

UNIVERSITE  
BRETAGNE  
LOIRE



ua  
université  
angers

## Thèse de Doctorat

Sonia TAAMALLI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention*

*du grade de Docteur de l'Université d'Angers et de l'Université de Monastir*

**École doctorale :** *Molécules, Matière et Matériaux en Pays de La Loire, (3MPL)*

**Unité de recherche :** *Laboratoire de Photonique D'Angers, France*

*Laboratoire Électronique et Micro-électronique-Monastir*

**Discipline :** *Physique*

**Soutenue le** 11/07/2017

**Thèse N° :**

## Simulation des propriétés des matériaux aux limites

Thèse en cotutelle «université d'Angers et université de Monastir »

### Jury

- Rapporteur : **M. Aurélien Perera**, Chargé de recherche CNRS, Université Paris VI
- Rapporteur : **Mme Najoua Kamoun** , Professeur, Université Tunis El Manar
- Examineur : **M. Jean-Luc GODET**, Maître de conférences HDR, Université d'Angers
- Examineur : **M. Abdelmottaleb Ben Lamine**, Professeur, Université de Monastir
- Directeur de Thèse : **M.Victor Teboul**, Maître de conférences, Université d'Angers
- Directeur de Thèse : **M.Hafedh Belmabrouk** , Professeur, Université de Monastir



---

# Résumé

Ce travail est consacré à l'étude par simulation de dynamique moléculaire l'effet d'une perturbation contrôlée, utilisant des molécules photo-isomérisables sur les effets de taille finie et de surface dans les matériaux amorphes. Le présent modèle utilise le potentiel de Leonard Jones et l'algorithme de Verlet pour résoudre les équations du mouvement. Nous avons réalisé plusieurs boîtes de simulation de tailles différentes dans le but d'étudier l'effet de la taille de la boîte sur les propriétés du matériau. Nous avons utilisé ces boîtes pour simuler le matériau à différentes températures, le matériau était avec un chromophore dilué à l'intérieur, le chromophore s'isomérisant ou non, et avec une période courte ou longue. L'étude utilise des simulations à l'échelle atomique par dynamique moléculaire où l'énergie produite par le processus de photo-isomérisation est absorbée par un thermostat, après sa dégradation thermique à l'intérieur de la matrice hôte.

Par une modification continue de la forme des photochromes trans vers cis et inversement, une photo isomérisation est introduite de manière périodique. Dans ces conditions, nous avons montré que ce modèle reproduit bien les propriétés statiques et dynamiques d'un matériau amorphe. Nous avons trouvé que des hétérogénéités dynamiques apparaissent dans un liquide surfondu pour une température qui égale 120 K. Nous avons constaté que le temps de relaxation diminue en même temps que la force des mouvements coopératifs lorsque la taille du système est devient plus petite.

Ces résultats suggèrent la présence de deux mécanismes physiques concurrents différents avec différentes échelles de longueur.

**Mots-clés :** dynamique moléculaire, photo-isomérisables, chromophore, hétérogénéités dynamiques, mouvements coopératifs.

# Remerciement

---

## Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les liquides surfondus.....</b>	<b>7</b>
I.1. Introduction.....	7
I.2. Transition vitreuse .....	9
I.2.1. Introduction.....	9
I.2.2. Problématique des liquides surfondus .....	11
I.2.3. Classification D' Angell .....	12
I.2.4. Traitement théorique de la relaxation structurale .....	14
I.3 Hétérogénéités dynamiques .....	17
I.3.1. Motivation.....	17
I.3.2. Introduction.....	19
I.3.3. Découplage des temps de relaxation.....	21
I.4 Effets de taille finie dans les liquides surfondus.....	21
I.5 Les méthodes de modélisations .....	24
I.5.1. Simulation numérique d'un système réel.....	25
I.5.2. Simulation numérique d'un modèle simpliste .....	25
I.5.3. Construction d'un modèle théorique.....	26
<b>Chapitre II. Dynamique Moléculaire .....</b>	<b>29</b>
II.1 Méthode de dynamique moléculaire.....	30
II.1.1 Principe de Base et Équations Du Mouvement .....	31
II.1.2 Choix du Pas D'intégration .....	33

---

II.1.3 Algorithme De Verlet .....	34
II.1.4 Algorithme Predicteur-Correcteur .....	36
II.1.5 Conditions Périodiques .....	37
II.1.6 Couplages de température et de pression en dynamique moléculaire .....	40
II.2 Potentiel D'interaction.....	43
II.2.1 Potentiel de Lennard-Jones.....	43
II.2.2 Interaction Coulombienne .....	45
II.3 Modèle de simulation .....	47
II.4 Propriétés Structurales .....	50
II.4.1 Fonction de distribution radiale .....	50
II.4.2 Facteur de structure .....	51
II.4.3 Fonction de corrélation de van Hove.....	51
II.5 Propriétés Dynamiques.....	52
II.5.1 Déplacement quadratique moyen .....	52
II.5.2 Coefficient de diffusion .....	53
II.5.2 Fonction de diffusion incohérente .....	54
<b>Généralité sur le disperse Red1(DR1) .....</b>	<b>55</b>
II.6 Description du photochrome .....	55
II.6.1 Photo isomérisation trans/cis .....	56
II.6.2 Cycles Rotation/inversion.....	57
II.6.3 Mécanisme du mouvement photo induit .....	58
II.7 Modèle et détails de simulation .....	62

