1}^p \gamma_i N_i - \delta V = 0 \quad (3.20)$$

ou

$$a_{Vik}^* = \mathcal{A} \exp[-\alpha - \beta E_k - \sum_{i=1}^p \gamma_i N_i - \delta V] \quad (3.21)$$

L'équation (3.17) donnant la probabilité d'être dans l'état l devient :

$$P_l = \frac{\exp[-\beta E_k - \sum_{i=1}^p \gamma_i N_i - \delta V]}{\Theta} \quad (3.22)$$

Le multiplicateur de Lagrange α se simplifie puisqu'il est indépendant de la sommation $\sum_V \sum_i \sum_k$. Θ est la fonction de partition et vaut :

$$\Theta = \sum_V \sum_i \sum_k \exp[-\beta E_k - \sum_{i=1}^p \gamma_i N_i - \delta V] \quad (3.23)$$

Cette expression rejoint les résultats de la littérature [24, 25] portant sur des ensembles similaires à celui-là.

En dérivant l'expression de la fonction de partition (3.23) par rapport aux multiplicateurs de Lagrange et en appliquant la définition de la grandeur moyenne $\langle G \rangle = \sum_V \sum_i \sum_k P_{Vik} G_{Vik}$, il vient :

$$d(\ln \Theta) = \frac{d\Theta}{\Theta} = -\langle E \rangle d\beta - \sum_{i=1}^p \langle N_i \rangle d\gamma_i - \langle V \rangle d\delta \quad (3.24)$$

qui peut se transformer en faisant intervenir les multiplicateurs plutôt que leurs dérivées :

$$d(\ln \Theta + \langle E \rangle \beta + \sum_{i=1}^p \langle N_i \rangle \gamma_i + \langle V \rangle \delta) = \beta d\langle E \rangle + \sum_{i=1}^p \gamma_i d\langle N_i \rangle + \delta d\langle V \rangle \quad (3.25)$$

En considérant l'expression thermodynamique (3.7) de l'énergie $d\langle E \rangle = Td\langle S \rangle - \sigma d\langle V \rangle + \sum_i \mu_i d\langle N_i \rangle$, il est possible d'extraire l'expression de l'entropie :

$$d\langle S \rangle = \frac{d\langle E \rangle}{T} + \frac{\sigma}{T} d\langle V \rangle - \sum_{i=1}^p \frac{\mu_i}{T} d\langle N_i \rangle \quad (3.26)$$

Les équations (3.25) et (3.26) ne diffèrent qu'à une constante près : la constante de Boltzmann k_B . L'entropie est donc :

$$\langle S \rangle = k_B (\ln \Theta + \langle E \rangle \beta + \sum_{i=1}^p \langle N_i \rangle \gamma_i + \langle V \rangle \delta) \quad (3.27)$$

Cette relation fait apparaître la cohérence entre le formalisme de la thermodynamique classique et celui de la thermodynamique statistique.

L'ensemble osmotique est bien un ensemble statistique. En effet, il est facile de montrer que les relations $\langle S \rangle = k_B \sum_V \sum_i \sum_k P_{Vik} \ln P_{Vik}$ et (3.22) permettent bien de retrouver l'expression de l'entropie (3.27).

Le lien entre les multiplicateurs de Lagrange et les contraintes macroscopiques peut alors être fait :

$$k_B = \frac{1}{\beta T} = \frac{\sigma}{\delta T} = -\frac{\mu_i}{\gamma_i T} \quad (3.28)$$

En conclusion, l'ensemble osmotique permet d'étudier des systèmes « gaz + polymère » soumis à une contrainte isotrope σ , incluant la pression du gaz mais aussi une contrainte mécanique externe. L'originalité de notre démarche concernant l'ensemble osmotique se situe au niveau de cette distinction faite entre la pression de gaz et la contrainte isotrope imposée sur la boîte. Les travaux publiés sur cet ensemble [24–26] ne font pas état de cette possibilité d'imposer une contrainte supplémentaire au système. C'est pourtant une caractéristique majeure de cet ensemble.

3 Les champs de force

Les particules d'un système sont en interaction les unes avec les autres. La nature des interactions varie selon les types de molécule présents ou, au sein d'une même molécule, selon le type d'atome présent. Chaque type d'interaction est décrit par un potentiel qui utilise un certain nombre de paramètres qui diffèrent en fonction de la nature des *centres de force* qui interagissent. Un centre de force est une entité (atome ou groupe d'atomes ou charge électrostatique ou...) qui fait l'objet d'une interaction avec d'autres centres de force. L'ensemble des paramètres qui décrivent les différentes interactions possibles au sein du système est appelé *champ de forces*.

Cette partie est consacrée à la description des différents potentiels correspondant aux interactions entre centres de force de différentes molécules, d'une part, et celles entre centres de force d'une même molécule d'autre part.

3.1 Les potentiels inter-moléculaires

Les interactions inter-moléculaires entre particules se décomposent en plusieurs termes, déterminés exactement par la mécanique quantique :

- un terme électrostatique qui correspond à l'interaction entre moments électriques permanents,
- un terme d'induction, toujours attractif, qui traduit la polarisation d'une particule sous l'effet du champ électrique créé par les autres particules,
- et un terme de dispersion, toujours attractif, qui traduit les interactions entre moments multipolaires instantanés.

A ces interactions, on ajoute un terme répulsif à très courte distance qui prend en compte le principe d'exclusion de Pauli. Le potentiel qui rend compte de cette interaction est choisi arbitrairement.

Dans le cas des molécules de gaz solubilisées dans le PE, le phénomène d'induction est négligé. Seuls les potentiels de dispersion-répulsion et d'électrostatique sont détaillés ci-après.

Dispersion-répulsion

Les termes de dispersion et de répulsion sont rassemblés au sein d'un même potentiel. L'utilisation du potentiel de Lennard-Jones 6-12 est très répandue. Pour deux particules i et j en interaction à la distance r_{ij} , l'expression du potentiel V_{ij}^{LJ} est :

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.29)$$

où ϵ_{ij} est la profondeur du puits d'énergie, et σ_{ij} est la distance à laquelle l'énergie d'interaction est nulle.

La partie dispersive correspond au terme en $1/r^6$ tandis que la partie répulsive correspond au terme en $1/r^{12}$. Le choix de cette puissance 12 pour la partie répulsive est très adapté au calcul numérique puisqu'il suffit d'élever le terme en $1/r^6$ au carré pour l'obtenir. Compte-tenu du fait que ce terme est calculé très souvent au cours de la simulation, le gain en temps est très appréciable.

Charges coulombiennes

L'interaction électrostatique V_{ij}^{el} qui s'exerce entre deux charges ponctuelles q_i et q_j , séparées d'une distance r_{ij} , est donnée par la loi de Coulomb :

$$V_{ij}^{el}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.30)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide.

3.2 Les potentiels intra-moléculaires

Pour des molécules flexibles, l'énergie interne influe beaucoup sur les conformations préférentielles de la molécule. Il est nécessaire de modéliser, pour ces objets-là, les différents types d'interactions entre atomes. Les interactions liées incluent toutes les interactions entre atomes séparés par trois liaisons ou moins, dont :

- l'élongation de la liaison (ou *stretching*),
- la déformation de l'angle de pliage (ou *bending*),
- et la libre rotation autour d'une liaison (ou *torsion*).

Pour des molécules dont la longueur de chaîne dépasse les cinq atomes, il faut prendre en compte des interactions de Van der Waals entre atomes séparés par quatre liaisons ou plus. On parle d'interactions non liées. Ces interactions sont modélisées par les potentiels inter-moléculaires (voir partie 3.1).

Elongation et pliage

Le même type de potentiel harmonique est couramment utilisé pour modéliser les interactions d'élongation de liaison et de pliage. Pour l'élongation, on se réfère à la longueur de liaison à l'équilibre l_0 . Le potentiel $V_{stretch}$ est donné par :

$$V_{stretch}(l) = \frac{k_{stretch}}{2}(l - l_0)^2 \quad (3.31)$$

où $k_{stretch}$ est une constante de raideur et l la longueur de liaison.

Pour le pliage, on retrouve deux types de potentiels V_{bend} dans la littérature. Ils sont caractérisés tous les deux par leur constante de rigidité k_{bend} et l'angle de pliage d'équilibre θ_0 . Le premier est harmonique en θ (angle de pliage), tandis que le deuxième est harmonique en $\cos \theta$:

$$V_{bend}(\theta) = \frac{k_{bend}}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.32)$$

$$V_{bend}(\theta) = \frac{k_{bend}}{2}(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (3.33)$$

Torsion

Le potentiel de torsion reproduit les barrières énergétiques rencontrées par la molécule lors de la rotation autour d'une liaison. Si on considère le plan

formé par deux liaisons consécutives, on définit l'angle de torsion ϕ comme celui formé par les deux plans consécutifs, donc ayant une liaison en commun.

Dans le champ de force AUA4, utilisé dans ces travaux, l'angle de référence $\phi = 0$ est celui de la liaison *trans*. Le potentiel V_{tors} est donné par :

$$V_{tors}(\phi) = \sum_{i=0}^8 a_i \cos^i(\phi) \quad (3.34)$$

où les a_i sont des constantes.

3.3 Règles de combinaison pour la dispersion-répulsion

Le potentiel de dispersion-répulsion est paramétré par deux constantes qui dépendent du couple de centres de forces (i et j) mis en jeu : ϵ_{ij} et σ_{ij} . Pour des raisons de commodité et d'universalité du champ de force, les paramètres sont déterminés pour chaque centre de force i pris séparément : ϵ_i et σ_i . L'évaluation des paramètres d'interaction entre deux centres de force est réalisée par l'application des *règles de combinaison*.

Ces règles, ou formules, sont empiriques. Il en existe un grand nombre mais seules quelques-unes sont utilisées couramment : Lorentz-Berthelot, Kong [27] ou les moyennes géométriques.

Lorentz-Berthelot

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.35)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.36)$$

Kong

$$\epsilon_{ij} = \frac{2^{13} \epsilon_j \left(\frac{\sigma_j}{\sigma_i}\right)^6}{\left(1 + \left(\frac{\epsilon_j \sigma_j^{12}}{\epsilon_i \sigma_i^{12}}\right)^{1/13}\right)^{13}} \quad (3.37)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sqrt{(\epsilon_i \epsilon_j \sigma_i^6 \sigma_j^6)}}{\epsilon_{ij}}\right)^{1/6} \quad (3.38)$$

Dans ce travail, les règles de mélange de Kong ont été choisies. Elles offrent de meilleurs résultats que celles de Lorentz-Berthelot pour les simulations d'équilibres liquide-vapeur de mélanges [28] et notamment pour CO₂ dans les alcanes [29].

3.4 Les modèles moléculaires

La plupart des modèles moléculaires utilisés dans ce travail sont des modèles d'atomes unifiés, de type UA pour « United Atoms » ou AUA pour « Anisotropic United Atoms ». Leur caractéristique est d'assimiler les atomes d'hydrogène aux atomes plus « gros » pour gagner en temps de calcul. Dans les modèles UA, le centre de force Lennard-Jones est placé sur l'atome principal, contrairement aux modèles AUA où il est légèrement décalé en direction des atomes d'hydrogène. On peut les opposer aux modèles « All Atoms » (AA) qui modélisent explicitement tous les atomes.

Modèles pour les gaz

Les molécules de gaz étudiées au cours de cette thèse sont très petites et n'ont que peu d'atomes. Pour simplifier les modèles, les molécules sont considérées comme rigides. Elles n'ont donc pas d'énergie interne et n'interagissent qu'avec des centres de force appartenant à d'autres molécules.

Des modèles déjà existants et testés dans la littérature ont été utilisés pour les trois molécules étudiées : CO_2 , H_2S et CH_4 . Les paramètres de Lennard-Jones et les charges électrostatiques sont donnés dans le tableau 3.1. Pour la molécule de CO_2 , le modèle utilisé est celui de Harris et Yung [30]. La longueur de liaison C-O est de 1,149 Å et la molécule est linéaire. Il existe de nombreux potentiels pour CO_2 . On peut notamment citer celui de Zhang et Duan [31] qui ont réoptimisé le potentiel de Harris et Yung à l'aide des dernières données expérimentales, celui de Vrabc *et al.* [32] qui représente la molécule par deux centres de force Lennard-Jones, et celui de Potoff *et al.* [33] qui s'appuie sur un potentiel de Buckingham en $\exp(-1/r^6)$ mais qui montre des déviations à l'approche du point critique [31].

La molécule d' H_2S est représentée par le modèle UA de Kristof et Liszi [34], dans lequel il n'y a qu'un seul centre de force Lennard-Jones centré sur l'atome de soufre et quatre charges électrostatiques. Trois de ces quatre charges sont placées sur les atomes de soufre et d'hydrogène et la dernière est sur l'axe de symétrie de la molécule, à 0,1862 Å de l'atome de soufre. La longueur de liaison S-H est de 1,340 Å et l'angle H-S-H est de 92°. Plus récemment, d'autres potentiels AA avec des charges partielles ont été développés comme celui de Nath [35] qui est ajusté sur les courbes de densité du corps pur, ou celui de Kamath *et al.* [36] qui s'appuie sur les distributions de charges partielles pour reproduire les propriétés du corps pur ou en mélange avec le pentane. On peut également citer le potentiel UA avec moment dipolaire de Lin *et al.* [37], qui utilise le potentiel d'interaction effectif de Stockmayer qui reproduit les propriétés d'équilibres liquide-vapeur du corps

pur.

Le modèle de Möller [38] a été utilisé pour CH₄. Il s'agit d'un modèle UA ne possédant qu'un centre de force Lennard-Jones sur le carbone. La molécule ne possède pas de charges partielles. D'autres potentiels d'atomes unifiés existent pour représenter le méthane. Fischer *et al.* [39,40] ont développé un potentiel composé d'un seul centre de force Lennard-Jones par la méthode des perturbations et ajustement sur les pressions de vapeur saturante du corps pur à une température. Skarmoutsos *et al.* [41] a montré que ce type de description était suffisante pour reproduire les propriétés d'équilibre liquide-vapeur de ce système. Au niveau des potentiels AA, on peut citer le potentiel de Cui *et al.* [42] qui reproduit les propriétés du mélange méthane/eau.

molécule	centre de force	Lennard-Jones			électrostatique charge
		δ (Å)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	
CO ₂	C	-	28,129	2,757	+0,652
	O	-	80,507	3,033	-0,326
H ₂ S	S	-	250	3,73	+0,4
	H	-	-	-	+0,25
	charge	-	-	-	-0,9
CH ₄	CH ₄	-	149,92	3,733	-
PE	CH ₃	0,22	120,15	3,607	-
	CH ₂	0,38	86,291	3,461	-
PEF	CF ₃	-	79,00	4,600	-
	CF ₂	-	30,00	4,600	-

TAB. 3.1 – Potentiels moléculaires pour les gaz CO₂, H₂S et CH₄ et les polymères, *i.e.* le polyéthylène (PE) et le polyéthylène perfluoré (PEF).

Modèles pour les polymères

Il existe de nombreux potentiels, aussi bien de type UA que AA, permettant de modéliser les alcanes linéaires ou ramifiés. Parmi les potentiels d'atomes unifiés, on peut citer le potentiel NERD développé par l'équipe de de Pablo [43], celui de Jorgensen nommé « OPLS » [44], ou encore ceux de Siepmann : « SKS » *et al.* [45] et « TraPPE » [46]. Il existe des potentiels AA dérivés de ces potentiels UA comme le potentiel OPLS-AA de Jorgensen [47] ou le potentiel TraPPE-EH de Siepmann *et al.* [48]. La comparaison [49] de différents potentiels AA (« OPLS-AA », « MMFF94 » [50, 51] et

pliage	θ_0 (°)	k_{bend} (K)
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	114	74900
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	114	74900
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂	114,6	80000
CF ₂ -CF ₂ -CF ₂	114,6	80000

TAB. 3.2 – Potentiels de pliage pour le PE et le PE perfluoré.

torsion	$a_{i=0\dots 8}$ (K)				
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	1001,36	2129,52	-303,06	-3612,27	2226,71
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	1965,93	-4489,34	-1736,22	2817,37	
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂	595,4	-282,7	1355,2	6800	-7875,3
CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂	-14168	9213,7	4123,7	0	

TAB. 3.3 – Potentiels de torsion pour le PE et le PE perfluoré.

Williams [52]) a montré qu'une petite variation dans les potentiels d'interactions pouvait entraîner des déviations importantes au niveau des propriétés d'équilibre de phases.

Dans ce travail, le polyéthylène a été modélisé grâce au potentiel AUA4 [53], qui reproduit bien les propriétés PVT du polyéthylène (voir chapitre 4). Les potentiels de pliage et de torsion ont été utilisés pour évaluer l'énergie interne de ces molécules, en plus des interactions non-liées. Il n'y a pas de potentiel d'élongation de la liaison C-C. Les longueurs de liaisons sont donc constantes et valent 1,535 Å. Pour le pliage, le potentiel en $\cos(\theta)$ (équation (3.33)) est utilisé, qui est plus simple à calculer.

Le polyfluorure de vinylidène est un polymère qui a peu fait l'objet d'études par la modélisation. Bytner et Smith [54] ont développé un potentiel « All Atoms » par des méthodes quantiques et l'ont testé sur des chaînes courtes, allant jusqu'à sept carbones sur le squelette. Le champ de force « All Atoms » COMPASS propose également un potentiel pour CF₂, utilisé par Gee [55] sur des copolymères comprenant du PVDF. En dynamique moléculaire, des études ont porté sur des polymères diblocs PE/PE perfluoré [56] avec un potentiel UA. Mais étant donné qu'il n'y a pas dans ce système d'enchaînements CH₂-CF₂-CH₂-CF₂, il n'est pas possible d'en retirer un potentiel pour la torsion ou le pliage par exemple.

Enfin, Cui *et al.* [57] a développé un potentiel UA, non polarisable pour CF₂ et CF₃ sur des alcanes courts perfluorés. Les paramètres de ce potentiel

sont indiqués dans les tableaux 3.1 à 3.3. Il est à noter que la distance σ du

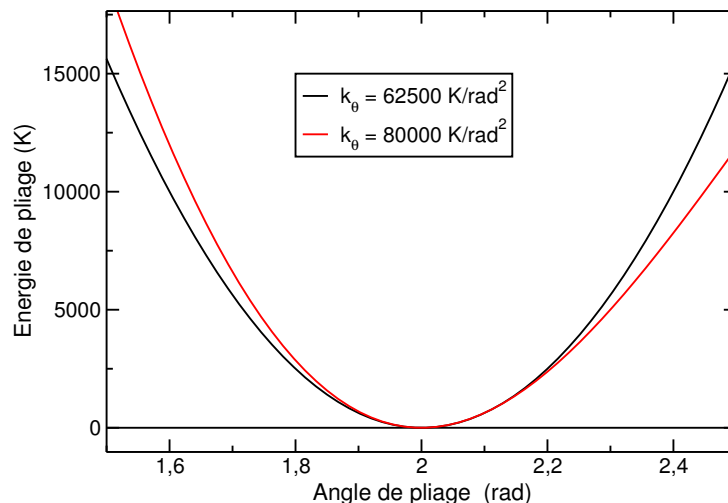


FIG. 3.4 – Potentiel de pliage pour les perfluorés $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$. Le potentiel de Cui [57] (courbe noire) est en $(\theta - \theta_0)^2$. Le notre (en rouge) est en $(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2$.

potentiel Lennard-Jones est bien plus grande ($4,6 \text{ \AA}$) pour les groupements CF_2 et CF_3 que pour les groupement CH_2 et CH_3 . Cela en fait des groupements très volumineux, augmentant ainsi le volume exclu du polymère (voir chapitre 4).

Afin de pouvoir utiliser les paramètres de Cui pour le PVDF, le potentiel de pliage a dû être adapté (voir figure 3.4) puisque celui de Cui *et al.* est en $(\theta - \theta_0)^2$ et qu'il doit être compatible avec le champ de force AUA4 qui est en $\cos(\theta)$ (équation (3.33)). La dissymétrie engendrée par la forme du potentiel en $\cos(\theta)$ fait que l'énergie évaluée aux angles inférieurs à la valeur d'équilibre est surestimée, et sous-estimée aux angles supérieurs. Toutefois le puits de potentiel est bien reproduit et l'on a vérifié sur des alcanes perfluorés courts que ces modifications n'influençaient pas de manière significative les résultats (voir ci-dessous).

Afin de tester la compatibilité du code avec le potentiel de Cui *et al.* [57], des simulations sur des chaînes courtes perfluorées ont été effectuées pour reproduire leurs résultats sur les équilibres de phase. Les longueurs de chaîne vont de 5 à 16 carbones.

La figure 3.5 présente les résultats de ces simulations pour le $n\text{C}_8$ et le $n\text{C}_{16}$. Les points simulés sont en excellent accord avec les points de Cui, malgré les changements dans la forme du potentiel de pliage. Ces résultats sont

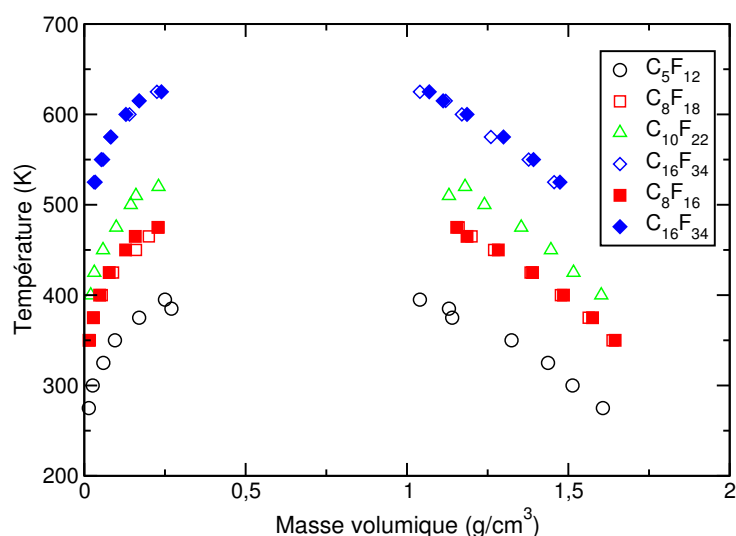


FIG. 3.5 – Equilibres liquide-vapeur pour des chaînes perfluorées allant de nC_5 à nC_{16} . Les symboles creux sont les résultats de Cui *et al.* [57]. Les symboles pleins sont les résultats obtenus dans l'ensemble de Gibbs.

encourageants pour la poursuite de ce travail sur le PVDF mais il n'existe pas à notre connaissance de données sur des chaînes courtes de PVDF qui permettraient de tester la transférabilité de ce potentiel pour perfluorés au PVDF. Si les paramètres Lennard-Jones pour CF_2 devraient être transférables tels quels, il n'en est probablement pas de même pour le transfert du potentiel de torsion $CF_2-CF_2-CF_2-CF_2$ vers la torsion $CH_2-CF_2-CH_2-CF_2$. L'étude du PVDF devra donc passer par l'optimisation du potentiel de torsion.

3.5 Techniques classiques pour le calcul des interactions

Rayon de coupure et correction longue distance

L'évaluation des interactions entre particules est l'opération la plus coûteuse en temps de calcul dans les simulations. Afin de réduire le nombre d'interactions à calculer, il est possible d'introduire un *rayon de coupure*, noté r_c : on considère le potentiel nul pour une distance supérieure à r_c .

Toutefois, cette méthode introduit une erreur systématique dans l'évaluation de l'énergie potentielle du système. Lorsque les interactions à longue distance décroissent rapidement, il est possible de faire l'hypothèse que, du

point de vue d'une particule, le milieu est homogène au-delà de r_c . On a alors :

$$\mathcal{U}_{tot} = \sum_{j>i} \mathcal{U}(r_{ij} < r_c) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} \mathcal{U}(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.39)$$

où N est le nombre de particules et ρ la densité en nombre moyenne du système. Le deuxième terme est le terme de correction à longue distance. Il apparaît qu'il peut être infini si la décroissance du potentiel n'est pas assez rapide à longue distance. Cette condition est remplie pour le potentiel de Lennard-Jones 6-12. Dans ce cas, le terme de correction \mathcal{U}_{tail} vaut :

$$\mathcal{U}_{tail} = \frac{8}{3}\pi\rho\sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (3.40)$$

Conventions d'image minimum

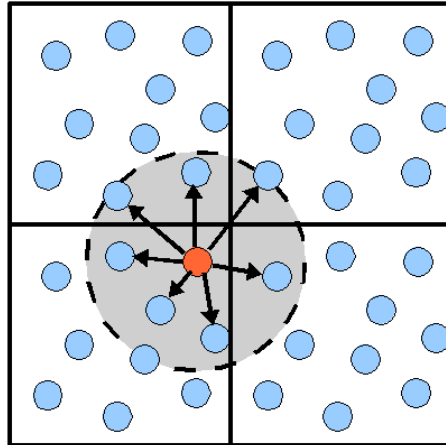


FIG. 3.6 – Illustration des conventions d'image minimum et du rayon de coupure. La particule orange n'interagit qu'avec les particules se trouvant dans la sphère de rayon r_c . Par la convention d'image minimum, elle interagit avec des particules se trouvant de l'autre côté de la boîte, mais virtuellement plus proches.

La modélisation moléculaire simule des systèmes de quelques milliers d'atomes contenus dans une boîte. Cependant, la boîte n'est pas dans le vide mais entourée de répliques virtuelles dans toutes les directions de l'espace. Cela permet de simuler un système de taille infinie mais avec un nombre fini de particules. Ainsi une particule qui se trouve près d'une paroi de la boîte

ne voit pas le vide à côté d'elle mais d'autres particules, celles se trouvant proches de la paroi opposée (voir figure 3.6).

4 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est, à proprement parler, une expérience numérique. L'expérimentateur prépare son échantillon, et le laisse évoluer en fonction des contraintes externes (température, pression, etc...). Au cours de l'évolution du système, il suit la progression d'une observable et en détermine la moyenne une fois qu'elle est stabilisée sur une durée suffisante. La dynamique moléculaire procède de la même façon.

A partir d'un échantillon de départ pour le système considéré, le système évolue en suivant les lois de la mécanique classique. A chaque pas de la simulation, les forces appliquées sur chaque particule sont calculées et les particules sont déplacées sur un intervalle de temps δt très petit par rapport à la durée totale de la simulation, typiquement de l'ordre de 1-2 fs. Une simulation peut s'étendre de quelques centaines de picosecondes à quelques dizaines de nanosecondes pour les systèmes complexes.

4.1 Equations du mouvement

On considère un système de N particules en interaction avec un potentiel \mathcal{U} . Notons \mathbf{r}_i les coordonnées cartésiennes de chaque particule i , l'équation fondamentale du mouvement s'écrit [58] :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = 0 \quad (3.41)$$

où \mathcal{L} est le Lagrangien qui est défini comme la somme des énergies cinétiques \mathcal{K} et potentielle \mathcal{U} :

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}_i, \dot{\mathbf{r}}_i) = \mathcal{K}(\dot{\mathbf{r}}_i) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_i) \quad (3.42)$$

On définit de manière classique, l'énergie cinétique \mathcal{K} comme :

$$\mathcal{K}(\dot{\mathbf{r}}_i) = \sum_i^N \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{m_i}{2} \dot{r}_{i,\alpha}^2 \quad (3.43)$$

où m_i est la masse de la particule i . L'équation (3.41) devient alors :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (3.44)$$

avec \mathbf{f}_i la résultante des forces appliquées à la particule i :

$$\mathbf{f}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{L} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{U} \quad (3.45)$$

Ainsi, en calculant l'énergie potentielle (voir section 3) à chaque pas, pour chaque particule il est possible d'évaluer la force qui s'exerce dessus. Il ne reste plus qu'à intégrer les équations du mouvement pour déterminer le déplacement de la particule dans l'intervalle de temps δt .

4.2 Thermostat de Nosé-Hoover

La plupart des simulations de dynamique moléculaire se font à température constante. La relation entre la température T et l'énergie cinétique est :

$$k_B T = m \langle v_\alpha^2 \rangle \quad (3.46)$$

où v_α est la composante dans la direction α de la vitesse. Pour maintenir la température constante, il est nécessaire d'introduire un thermostat. Il en existe plusieurs sortes mais un seul sera développé ici, le thermostat de Nosé-Hoover [59, 60].

Nosé [59] a montré qu'il était possible d'effectuer des simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique (NVT) en introduisant une nouvelle coordonnée ξ . Cette variable représente le thermostat dont la masse est Q et son moment conjugué $p_\xi = Q\dot{\xi}$. De même, on notera le moment conjugué des particules $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$. Les équations du mouvement associées à ce nouveau système $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \xi, p_\xi\}$ sont [61, 62] :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.47)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \mathbf{p}_i \frac{p_\xi}{Q} \quad (3.48)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q} \quad (3.49)$$

$$\dot{p}_\xi = \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - L k_B T \right) \quad (3.50)$$

où L est le nombre de degrés de liberté du système. Pour un système à N particules rigides, *i.e.* sans degrés de liberté interne, dans l'ensemble canonique, on a : $L = 3N + 1$.

L'Hamiltonien qui traduit la quantité d'énergie conservée s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{NH} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + L k_B T \xi \quad (3.51)$$

La constante Q est appelée constante de couplage. Elle représente l'inertie du thermostat. Plus sa valeur est faible et plus les fluctuations de la température sont rapides. A l'inverse, une haute valeur de Q rend les fluctuations de température très lentes avec une période longue. La bonne valeur est celle qui permet de recréer, dans l'ensemble canonique (NVT), les fluctuations du système dans l'ensemble microcanonique (NVE). On peut également relier Q à un temps τ caractéristique de la relaxation du système par :

$$Q = Lk_B T \tau^2. \quad (3.52)$$

En pratique, il est plus aisé d'imposer τ qui est une caractéristique de la nature du système que Q qui dépend aussi de sa taille L . Dans les systèmes gaz/polymère, la valeur de τ utilisée classiquement est de 0,1 ps.

4.3 Intégration des équations du mouvement

Il existe de nombreux algorithmes pour intégrer les équations du mouvement. Toutefois, dans le cas du thermostat de Nosé-Hoover, ces dernières prennent une forme différente de leur forme classique par l'introduction de la variable ξ , liée au thermostat. Martyna [63] a développé un algorithme d'intégration réversible pour le thermostat de Nosé-Hoover. Cet algorithme est présenté ici dans le cas de l'ensemble canonique.

Un système d'équations différentielles du premier ordre couplées, comme les équations du mouvement (3.47)-(3.50) évoluent du temps $t = 0$ à t par l'application de l'opérateur de Liouville iL :

$$\Gamma(t) = \exp(iLt)\Gamma(0) \quad (3.53)$$

$$iL = \dot{\Gamma} \cdot \nabla_{\Gamma} \quad (3.54)$$

où $\Gamma = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \xi, p_{\xi}\}$. Analytiquement, il n'est possible d'appliquer l'opérateur de Liouville que sur un intervalle de temps δt très faible par rapport à la longueur totale de la simulation, ce qui est le cas en pratique. On a $\delta t = t/P$ avec P le nombre de pas du calcul et t le temps total simulé. On applique P fois l'opérateur sur l'intervalle de temps δt :

$$\Gamma(t) = \prod_{i=1}^P \exp(iL\delta t)\Gamma(0) \quad (3.55)$$

En appliquant l'opérateur de Liouville aux équations du mouvement, on obtient :

$$iL = iL_r + iL_v + iL_{NH} \quad (3.56)$$

avec

$$iL_r = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} \quad (3.57)$$

$$iL_v = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} iL_{NH} = & \dot{\xi} \cdot \nabla_{\xi} - \sum_{i=1}^N \dot{\xi} \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \\ & + \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) \cdot \nabla_{\xi} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Cependant, les opérateurs iL_r , iL_v et iL_{NH} ne commutent pas et on ne peut pas développer directement l'exponentielle. Pour δt petit, on peut utiliser la formule de Trotter :

$$\exp(A + B) = \exp\left(A \frac{\delta t}{2}\right) \exp(B \delta t) \exp\left(A \frac{\delta t}{2}\right) \quad (3.60)$$

En appliquant cette formule, on peut factoriser l'opérateur iL :

$$e^{(iL\delta t)} = e^{(iL_{NH} \frac{\delta t}{2})} e^{(iL_v \frac{\delta t}{2})} e^{(iL_r \delta t)} e^{(iL_v \frac{\delta t}{2})} e^{(iL_{NH} \frac{\delta t}{2})} \quad (3.61)$$

De même, l'opérateur iL_{NH} peut aussi être factorisé par la formule de Trotter :

$$e^{(iL_{NH} \frac{\delta t}{2})} = e^{(iL_2 \frac{\delta t}{4})} e^{(iL_1 \frac{\delta t}{2})} e^{(iL_3 \frac{\delta t}{2})} e^{(iL_2 \frac{\delta t}{4})} \quad (3.62)$$

avec

$$iL_1 = - \sum_{i=1}^N \dot{\xi} \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \quad (3.63)$$

$$iL_2 = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) \cdot \nabla_{\xi} \quad (3.64)$$

$$iL_3 = \dot{\xi} \cdot \nabla_{\xi} \quad (3.65)$$

Si ces formules paraissent compliquées, elles sont finalement assez simples à implémenter dans un code et peu coûteuses en temps de calcul. On peut établir un algorithme d'intégration aisément. L'opérateur iL est appliqué en

différentes étapes qui obéissent aux règles de transformation suivantes :

$$e^{\frac{\delta t}{4}iL_2} : \dot{\xi} \rightarrow \dot{\xi} + \frac{\delta t}{4}\ddot{\xi} \quad (3.66)$$

$$e^{\frac{\delta t}{2}iL_1} : \dot{\mathbf{r}}_i \rightarrow \dot{\mathbf{r}}_i + \exp\left(-\frac{\delta t}{2}\dot{\xi}\right) \quad (3.67)$$

$$e^{\frac{\delta t}{2}iL_3} : \xi \rightarrow \xi + \frac{\delta t}{2}\dot{\xi} \quad (3.68)$$

$$e^{\frac{\delta t}{2}iL_v} : \dot{\mathbf{r}}_i \rightarrow \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\delta t}{2}\frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \quad (3.69)$$

$$e^{\delta tiL_r} : \mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \delta t\dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.70)$$

Pour intégrer les équations du mouvement, il suffit donc d'appliquer, dans l'ordre, les opérateurs $\frac{\delta t}{4}iL_2$, $\frac{\delta t}{2}iL_1$, $\frac{\delta t}{2}iL_3$ et ainsi de suite comme l'indiquent les équations (3.61) et (3.62). Après avoir appliqué δtiL_r , les nouvelles positions sont connues et on peut calculer les forces sur chaque particule. Il ne reste plus qu'à continuer à appliquer les opérateurs restants pour avoir l'état du système $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \xi, p_\xi\}$ à $t + \delta t$.