---

<b>Chapitre III. Propriétés statiques et dynamiques d'un modèle liquide diatomique.....</b>	<b>67</b>
III. 1. Propriétés statiques.....	69
III. 1.1 Fonction de distribution radiale(RDF) .....	69
III.2.Propriétés dynamiques .....	71
III.2.1. Déplacement quadratique moyen .....	71
III.2.2. Paramètre non Gaussien .....	75
<b>Chapitre IV. Les effets de taille finie dans un liquide surfondue .....</b>	<b>83</b>
IV. 1. Modèle adapté : .....	85
IV.2 Effets de taille sur les propriétés dynamiques et structurales .....	85
IV.2.1 Les effets de taille sur les propriétés dynamique .....	85
IV.2.2 Les effets de taille sur les propriétés structurales .....	91
IV.3 Mouvements coopératifs .....	92
IV.3.1 Susceptibilité Dynamique .....	92
IV.3.2 Mouvements en chaines .....	96
IV.3.3 L'agrégation des molécules les plus et les moins mobiles : .....	99
IV.4 La dépendance de taille avec concentration d'excitation.....	102
<b>Chapitre V. Mouvements coopératifs dans le liquide surfondu.....</b>	<b>111</b>
V. 1. Détails de simulation : .....	112
V.1.2 Objectif de simulation .....	112
V.1.2 Modèle adapté .....	112
V.2 Observables statiques .....	114
V.2.1 Fonction de distribution radiale.....	114
V.3 Observables Dynamiques .....	117

---

V.3.1 Déplacement carré moyen .....	117
V.3.2 Susceptibilité dynamique .....	120
V.3.2 Facteur de structure : .....	123
V.3.3 Paramètre non Gaussien .....	124
V.3.4 L'évolution du coefficient de diffusion D et du paramètre non gaussien $\alpha_2$ avec la taille de la de la sonde ( $\gamma$ ) .....	126
<b>Chapitre VI. Les Effets De Taille Finie .....</b>	<b>131</b>
VI. 1. Détails de simulation : .....	132
VI. 2. La relation de Stokes Einstein : .....	133
VI. 3. Susceptibilité dynamique : .....	135
VI. 4. Déplacement carré moyen : .....	138
VI.4.1 Isomérisation inactive : .....	138
VI.4.2 Isomérisation active : .....	140
VI. 5. Fonction de distribution radiale : .....	143
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>150</b>



# *Liste des figures*

Figure I. 1 : Variation schématique du volume spécifique $V_s$ (ou l'enthalpie $H$ ) d'un matériau au cours du refroidissement.....	10
Figure I. 2 : Variation de la viscosité des liquides surfondus en fonction de l'inverse de la température réduite selon la classification Angell [6]: des liquides surfondus forts et fragiles.....	13
Figure I. 3 : Présentation schématique d'une molécule dans une cage formée par ses plus proches voisines .....	15
Figure I. 4: La figure (a) présente le résultat d'une simulation numérique réalisée sur un mélange binaire de particules de type Lennard-Jones, d'après Berthier et al <sup>41</sup> . .....	18
Figure I. 5: Représentation schématique des hétérogénéités dynamiques dans un liquide surfondu.....	20
Figure II. 1: Représentation schématique de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. Les molécules peuvent entrer et sortir de chaque boîte à travers chacun des quatre bords .....	39
Figure II. 2: Convention D'image Minimum[6] .....	40
Figure II. 3: Potentiel Lennard Jones .....	44
Figure II. 4: Principe de la méthode réaction Field.....	47
Figure II. 5: variation des coefficients de diffusion en fonction de temps pour $T=120K$ .....	53
Figure II. 6: Etats trans et cis de la molécule Disperse Red 1 .....	56
Figure II. 7: Spectre d'absorption de la molécule Disperse Red1 plongé dans une solution d'éthanol.....	57
Figure II. 8: Mécanismes de photo isomérisation : rotation et inversion.....	58

---

Figure II. 9: Diffusion asymétrique du photochrome Disperse Red 1 .....	61
Figure II. 10: Représentation schématique de différents niveaux types de modélisation des polymères .....	62
Figure III. 1: (a) Représentation ‘spacefill’,(b) Représentation ‘Balls sticks’ .....	69
Figure III. 2: Fonction de distribution radiale : (a)du centre de masse des molécules de la matrice pour différentes tailles de boîte de simulation et des températures, (b) Fonction de distribution radiale entre le centre de masse du moteur moléculaire et le centre des molécules hôtes GRMM000 (courbe rouge T110K, courbe verte T=120K, courbe bleue T=130Kpour N=500). .....	70
Figure III. 3: MSD du centre de masse des molécules de la matrice à T = 120 K pour différentes tailles des boites de simulation.....	72
Figure III. 4: MSD du centre de masse des molécules de la matrice à T = 130 K pour différentes tailles des boites de simulation.....	73
Figure III. 5: Représentation schématique de trois régimes : balistique, effet de cage et diffusif des molécules de la matrice.....	74
Figure III. 6: Paramètre non-gaussien ( $\alpha_2(t)$ ) pour différentes tailles de boîte à une température T 120K.....	76
Figure III. 7: Intensité $I_+(t)$ de l'hétérogénéité dynamique liée à l'agrégation des molécules (a)les plus mobiles et (b) les moins mobiles à T = 120K.....	79
Figure IV. 1: l'évolution de la Fonction de diffusion incohérente (Partie Self) du centre de masse des molécules de la matrice pour différents tailles de boites de simulation.....	87
Figure IV. 2: Maillage de diffusion D: cercles rouges (foncés) et inverse du temps de relaxation ( $\tau_\alpha^{-1}$ ): cercles verts, en fonction de la taille de la boîte de simulation quantifiée par le nombre de molécules N. T = 120 K. ....	88

- 
- Figure IV. 3: l'évolution de coefficient de diffusion ( $10/D$ : losanges) et le temps de relaxation ( $\tau_a$ : cercles) en fonction de la température pour différentes tailles de boîte de simulation. .... 90
- Figure IV. 4: Facteur de structure  $S(Q)$  pour différentes tailles de boîtes de simulation de  $N = 100$  (ligne continue rouge) à  $N = 800$  (ligne pointillée violette). .... 91
- Figure IV. 5: Valeur maximale de la susceptibilité dynamique ( $\chi_4$ ) par la méthode quatre points "four-point dynamic susceptibility", pour différentes températures et tailles de système. .... 93
- Figure IV. 6: Méthode de susceptibilité dynamique ( $\chi_4$ ) à quatre points pour différentes températures.  $N = 100$  molécules. L'augmentation de la température de la droite vers la gauche:  $T = 115K$  (courbe rouge),  $120K$  (courbe verte),  $130K$  (courbe bleue),  $140K$  (courbe violet),  $160K$  (courbe bleu clair),  $180K$  (courbe jaune) et  $200K$  (courbe noire). 94
- Figure IV. 7: Méthode de susceptibilité dynamique ( $\chi_4$ ) à quatre points pour différentes températures,  $N = 800$  molécules. L'augmentation de la température de la droite à la gauche:  $T = 115K$  (courbe rouge),  $120K$  (courbe verte),  $130K$  (courbe bleue),  $140K$  (courbe violet),  $160K$  (courbe bleu clair),  $180K$  (courbe jaune) et  $200K$  (courbe noire). 95
- Figure IV. 8: Force des mouvements en chaîne, pour les 5 % molécules les plus mobiles. De haut en bas dans le côté droit, les tailles sont:  $N = 800$  (cercles verts),  $N = 400$  (cercles violets),  $N = 200$  (cercles bleus) et  $N = 100$  molécules (cercles rouges). .... 98
- Figure IV. 9: Force de l'agrégation des 5% des molécules les plus mobiles. De haut en bas dans le côté droit, les tailles sont:  $N = 800$  (cercles verts),  $200$  (cercles bleus) et  $100$  molécules (cercles rouges). .... 100
- Figure IV. 10: Force de l'agrégation des 5% molécules les moins mobiles. De haut en bas dans le côté droit, les tailles sont:  $N = 800$  (cercles verts),  $400$  (cercles violets),  $200$  (cercles bleus) et  $100$  molécules (cercles rouges). .... 102
- Figure IV. 11: (Couleur en ligne) Concentration moyenne d'excitation en pourcentage par rapport à la taille du système.  $T = 120K$  .... 103

- 
- Figure IV. 12: (Couleur en ligne) Coefficient de diffusion divisé par la concentration d'excitation moyenne par rapport à la taille du système ..... 105
- Figure IV. 13: (Couleur en ligne) Dépendance temporelle de la concentration d'excitation pour différentes tailles de système. .... 106
- Figure V. 1: (Couleur en ligne) Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse (CoM) des molécules moyennes (ligne bleue pointillée) et entre les molécules moyennes et les défauts (ligne rouge continue). (a) Grands défauts; (b) Petits défauts. La température est  $T = 120\text{K}$ . .... 115
- Figure V. 2: (Couleur en ligne) Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse (CoM) des molécules moyennes et les défauts (ligne rouge continue) à une température  $T = 120\text{K}$  (ligne rouge continue) et  $T = 165\text{K}$  (ligne verte pointillée). (a) Grands défauts; (b) Petits défauts. .... 116
- Figure V. 3: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen (encart) des défauts ou (figure principale) les molécules moyennes, lorsque les défauts inclus sont: Petit (ligne pointillée bleue), grand (ligne rouge continue), ou nous sommes dans un liquide pur (ligne verte pointillée) . $T = 120\text{K}$ . .... 117
- Figure V. 4: (Couleur en ligne) Coefficient de diffusion ( $D$ ) pour les molécules moyennes, en fonction de la température lors de l'inclusion de petites ou grandes sondes, comparé au coefficient de diffusion du liquide pur dans les mêmes conditions. De haut en bas: grandes sondes (cercles solides rouges), milieu pur (cercles solides verts) et petites sondes (cercles solides bleus). Les molécules moyennes diffusent moins lorsque les sondes sont grandes. .... 119
- Figure V. 5: (Couleur en ligne) Valeur maximale de la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t^+)$  pour les molécules moyennes, en fonction de la température lorsque des sondes petites ou grandes sont incluses, par rapport aux valeurs du liquide pur dans les mêmes conditions. La fonction  $\chi_4(t)$  atteint son maximum pour  $t = t^+$ . De haut en bas: grandes sondes (cercles pleins rouges), milieu pur (cercles pleins verts) et petites sondes (cercles pleins bleus). La susceptibilité dynamique est normalisée avec sa valeur maximale pour le liquide pur à  $T = 200\text{K}$  ( $\chi_{40}(t^+)$ ). .... 120

Figure V. 6: (Couleur en ligne) Valeur maximale de la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t+)$  pour les molécules moyennes, en fonction de la température lorsque des sondes petites ou grandes sont incluses, par rapport à la susceptibilité dynamique du liquide pur dans les mêmes conditions .De haut en bas : grandes sondes (ligne continue rouge), milieu pur (ligne pointillée verte) et petites sondes (ligne pointillée bleue) .T=120K. La susceptibilité dynamique est normalisée avec sa valeur maximale pour le liquide pur à T=200K( $\chi_{40}(t_0+)$ ). ..... 121

Figure V. 7: (Couleur en ligne) Valeur maximale du paramètre non gaussien  $\alpha_2(t^*)$  Pour les molécules moyennes, en fonction de la température lorsque des sondes petites ou grandes sont incluses, comparativement aux valeurs du liquide pur dans les mêmes conditions De haut en bas: grandes sondes (cercles pleins rouges), milieu pur (cercles pleins verts) et petites sondes (cercles pleins bleus). Le paramètre non gaussien est normalisé avec sa valeur maximale pour le liquide pur à T = 200K( $\alpha_{20}(t_0^*)$ ). ..... 124