4.4 Le coefficient de diffusion

La dynamique moléculaire permet d'accéder, entre autres, aux grandeurs dynamiques, comme le coefficient de diffusion. Il est toutefois important de distinguer deux types de diffusion :

- la diffusion d'espèces sous l'effet de l'agitation thermique dans un système à l'équilibre. On parle de diffusion brownienne ou d'autodiffusion D_s .
- la diffusion d'espèces engendrée par un gradient de concentration. Elle est caractérisée par le coefficient de diffusion de la loi de Fick D_F . C'est un processus hors équilibre.

L'autodiffusion

L'autodiffusion caractérise la mobilité des particules d'un système à l'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique. Considérons un système composé d'une population de particules de nature identique dans une boîte. On divise, par la pensée, la boîte en deux moitiés A et B, et on attribue à chaque particule la lettre correspondante à la moitié de boîte dans laquelle elle se trouve. On se trouve alors en présence de deux populations séparées à l'instant initial. Lorsque le système évolue, les deux populations se mélangent. On peut alors définir une concentration C de particules A dans le système et appliquer les lois diffusion de Fick.

L'équation de conservation de la matière faisant intervenir la concentration C s'écrit :

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.71)$$

où \mathbf{j} est le flux de particules diffusantes qui est donné par la loi de Fick (2.4). Par conséquent, la relation ci-dessus devient :

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D_s \nabla^2 C(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.72)$$

En multipliant par r^2 et en intégrant sur l'espace, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int r^2 C(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = D_s \int r^2 \nabla^2 C(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (3.73)$$

En imposant que $\int C(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1$, le membre de gauche de l'équation (3.73) vaut :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int r^2 C(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} \quad (3.74)$$

Après intégration par partie du membre de droite de l'équation (3.73), on obtient :

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 6D_s \quad (3.75)$$

L'équation (3.75) établit le lien entre le coefficient d'autodiffusion D_s et la variable microscopique $\langle r^2(t) \rangle$ qui est le *déplacement carré moyen*. Ce résultat a été établi pour la première fois par Einstein. Il permet de voir tout de suite comment le coefficient d'autodiffusion peut être extrait d'une simulation de dynamique. En pratique, le déplacement carré moyen est défini par :

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (3.76)$$

avec N le nombre de particules. Il suffit alors de tracer $\langle r^2(t) \rangle$ en fonction de t (voir figure 3.7). Pour des temps de simulation suffisamment longs, la courbe devient une droite de pente $6D_s$, c'est le régime diffusif. Toutefois, pour vérifier que le régime diffusif a bien été atteint, il est plus approprié de tracer $\log(\langle r^2(t) \rangle) = f(\log(t))$ et de vérifier que la pente vaut 1 à temps long.

Diffusion fickienne et autodiffusion

La diffusion est un processus hors équilibre. Sous l'effet d'un gradient de concentration, les particules de l'espèce diffusante diffusent à travers un

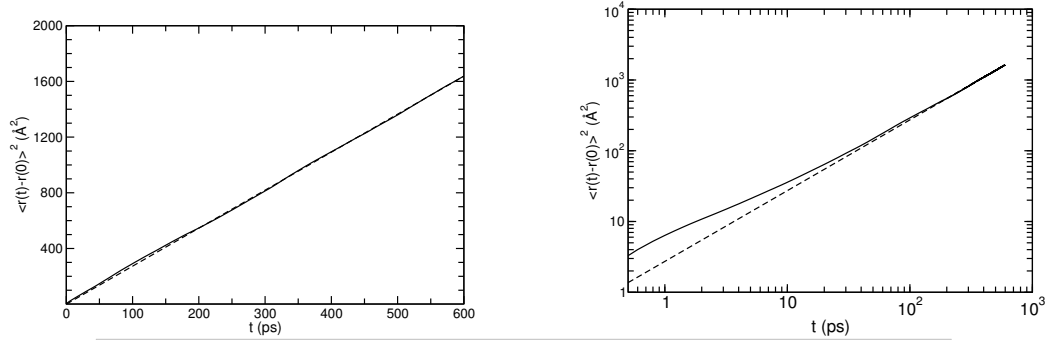


FIG. 3.7 – Evolution du déplacement carré moyen (en \AA^2) de molécules de H_2S dans le polyéthylène, à 433 K et 0,1 MPa. Le régime diffusif est rapidement établi en 200 ps. Le coefficient de diffusion vaut $4,55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

matériau. Dans la limite où l'espèce diffusante est infiniment diluée et sans interactions entre ses particules pouvant gêner sa mobilité, les coefficients de diffusion et d'autodiffusion sont égaux. Bien que cette condition ne soit pas toujours vérifiée, Kärger [64] a montré qu'il est toutefois possible d'établir un lien entre ces deux coefficients d'une manière plus générale.

La première loi de Fick indique que le flux de particules, selon une direction z , est engendré par le gradient de concentration, qui résulte en réalité du gradient de potentiel chimique. Des forces de friction s'opposant au mouvement permettent d'établir le régime permanent.

$$fv = -\frac{d\mu}{dz} \quad (3.77)$$

où f est le coefficient de friction et v la vitesse des particules. Le flux J est donné par $J = vC$. En écrivant le potentiel chimique pour la phase gaz en équilibre $\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln P/P^0$ où $\mu^0(T)$ est le potentiel chimique pris à la pression de référence P^0 , l'expression du flux devient :

$$J = vC = -\frac{RT}{f} \frac{d \ln P}{d \ln C} \frac{dC}{dz} \quad (3.78)$$

En comparant cette dernière expression avec la première loi de Fick (2.4), on déduit l'expression du coefficient de diffusion D_F :

$$D_F = \frac{RT}{f} \frac{d \ln P}{d \ln C} = D_0 \frac{d \ln P}{d \ln C} \quad (3.79)$$

Le terme $(d \ln P)/(d \ln C)$ tend vers 1 lorsque la concentration est dans le domaine de validité de la loi de Henry. L'équation (3.78) indique que, dans l'approximation de deux espèces identiques, différenciées seulement par leurs appellations, le coefficient D_0 est en réalité le coefficient d'autodiffusion ($D_s = D_0$).

5 La méthode de Monte Carlo

5.1 Le principe de micro-réversibilité

Partant d'une configuration, dans l'ensemble canonique NVT , notée a (ancienne), dont le poids de Boltzmann $\exp[-\beta\mathcal{U}(a)]$ est non nul, une nouvelle configuration, notée n (nouvelle), est générée par un petit déplacement d'une particule. Sur quels critères la nouvelle configuration doit-elle être acceptée ou comment évaluer $\pi(a \rightarrow n)$ la probabilité de passer de l'état a à l'état n ?

Sur une simulation comprenant L pas, l'objectif est que le nombre de points $l(a)$ passés dans la configuration a soit proportionnel au poids de Boltzmann $\mathcal{N}(a)$ de cette configuration. Pour cela, il est nécessaire que la distribution d'équilibre ne soit pas modifiée par les éléments de la matrice $\pi(a \rightarrow n)$. Le nombre de mouvements acceptés qui permettent de quitter l'état a doit être strictement égal à celui qui permet d'arriver à l'état a depuis tous les autres états n .

En pratique il est plus utile d'imposer une condition beaucoup plus restrictive, appelée la condition de micro-réversibilité : la probabilité de réaliser les mouvements de a vers n est égale à celle permettant de passer de n vers a , ce qui se traduit par l'égalité des flux des probabilités :

$$\mathcal{N}(a)\pi(a \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow a) \quad (3.80)$$

La matrice de transition $\pi(a \rightarrow n)$ est en réalité le produit de la probabilité de générer l'état n à partir de l'état a , notée $\alpha(a \rightarrow n)$, avec la probabilité d'accepter le mouvement de a vers n , notée $acc(a \rightarrow n)$. Soit :

$$\pi(a \rightarrow n) = \alpha(a \rightarrow n) \times acc(a \rightarrow n) \quad (3.81)$$

α est a priori une matrice symétrique telle que $\alpha(a \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow a)$. Toutefois, cette relation n'est pas toujours vérifiée, en particulier pour les biais statistiques qui seront expliqués plus loin (section 5.3). Dans le cas où α est symétrique, l'équation (3.80) s'écrit :

$$\mathcal{N}(a)acc(a \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)acc(n \rightarrow a) \quad (3.82)$$

Il se déduit aussitôt de l'équation (3.82) :

$$\frac{acc(a \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow a)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(a)} = \exp(-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(a)]) \quad (3.83)$$

5.2 L'algorithme de Metropolis

Afin que $acc(a \rightarrow n)$ satisfasse cette condition, Metropolis a mis au point l'algorithme suivant :

$$acc(a \rightarrow n) = \begin{cases} \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(a) & \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(a) \\ 1 & \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(a) \end{cases} \quad (3.84)$$

Finalement, lorsqu'un mouvement génère un état n à partir d'un état a , il est accepté avec la probabilité :

$$acc(a \rightarrow n) = \min\left(1, \exp(-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(a)])\right) \quad (3.85)$$

L'intérêt de la méthode de Monte Carlo réside dans cette probabilité d'accepter un mouvement. Si l'énergie potentielle de la nouvelle configuration est inférieure à la précédente, alors on accepte automatiquement le pas puisque les configurations de basse énergie contribuent plus à la moyenne d'ensemble. Mais si l'énergie potentielle de la nouvelle configuration est plus élevée, elle peut être tout de même acceptée. Il est ainsi possible de sortir d'un puits d'énergie potentielle pour aller explorer d'autres régions de l'espace des configurations.

5.3 Les biais statistiques

L'un des atouts majeurs de la méthode Monte Carlo est qu'elle permet de réaliser des mouvements n'ayant aucun sens physique, contrairement à la dynamique moléculaire qui s'attache à reproduire l'évolution temporelle d'un système en passant par l'intégration des équations du mouvement de Newton. Dans la méthode de Monte Carlo, l'échantillonnage de l'espace des configurations n'est pas tributaire des barrières de temps et d'énergie entre configurations. Ainsi il est possible de réaliser des mouvements n'ayant aucune équivalence physique.

En particulier, dans les systèmes faisant intervenir des molécules de grande taille ou des phases denses, la probabilité de réussir des mouvements, tels qu'une insertion ou une rotation rigide de la chaîne entière, est extrêmement faible. Pour contourner ce genre de limitations, il existe des techniques de *biais statistique*. Elles introduisent un biais dans le principe de

micro-réversibilité afin d'augmenter l'efficacité des mouvements en réduisant la probabilité de tenter des mouvements amenant à des configurations irréalistes énergétiquement. Ce biais est corrigé ensuite afin de conserver la micro-réversibilité.

De manière générale, un mouvement permet de générer un état n à partir d'un état a avec la probabilité :

$$\alpha(a \rightarrow n) = f[\mathcal{U}(n)] \quad (3.86)$$

De même, le mouvement inverse donne :

$$\alpha(n \rightarrow a) = f[\mathcal{U}(a)] \quad (3.87)$$

En appliquant le principe de micro-réversibilité (3.80), il vient :

$$\frac{\alpha(a \rightarrow n)}{\alpha(n \rightarrow a)} = \frac{f[\mathcal{U}(a)]}{f[\mathcal{U}(n)]} \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(a)]\} \quad (3.88)$$

où la fonction de biais f reste à expliciter.

De manière générale, un biais configurationnel consiste à sélectionner l'état final parmi une présélection de configurations générées aléatoirement. Ainsi la probabilité de générer l'état n à partir de l'état a dépend de la présélection. Pour respecter la micro-réversibilité, il faut donc calculer la probabilité de générer, de la même manière, l'état a à partir de l'état n . C'est le débiaisage.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'un biais configurationnel et ce qui se cache en pratique derrière la fonction de biais f , il est nécessaire de s'appuyer sur un exemple simple : la translation. Cet exemple n'a qu'un rôle pédagogique. Biaiser le mouvement de translation n'est pas utile en pratique.

En l'absence de biais, ce mouvement est simple. Il suit l'algorithme suivant :

1. La particule à déplacer est choisie aléatoirement.
2. Le vecteur de translation est également choisi aléatoirement (direction et norme).
3. L'énergie $\mathcal{U}(n)$ de la nouvelle configuration est évaluée.
4. La translation est alors acceptée avec la probabilité :

$$\alpha(a \rightarrow n) = \min\left(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(a)]\}\right) \quad (3.89)$$

En utilisant le biais configurationnel, l'algorithme change sensiblement :

1. La particule à déplacer est choisie aléatoirement.

2. k vecteurs de translation sont générés aléatoirement.
3. L'énergie totale $\mathcal{U}_{i,i=1..k}(n)$ de chaque nouvelle configuration est alors évaluée.
4. Une configuration i est choisie selon sa probabilité :

$$\alpha(a \rightarrow n) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{U}_i(n)]}{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta\mathcal{U}_j(n)]} \quad (3.90)$$

Le dénominateur du membre de droite de l'expression est appelé le facteur de Rosenbluth. Il est noté $W(n)$. Il apparaît clairement que la probabilité de générer l'état n à partir de l'état a est dépendante des k configurations choisies aléatoirement. Ainsi l'hypothèse faite à la partie 5.1 ($\alpha(a \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow a)$) n'est plus valide. Pour respecter la condition de micro-réversibilité, il est nécessaire de connaître la probabilité de retour : $\alpha(n \rightarrow a)$.

5. Débiaisage : le mouvement inverse est effectué. Les étapes 2 et 3 sont reproduites en prenant l'état n comme état de départ, et l'état a comme état d'arrivée. A l'étape 2, $k - 1$ configurations sont générées aléatoirement en plus de la configuration d'arrivée a . Il est possible d'évaluer la probabilité $\alpha(n \rightarrow a)$ par :

$$\alpha(n \rightarrow a) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{U}_i(a)]}{\exp[-\beta\mathcal{U}_i(a)] + \sum_{j=1}^{k-1} \exp[-\beta\mathcal{U}_j(a)]} \quad (3.91)$$

où le dénominateur du membre de droite est le facteur de Rosenbluth lié au mouvement retour $W(a)$.

6. Le mouvement est alors accepté avec la probabilité :

$$acc(a \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{W(n)}{W(a)}\right) \quad (3.92)$$

Parmi les k essais testés pour la nouvelle configuration, la solution la plus stable énergétiquement aura de plus grandes chances d'être sélectionnée. Par ce biais, l'algorithme se dote d'un outil permettant d'augmenter la probabilité d'accepter un mouvement.

5.4 Mouvements spéciaux pour les polymères

Les mouvements déjà existants dans le code

La modélisation des molécules à longue chaîne est possible dans le code grâce à la présence de plusieurs mouvements Monte Carlo : le flip, la recroissance et la reptation. Ces trois mouvements sont présentés ci-dessous.

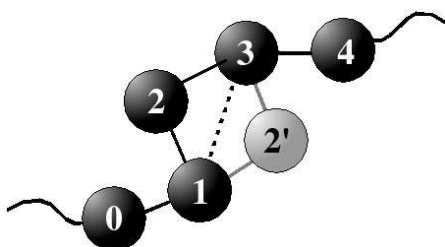


FIG. 3.8 – Flip : Rotation d'un atome (2) autour de l'axe formé par ses deux voisins (1 et 3).

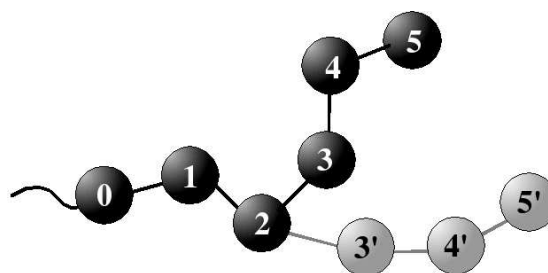


FIG. 3.9 – Recroissance de bout de chaîne : les atomes de bouts de chaîne (3, 4 et 5) sont reconstruits un par un en faisant varier la conformation interne.

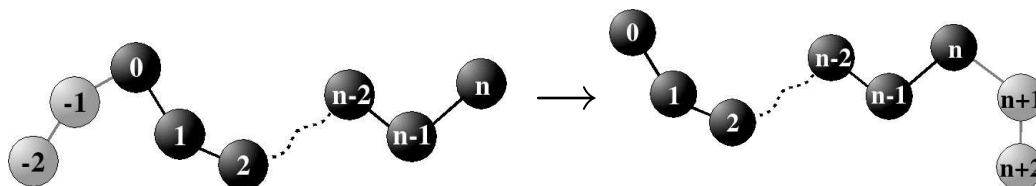


FIG. 3.10 – Reptation : les atomes effacés (numérotés -2 et -1, sur le schéma de gauche) sont reconstruits à l'autre bout de la chaîne (numérotés $n+1$ et $n+2$, sur le schéma de droite) créant ainsi un mouvement de reptation sur l'ensemble de la chaîne.

Flip

Ce mouvement permet de réaliser la rotation d'un atome autour de l'axe formé par ses deux plus proches voisins dans la chaîne (figure 3.8).

Recroissance

La recroissance est un mouvement qui modifie la conformation des bouts de chaîne. Plusieurs atomes (deux ou trois typiquement) en bout de chaîne sont effacés puis sont reconstruits, un par un (figure 3.9). Ce mouvement utilise un biais pour tester plusieurs positions pour l'atome reconstruit à chaque pas. C'est également grâce à cet algorithme de recroissance que les molécules sont insérées, et construites entièrement lors de la création d'une configuration initiale ou d'un mouvement d'insertion.

Reptation

Le mouvement de reptation (figure 3.10) est réalisé en supprimant quelques atomes en bout de chaîne et en les reconstruisant de l'autre côté. La reconstruction s'effectue avec le biais utilisé pour la recroissance. Le centre de

masse de la chaîne subit alors un déplacement d'une amplitude comparable à la longueur d'une ou deux liaisons. En déplaçant quelques atomes seulement, la reptation permet, en un mouvement, de faire « bouger » l'ensemble d'une chaîne pouvant contenir plusieurs dizaines d'atomes, améliorant ainsi l'échantillonnage des configurations.

Toutefois, pour des systèmes denses (phase liquide ou amorphe) ou pour des molécules à longue chaîne (biomolécules ou polymères), ces mouvements ne sont pas suffisants pour que l'espace des configurations soit échantillonné rapidement. Il est important, pour modéliser ces objets de grande taille, de mettre en place des mouvements spéciaux, engendrant des changements importants de configuration. L'inconvénient majeur de ces mouvements est leur faible taux d'acceptation dû au fait qu'un grand nombre de tentatives aboutissent à des configurations énergétiquement irréalistes. Ces mouvements utilisent la technique des biais statistiques décrite dans la section 5.3. Trois nouveaux mouvements Monte Carlo ont été implémentés dans le code. Ils sont décrits ci-dessous.

Rotation Concertée (*Concerted Rotation*)

Mise au point par Dodd *et al.* [2], la *Rotation Concertée*, couramment appelée « ConRot », est un mouvement créé spécialement pour le traitement des molécules à grande chaîne (figure 3.11), comportant au moins dix centres de force. Il permet d'effectuer la rotation simultanée de sept angles de torsion consécutifs, notés $\phi_0 \dots \phi_6$. Tous les autres angles de torsion de la chaîne restent inchangés par le mouvement. Les longueurs de liaison l_i et les angles de pliage θ_i restent constants. Il permet d'explorer rapidement les degrés de liberté internes à une chaîne flexible.

Le premier angle de torsion appelé « angle pilote » est noté ϕ_0 , et est défini par les centres de force numérotés -2, -1, 0 et 1. Il est choisi aléatoirement parmi tous les angles de torsion de la molécule et est tourné d'une valeur choisie aléatoirement dans un intervalle prédéfini arbitrairement au départ. De ce nouvel angle de torsion se déduit la position du centre de force 1, puis toutes les configurations possibles pour les $\phi_{i,i=1\dots 6}$ et les positions correspondantes des centres de force 2, 3 et 4 qui ont bougé. La résolution du problème géométrique posé par la reconstruction du trimère (2, 3, 4) est décrite dans l'appendice A.

Au final, quatre atomes bougent simultanément. Les degrés de liberté internes de la chaîne sont ainsi bien échantillonnés et plus rapidement qu'avec des mouvements locaux tels que le flip. Ce mouvement est généralisable aux molécules branchées.

L'algorithme du mouvement ConRot est assez simple et se décompose en

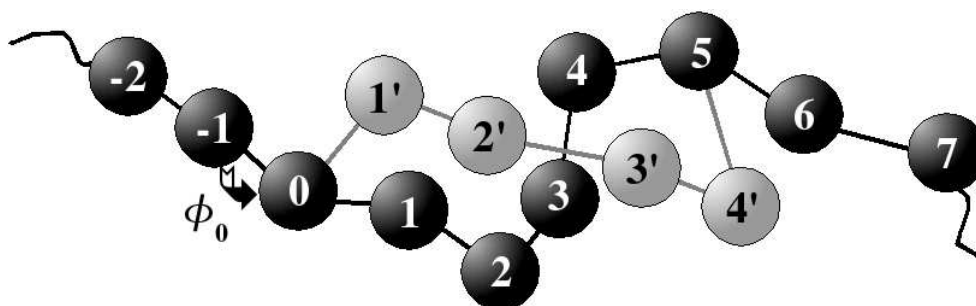


FIG. 3.11 – Principe de la *Rotation Concertée*. Les atomes, numérotés 1', 2', 3' et 4' (en gris) sont effacés puis reconstruits simultanément pour reformer une chaîne complète (en noir). La rotation aléatoire de l'angle de torsion pilote ϕ_0 sert de point de départ au mouvement.

neuf étapes décrites ci-dessous :

1. La direction de propagation est déterminée aléatoirement.
2. L'angle de torsion pilote ϕ_0 est ensuite choisi ainsi que sa variation qui est dans l'intervalle $[-\Delta\phi_0^{max}; \Delta\phi_0^{max}]$ où $\Delta\phi_0^{max}$ est fixé arbitrairement par l'utilisateur.
3. On détermine et on stocke les n^{new} trimères solution qui permettent de reconstruire la chaîne. Cette étape est décrite en détail dans l'appendice A.
4. Pour chaque jeu k ($\phi_{i,i=0..6}$), représentant un trimère solution, on calcule l'énergie correspondante $\mathcal{U}_k^{new} = \mathcal{U}_k^{tors} + \mathcal{U}_k^{LJ}$ où \mathcal{U}_k^{tors} est l'énergie de torsion des $\phi_{i,i=0..6}$ et \mathcal{U}_k^{LJ} l'énergie Lennard-Jones inter- et intramoléculaire liée aux centres de force (1, 2, 3 et 4) qui ont bougé.
5. On en déduit le facteur de Rosenbluth W^{new} par la relation :

$$W^{new} = \sum_{k=1}^{n^{new}} \exp(-\beta\mathcal{U}_k^{new}) \quad (3.93)$$

6. Une solution k est sélectionnée avec une probabilité $p(a \rightarrow n)$ et engendre la nouvelle configuration n :

$$p(a \rightarrow n) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{U}_k^{new})}{W^{new}} \quad (3.94)$$

7. Dans la résolution du problème géométrique, un changement de coordonnées du problème est effectué, ce qui nécessite le calcul du jacobien

J^{new} . Plus de détails sur son calcul sont donnés dans l'article de Dodd *et al.* [2].

8. Le mouvement inverse est simulé en prenant la variation opposée pour ϕ_0 et les étapes 3 à 7 sont répétées en inversant le rôle des configurations n et a . Il est important de remarquer que la configuration a doit se retrouver obligatoirement parmi les n^{old} solutions. Il est également possible d'effectuer le mouvement inverse en prenant ϕ_6 comme « angle pilote » et la direction de propagation opposée.
9. Le mouvement est accepté avec la probabilité :

$$P_{acc} = \min\left(1, \frac{p(n \rightarrow a)J^{new} \exp(-\beta\mathcal{V}^{new})}{p(a \rightarrow n)J^{old} \exp(-\beta\mathcal{V}^{old})}\right) \quad (3.95)$$

où \mathcal{V} est l'énergie potentielle totale de la configuration.

La version de ConRot telle qu'elle a été écrite dans le code ne prend pas en compte les interactions électrostatiques dans le cas d'un polymère possédant des charges électrostatiques. La gestion de molécules branchées n'a pas non plus été programmée.

Double Pontage (*Double Bridging*) et Double Repontage Interne (*Internal Double Rebridging*)

Double Pontage (DB) et *Double Repontage Interne* (IDR) sont deux mouvements très similaires, IDR étant la variante intramoléculaire de DB. Ils ont été mis au point par l'équipe de *D.N. Theodorou* en 2002 [4, 6–8].

DB est la recombinaison de deux chaînes entre elles par l'effacement de trimères internes aux chaînes et leur reconstruction entre les chaînes. La figure 3.12 illustre le principe de ce mouvement.

Le trimère compris entre les atomes i et i_2 (chaîne foncée, schéma de gauche, figure 3.12) est effacé, puis il est reconstruit entre les atomes i et j pour former une nouvelle chaîne (foncée, schéma de droite, figure 3.12). Il en est de même pour le trimère compris entre les atomes j_2 et j qui est reconstruit entre j_2 et i_2 pour former une seconde nouvelle chaîne (claire, schéma de droite, figure 3.12).

Les configurations des deux chaînes sont largement modifiées par ce mouvement. Il est important de noter que, selon les positions respectives des atomes i et j dans les deux chaînes de départ, les longueurs des deux nouvelles chaînes peuvent être différentes de celles de départ. Cela peut engendrer une certaine polydispersité dans les longueurs de chaîne. Toutefois, cette polydispersité est totalement contrôlable, en limitant la section de la chaîne dans laquelle les atomes i et j sont choisis [4].

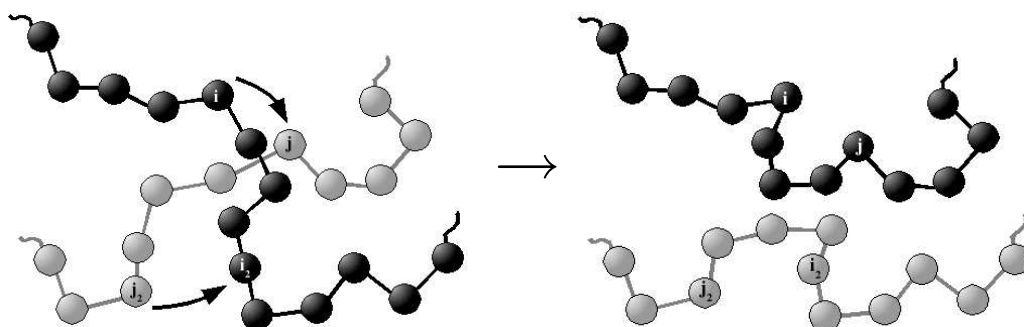


FIG. 3.12 – Sur le schéma de gauche, les trimères entre i et i_2 (chaîne foncée), et entre j_2 et j (chaîne claire), sont supprimés puis reconstruits respectivement entre i et j , et entre j_2 et i_2 . Deux nouvelles chaînes sont créées (schéma de droite). La chaîne foncée est issue du trimère entre i et j , la chaîne claire du trimère entre j_2 et i_2 .

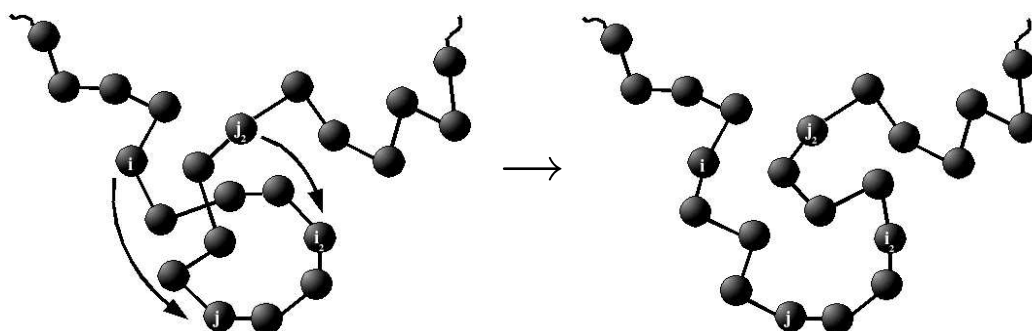


FIG. 3.13 – Avant : les trimères entre i et i_2 , et entre j_2 et j , sont supprimés (figure de gauche) puis reconstruits respectivement entre i et j , et entre j_2 et i_2 . La chaîne adopte ainsi une nouvelle configuration (figure de droite).

IDR est la variante intra-moléculaire de DB. Les deux trimères sont reconstruits au sein de la même chaîne. La figure 3.13 illustre ce mouvement.

L'algorithme présenté ici correspond au Double Pontage. L'algorithme pour le Double Repontage Interne se déduit très simplement de celui-ci :

1. Choix de l'atome i au sein d'une molécule.
2. Détermination des N^{new} atomes j possibles au sein des autres chaînes pour effectuer le pontage. Cet atome j doit se trouver dans un certain rayon autour de l'atome i . Ce rayon est la distance correspondante à

quatre liaisons en « trans ». De plus, pour des raisons de polydispersité, seuls quelques atomes dans une chaîne sont susceptibles d'accueillir le trimère pontant.

3. Choix de l'atome j parmi les N^{new} candidats. Les atomes i_2 et j_2 entre lesquels le deuxième trimère sera construit s'en déduisent.
4. Construction des trimères entre i et j (notés par « $i - j$ » en exposant) d'une part et i_2 et j_2 (notés par « $i_2 - j_2$ » en exposant) d'autre part. Il s'en déduit la probabilité de sélectionner chacun de ces deux trimères correspondant s_{new}^{i-j} et $s_{new}^{i_2-j_2}$ ainsi que les jacobiens J_{new}^{i-j} et $J_{new}^{i_2-j_2}$ dus au changement de coordonnées dans la résolution du problème géométrique (voir appendice B) par exemple :

$$s_{new}^{i-j} = \frac{\exp(-\beta \mathcal{U}_{new}^{i-j})}{\sum_{q=1}^{n_{new}} \exp(-\beta \mathcal{U}_{new}^q)} \quad (3.96)$$

où n_{new} est le nombre de trimères géométriquement possibles et \mathcal{U}_{new}^q est l'énergie potentielle de torsion liée au trimère q .

5. Calcul de l'énergie totale de la nouvelle configuration \mathcal{U}_{new}^{tot} .
6. Débiaisage : calcul du mouvement inverse. Faire les étapes 2 à 5 en prenant la configuration initiale comme configuration finale. On en déduit de même le nombre de candidats potentiels N^{old} , les probabilités de sélectionner les trimères s_{old}^{i-j} et $s_{old}^{i_2-j_2}$, les jacobiens J_{old}^{i-j} et $J_{old}^{i_2-j_2}$, et l'énergie potentielle totale de la configuration initiale \mathcal{U}_{old}^{tot} .
7. Le mouvement est accepté avec la probabilité :

$$p_{acc} = \min \left(1, \frac{N^{old} s_{old}^{i-j} s_{old}^{i_2-j_2} J_{new}^{i-j} J_{new}^{i_2-j_2} \exp(-\beta \mathcal{U}_{new}^{tot})}{N^{new} s_{new}^{i-j} s_{new}^{i_2-j_2} J_{old}^{i-j} J_{old}^{i_2-j_2} \exp(-\beta \mathcal{U}_{old}^{tot})} \right) \quad (3.97)$$

L'inconvénient majeur de ce mouvement est que sa probabilité d'être accepté est très faible. L'implémentation de ce mouvement dans le code ne permet la gestion que des systèmes strictement monodisperses. Cette dernière limitation réduit d'autant plus la probabilité d'accepter un mouvement puisqu'elle réduit le nombre de paires (i,j) possibles pour construire le trimère.

5.5 Le Parallel Tempering

La technique de *Parallel Tempering* permet d'améliorer l'échantillonnage des configurations par l'utilisation de simulations parallèles sur le même système mais avec des grandeurs intensives imposées différentes, par exemple

la température. Le principe est d'autoriser certaines boîtes de simulation à échanger leurs températures de consigne. Cela est possible avec la température, mais le même principe peut être appliqué à d'autres grandeurs intensives comme la pression, la contrainte, ou le potentiel chimique.

L'atout de cette technique est, dans l'exemple de la température, d'utiliser les boîtes à haute énergie, où les mouvements sont plus faciles à effectuer, pour échantillonner les systèmes à basse température, où le système évolue plus difficilement, en raison des barrières énergétiques. Pour qu'un échange puisse être accepté entre deux boîtes de simulation à des températures différentes, il est indispensable qu'il y ait un recouvrement suffisant entre les histogrammes d'énergie correspondant aux deux boîtes.

La probabilité d'accepter un échange p_{acc} dépend de l'ensemble statistique utilisé. Les probabilités pour l'ensemble de Gibbs, Grand Canonique et osmotique sont respectivement :

$$p_{acc}^{Gibbs} = \min \left(1, \exp \left[(\beta_1 P_1 - \beta_2 P_2)(V_1 - V_2) - (\beta_1 - \beta_2)(\mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1) \right] \right) \quad (3.98)$$

$$p_{acc}^{GC} = \min \left(1, \exp \left[\sum_{k=1}^n (N_{1,k} - N_{2,k})(\beta_2 \mu_{2,k} - \beta_1 \mu_{1,k}) - (\beta_1 - \beta_2)(\mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1) \right] \right) \quad (3.99)$$

$$p_{acc}^{osm} = \min \left(1, \exp \left[\sum_{k=1}^p (N_{1,k} - N_{2,k})(\beta_2 \mu_{2,k} - \beta_1 \mu_{1,k}) + (\beta_1 \sigma_1 - \beta_2 \sigma_2)(V_1 - V_2) - (\beta_1 - \beta_2)(\mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1) \right] \right) \quad (3.100)$$

Les notations sont identiques à celles utilisées dans la section 2. Les indices 1 et 2 désignent les deux boîtes qui s'échangent.

A basse température les distributions d'énergie sont étroites, tandis qu'à haute température elles sont plus étalées, traduisant le fait que les barrières énergétiques sont plus facilement franchies à haute température. De ce fait, il est indispensable, à basse température, que l'écart entre les températures soit plus faible qu'à haute température, d'où le choix d'une répartition linéaire en $1/T$ ($1/T_{i+1} = 1/T_i - \Delta$ où Δ est constant). La difficulté du *Parallel Tempering* réside dans le choix des températures de chaque boîte de simulation [65]. Un compromis doit être trouvé entre avoir des recouvrements satisfaisants entre histogrammes pour accepter des échanges de boîtes et avoir une gamme de température la plus large possible pour échantillonner facilement.