Figure V. 8: (Couleur en ligne) Valeur maximale du paramètre non gaussien  $\alpha_2(t)$  Pour les molécules moyennes, en fonction du temps dans lequel des petites ou grandes sondes sont incluses, par rapport au paramètre non Gaussien du liquide pur dans les mêmes conditions. De haut en bas: grandes sondes (ligne continue rouge), milieu pur (ligne pointillée verte) et petites sondes (ligne en pointillé bleue).T=120K. Le paramètre non gaussien est normalisé avec sa valeur maximale pour le liquide pur à T = 200K( $\alpha_{20}(t_0^*)$ ). ..... 125

Figure V. 9: (Couleur en ligne) Inverse du coefficient de diffusion  $1/D$  pour les molécules moyennes normalisées avec le coefficient de diffusion  $D_0$  du liquide pur dans les mêmes conditions, par rapport à la taille relative de la sonde. T = 120K. Le cercle rouge (foncé) correspond au milieu pur. Ce point a été obtenu avec une grande précision..... 127

Figure V. 10: (Couleur en ligne) Valeur maximale du paramètre non gaussien  $\alpha_2(t^*)$  pour les molécules moyennes, normalisé avec le paramètre non Gaussien du liquide pur ( $\alpha_{20}(t_0^*)$ ) à la même température T = 120K, par rapport à la taille relative  $\gamma$  de la sonde. Le cercle rouge (foncé) correspond au milieu pur. Ce point a été obtenu avec une grande précision. Notons que la température pour la normalisation (T = 120 K) est ici différente de celle de la normalisation des figures V.7 et V.8 (T = 200K). ..... 127

- Figure VI. 1: (Couleur en ligne) Répartition de la relation Stokes-Einstein pour diverses tailles de boîtes à  $T = 40K$ . La stimulation est inactive (cercles pleins verts), stimulation est activée (cercles pleins rouges)..... 133
- Figure VI. 2: (Couleur en ligne): Méthode 4 points de susceptibilité dynamique  $\chi_4(t)$  pour différentes périodes de stimulation et tailles de boîtes, divisé par le maximum de susceptibilité sans stimuli ( $\chi_4^0$ ) dans la grande taille..... 135
- Figure VI. 3: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes situées à une distance de  $R < 10 \text{ \AA}$  du chromophore. La stimulation est inactive. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De bas en haut dans le côté droit  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes. .... 138
- Figure VI. 4: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes lorsque la stimulation est déclenchée. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De bas en haut dans le côté droit  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes ..... 139
- Figure VI. 5: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes situées à une distance de  $R < 10 \text{ \AA}$  du chromophore. La stimulation est activée. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De haut en bas dans le côté gauche  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes..... 140
- Figure VI. 6: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes lorsque la stimulation est activée. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De haut en bas dans le côté droit  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes. .... 141
- Figure VI. 7: (Couleur en ligne) Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse des molécules hôtes. Courbe rouge (sombre): les stimuli sont définis et la boîte contient  $N = 500$  molécules hôtes et 1 chromophore; Courbe verte (gris clair): les stimuli sont déclenchés, et la boîte contient 2000 molécules hôtes ensemble avec un seul chromophore..... 143



# *Introduction générale*

## Introduction générale

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

Sous l'action de la lumière, les cycles répétés de photo-isomérisation *trans-cis-trans* se manifestent par une réorganisation moléculaire détectable, conduisant à la déformation de la surface du polymère, qui peut être caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). La différence de géométrie entre l'état trans (la forme dépliée) et l'état cis (la forme pliée : moins stable) s'accompagne d'une variation de certaines propriétés comme l'indice de réfraction, l'absorbance, la constante diélectrique,....

Sous illumination polarisée linéairement, la transition entre les formes trans-cis des photochromes n'est possible que si le moment dipolaire de transition du photochrome possède une composante parallèle à la polarisation de la radiation incidente. La deuxième transition cis-trans se fait soit thermiquement soit optiquement.

Les propriétés des matériaux amorphes sont fortement modifiées au voisinage d'une surface (paroi ou surface libre), ou lors d'un confinement à l'intérieur de pores nanométriques. Ces effets sont dus principalement aux effets de paroi, de changement de dimensionnalité et aux effets de tailles finies. La compréhension de ces effets fait l'objet d'une recherche très importante du fait de leurs implications à la fois fondamentales notamment sur la problématique de la transition vitreuse et de la compréhension des propriétés de la matière molle, qu'appliquées notamment pour la prolongation de la durée de conservation des médicaments, la fabrication des cellules solaires à silicium amorphe ou les différentes applications de matériaux polymères, ou encore les



---

défauts d'organisation à l'intérieur de matériaux cristallins de faible dimensionnalité comme le graphène et le silicène. Cependant très peu de travaux ont été réalisés lorsque le matériau confiné se trouve soumis à une sollicitation externe ou interne. Or il a été montré récemment qu'une sollicitation périodique nanométrique utilisant l'activation par la lumière de molécules photo-isomérisables, de type azobenzène par exemple, pouvait modifier la coopérativité intrinsèque du matériau ce qui devrait conduire à la possibilité de contrôler les effets de taille finie et à modifier les propriétés des matériaux à leurs limites. Là encore un nombre très important d'applications liées aux azobenzène et à leurs effets toujours incompris sur les matériaux environnants pourraient être touchées par ces études.

Le premier chapitre donnera un aperçu général sur les liquides surfondus. Quelques modèles expliquant le formidable ralentissement de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse seront également présentés. Aussi, nous parlerons des travaux et des recherches qui ont déjà fait pour l'étude des effets de taille dans les liquides surfondus, ses finalités et les principaux résultats obtenus. Le deuxième chapitre s'attache à la description détaillée de la méthode de simulation de dynamique moléculaire qui est utilisée pour simuler les propriétés structurales et dynamiques pour des systèmes physiques. Nous définirons aussi les grandeurs physiques que nous avons utilisées lors de ce travail de thèse pour étudier la dynamique des milieux. Dans le troisième chapitre nous présenterons de manière générale le photochrome DR1 'Disperse Red 1' que nous allons utiliser. Nous décrirons brièvement dans une première partie, les propriétés comme l'isomérisation propres aux azobenzènes. La deuxième partie est consacrée pour décrire les conséquences de ces isomérisations en présence d'une matrice amorphe environnante. Le quatrième chapitre sera consacré pour étudier la relation entre la coopérativité et la taille des effets dans un liquide, simple, diatomique en surfusion. Nous étudierons à densité constante ( $1.615\text{g}/\text{cm}^3$ ) les propriétés statiques et les propriétés de transport pour des molécules modèles constituant notre liquide. Nous étudierons aussi l'effet de l'isomérisation du dopant DR1 (disperse red 1), en fonction de la température et la taille de la boîte de simulation. Dans le cinquième chapitre nous présenterons nos résultats concernant la dynamique, et nous montrerons la diminution de la coopérativité lorsque la taille du système diminue. Dans le sixième chapitre nous présenterons l'effet des petits défauts de remplissage sur l'hétérogénéité dynamique et les processus de diffusion dans un liquide surfondu.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à l'interaction entre l'échelle de longueur des mouvements coopératifs spontanés et la taille typique du confinement.

# *Chapitre I*

*Généralités sur les liquides surfondus*



# Chapitre I : Généralités sur les liquides surfondus

Dans ce chapitre, nous aborderons un certain nombre de concepts et des généralités sur les liquides surfondus. Dans un premier temps, nous rappellerons quelques notions des liquides surfondus. Nous verrons comment varie le volume spécifique ou l'enthalpie libre au cours du refroidissement en fonction de la température. Nous présenterons aussi la classification des liquides surfondus, le comportement de leur viscosité en fonction de l'inverse de la température selon Angell<sup>1,2</sup>. Nous discuterons aussi des méthodes proposées pour expliquer le changement d'évolution de la viscosité. Nous parlerons de la notion des échelles d'ordre dans les amorphes. Dans un deuxième temps, nous parlerons des travaux et des recherches qui ont déjà fait pour l'étude des effets de taille dans les liquides surfondus, ses finalités et les principaux résultats obtenus. Toutes ces notions aideront le lecteur à bien comprendre le but et le cadre de notre travail.

## I.1. Introduction

La dynamique des liquides surfondus et les phénomènes liés à la transition vitreuse ont été le centre d'intérêt des chercheurs pendant une longue période. Les liquides surfondus affichent une augmentation importante et très bizarre de leur viscosité lorsque leur température baisse, tandis que leur structure reste à peu près inchangée. Au cours des dix dernières années, une activité particulièrement intense a pu être observée dans ce domaine. Cette activité a été déclenchée d'une part par de nouveaux développements théoriques, comme la théorie dite de couplage de mode, et d'autre part par les progrès dans les techniques expérimentales qui ont permis de faire de nouveaux types d'expériences pour sonder de tels systèmes<sup>3</sup>. Cependant, malgré tous ces efforts,

---

le ralentissement dramatique de la dynamique du liquide lors du refroidissement reste encore un sujet de débat et donc l'objet de nombreuses études et recherches. Durant ces années, la dynamique des liquides surfondus a également été étudiée de manière intensive avec l'aide de simulations informatiques<sup>4</sup> parce que de telles simulations permettent d'accéder à l'ensemble des informations microscopique du système à un moment donné. De telles études permettent de mesurer des observables qui ne sont pas accessibles d'aujourd'hui dans des expériences, mais pour lesquelles les théories font des prédictions qui peuvent être testées. Par conséquent, les simulations informatiques sont un complément très utile aux approches théoriques et expérimentales dans le domaine des liquides surfondus et la transition vitreuse. A quelques exceptions près<sup>5,6,7</sup>, les simulations informatiques menées sur les propriétés dynamiques des liquides surfondus, ont été basées sur des modèles dans lesquels les interactions entre les particules sont à courte portée. La raison est liée au fait que seulement pour des modèles plus simples qu'on a pu faire des simulations suffisamment pour permettre au système de trouver son équilibre même à des températures relativement basses. Ce qui a permis d'atteindre le régime diffusif et pouvoir ainsi déterminer les propriétés dynamiques des systèmes simulés. En déterminant la dépendance en température des coefficients de diffusion ou des temps de relaxation de la structure, il a été trouvé (voir par exemple réf<sup>8</sup>) que ces systèmes sont dits verres fragiles<sup>9</sup>. L'autre extrême dans ce schéma de classification contient les soi-disant verres forts<sup>7</sup> et les matériaux appartenant à cette classe ont généralement des interactions qui sont de longue distance, telles que les interactions coulombiennes dans le cas de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Dans les expériences réelles de la dynamique des verres forts qui ont été étudiés depuis de nombreuses années, il a été constaté qu'en dehors de la différence quantitative entre la dynamique des verres forts et fragiles, il y a aussi une différence qualitative, en ce que le spectre de l'ancienne image, par exemple, une caractéristique qui est appelée aujourd'hui le pic de boson<sup>10</sup>. Comme l'origine microscopique de cette caractéristique est encore incertaine, il serait intéressant de faire des simulations informatiques pour les verres forts afin d'avoir un aperçu de la dynamique microscopique de ces systèmes. Quelques tentatives dans ce sens ont déjà été faites<sup>3,4</sup>.