Dans le cadre de notre travail, la parallélisation, dans l'ensemble osmotique, a été utilisée pour différentes températures mais aussi différentes pressions et/ou potentiels chimiques. Les simulations parallèles utilisant des pressions différentes ont permis d'atteindre plus rapidement la convergence au niveau du nombre de molécules de gaz solubilisées dans la phase.

L'exemple qui suit est une simulation de méthane dans le nC₇₀ à 293 K, dans l'ensemble osmotique. La pression est la variable de parallélisation. Comme à chaque pression correspond une fugacité pour le gaz, la fugacité du gaz est aussi échangée, en même temps que la pression. Les détails de cette simulation sont donnés dans le chapitre 6 portant sur les résultats à basse température. Il est possible de tracer les histogrammes des volumes (figure 3.15) ou des nombres de particules (figure 3.14) de chaque boîte au cours de la simulation. A basse pression, les histogrammes de volume et de nombre de particules sont relativement étroits, contrairement à plus haute pression où les histogrammes sont plus étalés. On peut voir sur ces figures que les histogrammes se recouvrent bien et les échanges sont fréquents, avec un taux d'acceptation moyen de 44,8% pour les huit boîtes. L'échantillonnage des configurations pour un couple pression-fugacité donné est donc plus varié en profitant du réservoir constitué par les huit boîtes de simulation. C'est un atout majeur de cette technique, particulièrement à basse température (ici 293 K) où l'échantillonnage des configurations est difficile.

5.6 Le potentiel chimique en Monte Carlo

En Monte Carlo, le potentiel chimique μ_i d'une espèce i est une grandeur qui n'est pas accessible par un simple échantillonnage dans un ensemble statistique. Mais il est possible de l'obtenir en effectuant des tests d'insertions d'une particule « fantôme » dans le système. Ce sont les tests d'insertions de Widom qui sont décrits juste après.

L'ajout d'une particule supplémentaire au système, engendre un changement d'énergie potentielle totale $\Delta\mathcal{U}^+ = \mathcal{U}(N+1) - \mathcal{U}(N)$. Le potentiel chimique, dans l'ensemble NPT , s'obtient par la relation [62, 66] :

$$\mu_i = -k_B T \ln \left\langle \frac{V}{\Lambda_i^3 (N_i + 1)} \exp(-\beta \Delta\mathcal{U}^+) \right\rangle \quad (3.101)$$

où Λ_i est la longueur d'onde de De Broglie de l'espèce i .

Cette expression n'est pas celle rencontrée habituellement en thermodynamique, puisque l'état de référence, celui pour lequel $\mu_i = 0$, correspond à un état dans lequel il n'y a aucune interaction intermoléculaire entre les particules (gaz idéal) avec une densité telle que $N_i/V = \Lambda_i^{-3}$. On peut se

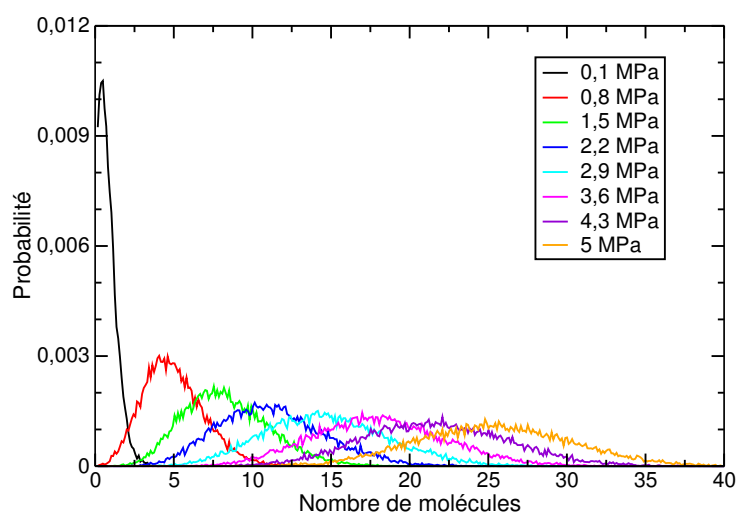


FIG. 3.14 – Histogrammes du nombre de particules dans chaque boîte au cours de la simulation de parallel tempering en pression-fugacité à 293 K, pour un système $\text{CH}_4/\text{nC}_{70}$. Les pressions varient de 0,1 à 5 MPa.

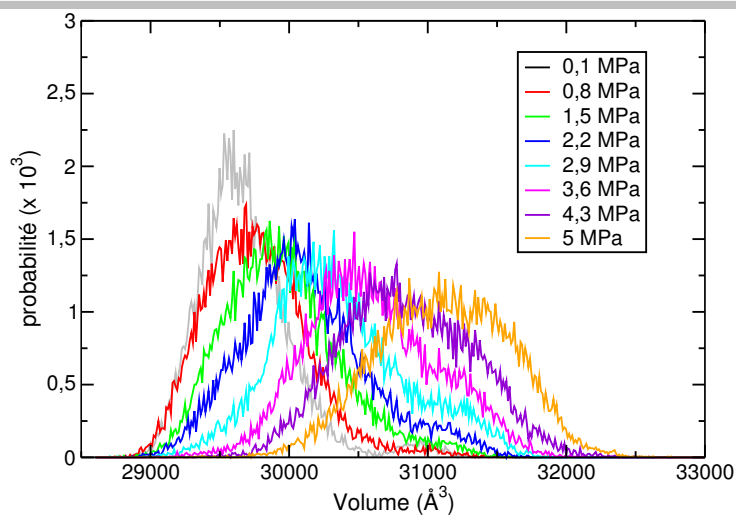


FIG. 3.15 – Histogrammes du volume de chaque boîte au cours de la simulation de parallel tempering en pression-fugacité à 293 K, pour un système $\text{CH}_4/\text{nC}_{70}$. Les pressions varient de 0,1 à 5 MPa.

ramener à un état de référence classique en réécrivant l'expression (3.101)

comme :

$$\mu_i = -k_B T \ln(k_B T / P \Lambda_i^3) - k_B T \ln \left\langle \frac{PV}{(N_i + 1)k_B T} \exp(-\beta \Delta \mathcal{U}^+) \right\rangle \quad (3.102)$$

$$= \mu_i^{id} + \mu_i^{ex} \quad (3.103)$$

où P est la pression de référence. Le terme idéal μ_i^{id} est calculable analytiquement. Seul le terme d'excès μ_i^{ex} fait l'objet des tests d'insertion.

En pratique, il est toutefois plus simple de manipuler la fugacité, qui est assimilable à une pression, plutôt que le potentiel chimique qui est exprimé en J/mol. La fugacité f se déduit du potentiel chimique par l'expression :

$$f = P_0 \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (3.104)$$

où P_0 est la pression standard qui vaut 1 Pa.

Tests d'insertion de Widom

Le principe des tests d'insertion de Widom est d'introduire une particule fictive dans le système et d'évaluer le changement d'énergie potentielle totale correspondant. Cette particule « fantôme » n'est pas conservée.

Dans les phases liquides, il existe de fortes chances que la particule introduite ait un recouvrement avec les particules existantes. L'énergie de la nouvelle configuration sera donc très élevée et ne contribuera que faiblement à la moyenne. Il est donc intéressant d'utiliser des biais statistiques pour favoriser l'insertion de la particule fictive dans des espaces libres. Le biais fonctionne de manière similaire à ce qui a été expliqué dans la section 5.3. Plusieurs positions sont tentées au lieu d'une seule et on peut calculer le facteur de Rosenbluth W_{test} associé à un test. L'expression du potentiel chimique μ_i^{ex} devient alors :

$$\mu_i^{ex} = -k_B T \ln \left\langle \frac{PVW_{test}}{(N_i + 1)k_B T} \exp(-\beta \Delta \mathcal{U}^+) \right\rangle \quad (3.105)$$

Simulation à dilution infinie - constante de Henry

La simulation à dilution infinie est une méthode permettant de calculer la solubilité d'un gaz à très faible concentration dans le polymère. Une simulation NPT du polymère pur est réalisée et des tests d'insertion de molécules de gaz sont effectués au cours de la simulation. La dilution infinie suppose que le gaz soit idéal et donc la pression doit être faible.

Dans l'étude de la solubilité de gaz dans les polymères, il est souvent plus intéressant de travailler avec la constante de Henry massique H^w . Son expression pour un gaz i est donnée par [25] :

$$H_i^w = \frac{M_{pol} \rho_{pol}}{M_i \beta} \frac{\langle V \rangle}{\langle V W_i^{test} \rangle} \quad (3.106)$$

où M_{pol} et M_i désignent les masses molaires du polymère et du gaz respectivement, ρ_{pol} la densité du polymère pur dans les mêmes conditions de température et de pression, et W^{test} le facteur de Rosenbluth associé au test d'insertion. La constante de Henry a la dimension d'une pression.

Il est possible de montrer que, dans la limite des faibles pressions et des faibles solubilités, la fraction massique de gaz w_i est reliée à la pression par :

$$w_i = \frac{P}{H_i} \quad (3.107)$$

H_i traduit donc la proportionnalité de la fraction massique de gaz solubilisé avec la pression.

6 Conclusion

Le calcul de la perméabilité des polymères aux gaz est possible en modélisation moléculaire en utilisant la complémentarité de la méthode de Monte Carlo et de la dynamique moléculaire. La solubilité est calculée par des simulations Monte Carlo, et la diffusion grâce à la dynamique moléculaire.

L'ensemble de Gibbs qui est beaucoup utilisé dans les études d'équilibres liquide-vapeur, n'est pas adapté aux systèmes qui font l'objet de cette thèse. Afin de contrôler précisément la composition de mélanges de gaz en équilibre avec la phase polymère, ainsi que pour imposer une contrainte sur la phase polymère indépendante de la pression de gaz, l'ensemble osmotique a été ajouté au code. Cet ensemble peut être utilisé de manière originale pour modéliser la solubilité dans le polymère semi-cristallin (voir chapitre 6).

Associé à l'ensemble osmotique, la technique de *parallel tempering* permet d'envisager la modélisation de systèmes gaz/polymère à basse température avec des temps de calcul raisonnables. Les échanges de boîtes facilitent l'échantillonnage des configurations, difficile à basse température, et diminuent la probabilité qu'une boîte soit piégée dans un minimum de l'espace des configurations. Les résultats obtenus sont ainsi plus « homogènes » entre eux.

En outre, la modélisation des molécules de grande taille a nécessité la mise en place d'outils spécifiques dans le code de Monte Carlo. Trois mouvements

spécifiques aux polymères ont été programmés dans le code au cours de la thèse : la Rotation Concertée, le Double Pontage et le Double Repontage Interne. La validation de ces mouvements ajoutés est détaillée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

La matrice polymère

La représentation réaliste de la matrice polymère est un point essentiel de l'étude de sa perméabilité aux gaz. Les molécules de polymère sont complexes à manipuler en simulation moléculaire, du fait de leurs nombreux degrés de liberté. La reproduction avec précision des propriétés PVT de ces systèmes est indispensable pour tout modèle à vocation quantitative et prédictive.

La densité de la phase polymère est une grandeur qui joue un rôle important dans les phénomènes de perméation. Beaucoup de théories s'appuient sur des concepts de volume libre qui sont très étroitement liés à la densité de la matrice. La partie suivante (partie 1) traite de la dépendance de la densité du polyéthylène vis-à-vis de la température, de la pression et de la longueur de chaîne, à partir de données expérimentales.

1 Densité du polyéthylène

Il existe de nombreux travaux dans la littérature sur la densité du polyéthylène [67–71], ou de manière équivalente sur son inverse, le volume spécifique. Zoller [67, 68] et Dee [69] ont pu déterminer les variations de densité pour de larges plages de température, de pression et des longueurs de chaîne allant de 10 à quelques milliers d'atomes de carbones. Ces deux études ont servi de références expérimentales pour nos simulations.

1.1 Evolution avec la température

La densité du polymère est fortement affectée par la température. Lorsqu'elle augmente, la densité diminue. Pour le PE, la température de fusion est proche de 400 K, à pression atmosphérique, comme le montre la figure 4.1. En dehors de la zone de transition solide-liquide, la masse volumique du po-

lymère, à l'état fondu et à l'état semi-cristallin, varie linéairement avec la température.

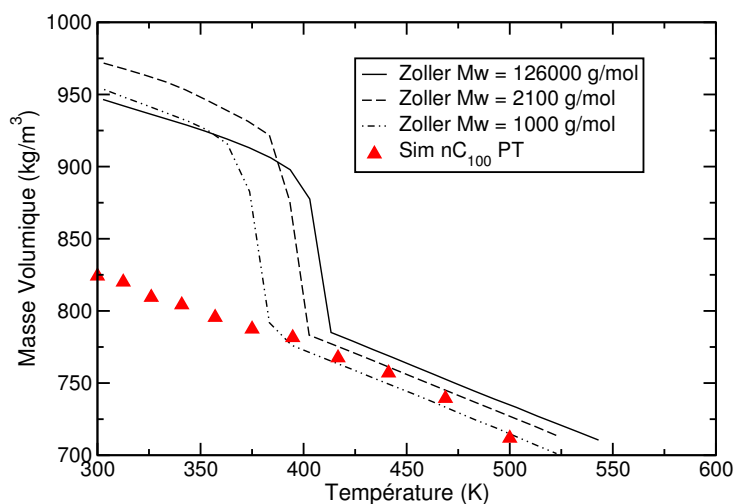


FIG. 4.1 – Evolution de la masse volumique du polyéthylène en fonction de la température pour différentes longueurs de chaîne.

Les points simulés pour des chaînes de nC_{100} , en parallel tempering, sont en accord avec les points expérimentaux à haute température. Ils sont encadrés par les courbes expérimentales correspondant à des chaînes de nC_{70} et de nC_{150} . A basse température, la comparaison directe des données simulées avec les données expérimentales n'est plus possible puisque seule la phase amorphe est modélisée. La présence de cristallites dans le semi-cristallin augmente très sensiblement la densité du polymère.

Dans les calculs de solubilité à basse température, pour se comparer à l'expérience, il est donc indispensable de corriger les données expérimentales par le taux de phase amorphe, comme il a été dit dans le chapitre 2.

1.2 Evolution avec la pression

La pression n'a qu'une influence très limitée sur la phase polymère, d'autant plus que la gamme de pressions étudiée dans ce travail ne dépasse pas 10 MPa. La figure 4.2 montre les courbes expérimentales de densité du PE sur la gamme 0-20 MPa. Que ce soit à haute température (433 K) dans le fondu, ou à basse température (353 K) dans le semi-cristallin, la densité n'augmente que faiblement ($< 2\%$) sur la gamme 0-20 MPa.

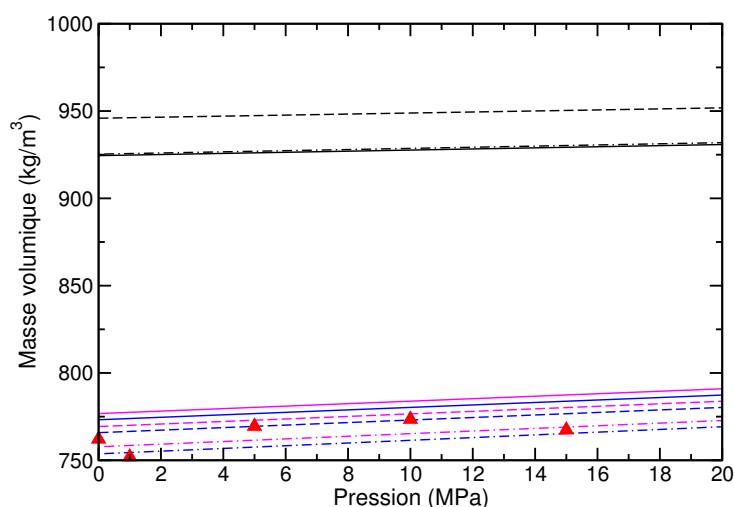


FIG. 4.2 – Masse volumique du PE en fonction de la pression. Les courbes noires et bleues sont les résultats de Zoller [67] à 353 K et 433 K respectivement. Les courbes magenta sont celles de Dee [69] à 433 K. Les lignes correspondent à une longueur de chaîne de 9000 (Zoller) et 2000 (Dee), les tirets de 150, et les points-tirets de 71 (Zoller) et 78 (Dee). Les triangles pleins sont les simulations à 433 K sur du nC_{100} .

Il apparaît également que les simulations sur le nC_{100} à 433 K sont en bon accord avec les expériences, puisque les valeurs de masse volumique calculées se situent entre celles pour le nC_{78} et le nC_{150} . Les erreurs statistiques sur ces points sont de l'ordre de la taille des symboles.

A la vue de ces résultats, et dans l'optique du calcul du gonflement aux faibles pressions, la variation de la densité du PE pur sous l'effet de la pression est négligée. Cependant, aux très hautes pressions (supérieures à 50 MPa), comme celles utilisées au chapitre 6 section 1.2, cette approximation n'est plus valable et la variation de densité doit être prise en compte.

1.3 Evolution avec la longueur de chaîne

Comme les figures des deux précédentes sections le suggèrent, la longueur de chaîne joue un rôle important dans les propriétés PVT des alcanes linéaires. Dee [69] a montré que le volume spécifique augmente linéairement avec l'inverse de la masse molaire, dans le cas du polyéthylène. Il attribue cet effet à la variation de concentration des groupements terminaux dont les

propriétés influencent significativement l'évolution de la densité.

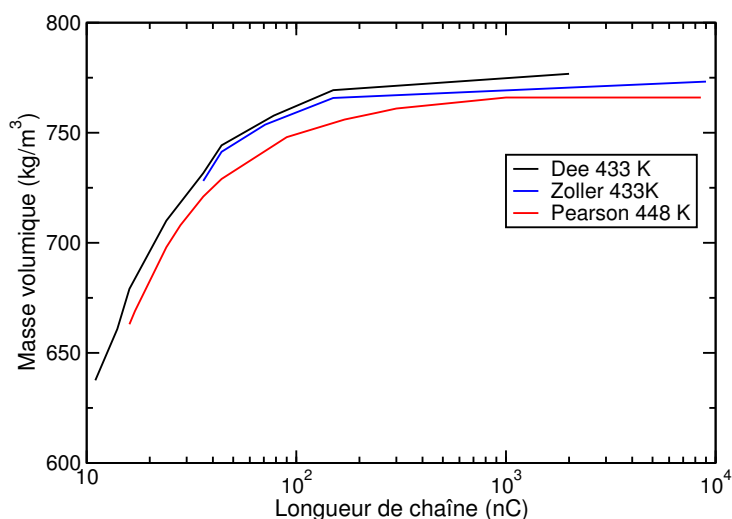


FIG. 4.3 – Masse volumique du PE en fonction de la longueur de chaîne. Les données expérimentales, prises à 0,1 MPa, sont tirées des travaux de Zoller [67] (courbe bleue) et Dee [69] (courbe noire) à 433 K, et de Pearson [71] à 448 K.

La densité augmente avec la longueur de chaîne, jusqu'à atteindre un palier vers 200 atomes de carbone. Les données de Pearson [71] sont à 448 K, donc la densité est inférieure aux données à 433 K mais le palier est bien reproduit. Afin de pouvoir comparer nos résultats avec les expériences tout en gardant des temps de calcul raisonnables, le choix a été fait de travailler sur des chaînes comprenant entre 70 et 200 atomes de carbone.

Cette gamme de longueurs de chaînes correspond aux valeurs rencontrées dans la littérature concernant la perméabilité du polyéthylène. Les travaux de Pant *et al.* [72,73] en 1993, portaient sur une unique chaîne de nC_{768} . Plus récemment, les travaux de de Pablo *et al.* [11,25,74] ont modélisé des chaînes allant de 70 à 1000 atomes de carbone.

2 Tests des mouvements Monte Carlo spécifiques aux polymères

2.1 Création des configurations initiales

La création des configurations initiales des boîtes de simulation contenant des chaînes de polymères se déroule en deux étapes. En premier lieu, une chaîne est générée en utilisant l'algorithme de recroissance. Les angles de pliage et de torsion sont choisis aléatoirement, avec la probabilité correspondante aux potentiels (voir chapitre 3). Cette chaîne est ensuite dupliquée sur une grille qui maille l'ensemble de la boîte de simulation. La densité de la configuration initiale est environ la moitié de celle attendue expérimentalement. Cela permet de placer les différentes chaînes sur le maillage en diminuant les risques de recouvrements. La relaxation volumique de la boîte est assurée par une simulation NPT de dynamique moléculaire. Une fois que la densité est convergée, la simulation Monte Carlo est effectuée.

Le caractère basique de cette méthode est compensé par un échantillonnage des configurations efficace, notamment grâce aux mouvements Monte Carlo spécifiques aux polymères qui ont été implémentés. Les tests portant sur l'échantillonnage des configurations qui sont présentés dans la suite de cette section montrent que les conformations des chaînes sont décrites de manière satisfaisante et que les densités expérimentales des différents systèmes sont reproduites par nos simulations. Par conséquent, le recours à des méthodes plus élaborées pour la génération de configurations initiales, comme celle proposée par Theodorou et Suter [75] ou la méthode de *Pivot Monte Carlo* proposée par Brown *et al.* [76,77], n'a pas été choisi pour ces systèmes relativement simples (chaînes linéaires). Il est évident que l'étude de polymères plus complexes, possédant des ramifications ou des cycles par exemple, nécessiterait l'emploi de ces méthodes.

2.2 Densité du nC₃₀

Afin de tester l'implémentation des mouvements Monte Carlo spécifiques aux polymères dans le code, des simulations ont été faites pour vérifier que les résultats obtenus avec et sans les mouvements restent inchangés.

Cinq simulations NPT ont été menées, chacune ayant des probabilités de tenter les divers mouvements Monte Carlo différentes. Ces différents jeux de probabilités sont indiqués dans le tableau 4.1. Le système test est constitué de 30 chaînes de nC₃₀ à une température de 433 K et 10 MPa. L'évolution de la densité sur 60 millions de pas est présentée dans la figure 4.4. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Mouvement	« Rept »	« ConRot »	« DB »	« IDR »	« Tous »
Flip	0,33	0,2	0,2	0,2	0,15
Recroissance	0,33	0,2	0,2	0,2	0,15
Reptation	0,335	0,295	0,295	0,295	0,145
ConRot	-	0,3	-	-	0,15
DB	-	-	0,3	-	0,2
IDR	-	-	-	0,3	0,2
Changement de volume	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

TAB. 4.1 – Probabilités de tenter les mouvements pour chaque simulation. ConRot désigne la *Rotation Concertée*, DB le *Double Pontage* et IDR le *Double Reptage Interne* (voir chapitre 3).

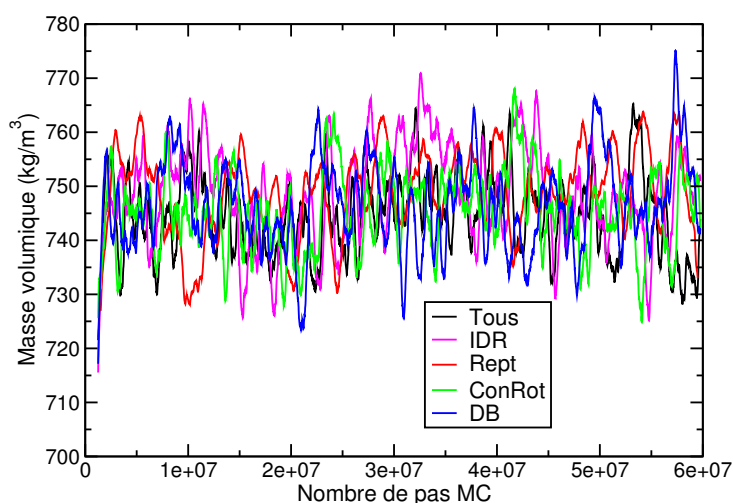


FIG. 4.4 – Evolution de la masse volumique de 30 chaînes de nC_{30} à 433 K et 10 MPa. Test des mouvements Monte Carlo spécifiques aux polymères. Les courbes sont lissées.

Il apparaît que les cinq simulations fournissent des résultats identiques, à moins de 1% près, au niveau de la masse volumique de la phase (voir tableau 4.2). Les mouvements de DB et IDR ont des taux d'acceptation très faibles, voire nuls. Leurs probabilités d'être acceptés sont inférieures à celles de ConRot ou de la reptation de trois ordres de grandeur. Aucun mouvement de IDR n'a même été accepté pour la simulation « IDR », ce qui la ramène

à la simulation « Rept » pour la valeur de la densité. La conclusion est que les seuls mouvements de flip, recroissance et reptation ne suffisent pas à faire évoluer significativement la configuration du système pour qu'un cas favorable à l'IDR se présente. De plus, pour l'IDR, la longueur de chaîne étant relativement courte (30 carbones), les chaînes ne sont pas suffisamment repliées pour permettre le mouvement de repontage interne. L'examen des taux d'acceptation des mouvements indique, qu'en vue d'avoir une efficacité optimale, les trois mouvements spécifiques doivent être utilisés ensemble.

Simulation	$\langle \rho \rangle$ (kg/m ³)	Probabilités d'accepter (%)			
		Rept.	ConRot	DB	IDR
« Rept »	748,9 ± 2,9	5,27	-	-	-
« ConRot »	745,5 ± 2,1	5,42	5,77	-	-
« DB »	746,7 ± 2,4	5,42	-	5,65.10 ⁻⁵	-
« IDR »	749,0 ± 3,3	5,21	-	-	0,00
« Tous »	744,7 ± 2,4	5,57	5,93	6,78.10 ⁻⁵	2,54.10 ⁻⁵

TAB. 4.2 – Masse volumique moyenne $\langle \rho \rangle$ et probabilité d'accepter les mouvements pour chaque simulation de 30 chaînes de nC₃₀ à 433 K et 10 MPa.

2.3 Densité du nC₁₀₀

Les mêmes tests ont été effectués sur des chaînes plus longues de nC₁₀₀, pour mieux appréhender l'apport des mouvements spécifiques aux polymères à l'échantillonnage des configurations. 15 chaînes sont placées dans une boîte à 433 K et 10 MPa. 10⁸ pas Monte Carlo ont été réalisés au cours des simulations. Les résultats sont résumés dans la figure 4.5 et le tableau 4.3.

La première constatation est que le nombre de pas Monte Carlo nécessaire pour atteindre la convergence est très supérieur au test effectué sur les chaînes de nC₃₀ (voir figure 4.4). Cette difficulté de convergence a toujours été présente dans les simulations effectuées dans ce travail.

Par ailleurs, un écart relativement important apparaît entre la simulation sans les mouvements spécifiques et celle où ils sont tous utilisés. Par rapport à l'expérience, il existe des valeurs de densité pour des chaînes de 150 carbones ou 78, mais pas pour des chaînes de nC₁₀₀. Par interpolation entre ces données [69], on obtient une masse volumique expérimentale de 759 kg/m³ pour

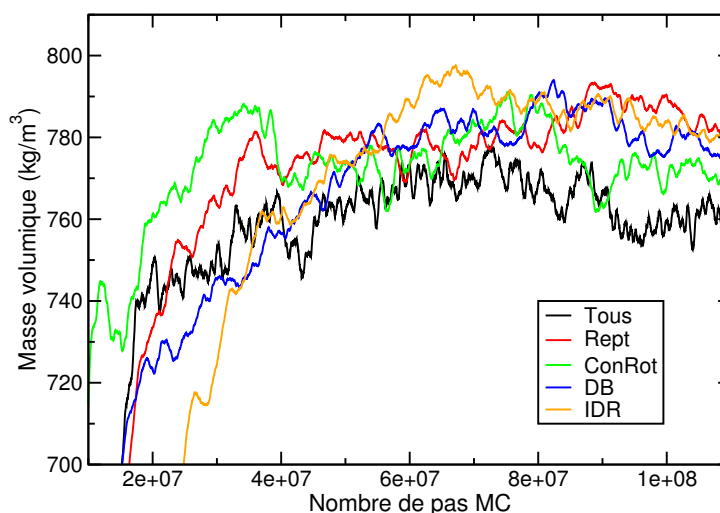


FIG. 4.5 – Evolution de la masse volumique de 15 chaînes de nC_{100} à 433 K et 10 MPa. Test des mouvements Monte Carlo spécifiques aux polymères. Les courbes sont lissées.

Simulation	$\langle \rho \rangle$ (kg/m ³)	Probabilités d'accepter (%)			
		Rept.	ConRot	DB	IDR
« Rept »	781,3 ± 4,2	6,68	-	-	-
« ConRot »	776,1 ± 4,0	6,07	1,90	-	-
« DB »	782,6 ± 3,2	6,97	-	1,10.10 ⁻⁵	-
« IDR »	787,3 ± 3,8	8,05	-	-	7,34.10 ⁻⁶
« Tous »	763,6 ± 4,1	7,46	2,20	5,05.10 ⁻⁵	1,07.10 ⁻⁴

TAB. 4.3 – Masse volumique moyenne $\langle \rho \rangle$ et probabilité d'accepter les mouvements pour chaque simulation de 15 chaînes de nC_{100} à 433 K et 10 MPa.

le nC_{100} , dans les mêmes conditions de température et de pression. La simulation utilisant tous les mouvements spéciaux se rapproche donc notablement de la valeur expérimentale. Cela s'explique par un meilleur échantillonnage des configurations.

Encore une fois, les simulations n'utilisant que le DB ou l'IDR sont équivalentes à celle n'utilisant pas de mouvements spécifiques car trop peu de ces mouvements ont été acceptés. Il semble donc que l'utilisation conjointe des trois mouvements spécifiques soit indispensable à la bonne représentation de

la matrice polymère.

2.4 Décorrélation du vecteur tête-queue

Toute simulation doit donner des résultats identiques indépendamment de la configuration initiale. Toutefois, comme les configurations sont générées les unes à partir des autres, formant une chaîne de Markov, une certaine corrélation apparaît lorsqu'on compare des configurations générées dans des intervalles de temps courts. En Monte Carlo, les algorithmes classiques ont des difficultés à décorrélérer rapidement les configurations les unes des autres, surtout lorsque les molécules possèdent de nombreux degrés de liberté. La décorrélation du vecteur tête-queue permet de mesurer ce « temps » de décorrélation et de caractériser l'efficacité de l'algorithme.

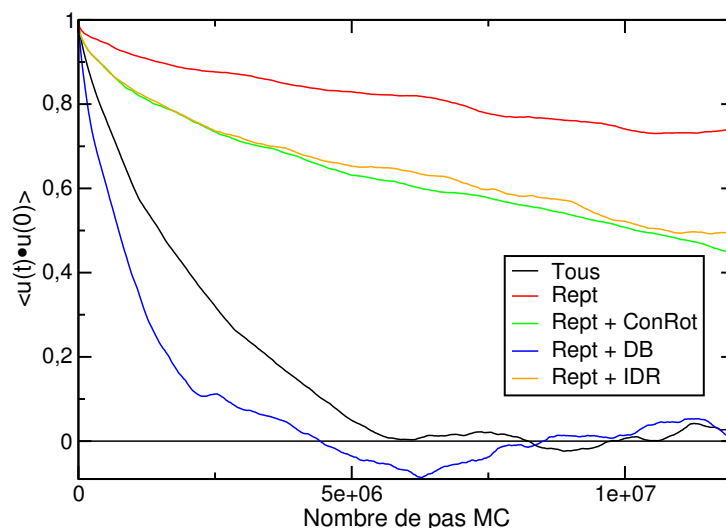


FIG. 4.6 – Décorrélation du vecteur tête-queue pour 15 chaînes de nC_{100} à 450 K et 0,1 MPa. Influence des mouvements spécifiques aux polymères.

La décorrélation du vecteur tête-queue est donnée par la moyenne sur les N chaînes du produit scalaire du vecteur tête-queue \mathbf{u} à l'instant t avec celui à l'instant initial ($t = 0$). Il est important de remarquer que la terminologie temporelle utilisée ici, et dans la partie suivante pour le déplacement carré moyen, s'applique aussi bien à la dynamique moléculaire qu'à la méthode de Monte Carlo. Le « temps » dont il est question se réfère à la position de la configuration considérée dans la chaîne de Markov, générée au cours de la

simulation.

$$\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i(t) \cdot \mathbf{u}_i(0) \quad (4.1)$$

La décorrélation est totale lorsque cette moyenne s'annule. La figure 4.6 montre la décorrélation du vecteur tête-queue pour 15 chaînes de nC_{100} avec ou sans les mouvements spéciaux. Il apparaît que l'ajout des mouvements spécifiques accélère la décroissance de la décorrélation de manière significative. Le Double Pontage, en particulier, est grandement responsable de la décorrélation rapide des chaînes, ce qui était attendu compte-tenu du réarrangement entre chaînes qui est opéré lorsque ce mouvement est accepté.

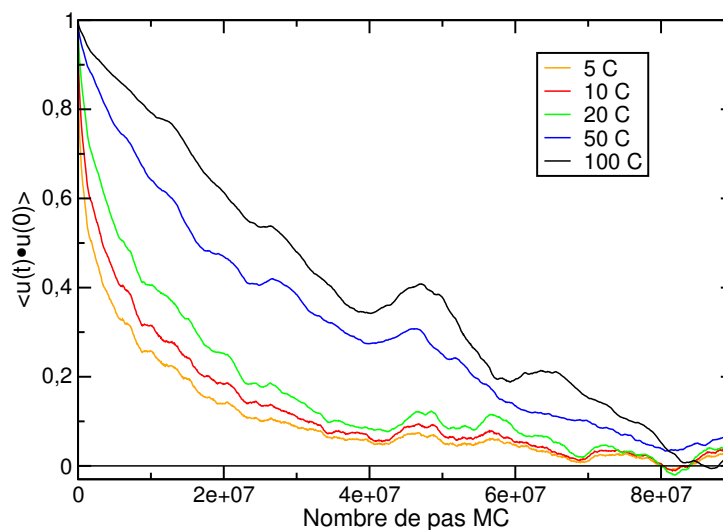


FIG. 4.7 – Décorrélation segmentale pour 15 chaînes de nC_{100} à 433 K et 0,1 MPa.

Il est intéressant de regarder la décorrélation segmentale des chaînes pour des segments allant de 5 à 100 atomes de carbone (voir figure 4.7). Plus les segments sont petits plus la décorrélation est rapide, ce qui confirme que les segments les plus petits sont plus mobiles que les plus grands. Cependant, toutes les courbes de décorrélation s'annulent en un même point. La décorrélation orientationnelle des segments courts est donc limitée, aux temps longs, par la décorrélation globale de la chaîne.