---

## I.2. Transition vitreuse

### I.2.1. Introduction

On peut obtenir un verre par un refroidissement adéquat d'un liquide ou par une compression isotherme rapide (trempe rapide par exemple), ou par une condensation de vapeur sur une paroi froide. Cette phénoménologie est appelée transition vitreuse. En effet, la façon la plus simple de créer un verre est de réaliser un refroidissement rapide d'un liquide. Ce refroidissement rapide rend le liquide figé dans un état désordonné, inhibe les molécules de s'organiser pour former un état cristallin. Dans ce cas, le système est dit hors d'équilibre : c'est-à-dire dans un état qui évolue continuellement dans le temps vers un état d'équilibre qu'il n'arrive pas à atteindre<sup>9</sup>. En conséquence, toute réorganisation structurale est impossible. Le système reste sans ordre à longue portée. Ce processus de la transition vitreuse s'accompagne d'un ralentissement spectaculaire des mouvements des molécules (atomes) mais les propriétés structurales restent, à peu près, inchangées.

Au cours du refroidissement d'un liquide, la transition vitreuse apparaît sous la forme d'un écart des variables thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie, ...) par rapport à la ligne d'équilibre, au moment où le temps de relaxation du système est comparable à celui de l'expérience. Ce comportement de l'état vitreux prend la forme d'un saut des dérivées secondes de l'enthalpie libre  $G$ , ou par une propriété dynamique comme la viscosité. De ce point de vue, la transition vitreuse s'apparente à une transition du second ordre.

Pour chaque type de verre, il existe au moins une propriété macroscopique pour rendre compte de la transition vitreuse qui apparaît au cours du refroidissement d'un matériau. Parmi ces grandeurs, nous pouvons suivre les variations du volume spécifique ou de l'enthalpie du matériau au cours du refroidissement.

**La figure I.1** représente l'évolution à pression constante du volume spécifique  $V_s(T)$  ou de l'enthalpie  $H(T)$  du liquide au cours du refroidissement<sup>11</sup>. Sur cette figure, nous avons représenté les trois régions dans lesquelles un système peut se trouver. Dans le domaine A, le système est en état liquide (équilibre pour toutes les températures). Dans le domaine C, le système est en état

vitreux (totalement gelé) et est appelé un verre. Dans le domaine intermédiaire (B), situé entre les deux domaines précédents (A et C), le système est dans un état métastable et les temps de relaxation sont tellement longs qu'ils ne sont pas accessibles expérimentalement. Ce domaine, nommé état surfondu est plus difficile à comprendre son aspect dynamique et thermodynamique<sup>12,13</sup>. A haute température, l'état d'équilibre du système est l'état liquide. En effet, deux phénomènes peuvent se produire lorsqu'on refroidit un liquide et bien sûr selon la vitesse de refroidissement qui peut être élevée ou faible. Ces deux phénomènes sont bien illustrés sur la figure 1. Lorsque la température diminue, la cristallisation se traduit par une discontinuité de la courbe à  $T_f$ . La transition est caractérisée par une rupture de pente à la température  $T_g$ , cette dernière s'appelle la température de transition vitreuse (inférieure à  $T_f$ ), en dessous de laquelle le liquide ne coule plus (le liquide est devenu solide). Entre les températures  $T_g$  et  $T_f$ , le liquide est dans un état métastable, appelé état surfondu.

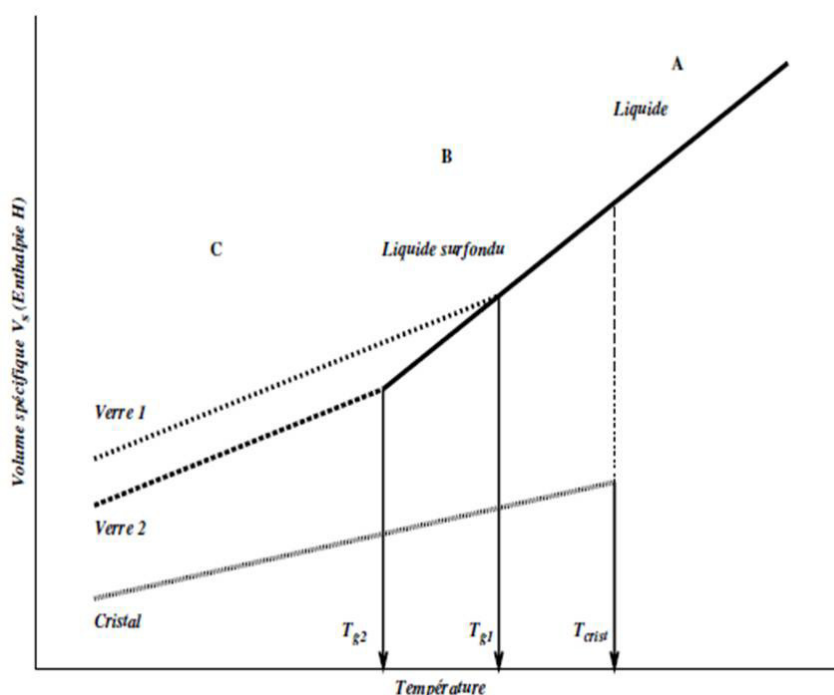


Figure I. 1 : Variation schématique du volume spécifique  $V_s$  (ou l'enthalpie  $H$ ) d'un matériau au cours du refroidissement.

---

Avec  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  : les températures de transitions vitreuses pour des vitesses de refroidissement rapide et lente.  $T_{\text{crist}}$  est la température de cristallisation.