2.5 Déplacement carré moyen

Le déplacement carré moyen des centres de masse des molécules permet d'évaluer la distance parcourue par celles-là au cours de la simulation. Il se calcule en évaluant la distance parcourue par les N centres de masse \mathbf{r}_G depuis une configuration de référence, notée 0.

$$\langle msd(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_{G,i}(t) - \mathbf{r}_{G,i}(0))^2 \quad (4.2)$$

Dans la limite des temps longs (ou d'un grand nombre de pas Monte Carlo), le déplacement carré moyen est linéaire avec le temps. Il est important qu'une chaîne puisse interagir avec des environnements différents, d'autres chaînes que ses voisines initiales, au cours de la simulation. Le déplacement carré moyen caractérise la mobilité des chaînes au cours de la simulation et leur capacité à se dégager d'un voisinage pour « visiter » d'autres environnements.

Des tests ont été effectués sur une boîte contenant 15 chaînes de nC₁₀₀ à 450 K et 0,1 MPa, en utilisant différentes combinaisons de mouvements, comme il est indiqué dans le tableau 4.3. Les résultats sont présentés dans la figure 4.8. Les mouvements spécifiques aux polymères augmentent tous le

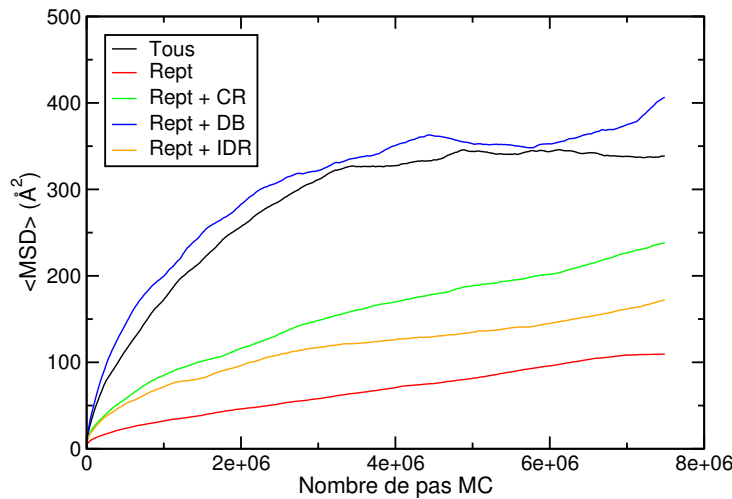


FIG. 4.8 – Déplacement carré moyen de 15 chaînes de nC₁₀₀ à 450 K et 0,1 MPa. Influence des mouvements spécifiques aux polymères.

déplacement carré moyen des chaînes de nC₁₀₀, et en particulier le Double

Pontage qui apporte la plus grande contribution. Il est notable que le déplacement carré moyen atteint un palier pour les simulations utilisant le DB. Cela est dû à un artefact de simulation : les centres de masse sont régulièrement replacés dans la boîte, par application des conditions périodiques aux limites, limitant ainsi le déplacement des centres de masse à une demi-longueur de boîte.

2.6 Conclusion sur les tests de validation

Malgré de faibles taux d'acceptation, les mouvements spécifiques, ConRot, DB et IDR, sont très performants pour améliorer l'échantillonnage des configurations des systèmes polymériques. Ils augmentent la rapidité de la décorrélation du vecteur tête-queue des chaînes, ainsi que le déplacement carré moyen des centres de masse. Les densités prédites par les calculs restent inchangées par l'ajout de ces différents mouvements dans la simulation. Il est donc acquis qu'ils apparaissent indispensables pour l'étude des polymères par la méthode de Monte Carlo. Toutes les simulations décrites dans les chapitres suivants les utilisent.

3 Caractéristiques structurales

Les caractéristiques structurales de la matrice polymère permettent de visualiser l'organisation des chaînes de polymère à l'échelle locale. Elles sont également un excellent moyen de valider la qualité de l'échantillonnage des configurations en Monte Carlo en regardant la déviation du modèle simulé par rapport au modèle des chaînes idéales (voir partie 3.2 ci-après). Cette section présente les différentes propriétés structurales du PE fondu calculées en Monte Carlo.

3.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, notée g , traduit la structure locale adoptée par les particules dans la boîte de simulation. Elle permet de comparer le nombre de particules de type j se trouvant à une distance r d'une particule de type i par rapport à un état de référence qui correspond à un milieu parfaitement homogène de même densité que le système étudié.

$$g_{i \rightarrow j}(r) = \frac{1}{N_i} \frac{n_{ij}(r)}{\rho_j \frac{4}{3}\pi (r^3 - (r - dr)^3)} \quad (4.3)$$

où N_i est le nombre total de particules de type i , $n_{ij}(r)$ le nombre de paires dont les particules sont séparées d'une distance r et ρ_j est la densité des particules de type j dans la boîte.

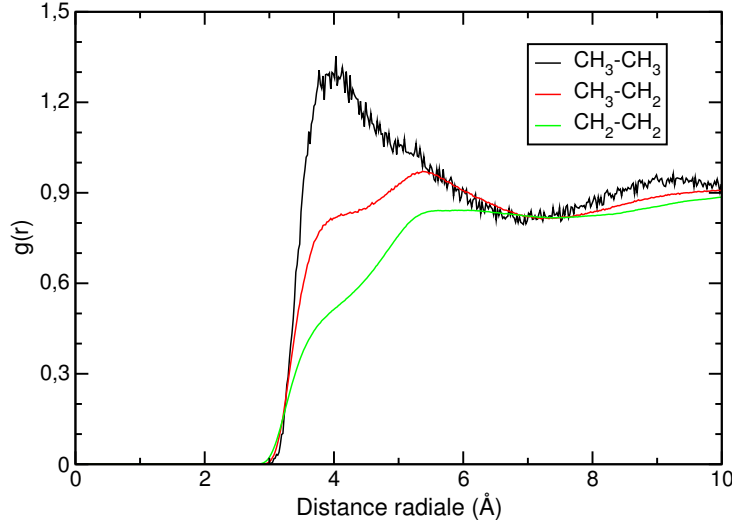


FIG. 4.9 – Fonction de distribution radiale intermoléculaire de 15 chaînes de nC_{100} à 450 K et 0,1 MPa pour différentes paires de centres de force.

La figure 4.9 présente la fonction de distribution de paires intermoléculaires pour 15 chaînes de nC_{100} . Deux types de centre de force sont présents dans la boîte : CH_2 et CH_3 . Les CH_3 étant nettement moins nombreux que les CH_2 , leurs fonctions de distribution radiale sont plus bruitées. Il apparaît que les bouts de chaîne ont tendance à se regrouper les uns autour des autres, à une distance de 4 Å environ. Les CH_2 ne montrent pas ce comportement à courte distance, avec au contraire un déficit d'interactions. Cela est dû à la conformation des segments voisins, dans la même chaîne, qui empêche les segments d'autres chaînes de se rapprocher. Ce déficit est appelé *trou de corrélation*.

3.2 Distance bout à bout

Pour une chaîne idéale, où tous les segments sont indépendants les uns des autres, la probabilité volumique pour que les deux extrémités d'une chaîne se trouvent dans un cube de côtés dx , dy et dz est [78] :

$$W(x, y, z)dxdydz = \left(\frac{3}{2nl^2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-3(x^2 + y^2 + z^2)}{2nl^2}\right)dxdydz \quad (4.4)$$

où n est le nombre total de segments de la chaîne et l la longueur de chacun des segments.

On peut calculer également la probabilité pour qu'une extrémité se trouve à une distance r de l'autre. En passant en coordonnées sphériques dans l'équation (4.4) et en intégrant sur toutes les orientations possibles :

$$W'(r)dr = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2nl^2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right) dr \quad (4.5)$$

La valeur quadratique moyenne de r vaut :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \quad (4.6)$$

Ce résultat correspond à celui d'une marche au hasard. Cela traduit le fait que la distance bout à bout peut être vue comme la norme de n vecteurs, représentant une liaison C-C (dans le cas du polyéthylène par exemple), placés les uns à la suite des autres avec une orientation aléatoire. On parle de *chaîne à enchaînements libres*. Ce type de chaîne satisfait la relation (4.5) et on peut les qualifier également de *chaîne gaussienne*.

Mais les polymères étant des objets physiques, il est nécessaire de prendre en compte les effets de volume exclu, *i.e.* que deux atomes ne peuvent se superposer, ainsi que les interactions entre atomes. Cela se traduit par des angles de pliage et de torsion qui ne favorisent que certaines positions (gauche et trans par exemple). Afin de s'affranchir des corrélations entre liaisons voisines, il est possible de prendre plusieurs liaisons consécutives comme unité de base. Ce sont les segments statistiques de Kuhn. Tant que n est assez grand, on peut alors se ramener de nouveau à une chaîne gaussienne [79, 80] et écrire pour la distance bout à bout, que l'on notera dorénavant R_{ee} :

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = nl^2 C_\infty. \quad (4.7)$$

C_∞ est une constante qui caractérise la propension de la chaîne à se comporter comme une chaîne purement gaussienne. Autrement dit cela caractérise le nombre minimal de liaisons créant un segment statistique de Kuhn. Pour le polyéthylène, la constante C_∞ vaut typiquement 6,8 [80].

La distance bout à bout a été calculée sur 15 chaînes de nC₁₀₀ sur 10⁸ pas Monte Carlo. L'évolution de la distance tête-queue (R_{ee}^2) est présentée dans la figure 4.10. Les fluctuations se stabilisent rapidement autour d'une valeur d'équilibre : $\langle R_{ee}^2 \rangle = 1638 \text{ \AA}^2$.

L'histogramme des distances tête-queue (figure 4.11) montre un bon accord global avec la distribution théorique $W'(r)$ (équation (4.5)). Toutefois, il apparaît que les faibles distances tête-queue, inférieures à 30 Å, sont légèrement sous-échantillonnées et qu'au contraire les distances tête-queue les

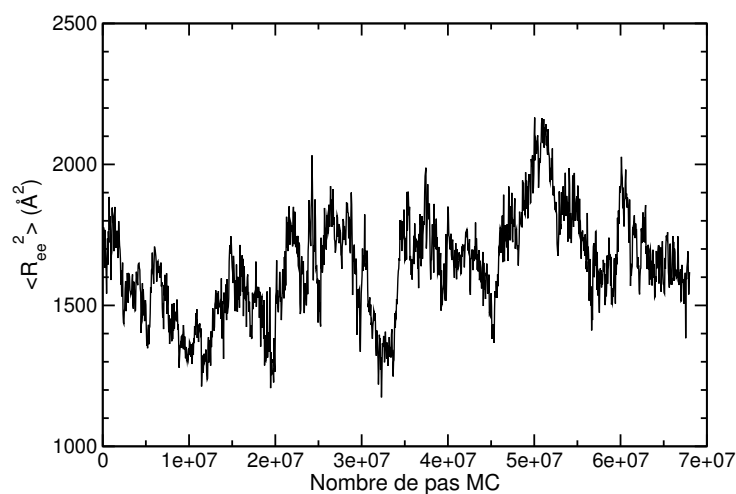


FIG. 4.10 – Evolution des distances Tête-Queue de 15 chaînes de $n\text{C}_{100}$ à 433 K et 0,1 MPa.

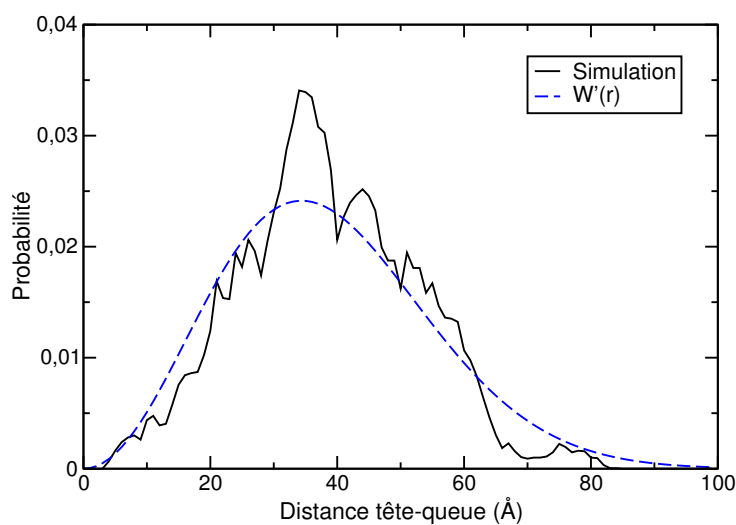


FIG. 4.11 – Histogramme des distances Tête-Queue de 15 chaînes de $n\text{C}_{100}$ à 433 K et 0,1 MPa.

plus probables, entre 30 et 60 Å, sont, elles, largement sur-échantillonnées. Cette surestimation est causée par un séjour prolongé de la simulation dans un minimum de l'espace des configurations, malgré l'utilisation des mouvements spécifiques. Il apparaît donc que le temps de simulation minimal pour

ces systèmes à longues chaînes doit être d'au moins 10^8 pas Monte Carlo. De manière générale, les moyennes évaluées doivent l'être sur des périodes de temps assez longues, typiquement une centaine de millions de pas, pour être représentatives et pour que le système ait le temps de relaxer suffisamment.

3.3 Rayon de giration

Le rayon de giration R_g est un paramètre important pour caractériser la taille globale de la pelote formée par la chaîne de polymère. Il mesure la distance quadratique moyenne des unités monomériques au centre de masse de la molécule. En notant $\mathbf{r}_{\alpha,G}$ la position du centre de masse et \mathbf{r} celles des n monomères, on a :

$$\langle R_g^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n (\mathbf{r}_{\alpha,i} - \mathbf{r}_{\alpha,G})^2 \right\rangle \quad (4.8)$$

où N est le nombre de chaînes dans le système. Dans le cas d'une chaîne gaussienne, il est possible de montrer que le rayon de giration est directement relié à la distance tête-queue par [78] :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{6} \quad (4.9)$$

Dans le cas de la simulation des 15 chaînes de nC₁₀₀, présentée dans la partie précédente, le rayon de giration vaut $R_G = 16,4$ Å. Cette valeur vérifie la relation (4.9). Ce résultat montre que les chaînes de nC₁₀₀ sont effectivement gaussiennes.

De plus, si on compare cette valeur au déplacement carré moyen des chaînes (voir la section 2.5), le palier observé sur la figure 4.8 correspond au rayon de giration, qui est aussi la demi-longueur de boîte. Les chaînes se sont donc déplacées en moyenne d'une distance correspondant à la taille d'une pelote statistique, soit une molécule. Les chaînes ont pu changer au moins une fois de voisines au cours de la simulation, ce qui montre l'efficacité des algorithmes employés.

4 Conclusion

Ce chapitre traite de la représentation de la matrice polymère et décrit les outils dont on s'est doté afin de modéliser correctement les propriétés PVT de chaînes longues jusqu'à une centaine d'atomes de carbone.

Le potentiel AUA4 utilisé reproduit bien les évolutions expérimentales de la masse volumique avec la température, la pression et les longueurs de chaînes.

Pour améliorer l'efficacité de l'échantillonnage des configurations pour des systèmes comprenant des chaînes longues, j'ai dû implémenter trois mouvements spécifiques dans le code de simulation Monte Carlo : la *Rotation Concertée*, le *Double Pontage* et le *Double Repontage Interne*. Les tests qui ont été menés suite à leur implémentation montrent qu'ils améliorent significativement la décorrélation du vecteur tête-queue ainsi que le déplacement carré moyen des centres de masse des chaînes. Leurs taux d'acceptation sont grandement augmentés lorsque ces trois mouvements sont utilisés ensemble dans la simulation.

L'étude des propriétés structurales (distances bout à bout, rayon de giration), révèle que les systèmes simulés ont un comportement cohérent avec le modèle des chaînes gaussiennes. La valeur du rayon de giration, comparée au déplacement carré moyen, indique que les chaînes se déplacent suffisamment pour interagir avec différentes chaînes au cours de la simulation. Une centaine de millions de pas Monte Carlo semble être une longueur de simulation minimum pour que l'échantillonnage des configurations soit représentatif de la thermodynamique de ces systèmes.

Dans l'optique d'améliorer encore l'échantillonnage des configurations et la qualité des résultats sur les propriétés PVT, il serait envisageable d'introduire de la polydispersité dans les longueurs de chaîne [3, 4, 8], *via* le mouvement de Double Pontage. Toutefois, cette modification nécessite des changements importants dans le code, et n'a pas pu être effectuée au cours de cette thèse.

La relaxation volumique du système pourrait également être améliorée par l'utilisation de simulations couplant la dynamique moléculaire avec la méthode de Monte Carlo : Monte Carlo Hybride [11, 25, 74]. En l'état actuel, cette technique nécessiterait cependant l'ajout d'un potentiel d'élongation des liaisons C-C au code Monte Carlo. En effet, l'algorithme d'intégration des équations du mouvement de la partie dynamique doit être « time reversible » pour respecter la micro-réversibilité, et l'utilisation de la contrainte sur les liaisons C-C brise la réversibilité de l'algorithme. L'ajout des potentiels d'élongation engendre des changements importants au code et, faute de temps, n'a pas pu être entrepris au cours de ce travail.

Chapitre 5

Perméabilité dans le PE fondu

La perméation de gaz dans les polymères fait l'objet de nombreuses études en modélisation moléculaire. La diffusion est déterminée par la dynamique [73, 81–87] ou par la méthode de Monte Carlo cinétique [88]. La solubilité est calculée par la méthode de Monte Carlo classique [11, 25, 74, 87]. Le polyéthylène fait partie des polymères les plus étudiés, aussi bien en modélisation moléculaire [11, 25, 73] que par des équations d'état, comme PC-SAFT [89–91] ou les contributions de groupe GCLF-EOS [92].

La température de fusion du polyéthylène se situe vers 403 K, ce qui est bien au-dessus des températures d'utilisation de ce polymère dans les conduites flexibles. La modélisation à haute température (433 K) de la perméabilité de gaz dans le fondu de PE est plus aisée car l'échantillonnage de l'espace des phases et des configurations est facilité par l'apport d'énergie thermique au système.

Les résultats à haute température servent donc à tester les modèles et les méthodes (mouvements Monte Carlo et ensemble osmotique) afin de les appliquer ensuite à basse température, dans le polymère semi-cristallin.

1 Validation des potentiels sur les chaînes courtes

Le choix des potentiels moléculaires s'est basé sur l'expérience acquise au sein du laboratoire. Le potentiel AUA4 [53, 93, 94], basé sur le modèle AUA de Toxvaerd [95, 96], est utilisé pour les alcanes. Pour les gaz, comme indiqué dans le chapitre 3, des modèles de la littérature ont été choisis.

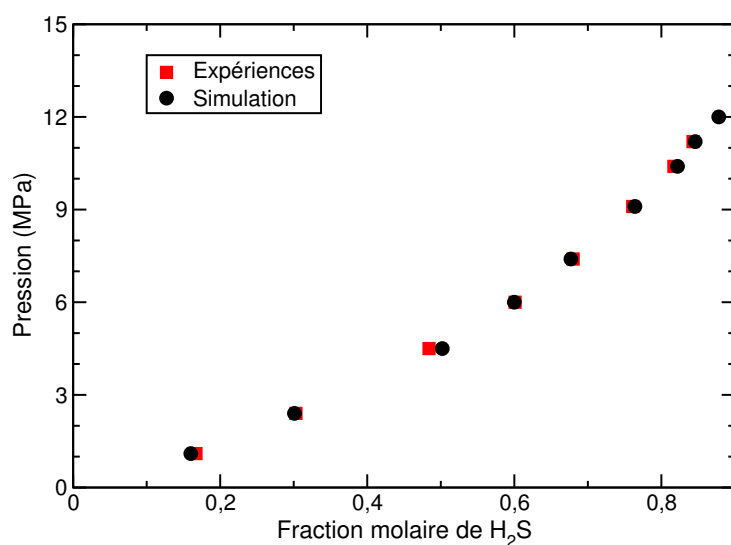


FIG. 5.1 – Equilibre liquide-vapeur de H₂S/nC₁₅ à 426,6 K. Les points expérimentaux sont extraits du travail de Laugier et Richon [97]. Les simulations ont été faites dans l'ensemble de Gibbs NPT [66].

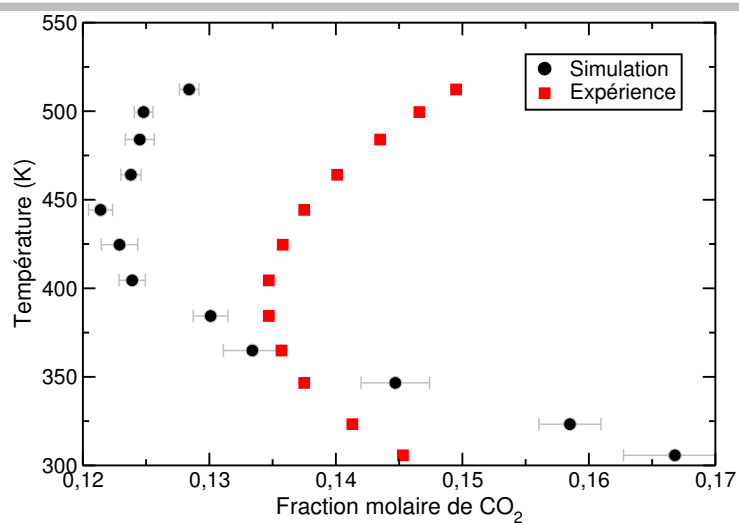


FIG. 5.2 – Isochore d'un mélange CO₂/nC₁₆. La fraction molaire de CO₂ est prise dans la phase liquide. Les points expérimentaux proviennent du travail de Breman [98].

1.1 H₂S/nC₁₅ et CO₂/nC₁₆

En s'appuyant sur les résultats d'expériences menées sur des systèmes gaz/chaînes courtes, par Laugier et Richon pour H₂S/nC₁₅ [97] et par Breman pour CO₂/nC₁₆ [98], des simulations ont été réalisées pour valider les potentiels choisis.

Comme le montre la figure 5.1, le potentiel de Kristof et Liszi [34] pour H₂S reproduit parfaitement la courbe d'équilibre liquide-vapeur dans le pentadécane (nC₁₅). Pour CO₂, l'isochore (voir figure 5.2) a été calculée grâce à des simulations dans l'ensemble de Gibbs NVT, en se basant sur le volume moyen d'une simulation NPT à 305 K et 1,242 MPa. Une légère différence apparaît par rapport à l'isochore expérimentale mais, compte-tenu de l'étroitesse de la gamme des fractions molaires, l'accord est satisfaisant.

On peut remarquer que les fractions molaires expérimentales de H₂S et CO₂ dans les alcanes linéaires, de longueurs de chaîne comparables, sont de 0,136 pour CO₂ et de 0,303 pour H₂S à 426 K et 2,47 MPa. La solubilité de H₂S est donc près du double de celle de CO₂ dans les alcanes.

Concernant le système H₂S/nC₁₅ à 426,6 K, la pression critique, au-delà de laquelle le mélange devient monophasique, est d'environ 15 MPa [99]. Au-delà, d'une certaine longueur de chaîne, il a été remarqué que la pression critique n'est que très peu influencée par la longueur de chaîne des alcanes. Les simulations effectuées à des pressions proches de ce point critique deviennent rapidement instables et la convergence est très longue, voire impossible, à atteindre. Dans l'optique de simuler de très longues chaînes, il paraît raisonnable que la gamme de pressions étudiée reste inférieure à 10 MPa, pour ne pas se retrouver confronté à des temps de simulation prohibitifs.

1.2 CO₂/nC₄₄

Afin de vérifier la validité de l'ensemble osmotique, un test a été effectué avec le système CO₂/nC₄₄. Ce système a pu être comparé aux résultats expérimentaux de Gasem [100]. Des simulations dans l'ensemble de Gibbs, qui est l'ensemble statistique de référence pour les équilibres liquide-vapeur, ont également été menées sur ce système, à titre de comparaison.

Les simulations dans l'ensemble osmotique comprennent 40 chaînes de nC₄₄ à 423 K. Les fugacités calculées par les simulations NPT préalables de la phase gaz sont indiquées dans le tableau 5.1. Les mouvements sont tentés avec des probabilités identiques à celles indiquées dans le tableau 5.2 (page 92). L'équilibre chimique est assuré par des mouvements de transfert de molécule d'une boîte à l'autre, dans l'ensemble de Gibbs, et par des mouvements d'insertion/destruction dans l'ensemble osmotique. Les autres

paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Pression de gaz (MPa)	1	3	5	7
Fugacité (MPa)	0,988	2,892	4,713	6,433

TAB. 5.1 – Fugacités de CO₂ dans la phase gaz à 423 K.

La figure 5.3 présente les résultats des simulations dans l'ensemble osmotique (cercles noirs), à comparer avec celles menées dans l'ensemble de Gibbs (triangles bleus) et les expériences (carrés rouges). Les simulations

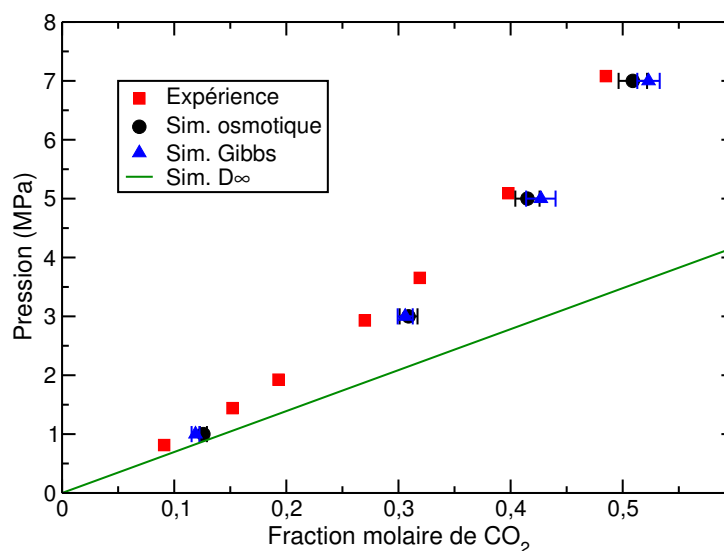


FIG. 5.3 – Evolution de la pression en fonction de la fraction molaire en CO₂ dans le nC₄₄ à 423 K. Les données expérimentales proviennent du travail de Gasem [100].

dans l'ensemble osmotique sont en très bon accord avec celles effectuées dans l'ensemble de Gibbs. Les écarts entre les méthodes sont inférieures aux barres d'erreur calculées. Les courbes simulées sont très proches des points expérimentaux avec toutefois une tendance systématique à surestimer la concentration en gaz dans la phase polymère. Cette surestimation est sans doute due au modèle moléculaire de CO₂.

La droite présentée sur la figure 5.3 correspond au calcul à dilution infinie. La constante de Henry massique calculée est de 97,75 MPa et donne un bon accord avec les simulations et l'expérience. Il apparaît que le régime de Henry

n'est valide que sur une très faible gamme de pressions, inférieures à 1 MPa. Comme pour les méthodes utilisant l'ensemble osmotique et l'ensemble de Gibbs, la méthode de dilution infinie montre une tendance à surestimer la concentration en CO₂ dans la phase liquide. Cette erreur systématique est imputable à une mauvaise description des interactions gaz/polymère puisque les interactions gaz/gaz sont inexistantes dans le régime de Henry.

2 Perméabilité du PE aux gaz purs : CH₄, CO₂ et H₂S

La perméabilité de gaz dans les fondus de polymères a été souvent étudiée expérimentalement [101–104]. Concernant H₂S, il n'existe aucune donnée de perméabilité dans de longues chaînes. Pour CO₂, on peut citer les études de Sato [103], Chaudhary [102] et Areerat [104]. Les données présentées par Sato et Chaudhary sont à 433 K et ont servi de référence aux simulations.

2.1 Solubilité

Préparation et détails des simulations

La solubilité dans le fondu a été étudiée à 433 K pour être bien au-dessus de la température de fusion du PE, qui est à 400 K environ. La phase polymère ainsi modélisée est un fondu. Les études de solubilité ont été réalisées sur des systèmes contenant 8 chaînes de nC₂₀₀ dans l'ensemble osmotique. La valeur de la contrainte osmotique σ (voir chapitre 3, section 2.3) est égale à la valeur de la pression de gaz dans la phase vapeur.

Les configurations initiales sont issues des simulations de la phase polymère pure, dans les mêmes conditions de température et de pression. Les probabilités de tenter les mouvements sont indiquées dans le tableau 5.2. Les mouvements de translation, rotation et insertion/destruction ne sont tentés que sur des molécules de gaz. Les mouvements de flip, recroissance, reptation, rotation concertée et de pontage (DB + IDR) (voir le chapitre 3) ne sont tentés que sur les chaînes de nC₂₀₀. Les simulations durent de 1.10⁸ à 4.10⁸ pas Monte Carlo et les moyennes sont prises sur au moins 10⁸ pas, à partir du moment où la convergence est atteinte.

Pour des simulations dans l'ensemble osmotique, il est nécessaire d'imposer la fugacité du gaz ou le potentiel chimique, qui se calcule par une simulation *NPT* préalable de la phase gaz seule, dans laquelle des tests d'insertion sont réalisés. Le système est composé de 500 molécules de gaz. Seuls des mouvements de translation, rotation et de changements de volume sont

Mouvement	gaz			polymère	boîte
	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	nC ₂₀₀	
translation	0,1	0,1	0,2	-	-
rotation	0,1	0,1	0	-	-
insertion/destruction	0,145	0,145	0,145	-	-
flip	-	-	-	0,1	-
recroissance	-	-	-	0,1	-
reptation	-	-	-	0,1	-
ConRot	-	-	-	0,14	-
DB	-	-	-	0,07	-
IDR	-	-	-	0,14	-
changement de volume	-	-	-	-	0,005

TAB. 5.2 – Probabilités de tenter les mouvements pour les simulations gaz/nC₂₀₀ dans l'ensemble osmotique.

tentés. Les probabilités sont indiquées dans le tableau 5.3. Pour avoir une

Mouvement	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	boîte
translation	0,33	0,33	0,7	-
rotation	0,33	0,33	0	-
test d'insertion	0,335	0,335	0,295	-
changement de volume	-	-	-	0,005

TAB. 5.3 – Probabilités de tenter les mouvements pour les simulations de gaz pur dans l'ensemble *NPT*.

bonne statistique sur le potentiel chimique, 10⁷ pas Monte Carlo sont effectués. En général, la convergence est atteinte en moins de 5.10⁵ pas.

Pour chaque gaz, des simulations à dilution infinie ont également été réalisées dans l'ensemble *NPT*. La configuration initiale, déjà équilibrée en densité, contient 15 chaînes de nC₁₀₀. Des tests d'insertions de molécules de gaz sont tentés (voir tableau 5.4) pour évaluer le potentiel chimique du gaz. De 1.10⁸ à 2.10⁸ pas Monte Carlo sont effectués pour prendre les moyennes sur au moins 10⁸ pas. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Mouvement	gaz	polymère	boîte
test d'insertion	0,145	-	-
flip	-	0,15	-
recroissance	-	0,15	-
reptation	-	0,15	-
ConRot	-	0,15	-
DB	-	0,1	-
IDR	-	0,15	-
changement de volume	-	-	0,005

TAB. 5.4 – Probabilités de tenter les mouvements pour les simulations à dilution infinie dans l'ensemble *NPT*.

Résultats pour chaque gaz

Dans les courbes qui sont montrées ensuite (figures 5.4 à 5.7), les incertitudes statistiques sur les points de simulations sont inférieures à la taille des symboles.

CO₂

La figure 5.4 montre les résultats des simulations pour CO₂. Les fugacités imposées au cours des simulations dans l'ensemble osmotique sont résumées dans le tableau 5.5. Il apparaît que les simulations dans l'ensemble osmotique sont en bon accord avec la méthode de dilution infinie sur le nC₁₀₀. Le système se comporte conformément à la loi de Henry sur le domaine de pressions représenté sur la figure. A titre de comparaison, la dilution infinie donne une constante de Henry de 86,4 MPa. La régression linéaire sur les points calculés dans l'ensemble osmotique donne une constante de Henry de 97,2 MPa, en accord avec la dilution infinie.

Toutefois, il semble, par rapport aux données expérimentales, que les simulations ont tendance à surestimer la concentration en CO₂ dans la phase, confirmant ainsi ce qui a été observé pour le nC₄₄ (voir section 1.2). La matrice polymère étant correctement modélisée par le potentiel AUA4, comme il est montré dans le chapitre 4, l'explication de cette surestimation réside sans doute dans une mauvaise représentation des interactions gaz/polymère.

H₂S

La solubilité de H₂S montre un comportement bien différent de celui observé pour CO₂ (figure 5.5). La solubilisation de H₂S dans la matrice polymère ne suit le régime de Henry que pour des pressions relativement faibles,

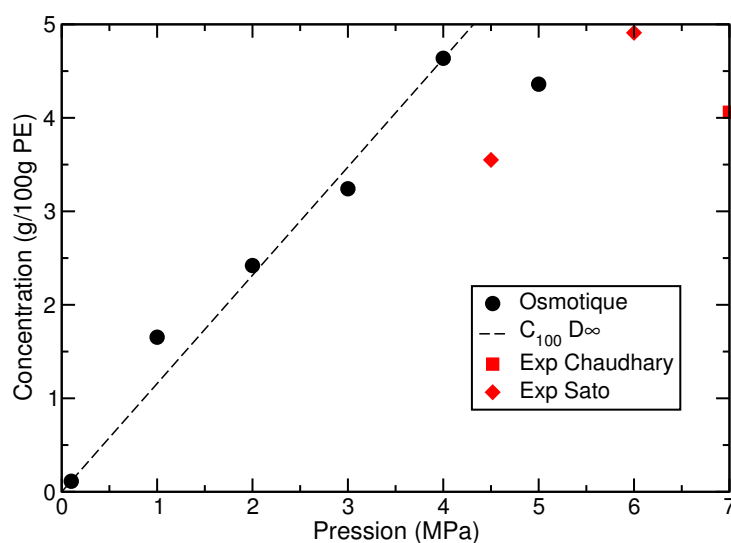


FIG. 5.4 – Concentration en CO_2 , dans 8 chaînes de $n\text{C}_{200}$ ou 15 de $n\text{C}_{100}$, en fonction de la pression de gaz à 433 K. Les points expérimentaux de Sato [103] sont dans le LDPE ; ceux de Chaudhary [102] sont dans le HDPE.