**Sur la figure I.1**, nous avons représenté deux températures de transitions vitreuses,  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$ , qui correspondent à deux vitesses de refroidissement différentes (vitesse élevée (Verre 1) et vitesse faible (Verre 2)). Pour des températures inférieures à  $T_g$ , le matériau est dans l'état vitreux. La température de transition vitreuse dépend également de la vitesse de refroidissement du système,  $T_g$ , est d'autant plus élevée que la trempe est rapide<sup>14,15</sup>.

## **I.2.2. Problématique des liquides surfondus**

Malgré la richesse des activités scientifiques, de plus de 50 ans, et la mise au point de nouvelles approches expérimentales et théoriques, le domaine de la physique de la matière condensée constitue toujours l'une des questions ouvertes pour comprendre la dynamique et la thermodynamique des liquides surfondus. Ces recherches privilégient un ralentissement extrême des propriétés dynamiques des liquides à basses températures et des grandeurs thermodynamiques telles que la densité et l'entropie. De nouvelles et importantes notions sont apparues, suites à ces approches, telles que dynamique collective et coopérativité, hétérogénéités dynamiques. Pour mieux positionner le problème des liquides surfondus, il est nécessaire de décrire plus en détail leurs propriétés en fonction de la température. De nombreux systèmes ou conditions expérimentales permettent d'abaisser la température d'un liquide en dessous de son point de fusion ( $T_f$ ), tout en évitant la cristallisation. D'où l'appellation d'un liquide surfondu: c'est un liquide qui se trouve en dessous de sa température de fusion  $T_f$ . Thermodynamiquement en dessous de  $T_f$ , le système est en équilibre métastable jusqu'à une température  $T_g$  où il devient hors d'équilibre. La poursuite du processus de refroidissement du liquide surfondu fait alors apparaître des propriétés structurales et dynamiques remarquables. Ce passage ne correspond pas à des modifications structurelles notables. Les fonctions de distribution radiales et facteur de structure sont en réalité très peu modifiés. En revanche les propriétés dynamiques comme la viscosité ou le coefficient de diffusion et les déplacements quadratiques moyens dépendent fortement de la température. Un tel liquide devient d'autant plus visqueux que sa température est basse devant la température de fusion.



### I.2.3. Classification D'Angell

Pour des températures suffisamment hautes, les temps de relaxation des liquides, ( $\tau_\alpha$ ), est de l'ordre de la picoseconde. Ce petit temps de la relaxation montre que, dans les liquides, les molécules bougent rapidement selon des trajectoires browniennes. Ainsi, si on décroît la température  $T$ , on s'attend à ce que le temps de relaxation augmente puisque la vitesse moyenne des particules va décroître par un facteur  $T^{1/2}$ . Cependant, si on étudie quantitativement la dépendance de  $\tau_\alpha$  avec la température, on trouve qu'une décroissance de température peut être accompagnée d'une augmentation de  $\tau_\alpha$  de plusieurs ordres de grandeur comme le montre la figure I.2. Cette augmentation importante de la viscosité et des temps caractéristiques de la relaxation structurale du liquide sont liés à un ralentissement critique associé à une transition de phase du second ordre (caractère Markovien). Comprendre et expliquer les mécanismes microscopiques de ce ralentissement reste un sujet de débat de la physique des systèmes vitreux. La figure I.2 représente la viscosité de certains liquides surfondus en fonction de la température réduite  $T_g/T$ . Cette figure présente la viscosité des liquides surfondus en fonction de la température selon la classification d'Angell. Ceux appartenant à la première famille (catégorie) et qui présentent une énergie d'activation constante sont nommés liquides forts. Le bon exemple représentatif pour cette famille c'est la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Tandis que les liquides de la deuxième catégorie (famille) sont dits faibles. Ces derniers sont caractérisés par une forte augmentation de l'énergie d'activation. Le toluène, l'eau, les polymères sont par exemple des liquides fragiles. Cette dernière famille est la plus nombreuse car elle comprend la plupart des liquides moléculaires.

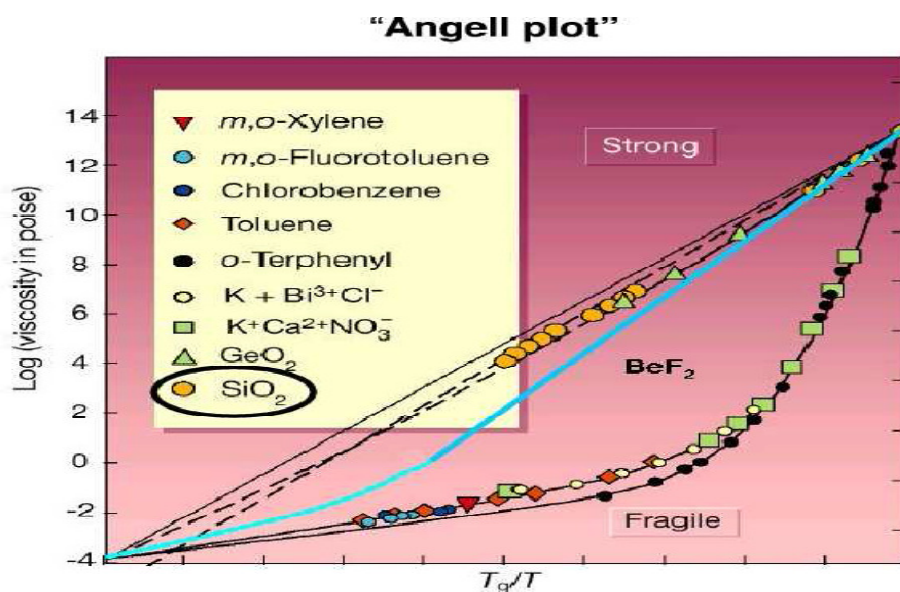


Figure I. 2 : Variation de la viscosité des liquides surfondus en fonction de l’inverse de la température réduite selon la classification Angell [6]: des liquides surfondus forts et fragiles

Pour les liquides forts, l’évolution de la viscosité en fonction de l’inverse de la température suit une loi d’Arrhenius de type :

$$\eta = \eta_0 e^{(E_a/T)}$$

où  $\eta_0$  est une constante indépendante de la température,  $a$  est l’énergie d’activation.