Pression (MPa)	Fugacités (MPa)		
	CO_2	H_2S	CH_4
0,1	0,0999	0,0998	0,0999
1	0,9891	0,9782	0,9971
2	1,9545	1,9141	1,9885
3	2,9035	2,8047	2,9767
4	3,8293	3,6545	3,9594
5	4,7347	4,4614	-

TAB. 5.5 – Fugacités des gaz calculées à partir des simulations NPT de la phase vapeur à 433 K.

inférieures à 1 MPa. Sur ce domaine de pressions, la dilution infinie montre un très bon accord avec les simulations dans l'ensemble osmotique.

Dans le régime de Henry, la solubilité de H_2S apparaît comme environ deux fois celle de CO_2 . La constante de Henry calculée par dilution infinie pour H_2S vaut 52,6 MPa, contre 86,4 MPa pour le CO_2 . Ce résultat rejoint ce qui avait été observé dans les chaînes courtes de pentadécane et de hexa-

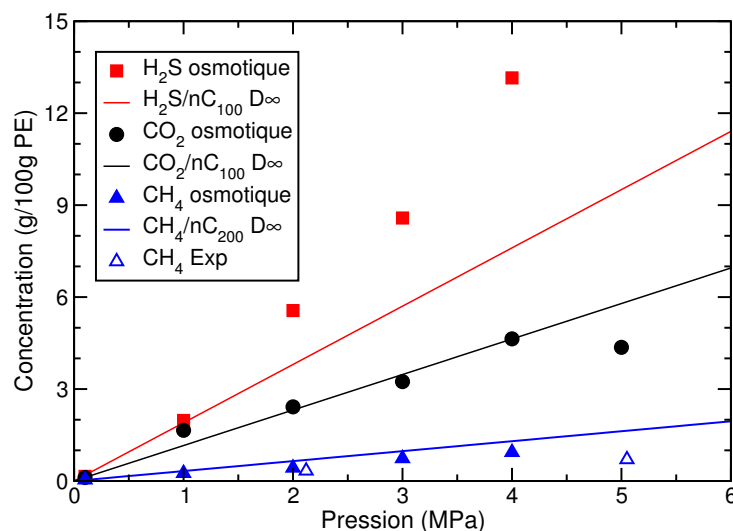


FIG. 5.5 – Concentration en H₂S (rouge), CO₂ (noir) et CH₄ (bleu) dans 8 chaînes de nC₂₀₀, en fonction de la pression de gaz à 433 K. Les calculs à dilution infinie pour H₂S et CO₂ ont été conduits dans 15 chaînes de nC₁₀₀. Les points expérimentaux pour CH₄ sont extraits du travail de Lundberg [105].

décane (voir partie 1.1).

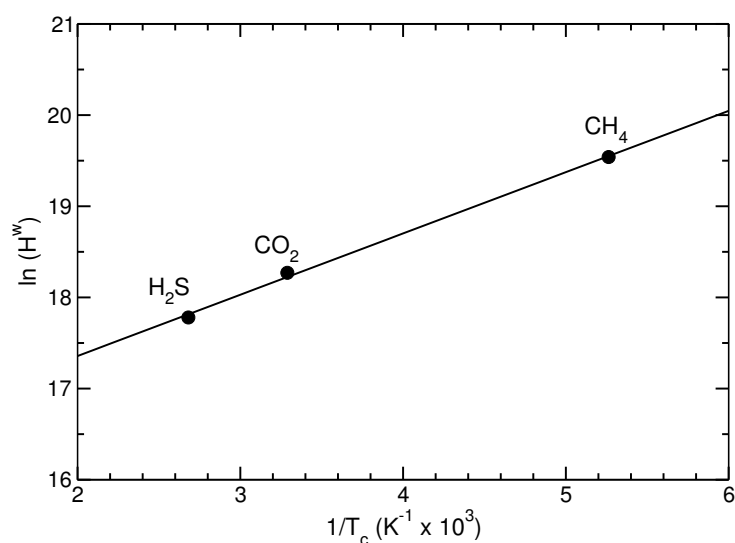
CH₄

CH₄ est quant à lui un gaz qui ne se solubilise que très faiblement dans le polyéthylène (voir figure 5.5). La solubilité est indépendante de la pression. La constante de Henry, calculée par la méthode de dilution infinie, vaut 308 MPa, ce qui est en très bon accord avec les résultats dans l'ensemble osmotique. Les simulations sont en bon accord avec les données expérimentales de Lundberg [105]. La concentration en CH₄ dans le PE est 5 fois inférieure à celle de CO₂ pour la même pression, 8 fois inférieure à celle de H₂S, dans le régime de Henry. Contrairement à H₂S et CO₂ qui sont des gaz sous-critiques à température ambiante, CH₄ est super-critique (voir tableau 5.6). Il est connu [19] que de tels gaz sont beaucoup moins solubles dans les polymères. Durrill *et al.* [101] a établi, à 461 K, une corrélation entre le logarithme de la constante de Henry et l'inverse de la température critique du gaz, et ce, quelle que soit la nature du polymère :

$$\ln(H^W) \propto (1/T_c). \quad (5.1)$$

La courbe 5.6 montre que ce comportement se retrouve dans le polyéthylène.

Gaz	H ₂ S	CO ₂	CH ₄
Température critique (K)	373	304	190
Pression critique (MPa)	9,01	7,38	4,60

TAB. 5.6 – Températures et pressions critiques de H₂S, CO₂ et CH₄FIG. 5.6 – Logarithme de la constante de Henry H^W des gaz, à 433 K, dans le polyéthylène fondu en fonction de l'inverse de la température critique T_c des gaz purs.

lène fondu à 433 K. D'autres corrélations ont été fréquemment reportées dans la littérature entre la solubilité et le paramètre ϵ du gaz [101, 106, 107]. Elles perdent de leur pertinence lorsque les molécules possèdent des moments multipolaires forts ou sont anisotropes mais ces corrélations se généralisent à beaucoup de molécules en utilisant la température critique plutôt que le paramètre Lennard-Jones ϵ . Les solubilités relatives des gaz purs dans le polyéthylène, dans la limite du régime de Henry, sont donc gouvernées en priorité par les propriétés thermodynamique du gaz pur.

2.2 Gonflement

La solubilisation de gaz dans la phase polymère entraîne le gonflement de la phase. Les molécules en s'absorbant dans la matrice écartent les chaînes

de polymères. Il est important de bien connaître ce gonflement pour bien comprendre les mécanismes au niveau moléculaire et anticiper les problèmes de cloquage du polymère.

Dans l'ensemble osmotique, le volume de la boîte est totalement libre de fluctuer, en l'absence de contraintes hormis celle de la pression engendrée par le gaz. Cela permet de calculer le gonflement de la matrice polymère, contrairement aux simulations à dilution infinie. La figure 5.7 présente les

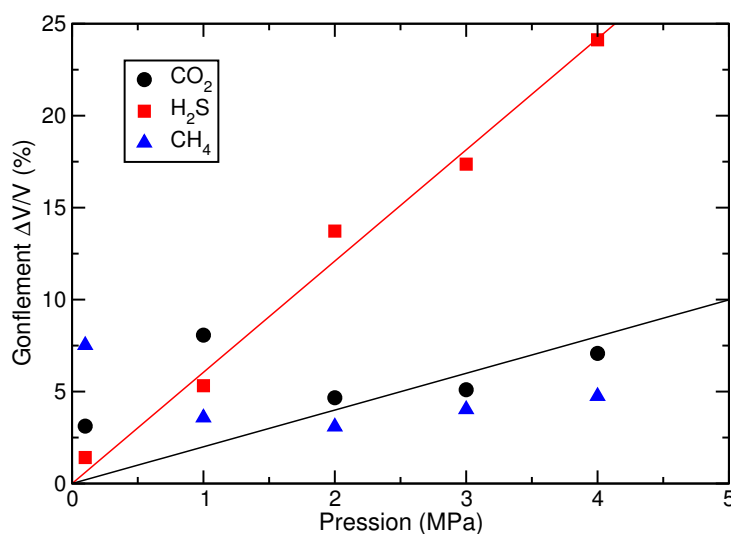


FIG. 5.7 – Gonflement de la matrice polymère sous l'effet de la solubilisation de CO₂, H₂S et CH₄ à 433 K. L'influence de la pression sur la densité du polymère pur est négligé dans le calcul du taux de gonflement.

taux de gonflement de la matrice en fonction de la pression pour CO₂, H₂S et CH₄. Le gonflement est calculé à partir de la référence constituée par la phase « polymère pur ». Comme il est dit dans le chapitre 4, la variation de densité de la matrice polymère avec la pression est négligeable dans la gamme des pressions étudiée ici et le volume de référence occupé par 8 chaînes de nC₂₀₀ est égal à 47400 Å³ soit une densité de 785 kg/m³.

Le taux de gonflement est fortement lié à l'augmentation de la pression. Les points de simulation pour H₂S montrent même l'existence d'une évolution linéaire dans cette gamme de pressions, alors que le système quitte rapidement le régime de Henry (voir la courbe de concentration 5.5). Pour CO₂ et CH₄, les points à basse pression, inférieure à 1 MPa, semblent souffrir d'une large surestimation du volume moyen. Sans doute, la convergence

n'a-t-elle pas été bien établie pour ces points-là. Cela rejoint les résultats en concentration de gaz dans la matrice (figure 5.4), où le point à 1 MPa est bien au-dessus de la droite de dilution infinie.

Ce point montre la forte dépendance de la solubilité du gaz vis-à-vis de la densité de la matrice. Une matrice dont la densité est trop faible, donc avec un plus grand volume libre, permet la solubilisation d'une plus grande quantité de gaz. La qualité de la reproduction des propriétés PVT de la phase polymère est un des aspects clés pour l'établissement d'un modèle prédictif de perméation. Le modèle et les techniques de simulation, présentées dans le chapitre 3, sont performants, comme en attestent les tests au chapitre 4 mais dans certains cas, néanmoins, la convergence est parfois difficile à établir malgré un nombre très élevé de pas Monte Carlo.

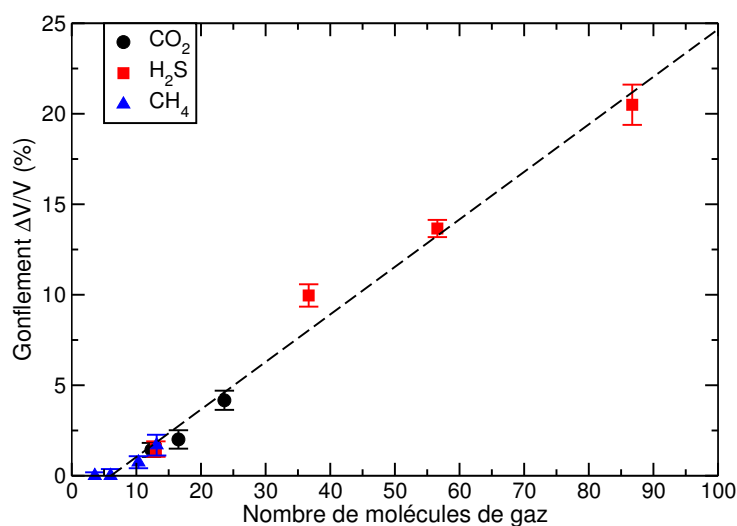


FIG. 5.8 – Gonflement de la matrice polymère (8 chaînes de nC_{200}) sous l'effet de la solubilisation de CO_2 , H_2S et CH_4 à 433 K. Evolution en fonction du nombre de molécules de gaz solubilisées.

Le gonflement lié à la solubilisation de CH_4 dans la matrice est semblable à celui observé pour CO_2 , alors que le nombre de molécules solubilisées, et la concentration, sont largement inférieurs. En s'intéressant à l'évolution du gonflement en fonction du nombre de molécules de gaz solubilisées (voir figure 5.8), il apparaît que le gonflement de la matrice polymère évolue de manière similaire pour les trois gaz étudiés. Le gonflement est proportionnel au nombre de molécules de gaz insérées dans la matrice. Le gonflement apparaît donc comme un phénomène lié purement à la gêne stérique plutôt que

lié à la nature du gaz. Il est possible de calculer le volume molaire du gaz v_g dans la phase en utilisant la pente de la droite de la figure 5.8. En effet, le volume molaire est $v_G = \partial V / \partial N_G$. En utilisant la définition du gonflement (exprimée en %), on a :

$$v_G = \frac{a}{100} V_{PE} \mathcal{N} \quad (5.2)$$

où a est la pente de la droite, V_{PE} le volume du polymère pur et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro. Les trois gaz étudiés présentent des volumes molaires identiques qui valent 7,6 mm³/mol. Bien que la molécule de CO₂ soit modélisée par 3 centres de force, ce qui en ferait une molécule plus « grosse » que les molécules de CH₄ et de H₂S, sa taille apparente, perçue par les chaînes de polymère, est comparable à celle de ces deux dernières molécules.

2.3 Diffusion

Préparation et détails des simulations

Les simulations de dynamique moléculaire s'appuient sur les résultats de calculs Monte Carlo de solubilité. La configuration initiale, issue du calcul Monte Carlo, est choisie telle que le nombre de molécules de gaz solubilisées dans le polymère est proche (arrondi à l'unité près) du nombre moyen de molécules en Monte Carlo. La densité de la configuration initiale est ensuite amenée, par quelques pas de dynamique à la valeur d'équilibre calculée par la méthode de Monte Carlo. Une fois la configuration équilibrée, le coefficient de diffusion est calculé par des simulations *NVT* longues de 10 à 30 ns. Les différents paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé à partir du déplacement carré moyen des particules de gaz (voir chapitre 3). En réalité, puisque le coefficient de diffusion est une grandeur hors équilibre, on évalue le coefficient d'auto-diffusion des particules de gaz. Dans la limite des faibles concentrations, les deux coefficients sont identiques.

La diffusion de petites molécules dans les polymères est un processus activé, comme le montrent les travaux de Takeushi [108], Müller-Plathe [81, 109] et Boyd *et al.* [73, 110]. A basse température, les molécules sont piégées pendant de longues périodes, de l'ordre de la nanoseconde, dans des cages et n'en sortent que par des sauts peu fréquents. Lorsque la température augmente, la diffusion devient semblable à celle d'un fluide avec une large gamme de fréquences de sauts. L'énergie d'activation associée à ce phénomène change

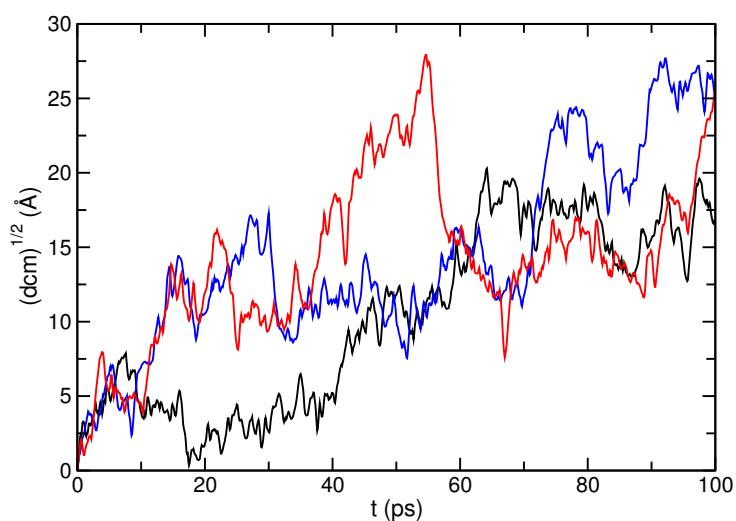


FIG. 5.9 – Mobilité, caractérisée par le déplacement carré moyen (dcm), de trois molécules de CO_2 dans 8 chaînes de $n\text{C}_{200}$ à 433 K. Une large gamme de fréquences de saut est observée.

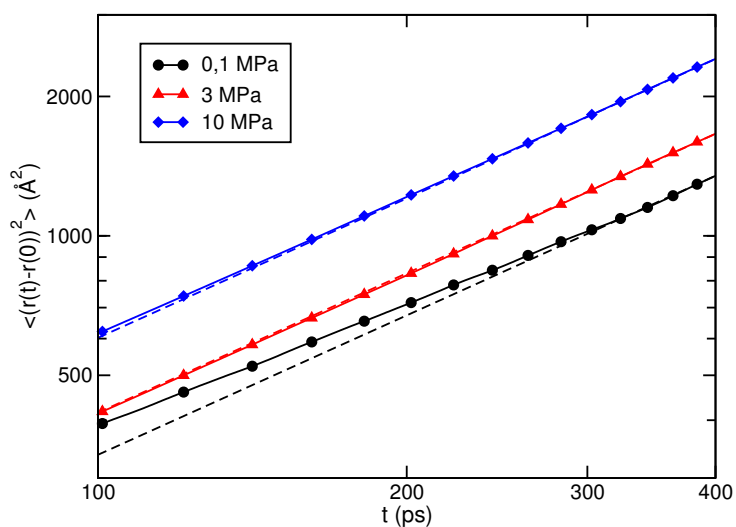


FIG. 5.10 – Déplacement carré moyen des molécules de CO_2 dans le $n\text{C}_{200}$ à 433 K, pour différentes pressions. Les courbes pointillées représentent l'asymptote du régime diffusif atteint après 300 ps environ.

en conséquence. Dans les simulations à haute température, qui sont présentées ici, le mécanisme de diffusion ressemble bien à celui d'un liquide, comme le montre la figure 5.9, avec des sauts dont les fréquences varient dans une large gamme.

Le déplacement carré moyen de CO₂ dans le PE, pour différentes pressions, est présenté dans la figure 5.10. Le régime diffusif est établi après 300 ps environ, quelle que soit la pression. Plus la pression, ou la concentration en gaz, augmente, plus le déplacement carré moyen augmente.

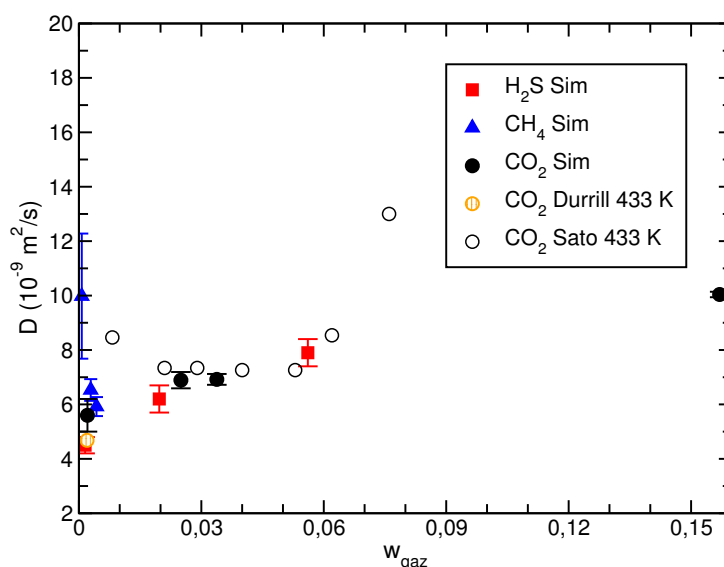


FIG. 5.11 – Coefficient de diffusion D de CO₂, H₂S et CH₄ dans le nC₂₀₀ à 433 K en fonction de la fraction massique en gaz w_{gaz} dans la phase. Les cercles vides correspondent aux expériences de Sato [103] à 453 K.

La figure 5.11 présente les coefficients de diffusion calculés pour les gaz CO₂, H₂S et CH₄ dans le nC₂₀₀. Pour ces deux premiers gaz, il apparaît que le coefficient de diffusion augmente avec la concentration en gaz, en accord avec les expériences de Sato [103] sur le CO₂ à 453 K. On peut noter que les points expérimentaux de Sato à haute concentration remontent de manière surprenante. Il n'est fait cependant aucun commentaire sur ces points et une régression linéaire en $\log D$ est réalisée sur ces données. Pour H₂S, on observe une augmentation du coefficient de diffusion avec la concentration plus importante que pour CO₂. Cela s'explique par le taux de gonflement qui est plus important pour H₂S que pour CO₂, laissant plus d'espace aux

molécules de gaz pour diffuser.

Les coefficients de diffusion de CH₄ ont été calculés sur des simulations de 10 ns avec un registre de 600 ps. La gamme de concentrations étudiée pour CH₄ est étroite par rapport à celles pour H₂S et CO₂. Cela s'explique simplement par le fait que les calculs de dynamique sont issus des simulations Monte Carlo où les concentrations de CH₄ aux mêmes pressions sont très faibles. On observe toutefois le comportement inverse, à savoir que le coefficient de diffusion diminue lorsque la concentration en gaz augmente. Toutefois, le calcul à 0,1 MPa ($w_{gaz} = 7.10^{-4}$) est aberrant. Il est à rapprocher du problème observé en Monte Carlo pour les données de concentration et de gonflement sur le même système.

2.4 Structure locale et dynamique

Dynamique : modes de Rouse

L'augmentation de la concentration en gaz dans la matrice a pour conséquence de plastifier les chaînes de polymère. A l'échelle microscopique, cela se traduit par une mobilité segmentale accrue et une diffusion plus rapide des molécules de gaz. Pour valider cette explication, une étude sur les processus dynamiques locaux a été menée sur le système CO₂/nC₂₀₀. Elle s'appuie sur l'examen des modes de Rouse des chaînes.

Pour des chaînes gaussiennes, Rouse a choisi de représenter chaque bille de la chaîne comme étant reliée à deux autres billes voisines par des ressorts qui exercent sur la bille des forces élastiques. Une force de friction visqueuse, due au milieu, proportionnelle à la vitesse de la bille est également appliquée à la bille, ainsi qu'une force aléatoire traduisant l'agitation thermique. Pour résoudre l'équation du mouvement de chaque bille, Rouse a introduit les coordonnées normales \mathbf{X}_k définies par :

$$\mathbf{X}_{k=1\dots N-1} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{\pi k}{N}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) \mathbf{r}_i(t) \quad (5.3)$$

où \mathbf{r}_i sont les coordonnées atomiques et N le nombre de billes dans la chaîne. Le mode \mathbf{X}_k correspond au mode de vibration d'une sous-chaîne contenant N/k billes. La fonction de corrélation normalisée de ces modes s'écrit :

$$C_k(t) = \frac{\langle \mathbf{X}_k(t) \cdot \mathbf{X}_k(0) \rangle}{\langle \mathbf{X}_k^2(0) \rangle} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (5.4)$$

où τ_k est le temps de relaxation associé au mode \mathbf{X}_k . Pour des chaînes s'écartant de la chaîne gaussienne de Rouse, la fonction de corrélation est mieux

décrite par une exponentielle étirée :

$$C_k(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_k^*}\right)^{\beta_k}\right) \quad (5.5)$$

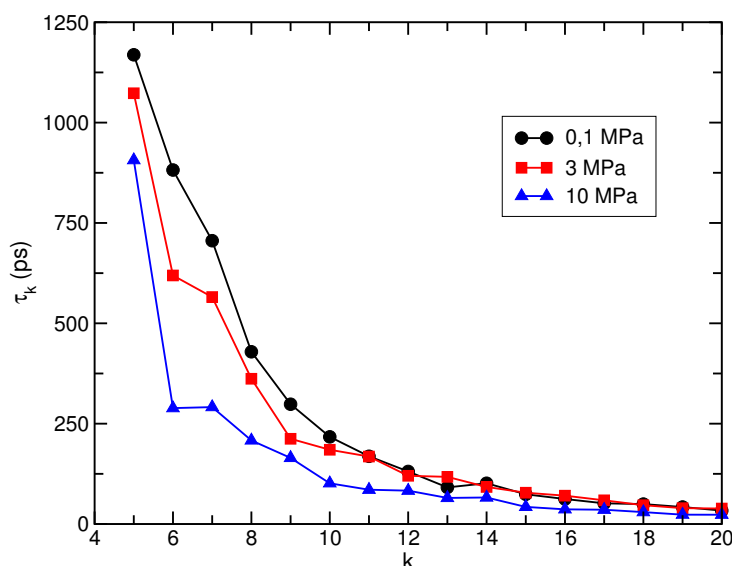


FIG. 5.12 – Temps de relaxation τ_k des modes de Rouse pour CO₂ dans le nC₂₀₀ à 433 K pour les différents modes k , à différentes pressions.

La figure 5.12 présente les temps de relaxation des modes de Rouse pour le nC₂₀₀ lors de la solubilisation de CO₂ pour différentes pressions. Les coefficients β_k ont été trouvés constants sur la gamme de pression étudiée avec des valeurs comprises dans l'intervalle [0,72;0,78]. Certains modes de relaxation, pour $k = 6$ et 7 , soit des segments d'une trentaine d'atomes, semblent particulièrement affectés par l'augmentation de la pression de 0,1 à 10 MPa. Considérant que la concentration en gaz est directement liée à la pression, on peut supposer que la présence des molécules de gaz est responsable de cette diminution des temps de relaxation par plastification du polymère à haute pression. Aucune explication n'a pu être formulée pour justifier l'influence des gaz solubilisés sur la relaxation de ces modes particuliers.

Structure : Distribution de paires

La manière dont les molécules de gaz se solubilisent à l'intérieur de la matrice polymère peut être étudiée grâce aux fonctions de distribution de

paires (voir chapitre 4).



Les fonctions de distribution de paires des différentes interactions (gaz/gaz et gaz/polymère) pour H_2S/nC_{200} sont présentées dans la figure 5.13. L'intensité du pic représentant les interactions S/S est très importante. Les molécules de H_2S montrent une très forte affinité les unes envers les autres et préfèrent s'assembler en agrégats que se disperser de manière homogène dans la matrice.

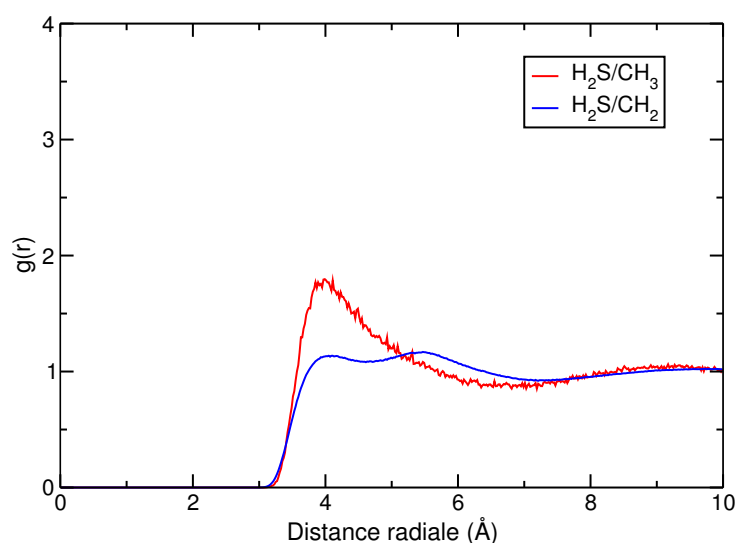


FIG. 5.13 – Fonction de distribution de paires de H_2S dans le nC_{200} à 433 K et 4 MPa.

Au niveau des interactions gaz/polymère, on peut constater une affinité plus grande pour les bouts de chaîne que pour le corps des chaînes. La plus grande mobilité des bouts de chaîne permet aux molécules de s'insérer facilement dans leur entourage. La courbe S/ CH_2 présente deux pics d'intensité proche de 1. Le deuxième pic correspond au CH_2 voisin du CH_2 donnant le premier pic. Le fait que l'intensité des pics soit à peine plus grande que 1 indique que les molécules de gaz voient les CH_2 comme un milieu homogène. Il n'y a donc pas d'affinité particulière entre H_2S et le corps des chaînes.

Au niveau de l'évolution de la structure avec la pression, il n'apparaît aucun changement visible dans la forme de la fonction de distribution de paires. On peut toutefois en apprendre davantage en étudiant la coordination des molécules de H_2S . La coordination c est calculée simplement à partir de

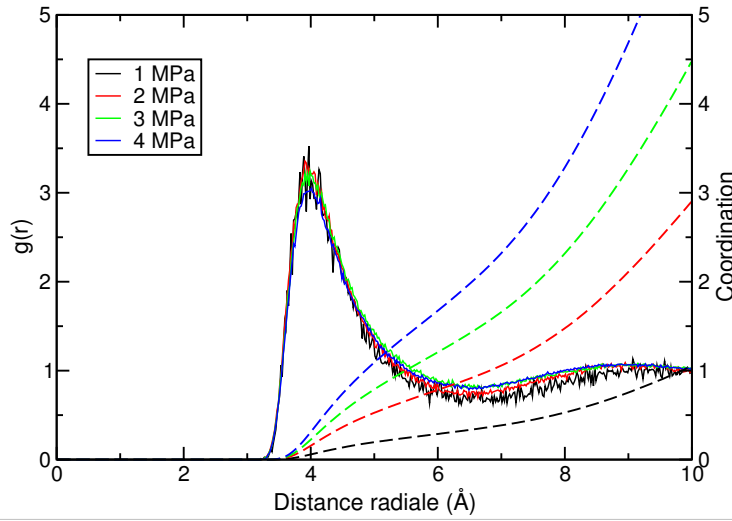


FIG. 5.14 – Fonction de distribution de paires S/S de H₂S dans le nC₂₀₀ à 433 K. Evolution en fonction de la pression. Les courbes en pointillés sont les coordinations calculées pour chaque pression (le code couleur des $g(r)$ est conservé).

la fonction de distribution $g(r)$ par :

$$c(R) = 4\pi\rho \int_0^R g(r)r^2 dr \quad (5.6)$$

où R est le rayon de la sphère de coordination étudiée et ρ est la densité en nombre de particules, ici H₂S. En intégrant la fonction $g(r)$ sur le premier pic, *i.e.* jusqu’au minimum local à 6,5 Å environ, on obtient la coordination d’une molécule de H₂S au sein d’un agrégat. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 5.7. Il apparaît que les coordinations de H₂S dans les agrégats

Pression (MPa)	1	2	3	4
H ₂ S/H ₂ S	0,333	0,910	1,418	1,975
Coordination CO ₂ /CO ₂	0,185	0,292	0,427	0,609
CH ₄ /CH ₄	-	0,129	0,264	0,329

TAB. 5.7 – Evolution, en fonction de la pression, de la coordination à 6,5 Å de H₂S, CO₂ et CH₄ par les molécules de gaz dans les agrégats.

augmente avec la pression, c’est-à-dire avec la concentration en gaz dans la

matrice. H_2S est très soluble, même à basse pression. De petits agrégats se forment très rapidement, puis, lorsque la pression augmente, leur nombre et leur taille augmentent. À 4 MPa, le nombre de molécules dans les agrégats atteint une moyenne de 3.

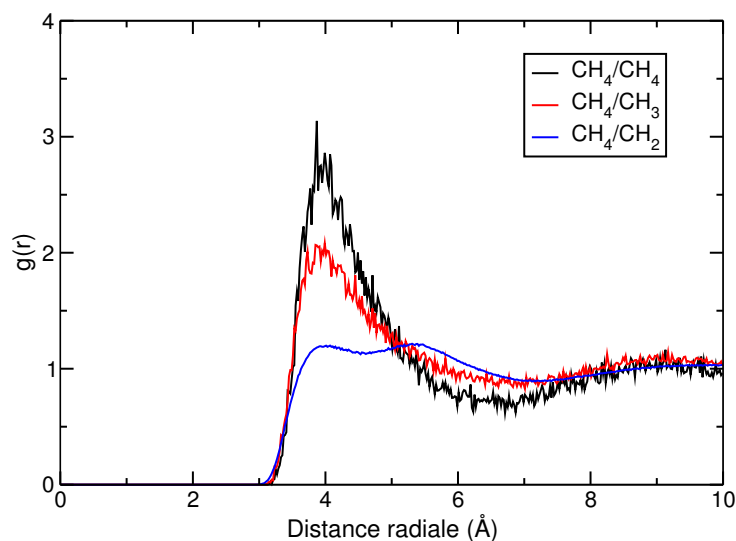


FIG. 5.15 – Fonction de distribution de paires de CH_4 dans le $n\text{C}_{200}$ à 433 K et 4 MPa.

La fonction de distribution de paires pour CH_4 (figure 5.15) montre un comportement assez similaire à celui observé pour H_2S . Les courbes CH_4/CH_4 (noire) et CH_4/CH_3 (rouge) présentent un pic à 3,9 Å. Les molécules de gaz se rassemblent autour des bouts de chaîne CH_3 plutôt que le long de la chaîne. La courbe CH_4/CH_2 (bleue) présente un deuxième pic vers 5,4 Å correspondant aux groupements CH_2 deuxièmes voisins placés à une longueur de liaison C-C, soit 1,535 Å, des précédents.

L'évolution avec la pression de la fonction de distribution de paires (figure 5.16) est faible. L'intensité du pic augmente de 2 à 3 MPa mais reste constante de 3 à 4 MPa. À faible pression, la probabilité de former des agrégats est forte mais ce phénomène est contre-balançé par le remplissage des vides de la matrice par des molécules isolées. À plus haute pression, le remplissage des vides devient plus difficile et favorise la formation des agrégats. On observe ensuite le même comportement qu'avec H_2S , à savoir que la taille des agrégats augmente avec la concentration en gaz.

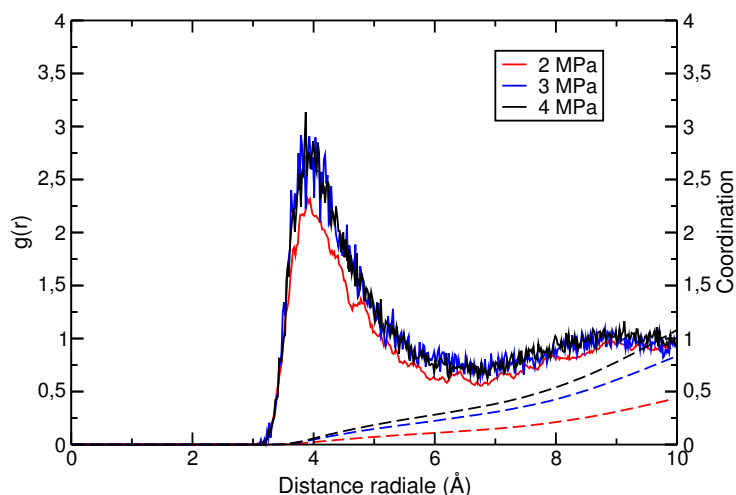


FIG. 5.16 – Fonction de distribution de paires de CH₄/CH₄ dans le nC₂₀₀ à 433 K. Evolution en fonction de la pression. La courbe à 2 MPa a été lissée pour diminuer le bruit dû au faible nombre de molécules. Les courbes en pointillés sont les coordinations calculées pour chaque pression (le code couleur des $g(r)$ est conservé).

CO₂

La figure 5.17 présente la fonction de distribution de paires intermoléculaire pour les interactions gaz/gaz du CO₂ à 433 K et 4 MPa. Comme pour H₂S et CH₄, les molécules de CO₂ ont tendance à se regrouper au sein de la matrice, avec une distance préférentielle pour les centres de masse de 4,0 Å environ.

Les oxygènes sont très proches les uns des autres, avec un pic à 3,2 Å, malgré la répulsion électrostatique. Un deuxième pic sur la courbe O/O est observé. Il correspond au second oxygène de la molécule de CO₂. Son étalement est dû à la libre orientation de la molécule. Toutes les courbes faisant intervenir l'oxygène présentent ainsi un pic dû au second oxygène de la molécule. Le pic C/O est assez étalé en raison de la rotation de CO₂ autour de l'oxygène lié à un oxygène d'une autre molécule. L'arrangement entre molécules au sein des agrégats est assez libre. Les molécules de CO₂ pointent les unes vers les autres au niveau des oxygènes (distance la plus courte). L'orientation relative des molécules est flexible comme l'indique l'étalement des pics C/O et le deuxième pic O/O.

Au niveau des interactions avec le polymère (voir figure 5.18), les molécules de CO₂ se trouvent à proximité des bouts de chaîne (CH₃), comme cela

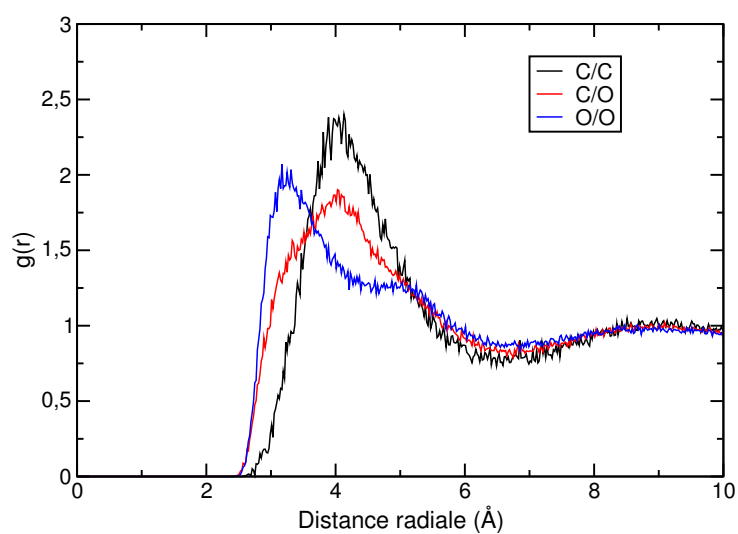


FIG. 5.17 – Fonction de distribution de paires intermoléculaires pour les interactions CO_2/CO_2 à 433 K et 4 MPa.

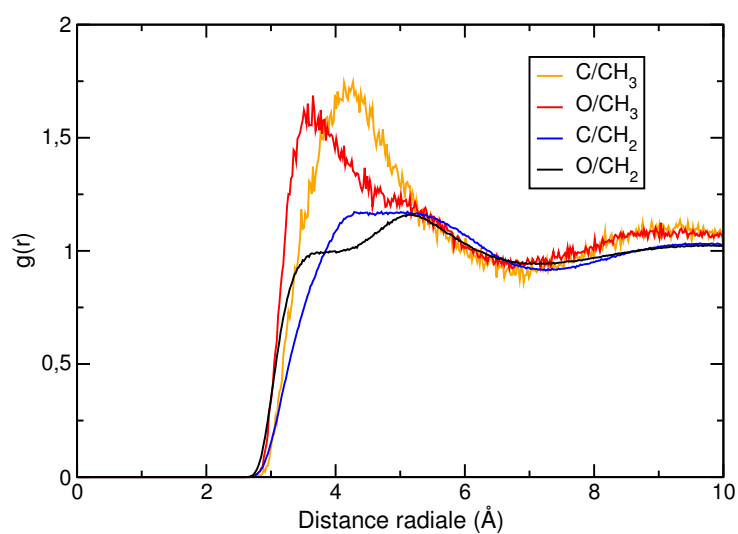


FIG. 5.18 – Fonction de distribution de paires intermoléculaires pour les interactions $\text{CO}_2/\text{nC}_{200}$ à 433 K et 4 MPa.

a été observé pour H_2S et CH_4 . Le pic C/CH₃ est décalé, à 4,2 Å, par rapport au pic O/CH₃ à 3,6 Å, en raison du σ plus petit de O (2,757 Å) par rapport à celui de C (3,033 Å). La courbe C/CH₂ indique clairement qu'il n'y a pas

d'affinité particulière entre les molécules de gaz et le corps de la chaîne. Les groupements CH_2 sont perçus de manière homogène par les molécules de gaz. De même, la courbe O/CH_2 indique qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée de la part de CO_2 vis-à-vis du corps de la chaîne.

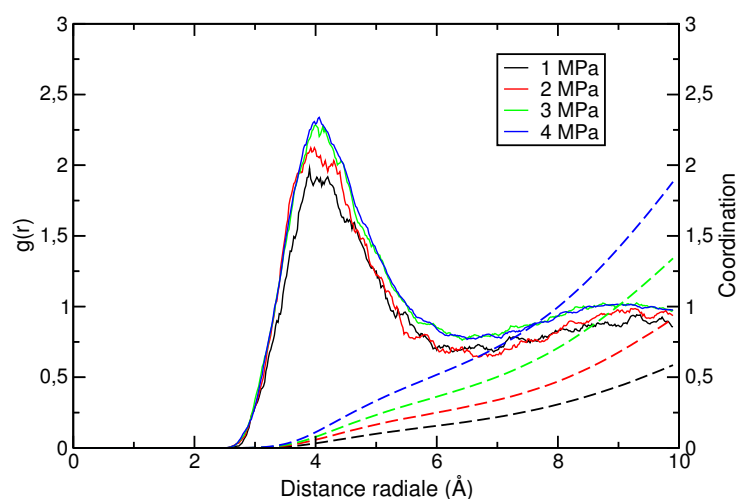


FIG. 5.19 – Fonction de distribution de paires C/C de CO_2 à 433 K. Evolution avec la pression de gaz. Les courbes en pointillés sont les coordinations calculées pour chaque pression (le code couleur des $g(r)$ est conservé).

L'évolution des interactions gaz/gaz sur la gamme de pressions, 1-4 MPa, est similaire à celle observée pour CH_4 , comme le montre la figure 5.19. Les regroupements de molécules de gaz sont plus favorisés à haute pression mais apparaissent dès les basses pressions. La coordination des centres de masse C par les autres molécules de gaz augmente avec la pression.

Le phénomène d'aggrégation des molécules de gaz au sein de la matrice, à proximité des bouts de chaînes a déjà été observé dans la littérature. Les études de de Pablo *et al.* [11, 25, 74] sur le méthane et l'éthylène dans le polyéthylène révèlent également ce comportement.

3 Conclusion

Les résultats de solubilité de gaz dans les alcanes courts ont montré que les potentiels utilisés sont prédictifs et donnent de très bons accords avec les expériences, malgré une légère surestimation des quantités solubilisées pour CO_2 .

Dans les chaînes longues, nC_{100} et nC_{200} , les résultats de concentration sont en bon accord avec l'expérience pour CO_2 . Les concentrations en CH_4 et CO_2 évoluent suivant la loi de Henry dans la gamme de pression étudiée, de 0,1 à 5 MPa. Pour H_2S , le système sort du régime de Henry très rapidement pour des pressions supérieures à 1 MPa et la solubilité est quasiment le double de celle de CO_2 aux pressions inférieures. Cela confirme les résultats observés sur les chaînes courtes.

Le gonflement augmente linéairement avec la pression en gaz quel que soit la nature du gaz, et indépendamment du mode de solubilisation (mode de Henry ou de Flory-Huggins). Le gonflement de la matrice est directement lié à la quantité de gaz solubilisée, *i.e.* au nombre de molécules présentes dans la matrice. Les molécules de gaz repoussent les chaînes de polymère pour se solubiliser dans les espaces ainsi créés. On peut définir un volume molaire de gaz dans le polymère et il est apparu que ce dernier est quasiment identique pour les trois gaz étudiés.

L'étude du coefficient de diffusion montre que H_2S est plus mobile que CO_2 dans le PE fondu. La plus grande concentration en H_2S par rapport à CO_2 , à pression identique, plastifie le polymère ce qui augmente la mobilité des segments et contribue à améliorer la diffusion des espèces pénétrantes. Malgré l'absence de confrontation directe avec l'expérience (température différente pour CO_2), il semble que les résultats obtenus soient prédictifs. L'étude des modes de Rouse pour CO_2 a révélé que la dynamique des segments de 30 atomes de carbone environ est affectée de manière très marquée par l'augmentation de la concentration en gaz dans la matrice. Ce comportement n'a pas pu être élucidé à l'heure actuelle.

Les fonctions de distribution de paires, caractérisant la structure locale, montrent que les molécules de gaz se regroupent en agrégats aux abords des bouts de chaînes qui sont très mobiles. La taille des agrégats varie avec la nature du gaz et augmente avec la pression. H_2S , qui est un gaz bien plus soluble que CO_2 et CH_4 , forme des agrégats plus importants à pression identique. L'étude de la fonction de distribution de paire pour le méthane, qui se solubilise faiblement dans la matrice, montre que l'aggrégation des molécules de gaz est un phénomène qui est favorisé lorsque la concentration augmente. Cette évolution n'est pas visible pour H_2S dont la concentration est rapidement élevée, ce qui entraîne immédiatement une forte aggrégation de molécules au sein de la matrice.

Chapitre 6

Perméabilité dans le PE semi-cristallin

Les résultats à haute température nous ont permis de mieux cerner les différences de comportement entre les différents gaz tout en validant de manière satisfaisante les méthodes, et en particulier l'ensemble osmotique. Toutefois, le véritable défi de ce travail est de mettre au point un modèle prédictif à basse température, lorsque le polymère est semi-cristallin, sans modéliser explicitement les zones cristallines de la matrice, ce qui serait trop coûteux en temps de calcul. Ce chapitre traite des résultats de solubilité et de diffusion à basse température, à 293 K, et de la prise en compte de la cristallinité avec une utilisation originale de l'ensemble osmotique.

A basse température, l'échantillonnage des configurations en Monte Carlo est assez difficile. Pour accélérer la convergence des simulations, la technique de *parallel tempering* a été utilisée dans les simulations décrites dans ce chapitre.

Au niveau des références expérimentales, cette étude s'appuie sur les expériences menées à l'IFP par B. Flaconnèche et M.H. Klopffer [111, 112] sur la perméabilité de CO₂, de CH₄ et de leur mélange dans le PE. Il s'agit soit de mesures directes de solubilité par gravimétrie, soit de mesures indirectes à partir de courbes de perméabilité. Par ailleurs, la perméabilité de CO₂ et de CH₄ dans le polyéthylène semi-cristallin a été fréquemment étudiée [107, 113, 114] et en particulier par Michaels et Bixler [21, 106, 115].

1 Perméabilité des gaz purs : CO₂, H₂S et CH₄

Concernant les courbes qui sont présentées dans cette section, l'absence de barres d'erreur indique que les erreurs statistiques des simulations sont inférieures à la taille des symboles.

1.1 Solubilité et gonflement

Les solubilités et les gonflements liés à la solubilisation de CO₂, H₂S et CH₄ dans le polyéthylène semi-cristallin sont étudiés dans cette section. La matrice polymère est constituée de 15 chaînes de nC₇₀, chaînes plus petites qu'à haute température (nC₁₀₀ et nC₂₀₀) afin de réduire les temps de calcul.

Préparation et détails des simulations

Les simulations s'appuient sur des configurations de nC₇₀ pur équilibrées en Monte Carlo à 293 K. Les solubilités pour différentes pressions sont calculées par une simulation en *parallel tempering* sur 8 processeurs où les pressions, et les fugacités correspondantes, sont échangées entre les 8 boîtes. La température est identique dans toutes les boîtes. Les fugacités des gaz sont indiquées dans le tableau 6.1. Elles ont été calculées par une simulation NPT préalable de la phase gaz avec des tests d'insertion. Les probabilités de ten-

Pression (MPa)	Fugacité (MPa)		
	CO ₂	H ₂ S	CH ₄
0,1	0,0996	0,0992	0,0997
0,8	0,7716	0,7498	0,7876
1,5	1,4009	1,3321	1,4600
2,2	1,9856	1,8402	2,1137
2,9	2,5272	2,2708	2,7450
3,6	3,0248	-	3,3759
4,3	3,4915	-	3,9786
5,0	3,8933	-	4,5698

TAB. 6.1 – Fugacités de CO₂, H₂S et CH₄ à 293 K calculées par des simulations NPT avec tests d'insertion.

ter les différents mouvements Monte Carlo sont identiques à celles utilisées à haute température (voir chapitre 5). Les échanges de boîtes sont tentés

tous les 10⁴ pas Monte Carlo. De 2 à 5.10⁸ pas Monte Carlo ont été effectués pour ces simulations. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Résultats et discussion

Solubilité

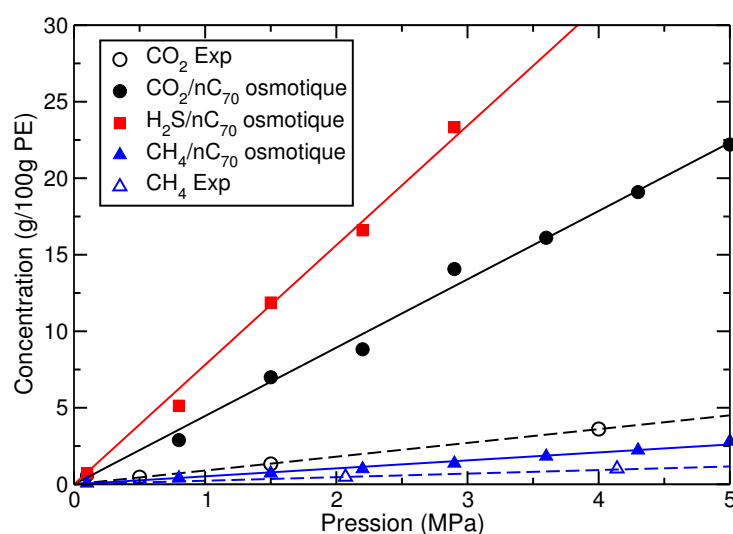


FIG. 6.1 – Concentrations en CH₄, CO₂ et H₂S dans 15 chaînes de nC₇₀ à 293 K. Evolution en fonction de la pression. Les points expérimentaux pour CO₂ sont issus d'expériences de gravimétrie réalisées par B. Flaconèche [112] (IFP) sur du PE semi-cristallin. Ceux pour CH₄ sont issus d'expériences de perméabilité de Li et Long [113] à 298 K. Les données expérimentales sont corrigées du taux de phase amorphe (49% pour celles de CO₂ et 45% pour celles de CH₄).

La figure 6.1 présente les concentrations des gaz CO₂, H₂S et CH₄ à 293 K dans le nC₇₀. Les concentrations des trois gaz évoluent linéairement avec la pression, selon le régime de Henry. Les constantes de Henry pour ces trois gaz, calculées par régression linéaire des points, sont rassemblées dans le tableau 6.2. Conformément aux résultats obtenus à haute température, on observe que la solubilisation de H₂S dans le polyéthylène est quasiment deux fois plus importante que celle de CO₂. Egalement en accord avec les résultats à haute température, le méthane se solubilise très faiblement dans le PE, 9

gaz	CO ₂	H ₂ S	CH ₄
constante de Henry (MPa)	22,40	12,80	192,03

TAB. 6.2 – Constantes de Henry de CH₄, CO₂ et H₂S dans le polyéthylène à 293 K.

fois moins que CO₂.

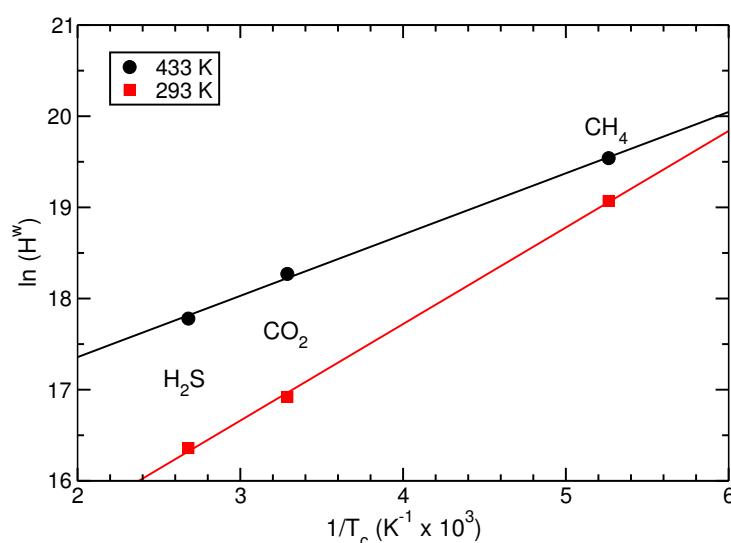


FIG. 6.2 – Logarithme de la constante de Henry H^W en fonction de la température critique T_c des gaz.

Comme le montre la figure 6.2, les constantes de Henry des gaz sont corrélées avec leur température critique. Ce résultat confirme ce qui a été observé à 433 K.

Pour CO₂, nos simulations surestiment largement les résultats expérimentaux [112], corrigés du taux de phase amorphe (49%). La raison est que dans nos simulations, la phase amorphe est libre de toute contrainte et peut gonfler librement. En réalité, la phase amorphe est piégée par le réseau de cristallites qui entrave le gonflement par le biais des chaînes pontantes, *i.e.* les chaînes dont certaines parties sont piégées dans les régions cristallines. Un moyen de résoudre ce problème est décrit dans la section suivante 1.2. Le problème apparaît aussi pour CH₄, toutefois la surestimation est moins importante que pour CO₂, avec « seulement » un facteur 2. Pour les gaz peu solubles, tels que

CH₄, l'influence du réseau de cristallites est réduite. La quantité absorbée de gaz étant plus faible (à pression identique), la déformation du matériau est moins importante.

Gonflement

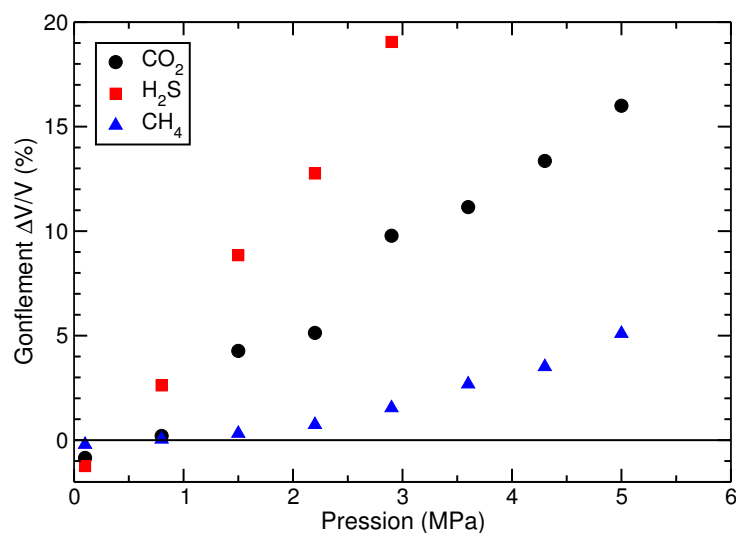


FIG. 6.3 – Gonflement de la matrice polymère, constituée de 15 chaînes de nC₇₀, lors de la solubilisation de CO₂, H₂S et CH₄ à 293 K. Evolution en fonction de la pression.

pression (MPa)	volume (Å ³)	densité (kg/m ³)
0,1	29489	831,2
0,8	29466	831,8
1,5	29451	832,3
2,2	29431	832,9
2,9	29411	833,4
3,6	29392	834,0
4,5	29367	834,7
5,0	29347	835,2

TAB. 6.3 – Volume et densité de 15 chaînes de nC₇₀ à 293 K en fonction de la pression.

Le gonflement de la phase polymère sous l'effet de la solubilisation des gaz

est présenté dans la figure 6.3. Il est calculé à partir des boîtes de nC_{70} pur ayant servies de configuration initiale au calcul de solubilité. Les données sur le volume et la densité de ces systèmes sont rassemblées dans le tableau 6.3. Quel que soit le gaz, CH_4 , CO_2 ou H_2S , le gonflement évolue linéairement avec la pression de gaz, c'est-à-dire avec la concentration. Le gonflement est plus fort pour H_2S que pour CO_2 , lui-même supérieur à celui observé pour CH_4 . Ces résultats sont cohérents avec ceux de solubilité.

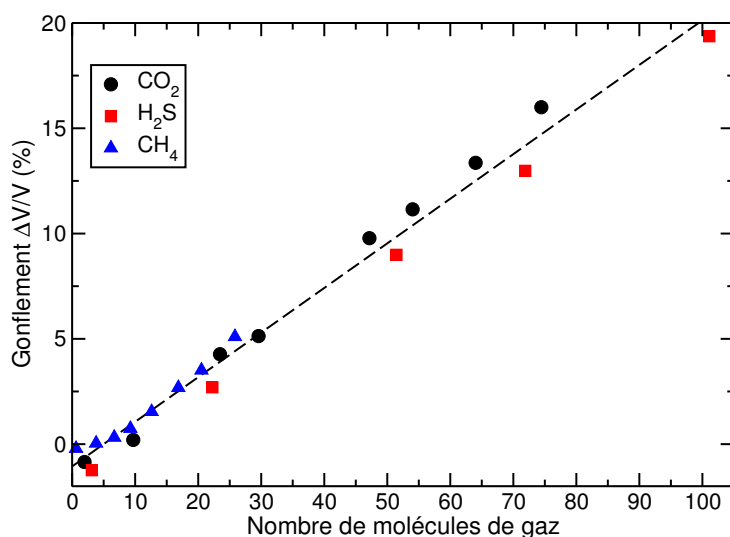


FIG. 6.4 – Gonflement de la matrice polymère, constituée de 15 chaînes de nC_{70} , lors de la solubilisation de CO_2 , H_2S et CH_4 à 293 K. Evolution en fonction du nombre de molécules de gaz.

L'étude du gonflement en fonction du nombre de molécules de gaz solubilisées dans la matrice (voir figure 6.4) confirme ce qui a été observé à 433 K. Le gonflement de la matrice est proportionnel au nombre de molécules de gaz présentes dans la matrice. De plus, les trois gaz présentent des gonflements quasiment identiques à même nombre de molécules dans le polymère. Le calcul du volume molaire de gaz, donné par la pente de la droite (voir chapitre 5), pour CH_4 , CO_2 et H_2S est respectivement de 3,84, 4,19 et 3,73 mm^3/mol . Ces valeurs sont quasiment la moitié de celles obtenues à 433 K.

La figure 6.5 illustre la dépendance qui existe entre le volume de la boîte de simulation et la concentration. Cette corrélation est très prononcée. Toute erreur sur le calcul du volume entraîne une erreur sur le calcul de la concentration de gaz. On peut voir, encore une fois, à quel point la bonne représen-

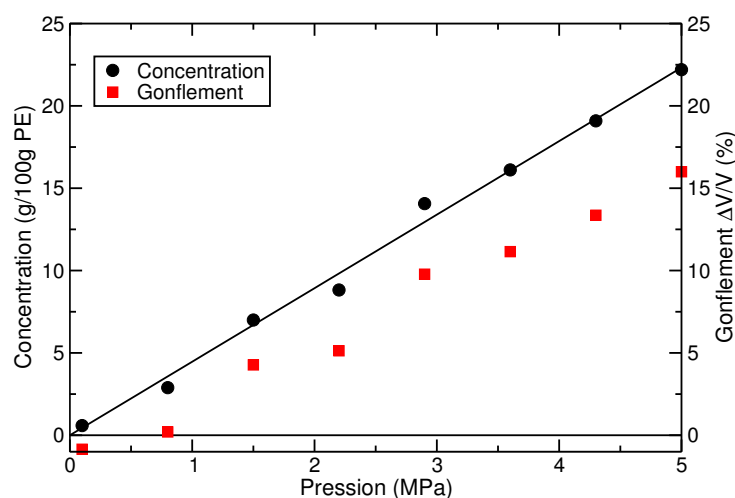


FIG. 6.5 – Evolutions du gonflement et de la solubilité en fonction de la pression. Exemple de CO₂ dans le nC₇₀ à 293 K.

tation des propriétés PVT de la matrice polymère détermine la qualité des calculs de solubilité.

1.2 Contrainte supplémentaire

Comme le montrent les résultats de la section 1.1, la solubilité calculée dans l'ensemble osmotique, lorsque la contrainte isotrope σ est égale à la pression dans la phase vapeur, est clairement surévaluée. La présence des zones cristallines affecte de manière non négligeable la perméation dans les phases amorphes en exerçant une contrainte interne sur ces zones amorphes par le biais des chaînes pontantes. Les chaînes pontantes sont des chaînes composées d'une alternance de parties cristallines et de parties amorphes. La relaxation des parties amorphes de ces chaînes est entravée par le piégeage dans les parties cristallines. Lors de la solubilisation de gaz dans la phase amorphe, la matrice gonfle. Mais, contrairement à ce qui se passe dans le fondu, ce gonflement est restreint par la présence de ces chaînes pontantes qui ne peuvent accommoder librement l'expansion de la matrice. Il existe donc une certaine contrainte, exercée par les chaînes pontantes, qui s'oppose au libre gonflement de la phase amorphe (voir figure 6.6). Cette notion de « réseau de cristallites » réduisant le gonflement de la phase amorphe n'est pas nouvelle. Elle a été introduite par Rogers *et al.* [116] en 1959 et a été reprise fréquemment dans la littérature depuis.

En modélisation moléculaire, De Pablo *et al.* [11] ont étudié ce phénomène pour l'éthylène (très soluble), le méthane et l'azote (peu solubles) dans du polyéthylène à 25 °C. Il est apparu que les concentrations en éthylène étaient surestimées alors que celles de méthane et d'azote étaient en bon accord avec les expériences. La phase amorphe simulée n'est soumise qu'à la pression de gaz et rien ne l'empêche de gonfler. Le réseau de cristallites affecte donc particulièrement la solubilité des gaz fortement solubles, CO₂ et H₂S dans notre étude, mais a peu d'influence sur celle des gaz peu solubles comme CH₄. En modélisation moléculaire, aucune solution n'a été proposée à ce jour pour modéliser l'influence des cristallites sur la solubilité, et la diffusion. Dans cette section, nous apporterons un début de solution pour la méthode Monte Carlo grâce à une utilisation originale de l'ensemble osmotique.

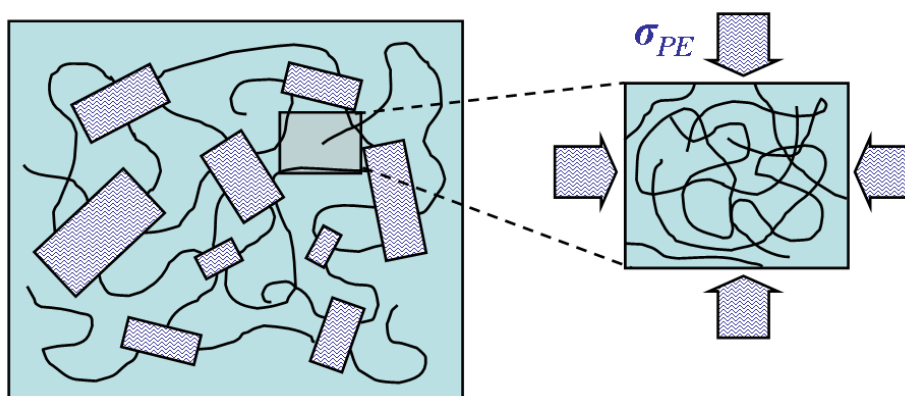


FIG. 6.6 – Représentation schématique du polymère semi-cristallin. Le réseau de cristallites (zones hachurées) exerce une contrainte σ_{PE} sur la phase amorphe (zone bleue claire) par le biais des chaînes pontantes, dont des parties sont piégées dans les cristallites. Lorsque la matrice gonfle sous l'effet de la solubilisation des gaz, les chaînes pontantes ne peuvent accommoder le gonflement et exercent une contrainte sur la phase amorphe s'opposant au gonflement.

La contrainte isotrope σ de l'ensemble osmotique représente la pression du gaz à laquelle s'ajoute la contrainte (supposée) isotrope σ_{int} exercée par le réseau de cristallites sur les régions amorphes (voir chapitre 3).

$$\sigma = P + \sigma_{int} \quad (6.1)$$

Cette contrainte σ_{int} doit être ajustée pour reproduire observée en milieu semi-cristallin. Dans une première approximation, on fait l'hypothèse que

cette contrainte ne dépend que du taux de cristallinité et de la nature du polymère, en particulier au niveau de la rigidité des chaînes.

Plus la contrainte est forte, plus la densité de la matrice polymère augmente et plus la concentration en gaz diminue par désorption. Il existe donc une contrainte σ_{PE} qui permette de reproduire la solubilité expérimentale dans les zones amorphes. Cette contrainte isotrope σ_{PE} doit être ajustée sur des résultats expérimentaux.

Concentration et gonflement augmentent avec la pression. Si on modélise les chaînes pontantes comme des ressorts, plus le taux de gonflement est élevé, plus la contrainte s'exerçant sur la partie amorphe est importante. De ce fait, il est attendu que la contrainte σ_{PE} dépende du taux de gonflement. C'est cette courbe contrainte-gonflement qui constitue l'objectif de cette étude.

Pour évaluer la valeur de la contrainte σ_{PE} à appliquer, on s'est appuyé sur le système CO₂/nC₇₀ et les résultats expérimentaux de solubilité à 293 K de Flaconèche *et al.* [112].

Préparation et détails des simulations

Partant des configurations CO₂/nC₇₀ résultantes des simulations aux différentes pressions décrites dans la partie 1.1, des simulations dans l'ensemble osmotique ont été réalisées en parallèle sur 8 processeurs. A chaque boîte de la simulation parallèle, une valeur différente de contrainte σ_{int} a été imposée de manière à balayer une gamme de contraintes allant de 0 à 120 MPa. Température, fugacité du gaz et pression de gaz sont identiques dans chaque boîte. De 2.10^8 à $3,5.10^8$ pas Monte Carlo ont été effectués pour chaque simulation.

Les probabilités de tenter les mouvements Monte Carlo restent identiques à celles indiquées pour les simulations décrites précédemment dans la section 1.1. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Résultats

La figure 6.7 rassemble les résultats obtenus pour trois pressions différentes, à 0,8, 2,9 et 5 MPa. Les valeurs de contrainte pour lesquelles la concentration de gaz dans la phase amorphe correspond à la concentration expérimentale sont données dans le tableau 6.4. Contrairement à ce qui était attendu, la contrainte σ_{PE} est indépendante de la pression en gaz, et du gonflement de la phase amorphe sous l'effet de la solubilisation du gaz. Ce résultat n'a aucun caractère définitif. De nombreux facteurs d'incertitude sont à prendre en compte. A une valeur de contrainte σ_{PE} si élevée, il est possible que les modèles moléculaires perdent de leur fiabilité. La phase étant extrê-

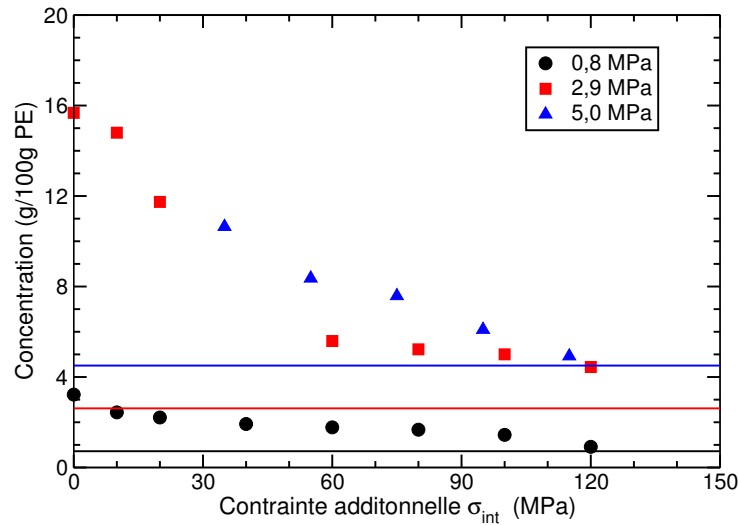


FIG. 6.7 – Evolution de la concentration en CO_2 dans 15 chaînes de $n\text{C}_{70}$ en fonction de la contrainte additionnelle σ_{int} à 293 K, pour trois pressions de gaz différentes : 0,8, 2,9 et 5 MPa. Les lignes représentent les valeurs issues de l'interpolation des données expérimentales de B. Flaconnèche *et al.* [112].

pression de gaz (MPa)	0,8	2,9	5,0
gonflement sans contrainte (%)	0,2	9,78	16,00
σ_{PE} (MPa)	124	≈ 135	122
gonflement avec contrainte (%)	-0,5	2,9	1,7

TAB. 6.4 – Contrainte additionnelle à appliquer sur la phase amorphe à 293 K pour que la concentration calculée de CO_2 dans le polyéthylène corresponde à l'expérience [112]. Les gonflements de la matrice sans contrainte et à $\sigma_{PE} = 120$ MPa sont également indiqués.

mement dense et la température faible, l'échantillonnage des configurations est toujours difficile, malgré l'utilisation du *parallel tempering*. Par conséquent, les valeurs de concentration simulées nécessitent d'être considérées avec prudence, en particulier à haute contrainte.

Le gonflement sous contrainte (voir tableau 6.4) est calculé à partir de l'extrapolation des données de densité du $n\text{C}_{70}$ amorphe de Zoller [67], soit une densité de 874 kg/m^3 à 293 K et 120 MPa. Comme on pouvait s'y attendre

avec une contrainte si forte, les valeurs de gonflement sont très faibles. Cela implique que la déformation des chaînes pontantes est très réduite.

Ces simulations dans l'ensemble osmotique montrent que la méthode consistant à imposer une contrainte supplémentaire sur la matrice polymère fonctionne. La concentration en gaz diminue nettement lorsque la contrainte imposée augmente. Cependant, les résultats préliminaires de cette étude comportent de nombreux points à vérifier et d'autres calculs devront être effectués.

1.3 Diffusion

Les simulations de dynamique moléculaire pour le calcul de la diffusion s'appuient sur les résultats des calculs Monte Carlo de solubilité de la partie 1.1, en l'absence de contrainte additionnelle. Les systèmes sont simulés dans l'ensemble *NVT* sur des durées allant de 30 à 80 ns et les coefficients de diffusion sont calculés sur des registres très longs de 1,8 ns, en raison du ralentissement de la diffusion à basse température. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

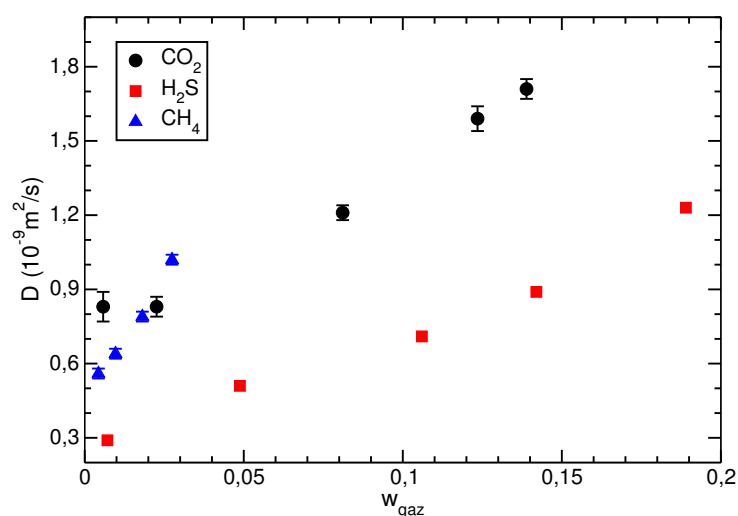


FIG. 6.8 – Coefficient de diffusion D pour CO₂, H₂S et CH₄ dans 15 chaînes de nC₇₀ à 293 K. Evolution en fonction de la fraction massique de gaz w_{gaz} .

La figure 6.8 présente les coefficients de diffusion pour CO₂, H₂S et CH₄ dans le nC₇₀ à 293 K. Comme observé à 433 K, la diffusion augmente avec la

concentration en gaz de la phase, ce qui traduit la plastification des chaînes lors de la solubilisation du gaz.

Flaconnèche *et al.* [111] et Michaels *et al.* [115] reportent des valeurs de coefficient de diffusion dans le polyéthylène semi-cristallin (voir tableau 6.5). Les expériences de perméabilité de Flaconnèche sont à 313 K. A partir des

gaz	Flaconnèche <i>et al.</i> [111]	Michaels <i>et al.</i> [115]
CO ₂	2,9.10 ⁻¹¹	9,1.10 ⁻¹¹
CH ₄	1,2.10 ⁻¹¹	5,4.10 ⁻¹¹

TAB. 6.5 – Coefficients de diffusion expérimentaux (exprimés en m²/s) à 293 K dans du polyéthylène de fraction volumique de phase amorphe $\alpha = 0,7$. Les données présentées pour Flaconnèche *et al.* [111] sont des valeurs calculées par extrapolation en utilisant l'énergie d'activation $E_D = 32$ kJ/mol pour CO₂ et 39,5 kJ/mol pour CH₄.

énergies d'activation (voir plus loin), il est possible de calculer le coefficient de diffusion à 293 K. De plus, dans le polyéthylène semi-cristallin, Michaels *et al.* [115] a montré que la diffusion n'a lieu que dans les zones amorphes (voir chapitre 2) et le coefficient de diffusion dans la région amorphe $D_{amorphe}$ est :

$$D_{amorphe} = D_{\alpha} \tau \beta \quad (6.2)$$

où τ et β sont respectivement les facteurs de tortuosité et d'immobilisation des chaînes et α est la fraction volumique de phase amorphe. Pour $\alpha = 0,7$, la valeur estimée de τ est de 1,43, et β vaut 0,85 pour CO₂ et 1,15 pour CH₄ [115].

Une différence importante, d'un ordre de grandeur, existe entre nos résultats de simulation et les expériences. Il apparaît clairement que l'effet de la contrainte du réseau de cristallites sur la phase amorphe n'est pas entièrement représenté par les termes τ et β . Ou bien, ce terme est entaché d'une erreur importante. Ainsi, il paraît étonnant que le facteur β soit inférieur à 1 pour CO₂, ce qui traduirait une accélération de la dynamique des chaînes en présence de gaz.

1.4 Enthalpie de solubilisation et énergie d'activation

Comme il a été dit dans le chapitre 2 dans la limite où la perméabilité ne dépend pas de la pression, *i. e.* dans le régime de Henry, la dépendance de

la solubilité S et du coefficient de diffusion D avec la température peut être écrite sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$S = S^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{sol}}{RT}\right) \quad (6.3)$$

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (6.4)$$

en reprenant les notations du chapitre 2.

A partir des données simulées de solubilité et de diffusion à 433 K et à 293 K, il est possible d'accéder aux enthalpies de solubilisation ΔH_{sol} et aux énergies d'activation de la diffusion E_D . Le tableau 6.6 regroupe ces grandeurs pour CO₂, H₂S et CH₄.

Gaz	ΔH_{sol} (kJ/mol)			E_D (kJ/mol)		
	ce travail	[111]	[106]	ce travail	[111]	[115]
CO ₂	-7,7	[-2;-1]	[-5;0,5]	14,4	[30;34]	[36;38]
H ₂ S	-11,6	-	-	20,6	-	-
CH ₄	-1,0	[3;4]	[-3;2]	17,8	[38;41]	[43;46]

TAB. 6.6 – Enthalpie de solubilisation ΔH_{sol} et énergie d'activation de la diffusion E_D pour CO₂, H₂S et CH₄ dans le polyéthylène. Comparaison avec les données expérimentales de Flaconnèche *et al.* [111] et Michaels *et al.* [106, 115].

La comparaison des valeurs d'enthalpies de solubilisation et d'énergies d'activation montre de grandes différences avec les données issues des expériences de Flaconnèche *et al.* [111] et de Michaels *et al.* [106, 115] effectuées dans le polyéthylène semi-cristallin. Il est vrai que l'estimation faite à partir des données simulées porte sur un écart important de température, entre 293 et 433 K, où de nombreux phénomènes se produisent dont la transition de phase semi-cristallin/liquide du polymère et le passage du point critique pour H₂S et CO₂. En conséquence, l'erreur commise sur l'évaluation de ces grandeurs est importante, d'autant plus que nos données à 293 K ne prennent pas en compte la cristallinité du polymère. Toutefois, les ordres de grandeur sont cohérents.

Il serait intéressant de réaliser une étude sur la dépendance en température de la solubilité et du coefficient de diffusion. Cette étude, sur une gamme plus restreinte, apporterait des résultats susceptibles d'être discutés plus en détails.

2 Mélanges de gaz : CH₄/CO₂

Des expériences de gravimétrie ont été réalisées à l'IFP sur des mélanges, à différentes compositions, de CH₄ et CO₂ dans le PE à 308 K et 3 MPa.

2.1 Solubilité

Préparation et détails des simulations

Quatre systèmes de compositions différentes ont été étudiés. La fraction molaire en CH₄ dans la phase vapeur $x_{\text{CH}_4}^v$ varie de 0,95 à 0,3. Les fugacités pour chaque constituant sont indiquées dans le tableau 6.7. Il apparaît que les

Composition $x_{\text{CH}_4}^v$	Fugacité (MPa)	
	CH ₄	CO ₂
0,3	0,885	1,875
0,6	1,737	1,088
0,8	2,301	0,553
0,95	2,723	0,142

TAB. 6.7 – Fugacités de CH₄ et CO₂ en mélange dans la phase vapeur à 308 K et 3 MPa. La composition de la phase vapeur est caractérisée par la fraction molaire en CH₄ $x_{\text{CH}_4}^v$.

gaz sont quasiment idéaux dans ces conditions de température et de pression.

Pour chaque système, le calcul de la solubilité a été fait en utilisant la technique de *parallel tempering* en faisant varier la température de 308 à 430 K sur 8 processeurs. Le PE est modélisé par 8 chaînes de nC₂₀₀. Les probabilités de tenter les différents mouvements Monte Carlo sont identiques à celles indiquées pour les simulations à 433 K (voir chapitre 5, section 2.1). La convergence a été atteinte rapidement en $50 \cdot 10^6$ pas Monte Carlo et les moyennes ont été prises sur autant de pas. Les autres paramètres de simulation sont indiqués dans l'appendice C.

Résultats des calculs

La figure 6.9 présente les concentrations obtenues en fonction de la composition de la phase vapeur en CH₄. Comme dans la section 1.1, les simulations surestiment largement, d'un facteur 5, la quantité de gaz solubilisée dans la

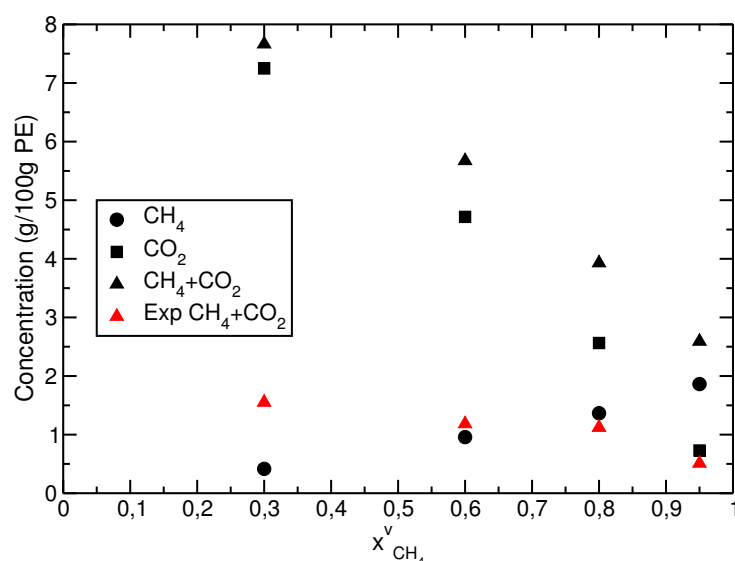


FIG. 6.9 – Concentrations en CH₄ et CO₂ (en noir) dans 8 chaînes de nC₂₀₀, en fonction de la composition de la phase vapeur $x_{\text{CH}_4}^v$, à 308 K et 3 MPa. Les résultats expérimentaux (en rouge) sont issus d'expériences de gravimétrie menées à l'IFP dans du PE semi-cristallin [112]. Les points expérimentaux sont corrigés du taux de phase amorphe (49%).

matrice polymère amorphe, quelle que soit la composition du mélange de gaz. Les concentrations en CH₄ et CO₂ évoluent linéairement avec la composition.

La figure 6.10 montre que les concentrations en CH₄ et CO₂ sont proportionnelles aux fugacités des gaz. La concentration de chaque constituant n'est pas affectée par la présence d'une autre espèce. La concentration en CO₂ dans la matrice polymère est très importante comparée à celle de CH₄, ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment sur les gaz purs (section 1.1).

L'utilisation de la contrainte additionnelle, discutée dans la section 1.2, pourrait être envisagée ici également mais n'a pas pu être réalisée faute de temps. Si elle est bien une propriété du matériau polymère et indépendante du gaz (ou de la composition du mélange gazeux en l'occurrence), alors en l'évaluant sur une composition chimique, il est possible de prédire les concentrations pour les autres compositions du mélange gazeux.

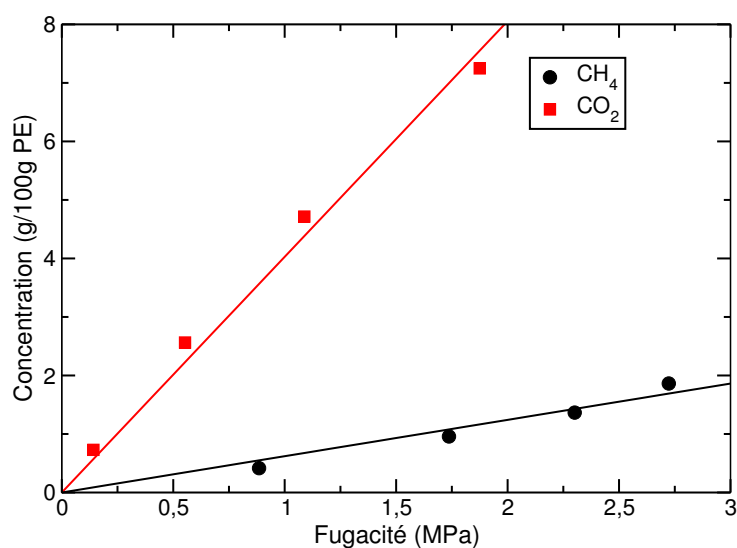


FIG. 6.10 – Concentrations en CH₄ et CO₂ dans 8 chaînes de nC₂₀₀, en fonction de la fugacité du constituant, à 308 K et 3 MPa.

2.2 Propriétés structurales

L'analyse des fonctions de distributions de paires révèle plusieurs particularités intéressantes au niveau de l'arrangement des molécules de gaz du mélange dans la matrice polymère. Les figures présentées ci-dessous concernent le mélange CH₄/CO₂ pour $x_{\text{CH}_4}^v = 0,6$.

Au niveau des interactions gaz/gaz (voir figure 6.11), il apparaît que les molécules de gaz ne sont pas réparties de manière homogène dans la matrice. Comme il a été constaté dans les simulations à haute température, les molécules de gaz ont tendance à se regrouper en agrégats au sein de la matrice. Qui plus est, les pics correspondant à CH₄/CH₄ et à C/C (centres de masse de CO₂) sont plus intenses que celui correspondant à CH₄/C. Cela montre que les agrégats de molécules se font préférentiellement entre molécules de même type.

Les fonctions de distribution de paires des interactions gaz/polymère (voir figure 6.12) indiquent que les molécules de gaz, aussi bien CO₂ que CH₄, se situent préférentiellement autour des bouts de chaîne, en accord avec les résultats à 433 K. Les interactions avec le corps des chaînes sont faibles comme en atteste la faible valeur du $g(r)$ pour les groupements CH₂. Ces derniers sont perçus par les molécules de gaz comme un milieu quasiment homogène. Toutefois, pour CH₄, la structure adoptée à courte distance vis-

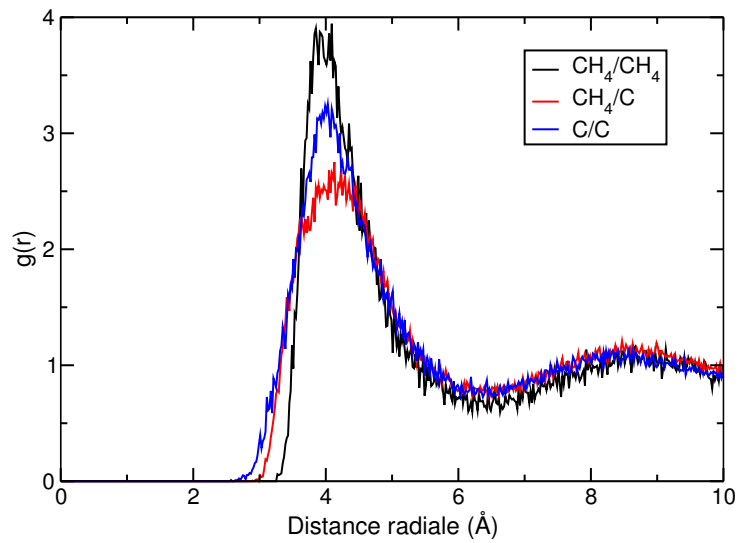


FIG. 6.11 – Fonction de distribution de paires des interactions gaz/gaz pour un mélange CH₄/CO₂ (6/4) dans 8 chaînes de nC₂₀₀ à 308 K et 3 MPa. « C » représente le centre de masse de CO₂.

à-vis des CH₂ est plus ordonnée qu'à haute température, où les deux pics étaient de même intensité.

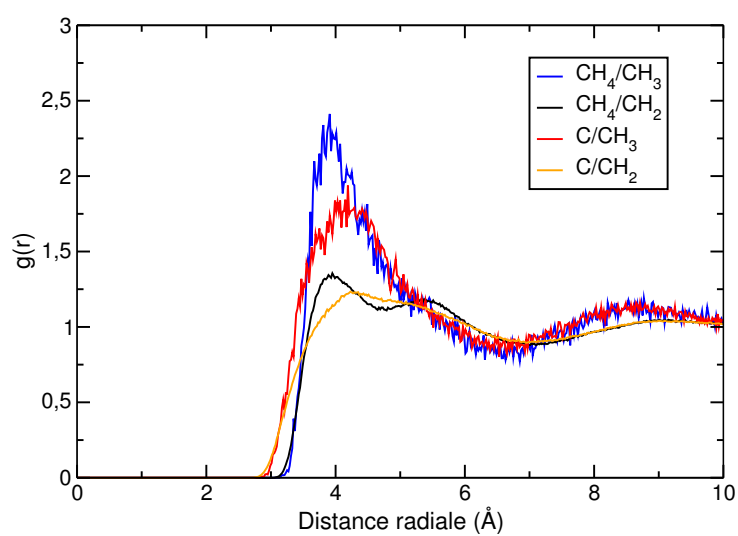


FIG. 6.12 – Fonction de distribution de paires des interactions gaz/polymère pour un mélange CH_4/CO_2 (6/4) dans 8 chaînes de $n\text{C}_{200}$ à 308 K et 3 MPa. « C » représente le centre de masse de CO_2 .

3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a pu voir que, malgré les difficultés d'échantillonnage liées à la faible température, les simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire donnent de bons résultats, qui confirment les tendances observées à haute température, dans le PE fondu. L'abaissement de la température ne change pas significativement les propriétés de perméabilité de la phase amorphe. La solubilité de H₂S est environ le double de celle de CO₂. La solubilité de CH₄ reste très faible en comparaison.

En l'absence de contrainte supplémentaire à la pression de gaz, la solubilité de CO₂ est largement surestimée. L'ensemble osmotique permet d'imposer une contrainte isotrope, pouvant jouer un rôle différent de la pression de gaz. La contrainte additionnelle σ_{PE} représente l'influence du réseau de cristallites sur la phase amorphe. L'expansion de la phase amorphe sous l'effet de la solubilisation des gaz est entravée par le réseau de cristallites. Pour évaluer σ_{PE} , un ajustement d'après les résultats expérimentaux de CO₂ a été effectué à trois pressions s'échelonnant de 0,8 à 5 MPa. Il est apparu que la contrainte σ_{PE} est indépendante de la concentration en gaz, et du gonflement de la matrice. D'autres calculs semblent toutefois nécessaires afin de confirmer ce résultat.

L'ensemble osmotique permet également la modélisation de mélanges de gaz dont la composition est contrôlée précisément. Différentes compositions pour le mélange CH₄/CO₂ ont été étudiées en Monte Carlo. Comme pour les gaz purs, la solubilité est surestimée à basse température. L'ajout de la contrainte σ_{PE} permettrait de corriger ces résultats. Au niveau de l'arrangement local des molécules de gaz dans la matrice, il est apparu qu'elles ont tendance à se regrouper en agrégats constitués de molécules de type identique. Comme il a été observé à haute température, il n'y a aucune affinité particulière entre les molécules de gaz et le corps de chaînes de polymère. L'aggrégation se fait préférentiellement autour de bouts de chaîne. Toutefois, comme les bouts de chaîne sont très peu nombreux, comparativement aux groupements CH₂, il est statistiquement peu probable de trouver une molécule de gaz proche d'un CH₃.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

La perméation de gaz dans les polymères est un champ d'investigations aussi bien expérimentalement qu'en modélisation et fait l'objet d'enjeux industriels importants liés à l'utilisation des polymères pour leurs propriétés barrières vis-à-vis du transport des gaz ou comme membrane dans les procédés de séparation.

L'objectif de cette thèse a été de mettre au point un modèle prédictif de perméation de CO_2 , H_2S et CH_4 dans le polyéthylène pour de larges gammes de pression, température et composition chimique du gaz. Cela a requis la mise en place d'outils méthodologiques spécifiques à la simulation des systèmes gaz/polymère en modélisation moléculaire, et en particulier en Monte Carlo.

Un ensemble statistique, plus adapté que l'ensemble de Gibbs [15], a été introduit dans le code : l'*ensemble osmotique* [25]. Il permet le contrôle précis de la composition chimique du gaz, en imposant le potentiel chimique des constituants. Il permet également de calculer la solubilité d'un gaz dans la phase polymère soumise à une contrainte, indépendante de la pression du gaz, pouvant modéliser l'influence du réseau de cristallites sur la phase amorphe.

Pour échantillonner efficacement les configurations de la phase polymère en Monte Carlo, trois mouvements spécifiques aux polymères ont été programmés dans le code : la *Rotation Concertée* [2], le *Double Pontage* et le *Double Repontage Interne* [4, 6–8]. Malgré de faibles taux d'acceptation, en particulier pour les mouvements de pontage, l'apport de ces mouvements Monte Carlo à l'échantillonnage des configurations est considérable, surtout lorsqu'ils sont utilisés ensemble au cours de la simulation. Le déplacement carré moyen des chaînes, ainsi que la décorrélation du vecteur tête-queue sont améliorés de manière significative. Les caractéristiques structurales du fondu de polyéthylène ainsi modélisé sont en accord avec les modèles théoriques. Les degrés de liberté de la matrice polymère sont bien échantillonnés

et cela permet une bonne modélisation du polymère amorphe.

La technique de *parallel tempering* a été utilisée avec succès au cours de cette thèse. On a pu observer que les résultats obtenus à partir d'une même simulation en parallèle étaient plus homogènes entre eux que ceux obtenus suite aux différentes simulations séquentielles (sur 1 processeur), qui présentaient parfois des « accidents »¹. L'utilisation plus systématique des simulations parallèles paraît donc recommandée pour la poursuite de ce travail.

Les propriétés PVT de la phase polymère, calculées par la simulation, sont en très bon accord avec les données expérimentales. Compte tenu de l'importance du volume libre dans le phénomène de perméation des gaz, ce prérequis est indispensable et valide l'utilisation du potentiel AUA4 [53] pour modéliser les chaînes de polyéthylène.

Les résultats de solubilité à haute température dans les chaînes courtes, ont permis de valider les potentiels moléculaires de CO₂ [30] et H₂S [34]. Un excellent accord entre simulations et expériences a été trouvé. Le potentiel de Harris et Yung [30] pour le CO₂ montre toutefois une tendance systématique à surestimer la concentration de gaz solubilisé dans les chaînes longues. Une réoptimisation du potentiel est à envisager pour corriger ce défaut [99].

Il est apparu que H₂S est environ deux fois plus soluble que CO₂, aussi bien à 293 K qu'à 433 K, conformément aux expériences réalisées dans les alcanes courts. CH₄ ne se solubilise que très faiblement comparativement aux deux gaz précités. On a montré de plus que le gonflement est proportionnel au nombre de molécules de gaz présentes dans la matrice. Les trois gaz étudiés présentent également un volume molaire « apparent » identique dans le polyéthylène. Pour H₂S et CO₂, le gonflement peut atteindre près de 20% à des pressions de 3 MPa ou plus, ce qui n'est pas négligeable.

La diffusion est dépendante de la concentration en gaz dans la matrice polymère. A forte concentration, la dynamique locale des chaînes est modifiée suite à la plastification du polymère par les molécules de gaz qui diffusent plus rapidement. Sur le système CO₂/nC₂₀₀ à 433 K, il a été observé que la relaxation des segments de 30 atomes de carbone environ est affectée significativement par la présence des molécules de gaz.

Au niveau de la répartition des molécules de gaz à l'intérieur de la matrice polymère, il a été observé qu'elles ont tendance à s'organiser en clusters de molécules de même type. Les interactions gaz/polymère montrent que les molécules de gaz se positionnent préférentiellement à proximité des bouts de chaînes qui sont plus mobiles et libèrent de l'espace pour la solubilisation. Les groupements CH₂ de la chaîne sont perçus de manière homogène par les

¹par exemple le système CH₄/nC₂₀₀ à 433 K à 0,1 et 1 MPa.

gaz qui n'ont aucune affinité particulière pour eux. Ces résultats rejoignent les observations publiées dans la littérature sur le sujet [11, 25, 74].

A basse température, la solubilité est largement surestimée si aucune disposition n'est prise pour modéliser l'influence du réseau de cristallites sur la phase amorphe simulée. L'ensemble osmotique permet d'imposer, en plus de la pression de gaz, une contrainte isotrope caractéristique du polymère semi-cristallin. Convenablement ajustée, cette contrainte permet de reproduire l'influence du réseau cristallin sur la phase amorphe. Cette utilisation de l'ensemble osmotique n'a jamais été reportée dans la littérature et constitue un point de départ important pour la modélisation de la perméation dans les polymères semi-cristallins. L'ajustement de cette contrainte sur les résultats expérimentaux a révélé qu'elle semblait indépendante du gonflement de la matrice, contrairement à ce qui était attendu. Ce résultat, établi sur trois valeurs de gonflement, demande confirmation et d'autres calculs sont en cours.

Pour la poursuite de ce travail, il est envisageable d'améliorer encore l'échantillonnage des configurations en Monte Carlo. Introduire de la polydispersité dans les longueurs de chaîne de polymère pourrait être bénéfique et permettrait d'accepter les mouvements de reponage plus fréquemment. D'autres mouvements tels que le *End Bridging* [4, 117] pourraient être introduits dans le code.

L'utilisation de pas de dynamique moléculaire dans les simulations Monte Carlo (*Hybrid Monte Carlo*) est une technique qui permettrait d'allier les atouts de la dynamique à ceux du Monte Carlo. En dynamique, les mouvements des molécules sont simultanés et concertés. La relaxation du système est donc réalisée plus efficacement que par des mouvements aléatoires de particules isolées. Après l'insertion d'une molécule de gaz, quelques pas de dynamique équilibreraient rapidement le système. Afin de préserver la micro-réversibilité, cela nécessite cependant l'ajout du potentiel d'élongation dans le code ce qui constitue un gros travail de programmation.

Au niveau des systèmes d'étude, il pourrait être intéressant de modéliser le PVDF. Un travail préliminaire a été mené sur le potentiel du groupement CF_2 proposé par Cummings *et al.* [57] dans le cadre du polyéthylène perfluoré. Il faudra néanmoins l'approfondir pour développer un potentiel de torsion pour la séquence $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$. Le manque de résultats expérimentaux sur les propriétés PVT de chaînes courtes de PVDF apparaît comme un obstacle important à l'optimisation, ou à la validation, du potentiel.

Enfin une étude plus approfondie du polymère semi-cristallin peut être entreprise à la lumière des résultats obtenus dans cette thèse. Le rôle de la phase cristalline et son influence sur la phase amorphe restent encore à élucider aussi bien de manière qualitative que quantitative. Il serait également

intéressant de déterminer les évolutions de la contrainte isotrope σ_{PE} en fonction de la température, ou du taux de cristallinité.

Au cours des différents échanges que nous avons pu avoir avec d'autres équipes, il est apparu que cette thématique suscite un intérêt croissant, notamment de la part des personnes travaillant dans le domaine des membranes pour la séparation. Il existe encore de nombreuses pistes à explorer pour poursuivre ce travail, qui est une première pierre apportée à la modélisation moléculaire de la perméation dans les polymères semi-cristallins.

Bibliographie

- [1] Flaconnèche, B., Martin, J., and Klopffer, M. H. Transport properties of gases in polymers: experimental methods. *Oil and Gas Science and Technology* **56**(3), 245–259 (2001).
- [2] Dodd, L. R., Boone, T. D., and Theodorou, D. N. A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses. *Molecular Physics* **78**(4), 961–996 (1993).
- [3] Pant, P. V. K. and Theodorou, D. N. Variable connectivity method for the atomistic Monte Carlo simulation of polydisperse polymer melts. *Macromolecules* **28**, 7224–7234 (1995).
- [4] Mavrantzas, V. G., Boone, T. D., Zervopoulou, E., and Theodorou, D. N. End-bridging Monte Carlo: a fast algorithm for atomistic simulation of condensed phases of long polymer chains. *Macromolecules* **32**, 5072–5096 (1999).
- [5] Uhlherr, A., Mavrantzas, V. G., Doxastakis, M., and Theodorou, D. N. Directed bridging methods for fast atomistic Monte Carlo simulations of bulk polymers. *Macromolecules* **34**, 8554–8568 (2001).
- [6] Karayiannis, N. C., Giannousaki, A. E., Mavrantzas, V. G., and Theodorou, D. N. Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm. *J. Chem. Phys.* **117**(11), 5465–5479 (2002).
- [7] Karayiannis, N. C., Mavrantzas, V. G., and Theodorou, D. N. A novel Monte Carlo scheme for the rapid equilibration of atomistic model polymer systems of precisely defined molecular architecture. *Phys. Rev. Lett.* **88**(10), 103503–1–4 (2002).
- [8] Theodorou, D. N. Understanding and predicting structure-property relations in polymeric materials through molecular simulations. *Molecular Physics* **102**(2), 147–166 (2004).

- [9] de Pablo, J. J., Laso, M., and Suter, U. W. Simulation of the solubility of alkanes in polyethylene. *Macromolecules* **26**(23), 6180–6183 (1993).
- [10] de Pablo, J. J., Laso, M., Suter, U. W., and Cochran, H. D. Continuum configurational bias Monte Carlo studies of alkanes and polyethylene. *Fluid Phase Equilibria* **83**, 323–331 (1993).
- [11] Nath, S. K. and de Pablo, J. J. Solubility of small molecules and their mixtures in polyethylene. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3539–3544 (1999).
- [12] Nath, S. K., de Pablo, J. J., and de Bellis, A. D. Molecular simulation of physical properties of hindered-amine light stabilizers in polyethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **121**(17), 4252–4261 (1999).
- [13] Escobedo, F. A. and de Pablo, J. J. Simulation and theory of the swelling of athermal gels. *J. Chem. Phys.* **106**(2), 793–810 (1997).
- [14] Escobedo, F. A. and de Pablo, J. J. Simulation of swelling of model polymeric gels by subcritical and supercritical solvents. *J. Chem. Phys.* **110**(2), 1290–1298 (1999).
- [15] Panagiotopoulos, A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.* **61**, 813–826 (1987).
- [16] Klopffer, M. H. and Flaconnèche, B. Transport properties of gases in polymers: bibliographic review. *Oil and Gas Science and Technology* **56**(3), 223–244 (2001).
- [17] George, S. C. and Thomas, S. Transport phenomena through polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 985–1017 (2001).
- [18] Fick, A. E. Über diffusion. *Progg. Ann.* **94**, 59–86 (1855).
- [19] Mark, J. E., editor. *Physical properties of polymers handbook*, chapter 61. Springer, 2nd edition (2007).
- [20] Naito, Y., Kamiya, Y., Terada, K., Mizoguchi, K., and Wang, J. S. Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 945–950 (1996).
- [21] Michaels, A. S. and Parker Jr, R. B. Sorption and flow of gases in polyethylene. *J. of Polymer Science* **41**, 53–71 (1959).

- [22] Michaels, A. S., Vieth, W. R., and Barrie, J. A. Solution of gases in poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Phys.* **34**, 1–12 (1963).
- [23] Ibergay, C., Ghoufi, A., Goujon, F., Ungerer, P., Boutin, A., Rousseau, B., and Malfreyt, P. Molecular simulations of the n-alkane liquid-vapor interface: interfacial properties and their long range corrections. *Phys. Rev. E* **75**(5), 015602 Part 1 (2007).
- [24] Escobedo, F. A. Novel pseudoensembles for simulation of multicomponent phase equilibria. *J. Chem. Phys.* **108**(21), 8761–8772 (1998).
- [25] Banaszak, B. J., Faller, R., and de Pablo, J. Simulation of the effects of chain architecture on the sorption of ethylene in polyethylene. *J. Chem. Phys.* **120**(23), 11304–11315 (2004).
- [26] Spyriouni, T., Economou, I. G., and Theodorou, D. N. Phase equilibria of mixtures containing chain molecules predicted through a novel simulation scheme. *Phys. Rev. Lett.* **80**(20), 4466–4469 (1998).
- [27] Kong, C. L. Combining rules for intermolecular potential parameters II Rules for the Lennard-Jones (12-6) potential and the Morse potential. *J. Chem. Phys.* **59**, 2464–2467 (1973).
- [28] Delhommelle, J. and Millie, P. Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation. *Mol. Phys.* **99**(8), 619–625 (2001).
- [29] Ungerer, P., Boutin, A., and Tavitian, B. *Applications of molecular simulation in the oil and gas industry*. IFP publications, (2005).
- [30] Harris, J. G. and Yung, K. H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *J. Phys. Chem.* **99**, 12021–12024 (1995).
- [31] Zhang, Z. G. and Duan, Z. H. An optimized molecular potential for carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **122**(21), 214507–1–15 (2005).
- [32] Vrabc, J., Stoll, J., and Hasse, H. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids. *J. Phys. Chem. B* **105**(48), 12126–12133 (2001).
- [33] Potoff, J. J., Errington, J. R., and Panagiotopoulos, A. Z. Molecular simulation of phase equilibria for mixtures of polar and non-polar components. *Mol. Phys.* **97**(10), 1073–1083 (1999).

- [34] Kristof, T. and Liszi, J. Effective intermolecular potential for fluid hydrogen sulfide. *J. Phys. Chem. B* **101**, 5480–5483 (1997).
- [35] Nath, S. K. Molecular simulation of vapor-liquid phase equilibria of hydrogen sulfide and its mixtures with alkanes. *J. Phys. Chem. B* **107**(35), 9498–9504 (2003).
- [36] Kamath, G., Lubna, N., and Potoff, J. J. Effect of partial charge parametrization on the fluid phase behaviour of hydrogen sulfide. *J. Chem. Phys.* **123**(12), 124505 (2005).
- [37] Lin, W., Yang, Q., and Zhong, C. Molecular simulation of vapor-liquid equilibria of toxic gases. *Fluid Phase Equilibria* **220**(1), 1–6 (2004).
- [38] Möller, D., Oprzynski, J., Müller, A., and Fischer, J. Prediction of thermodynamics properties of fluid mixtures by molecular-dynamics simulations - methane ethane. *Mol. Phys.* **75**(2), 363–378 (1992).
- [39] Fischer, J., Lustig, R., Breitenfelder-Manske, H., and Lemming, W. Influence of intermolecular potential parameters on orthobaric properties of fluids consisting of spherical and linear molecules. *Mol. Phys.* **52**(2), 485–497 (1984).
- [40] Saager, B. and Fischer, J. Predictive power of effective intermolecular pair potentials: MD simulations results for methane up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria* **57**(1-2), 35–46 (1990).
- [41] Skarmoutsos, I., Kampanakis, L. I., and Samios, J. Investigation of the vapor-liquid equilibrium and supercritical phase of pure methane via computer simulations. *J. Molecular. Liquids* **117**(1-3), 33–41 (2005).
- [42] Cui, Q. and Smith Jr, V. H. Analysis of solvation structure and thermodynamics of methane in water by reference interaction site model theory using an all-atom model. *J. Chem. Phys.* **113**(22), 10240–10245 (2000).
- [43] Nath, S. K. and de Pablo, J. J. Simulation of vapour-liquid equilibria for branched alkanes. *Mol. Phys.* **98**(4), 231–238 (2000).
- [44] Jorgensen, W. L. and Madura, J. D. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984).
- [45] Siepmann, J. I., Karaborni, S., and Smit, B. Simulating the critical behaviour of complex fluids. *Nature* **385**, 330–332 (1993).

- [46] Martin, M. G. and Siepmann, J. I. Transferable potentials for phase equilibria 1. United-atom description of n-alkanes. *J. Phys. Chem. B* **102**, 2569 (1998).
- [47] Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., and Tirado-Rives, J. Developing and testing of the OPLS-AA force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- [48] Chen, B. and Siepmann, J. I. Transferable potentials for phase equilibria.3. Explicit-hydrogen description of normal alkanes. *J. Phys. Chem. B* **103**(25), 5370–5379 (1999).
- [49] Chen, B., Martin, M. G., and Siepmann, J. I. Thermodynamic properties of the William, OPLS-AA and MMFF94 all-atom force fields for normal alkanes. *J. Phys. Chem.* **102**(14), 2578–2586 (1998).
- [50] Halgren, T. A. Merck molecular force field.I. Basis, form, scope, parameterization and performance of MMFF94. *J. Comput. Chem.* **17**(5-6), 490–519 (1996).
- [51] Halgren, T. A. Merck molecular force field.II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions. *J. Comput. Chem.* **17**(5-6), 520–552 (1996).
- [52] Williams, D. E. Nonbonded potentials parameters derived from crystalline hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **47**(11), 4680–4684 (1967).
- [53] Ungerer, P., Beauvais, C., Delhommelle, J., Boutin, A., Rousseau, B., and Fuchs, A. H. Optimization of the anisotropic united atoms intramolecular potential for n-alkanes. *J. Chem. Phys.* **112**, 5499–5510 (2000).
- [54] Bytner, O. G. and Smith, G. D. Quantum chemistry based force field for simulations of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **33**(11), 4264–4270 (2000).
- [55] Gee, R. H., Fried, L. F., and Cook, R. C. Structure of chlorotrifluoroethylene/vinylidene fluoride random copolymers and homopolymers by molecular dynamics simulations. *Macromolecules* **34**(9), 3050–3059 (2001).
- [56] Hariharan, A. and Harris, J. G. Structure and thermodynamics of the liquid-vapor interface of fluorocarbons and semifluorinated alkane diblocks: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* **101**(5), 4156–4165 (1994).

- [57] Cui, S. T., Siepmann, J. I., Cochran, H. D., and Cummings, P. T. Intermolecular potentials and vapor-liquid phase equilibria of perfluorinated alkanes. *Fluid Phase Equilibria* **146**(1-2), 51–61 (1998).
- [58] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, (1987).
- [59] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **81**(1), 511–519 (1984).
- [60] Hoover, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**(3), 1695–1697 (1985).
- [61] Martyna, G. J., Klein, M. L., and Tuckerman, M. Nosé-Hoover chains : the canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* **97**(4), 2635–2643 (1992).
- [62] Frenkel, D. and Smit, B. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, (1996).
- [63] Martyna, G. J. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Mol. Phys.* **87**(5), 1117–1157 (1996).
- [64] Kärger, J. and Ruthven, D. M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. John Wiley & Sons, inc., (1992).
- [65] Kofke, D. A. On the acceptance probability of replica-exchange Monte Carlo trials. *J. Chem. Phys.* **117**(15), 6911 (2002).
- [66] Ungerer, P., Lachet, V., and Tavittian, B. Application of molecular simulation in oil and gas production and processing. *Oil and Gas Science and Technology* **61**(3), 387–403 (2006).
- [67] Zoller, P. and Walsh, D. J. *Standard pressure-volume-temperature data for polymers*. Technomic publishing Co, (1995).
- [68] Zoller, P. The pressure-volume-temperature properties of three well-characterized low-density polyethylenes. *J. of Appl. Pol. Sci.* **23**, 1051–1056 (1979).
- [69] Dee, G. T., Ougizawa, T., and Walsh, D. J. The pressure-volume-temperature properties of polyethylene, poly(dimethylsiloxane), poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) as a function of molecular weight. *Polymer* **33**(16), 3462–3469 (1992).

- [70] Maloney, D. P. and Prausnitz, J. M. Thermodynamic properties of liquid polyethylene. *J. of Appl. Pol. Sci.* **18**, 2703–2710 (1979).
- [71] Pearson, D. S., Strate, G. V., von Meerwall, E., and Schilling, F. C. Viscosity and self-diffusion coefficient of linear polyethylene. *Macromolecules* **20**, 1133–1141 (1987).
- [72] Pant, P. V. K., Han, J., Smith, G. D., and Boyd, R. H. A molecular dynamics simulation of polyethylene. *J. Chem. Phys.* **99**(1), 597–604 (1993).
- [73] Pant, P. V. K. and Boyd, R. H. Molecular dynamics simulation of diffusion of small penetrants in polymers. *Macromolecules* **26**(4), 679–686 (1993).
- [74] Nath, S. K., Banaszak, B. J., and de Pablo, J. J. Simulation of ternary mixtures of ethylene, 1-hexene, and polyethylene. *Macromolecules* **34**(22), 7841–7848 (2001).
- [75] Theodorou, D. N. and Suter, U. W. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass. *Macromolecules* **18**(7), 1467–1478 (1985).
- [76] McKechnie, J. I., Brown, D., and Clarke, J. H. R. Methods of generating dense relaxed amorphous polymer samples for use in dynamic simulations. *Macromolecules* **25**(5), 1562–1567 (1992).
- [77] Brown, D., Clarke, J. H. R., Okuda, M., and Yamazaki, T. The preparation of polymer melt samples for computer simulations. *J. Chem. Phys.* **100**(8), 6011–6018 (1994).
- [78] Papon, P. and Leblond, J. *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann, éditeur des sciences et des arts, (1990).
- [79] de Gennes, P. G. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, (1979).
- [80] Sperling, L. H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons, inc., 4th edition, (2006).
- [81] Müller-Plathe, F. Diffusion of penetrants in amorphous polymers: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* **94**(4), 3192–33199 (1991).
- [82] Kucukpinar, E. and Doruker, P. Molecular simulations of small gas diffusion and solubility in copolymers of styrene. *Polymer* **44**(12), 3607–3620 (2003).

- [83] Neyertz, S. and Brown, D. Influence of system size in molecular dynamics simulations of gas permeation in glassy polymers. *Macromolecules* **37**, 10109–10122 (2004).
- [84] Neyertz, S., Douanne, A., and Brown, D. Effect of interfacial structure on permeation properties of glassy polymers. *Macromolecules* **38**, 10286–10298 (2005).
- [85] Pavel, D. and Shanks, R. Molecular dynamics simulations of diffusion of O₂ and CO₂ in blends of amorphous poly(ethylene terephthalate) and related polyesters. *Polymer* **46**(16), 6135–6147 (2005).
- [86] Meunier, M. Diffusion coefficients of small gas molecules in amorphous cis-1,4-polybutadiene estimated by molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* **123**(13), 134906–1–7 (2005).
- [87] Cozmuta, I., Blanco, M., and Goddard III, W. A. Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *J. Phys. Chem. B* **111**(12), 3151–3166 (2007).
- [88] Greenfield, M. L. Simulation of small molecule diffusion using continuous space disordered networks. *Mol. Phys.* **102**(4), 421–430 (2004).
- [89] Paricaud, P., Galindo, A., and Jackson, G. Modeling the cloud curves and the solubility of gases in amorphous and semicrystalline polyethylene with the SAFT-VR approach and Flory theory of crystallization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 6871–6889 (2004).
- [90] Haslam, A. J., von Solms, N., Adjiman, C. S., Galindo, A., Jackson, G., Paricaud, P., Michelsen, M. L., and Kontogeorgis, G. M. Predicting enhanced absorption of light gases in polyethylene using simplified PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilibria* **243**(1-2), 74–91 (2006).
- [91] Novak, A., Bobak, M., Kosek, J., Banaszak, B. J., Lo, D., Widya, T., Ray, W. H., and de Pablo, J. J. Ethylene and 1-hexene sorption in LLDPE under typical gas-phase reactor conditions: experiments. *J. of Appl. Pol. Sci.* **100**, 1124–1136 (2006).
- [92] Lei, Z., Ohyabu, H., Sato, Y., Inomata, H., and Smith Jr, R. L. Solubility, swelling degree and crystallinity of carbon dioxide-polypropylene system. *J. of Supercritical Fluids* **40**(3), 452–461 (2007).

- [93] Bourasseau, E., Ungerer, P., and Boutin, A. Prediction of equilibrium properties of cyclic alkanes by Monte Carlo simulation - new anisotropic united atoms potential - new transfer bias method. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5483 (2002).
- [94] Bourasseau, E., Haboudou, M., Boutin, A., Fuchs, A. H., and Ungerer, P. New optimization method for intermolecular potentials - Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins - Predictions of equilibrium properties. *J. Chem. Phys.* **118**, 3020 (2003).
- [95] Toxvaerd, S. Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes. *J. Chem. Phys.* **93**, 4290 (1990).
- [96] Toxvaerd, S. Equation of state of alkanes II. *J. Chem. Phys.* **107**, 5197–5204 (1997).
- [97] Laugier, S. and Richon, D. Vapor-liquid equilibria for hydrogen sulfide + hexane, + cyclohexane, + benzene, + pentadecane, and (hexane + pentadecane). *J. Chem. Eng. Data* **40**, 153–159 (1995).
- [98] Breman, B. B., Beenackers, A. A. C. M., Rietjens, E. W. J., and Stege, R. J. H. Gas-liquid solubilities of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, water, 1-alcohols and n-paraffins in hexadecane, octacosane, 1-hexadecanol, phenanthrene, and tetraethylene glycol at pressures up to 5.5 MPa and temperatures from 293 K to 553 K. *J. Chem. Eng. Data* **39**(4), 647–666 (1994).
- [99] Ungerer, P., Wender, A., Demoulin, G., Bourasseau, E., and Mougin, P. Application of Gibbs ensemble and NPT Monte Carlo simulation to the development of improved processes for H₂S-rich gases. *Mol. Sim.* **30**(10), 631–648 (2004).
- [100] Gasem, K. A. M. and Robinson Jr, R. L. Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C₂₀ – C₄₄) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423K. *J. Chem. Eng. Data* **30**(1), 53–56 (1985).
- [101] Durrill, P. L. and Griskey, R. G. Diffusion and solution of gases into thermally softened or molten polymers. *AIChE Journal* **15**(1), 106–110 (1969).
- [102] Chaudhary, B. I. and Johns, A. I. Solubilities of nitrogen, isobutane and carbon dioxide in polyethylene. *Journal of Cellular Plastics* **34**, 312–328 (1998).

- [103] Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Sumarno, Takishima, S., and Masuoka, H. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene and polystyrene under high pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilibria* **162**, 261–276 (1999).
- [104] Areerat, S., Funami, E., Hayata, Y., Nakagawa, D., and Oshima, M. Measurement and prediction of diffusion coefficients of supercritical CO₂ in molten polymers. *Pol. Eng. Sci.* **44**(10), 1915–1924 (2004).
- [105] Lundberg, J. L. Diffusivities and solubilities of methane in linear polyethylene melts. *J. of Polym. Sci.: Part A* **2**, 3925–3931 (1964).
- [106] Michaels, A. S. and Bixler, H. J. Solubility of gases in polyethylene. *J. of Polym. Sci.* **50**, 393–412 (1961).
- [107] Ash, R., Barrer, R. M., and Palmer, D. G. Solubility and transport of gases in nylon and polyethylene. *Polymer* **11**(8), 421–435 (1970).
- [108] Takeuchi, H. and Okazaki, K. Molecular dynamics simulation of diffusion of simple gas molecules in a short chain polymer. *J. Chem. phys.* **92**(9), 5643–5652 (1990).
- [109] Müller-Plathe, F. Molecular dynamics simulation of gas transport in amorphous polypropylene. *J. Chem. Phys.* **96**(4), 3200–3205 (1992).
- [110] Gee, R. H. and Boyd, R. H. Small penetrant diffusion in polybutadiene: a molecular dynamics simulation study. *Polymer* **36**(7), 1435–1440 (1995).
- [111] Flaconnèche, B., Martin, J., and Kloppfer, M. H. Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride). *Oil and Gas Science and Technology* **56**(3), 261–278 (2001).
- [112] Lachet, V., Flaconnèche, B., and de Hemptine, J. C. Propriétés d'équilibre de polymères semi-cristallins : compilation de mesures PVT et de données de solubilité. Technical Report 56401, IFP, (2001).
- [113] Li, N. N. and Long, R. B. Permeation through plastic films. *AIChE Journal* **15**(1), 73–80 (1969).
- [114] Togawa, J., Horiuchi, J., Kanno, T., and Kobayashi, M. Freeze-purged-desorption method for quantitative evaluation of CO₂-solubility in polymeric films. *J. of Membrane Science* **182**, 125–128 (2001).

-
- [115] Michaels, A. S. and Bixler, H. J. Flow of gases through polyethylene. *J. of Polym. Sci.* **50**, 413–439 (1961).
- [116] Rogers, C. E., Stannett, V., and Szwarc, M. The sorption of organic vapors by polyethylene. *J. Phys. Chem.* **63**(9), 1406–1413 (1959).
- [117] Uhlherr, A., Doxastakis, M., Mavrantzas, V. G., Theodorou, D. N., Leak, S. J., Adams, N. E., and Nyberg, P. E. Atomic structure of a high polymer melt. *Europhys. Lett.* **57**(4), 506–511 (2002).

Annexe A

Résolution géométrique de *ConRot*

Des ϕ_i à la fonction \mathcal{F}

Le problème géométrique de ce mouvement concerne la recherche de tous les jeux de $(\phi_0 \dots \phi_6)$ (cf chapitre 3, section 5.4) qui satisfassent aux contraintes du problème, à savoir : les longueurs de liaison, les angles de pliage et les positions des centres de force avant 0 et après 5 inclus restent inchangés. L'angle pilote ϕ_0 étant choisi aléatoirement au départ du mouvement, il fait aussi partie des contraintes du système.

On désignera dorénavant par \mathbf{r}_i la position dans l'espace du centre de force i , par \mathbf{l}_i le vecteur de la liaison i (entre les centres de force $i-1$ et i) dans le référentiel de la liaison i , par \mathbf{u}_i le vecteur unitaire orienté selon la liaison i , et par θ_i le supplémentaire de l'angle de pliage entre la liaison $i-1$ et i . L'exposant (i) indique que l'on se place dans le référentiel lié à la liaison i .

Au cours du mouvement le triplet \mathbf{r}_5 , \mathbf{r}_6 et \mathbf{r}_7 reste inchangé. Il peut être décrit par 3 variables : \mathbf{r}_5 , \mathbf{u}_6 et γ_6 où γ est l'angle d'Euler. Le problème est résolu dans le référentiel lié à la liaison 1. Cela donne les équations suivantes :

$$\mathbf{r}_5^{(1)} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{T}_1(\mathbf{l}_2 + \mathbf{T}_2(\mathbf{l}_3 + \mathbf{T}_3(\mathbf{l}_4 + \mathbf{T}_4\mathbf{l}_5))) \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{u}_6^{(1)} = \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2\mathbf{T}_3\mathbf{T}_4\mathbf{T}_5\mathbf{e}_1 \quad (\text{A.2})$$

où $\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0)^T$ et \mathbf{T}_i est la matrice de transformation orthogonale permettant le passage du référentiel lié à la liaison $i+1$ à celui lié à la liaison i . Elle est donnée par :

$$\mathbf{T}_i = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \phi_i & -\cos \theta_i \cos \phi_i & \sin \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i & -\cos \theta_i \sin \phi_i & -\cos \phi_i \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

De la première composante de l'équation (A.2), il est possible d'extraire l'expression suivante :

$$[\mathbf{u}_6^{(1)}]^T \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_3 \mathbf{T}_4 \mathbf{e}_1 = \cos \theta_5 \quad (\text{A.4})$$

Les deux autres composantes permettent d'obtenir de façon univoque ϕ_5 . Il ne reste qu'à déterminer ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 . Grâce aux 3 composantes de l'équation (A.1), ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 peuvent s'exprimer comme fonction de ϕ_1 . Cette fonction est notée \mathcal{F} et vaut :

$$\mathcal{F}(\phi_1) = [\mathbf{u}_6^{(1)}]^T \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_3 \mathbf{T}_4 \mathbf{e}_1 - \cos \theta_5 \quad (\text{A.5})$$

Pour connaître toutes les configurations possibles de $(\phi_0 \dots \phi_6)$ qui satisfassent aux contraintes, il s'agit donc de trouver les ϕ_1 tels que la fonction \mathcal{F} soit nulle. A chaque racine correspond un jeu $(\phi_0 \dots \phi_6)$ unique.

En pratique la recherche des racines se déroule en deux phases. La fonction \mathcal{F} étant potentiellement définie pour tout $\phi_1 \in [-\pi; \pi[$, il convient d'effectuer un balayage de cet intervalle pour déterminer l'allure globale de \mathcal{F} et ainsi encadrer les zones où peuvent se trouver des racines, c'est-à-dire quand \mathcal{F} change de signe. Ensuite pour chaque zone où une racine peut exister, une recherche de racines est effectuée. Lorsque $\mathcal{F}(\phi_1) = 0$, les $\phi_{i,i=1..6}$ correspondants sont calculés puis stockés.

La fonction \mathcal{F}

Dans cette partie, quelques détails concernant la fonction \mathcal{F} sont donnés. Cette fonction n'est pas simple a priori comme le montre la figure A.1.

Elle est constituée de quatre branches, autrement dit, pour chaque valeur de ϕ_1 telle que \mathcal{F} existe, \mathcal{F} possède quatre valeurs distinctes. En effet, pour chaque ϕ_1 , il existe deux valeurs possibles de ϕ_2 , et pour chaque ϕ_2 , deux valeurs de ϕ_4 sont également possibles.

Chacune des branches de \mathcal{F} est continue, et les branches bouclent entre elles. De plus leurs domaines d'existence sont strictement identiques, ce qui implique que le nombre de valeurs possibles pour \mathcal{F} en tout point de $[-\pi; \pi[$ est soit zéro soit quatre.

La propriété qu'ont les branches de boucler entre elles entraîne qu'il n'existe qu'un nombre pair de racines. Le nombre de racines varie entre zéro et seize, la moyenne se situant vers six comme dans la figure A.1.

La fonction peut varier très rapidement, notamment vers la fin du domaine d'existence de la fonction, à la jonction de deux branches. Une attention particulière doit donc être portée à la recherche des racines. Deux racines peuvent être très proches par leurs valeurs de ϕ_1 mais cela n'implique pas

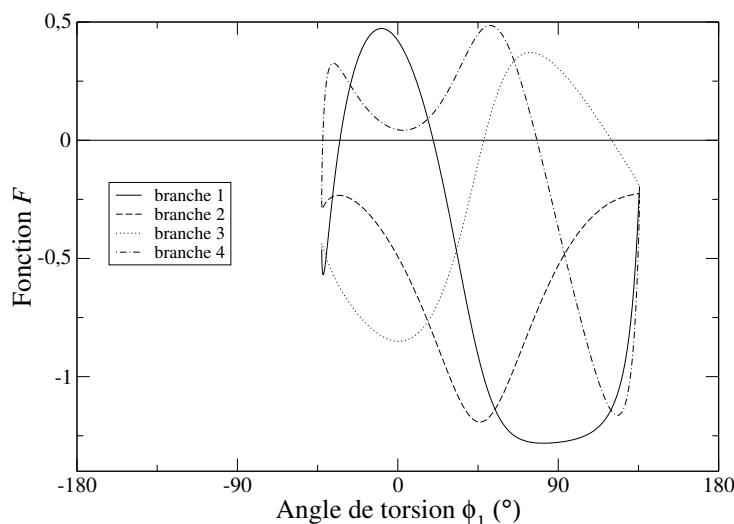


FIG. A.1 – Exemple de fonction \mathcal{F} de *Concerted Rotation* calculée pour une molécule de nC_{50} à 450 K et 0,1 MPa

que ce soit aussi le cas pour les autres ϕ_i puisqu'elles peuvent se trouver sur deux branches différentes.

Au niveau de l'implémentation dans le code, deux différences majeures ont été introduites par rapport à la publication de Dodd et *al.* [2] :

- Par rapport au balayage préliminaire de la fonction \mathcal{F} , Dodd et *al.* préconisent un maillage de l'intervalle $[-\pi; \pi[$ relativement serré, de l'ordre de 0,5 à 1°. Différents essais menés sur ce point ont permis d'agrandir la taille des mailles pour réduire le temps de calcul sans pour autant perdre en qualité au niveau de la recherche des racines. Ce paramètre de taille de maille est ajustable dans le code et est couramment pris égal à 2 voire 3°.
- Pour la recherche des racines, Dodd et *al.* pratiquent un deuxième balayage de l'intervalle décalé d'une très petite valeur pour obtenir le gradient de la fonction en chaque point et grâce à cela déterminer les zones où des racines peuvent exister. Cette approche n'a pas été retenue dans la version du code pour des raisons de temps de calcul et de simplicité de l'algorithme. La recherche des racines se fait par dichotomie entre deux points où la fonction change de signe. Malgré le manque de finesse de cette technique, il a été montré que la recherche de racines restait efficace et ne ratait que très peu de solutions, de l'ordre de 1%.

Annexe B

Résolution géométrique du repontage de trimère

Description du problème géométrique

Le problème géométrique auquel nous confrontent les mouvements de Double Pontage et Double Repontage Interne est la construction d'un trimère de dimensions connues entre deux chaînes fixes. La résolution est entièrement détaillée dans la publication de Mavrantzas et *al.* [4]. Les contraintes sont que les longueurs de liaison et les angles de pliage sont constants. Il s'agit de calculer les positions possibles du trimère qui respectent ces contraintes.

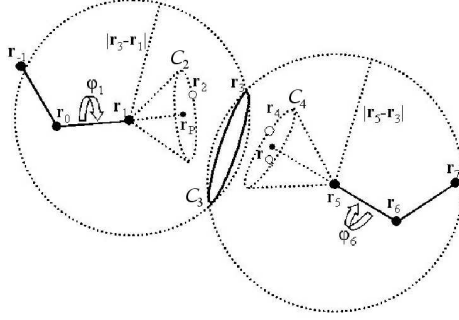
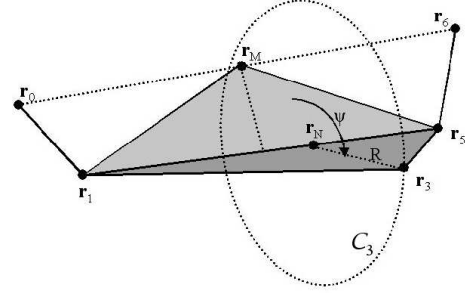
Considérons 9 atomes, numérotés de -1 à 7. Ils sont désignés par leur position dans l'espace \mathbf{r}_i . Les atomes constituant le trimère sont notés $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$. Notons l_i les longueurs de liaison entre \mathbf{r}_{i-1} et \mathbf{r}_i et θ_i les supplémentaires des angles formés par \mathbf{r}_{i-1} , \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_{i+1} .

Equations permettant la résolution du problème géométrique

La stratégie consiste à déterminer les lieux des positions possibles de $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$. Notons ϕ_L l'angle de torsion entre les atomes \mathbf{r}_{-1} , \mathbf{r}_0 , \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Sachant que θ_1 et l_2 sont constants et que ϕ_L peut varier, \mathbf{r}_2 se trouve sur le cercle \mathcal{C}_2 (cf figure B.1) de rayon $l_2 \sin \theta_1$ dont le centre est le point \mathbf{r}_P défini par :

$$\mathbf{r}_P = \mathbf{r}_1 + l_2 \cos \theta_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0}{l_1} \quad (\text{B.1})$$

De même en notant ϕ_R l'angle de torsion entre les atomes \mathbf{r}_7 , \mathbf{r}_6 , \mathbf{r}_5 et \mathbf{r}_4 , \mathbf{r}_4 se trouve sur le cercle \mathcal{C}_4 (cf figure B.1), de rayon $l_5 \sin \theta_5$ dont le centre


 FIG. B.1 – Lieux des points \mathbf{r}_2 , \mathbf{r}_3 et \mathbf{r}_4

 FIG. B.2 – Lieu du point \mathbf{r}_3 , description de l'angle Ψ . \mathbf{r}_M est le milieu du segment $[\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_6]$.

est le point \mathbf{r}_Q défini par :

$$\mathbf{r}_Q = \mathbf{r}_5 + l_5 \cos \theta_5 \frac{\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_6}{l_6} \quad (\text{B.2})$$

Sachant que les longueurs de liaison et les angles de pliage sont constants, les longueurs $l_{13} = |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1|$ et $l_{53} = |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_5|$ sont également constantes. Par conséquent, \mathbf{r}_3 se trouve sur le cercle \mathcal{C}_3 (cf figure B.2) qui est l'intersection des sphères de centre \mathbf{r}_1 de rayon l_{13} et de centre \mathbf{r}_5 de rayon l_{53} respectivement. Le centre de ce cercle est le point \mathbf{r}_N défini par :

$$\mathbf{r}_N = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_5}{2} + \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5}{2} \left(\frac{l_{53}^2 - l_{13}^2}{l_{51}^2} \right) \quad (\text{B.3})$$

où $l_{51} = |\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_1|$.

On peut définir l'angle Ψ comme l'angle dièdre formé par les plans contenant les points $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_M)$ d'une part et les points $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_3)$ d'autre part. En résumé, il vient les expressions des cercles \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 et \mathcal{C}_4 :

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_P + l_2 \sin \theta_1 \cos \phi_L \mathbf{u}_2 + l_2 \sin \theta_1 \sin \phi_L \mathbf{u}_3 \quad (\text{B.4})$$

$$\mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_N + R \cos \Psi \mathbf{w}_2 + R \sin \Psi \mathbf{w}_3 \quad (\text{B.5})$$

$$\mathbf{r}_4 = \mathbf{r}_Q + l_5 \sin \theta_5 \cos \phi_R \mathbf{v}_2 + l_5 \sin \theta_5 \sin \phi_R \mathbf{v}_3 \quad (\text{B.6})$$

où \mathbf{u}_i , \mathbf{v}_i et \mathbf{w}_i sont des vecteurs unitaires définis par :

$$\mathbf{u}_1 = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0}{l_1} \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{u}_2 = \mathbf{u}_3 \times \mathbf{u}_1 \quad (\text{B.8})$$

$$\mathbf{u}_3 = \frac{(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{-1}) \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)}{|(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{-1}) \times (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)|} \quad (\text{B.9})$$

$$\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_6}{l_6} \quad (\text{B.10})$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_3 \times \mathbf{v}_1 \quad (\text{B.11})$$

$$\mathbf{v}_3 = -\frac{(\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_6) \times (\mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_5)}{|(\mathbf{r}_7 - \mathbf{r}_6) \times (\mathbf{r}_6 - \mathbf{r}_5)|} \quad (\text{B.12})$$

$$\mathbf{w}_1 = \frac{\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_1}{l_{51}} \quad (\text{B.13})$$

$$\mathbf{w}_2 = \mathbf{w}_3 \times \mathbf{w}_1 \quad (\text{B.14})$$

$$\mathbf{w}_3 = \frac{(\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_1) \times (\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_1)}{|(\mathbf{r}_5 - \mathbf{r}_1) \times (\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_1)|} \quad (\text{B.15})$$

et R est le rayon du cercle \mathcal{C}_3 défini par :

$$R = l_{13} \sqrt{1 - \left(\frac{l_{51}^2 + l_{13}^2 - l_{53}^2}{2l_{13}l_{51}} \right)^2} \quad (\text{B.16})$$

Les contraintes imposées sont données par les trois équations suivantes :

$$|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|^2 = l_3^2 \quad (\text{B.17})$$

$$|\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_3|^2 = l_4^2 \quad (\text{B.18})$$

$$|\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2|^2 = l_3^2 + l_4^2 + 2l_3l_4 \cos \theta_3 \quad (\text{B.19})$$

En substituant l'équation (B.17) dans l'équation (B.4), on obtient :

$$a_L \omega_L^2 + b_L \omega_L + c_L = 0 \quad (\text{B.20})$$

où

$$\omega_L = \tan(\phi_L/2) \quad (\text{B.21})$$

$$a_2 = l_2 \sin \theta_1 \quad (\text{B.22})$$

$$a_L = (\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_3)^2 + a_2^2 - l_3^2 - 2a_2[(\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{u}_2] \quad (\text{B.23})$$

$$b_L = 4a_2[(\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{u}_3] \quad (\text{B.24})$$

$$c_L = (\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_3)^2 + a_2^2 - l_3^2 + 2a_2[(\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{u}_2] \quad (\text{B.25})$$

154 Annexe B. Résolution géométrique du reponnage de trimère

De même en substituant l'équation (B.18) dans l'équation (B.6), on obtient :

$$a_R \omega_R^2 + b_R \omega_R + c_R = 0 \quad (\text{B.26})$$

où

$$\omega_R = \tan(\phi_R/2) \quad (\text{B.27})$$

$$a_4 = l_5 \sin \theta_5 \quad (\text{B.28})$$

$$a_R = (\mathbf{r}_Q - \mathbf{r}_3)^2 + a_4^2 - l_4^2 - 2a_4[(\mathbf{r}_Q - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{v}_2] \quad (\text{B.29})$$

$$b_R = 4a_2[(\mathbf{r}_Q - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{v}_3] \quad (\text{B.30})$$

$$c_R = (\mathbf{r}_Q - \mathbf{r}_3)^2 + a_4^2 - l_5^2 + 2a_4[(\mathbf{r}_Q - \mathbf{r}_3) \cdot \mathbf{v}_2] \quad (\text{B.31})$$

Finalement pour chaque valeur de \mathbf{r}_3 , il existe deux, une ou zéro racines aux polynômes en ω_L et ω_R . Par conséquent, \mathbf{r}_2 et \mathbf{r}_4 dépendent de Ψ . La dernière contrainte (B.19) se traduit par :

$$F(\Psi) = |\mathbf{r}_4(\Psi) - \mathbf{r}_2(\Psi)| - l_3^2 - l_4^2 - 2l_3l_4 \cos \theta_3 \quad (\text{B.32})$$

De manière similaire à la fonction \mathcal{F} rencontrée dans la résolution géométrique de *ConRot* (cf appendice A), cette fonction possède quatre ou zéro branches découlant directement de la résolution simultanée des deux polynômes de degré deux. La technique utilisée pour rechercher ses racines est strictement identique à celle décrite dans l'appendice A.

Algorithme de résolution

La résolution du problème géométrique se résout en pratique de la façon suivante :

1. Calculer les points \mathbf{r}_P , \mathbf{r}_Q et \mathbf{r}_N , les bases de vecteurs \mathbf{u}_i , \mathbf{v}_i et \mathbf{w}_i et les constantes a_2 et a_4 .
2. Pour chaque valeur de Ψ comprise entre $[-\pi; \pi[$, calculer les points \mathbf{r}_2 et \mathbf{r}_4 puis la fonction F .
3. Rechercher les valeurs de Ψ pour laquelle la fonction F est nulle et stocker les positions \mathbf{r}_2 , \mathbf{r}_3 et \mathbf{r}_4 correspondantes. Ainsi tous les trimères qu'il est possible de construire entre les bouts de chaîne, en accord avec les contraintes imposées, ont été trouvés.

Annexe C

Paramètres des simulations

Simulations Monte Carlo

Les différents paramètres des simulations Monte Carlo sont donnés ci-dessous.

Champ de force (voir chapitre 3, section 3)

- Règles de mélange : Kong
- Forme du potentiel de pliage : $(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2$
- Forme du potentiel de torsion : $\sum_i \cos^i(\phi)$
- Rayon de coupure : 10 Å.
- Distance minimale pour le calcul des interactions : 0,1 Å.

Écriture dans les fichiers

- Fréquence d'écriture des grandeurs instantanées et moyennes dans les fichiers : 10000 pas MC

Mouvements Monte Carlo pour les gaz

Les mouvements utilisés pour les molécules de gaz sont interdits aux molécules de polymère.

- Mouvements pour les gaz : translation, rotation, insertion/destruction
- Valeurs maximales de déplacement (translation) : ajustée tous les 10000 pas MC pour avoir 40% de taux d'acceptation du mouvement de translation.
- Valeurs maximales de rotation : ajustée tous les 10000 pas MC pour avoir 40% de taux d'acceptation du mouvement de rotation.
- Nombre d'essais pour le biais du mouvement d'insertion : 5

Mouvements Monte Carlo pour les alcanes linéaires

Les mouvements utilisés pour les molécules de polymère sont interdits aux molécules de gaz.

- Mouvements utilisés : Flip, Recroissance, Reptation, ConRot, DB, IDR
- Nombre de centres de force déplacés lors du mouvement de reptation : 2
- Nombre d'essais pour le biais de recroissance : 5
- Intervalle pour le choix de ϕ_0 dans ConRot : 20°
- Largeur d'une maille pour le calcul du trimère pour ConRot : 2°
- Largeur d'une maille pour le calcul du trimère pour DB et IDR : $0,7^\circ$

Changements de volume

- Valeur maximale pour le changement de volume : ajustée tous les 10000 pas MC pour avoir 40% de taux d'acceptation pour le changement de volume.

Simulations de dynamique moléculaire

Les différents paramètres des simulations de dynamique moléculaire sont récapitulés ci-dessous :

Intégration des équations du mouvement

- Algorithme d'intégration : Nosé-Hoover réversible explicite pour l'ensemble NVT.
- pas d'intégration : 0,002 ps
- Tolérance pour l'algorithme de contrainte des longueurs de liaison RATTLE : 10^{-6}

Champ de force

- Rayon du coupure : 10 \AA
- Rayon pour la mise à jour des listes d'interaction : 11 \AA

Sommation d'Ewald pour les interactions électrostatiques

- Rayon de coupure : $L/2$ où L est la longueur de la boîte
- Valeur maximale des composantes du vecteur \mathbf{k} du réseau réciproque : 7
- Facteur d'écrantage des charges ponctuelles (facteur κ de l'équation 5.20 dans le livre d'Allen et Tildesley [58]) : 1,8

Calcul du déplacement carré moyen

- A 433 K, la corrélation est calculée sur des registres de 0,6 ns pour des simulations de 20 ns.
- A 293 K, la corrélation est calculée sur des registres de 1,8 ns pour des simulations de 50 ns.