Dans le cas des liquides fragiles, l’évolution de la viscosité en fonction de l’inverse de la température est mieux reproduite par l’équation de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)<sup>16,17,18</sup>:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{(B/(T-T_0))}$$

où  $\eta_0$  et  $B$  sont des constantes indépendantes de la température. Le facteur  $T_0$  est une température caractéristique, différente de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Elle est inférieure à  $T_g$ . L’origine de cette extrême sensibilité de la viscosité à la température reste toujours inexpliquée pour la physique de la matière condensée. De toute façon, le caractère Arrhénien de certains liquides et non Arrhénien reste une énigme.

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce changement d’évolution de la viscosité. Certaines d’entre elles sont brièvement présentées à la section I.2.4.

## I.2.4. Traitement théorique de la relaxation structurale

Divers approches théorique sont été proposées pour la description de la relaxation structurale ainsi les aspects de ralentissement liés à la relaxation. Ediger *et al*<sup>19</sup> pensent que la transition vitreuse n'est pas une transition de phase du premier ordre mais un événement cinétique dépendant des échelles de temps expérimentales et de réarrangement du système. Dans ce cas, le phénomène observé de la transition vitreuse est purement dynamique. On peut citer aussi d'autres théories célèbres comme: les Théories de volume libre développés par Flory et Cohen<sup>20</sup>, les théories entropiques d'Adam et Gibbs et la théorie de couplage de modes(MCT).

L'objet de l'étude théorique qui suit est de faire un point rapide sur ces modèles dans le but de l'utiliser pour la proposition de notre modèle sur la description du phénomène des effets de taille. Cependant, aucun cadre théorique à l'heure actuelle ne reproduit pas des données expérimentales.

### I.2.4.1. Théorie de volume libre

La théorie de volume libre a été introduit à la suite des travaux d'Eyring<sup>21</sup> qui ont établi que les mouvements moléculaires d'un liquide ont lieu lorsqu'une molécule échange sa place avec un trou (ou lacune). L'ensemble des trous constitue le volume libre; ainsi, le volume total  $V_T$  correspond à la somme du volume libre  $V_l$  et du volume occupé  $V_0$  (le volume propre de toutes les molécules):

$$V_T = V_l + V_0$$

Cohen et Turnbull<sup>20,21,22,23</sup> ont ensuite proposé un modèle fondé sur la notion de volume libre. Considérons un liquide surfondu, et soit  $V_0$  le volume occupé par la molécule et  $V_l$  le volume libre, le refroidissement du liquide surfondu conduit à une diminution de volume libre  $V_l$ , dans ce cas chaque molécule se trouve enfermée dans une cage formée par ses plus proches voisines. Parfois, des chocs accidentels (Figure I.3) peuvent permettre à quelques molécules de sortir de leurs cages, l'état vitreux est obtenu lorsque le volume libre  $V_l < V_0$ .

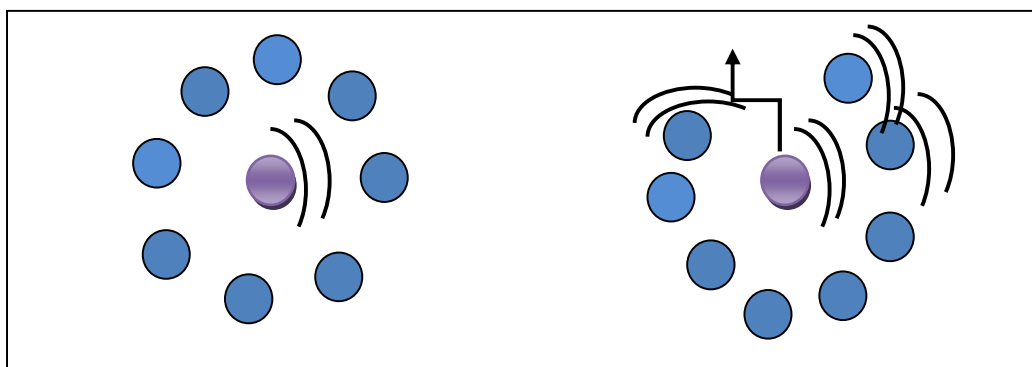


Figure I. 3 : Présentation schématique d'une molécule dans une cage formée par ses plus proches voisines

#### I.2.4.2. Théorie d'Adam et Gibbs

Le principe de la théorie d'Adam Gibbs<sup>24</sup> est que la manifestation d'une dynamique hétérogène à l'approche de la température de transition vitreuse, est générée par des mouvements collectifs et coopératifs mettant en jeu une longueur caractéristique de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, dans des régions d'arrangements coopératifs (CRR: Cooperatif Rearrangement Regions). Ces auteurs sont les premiers à avoir introduit la notion de coopérativité<sup>24</sup>. Leur théorie suppose que l'entropie de configuration  $S_c$  est la quantité fondamentale qui détermine le temps de relaxation du système. Elle est liée au nombre de molécules engagées dans un réarrangement coopératif. Quand la température diminue, le mouvement d'une molécule est gêné par un nombre croissant de molécules voisines.

La dépendance en température de la viscosité et du temps de relaxation est donnée par :

$$\tau_\alpha(T) = A \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right)$$

Dans cette relation  $\tau_\alpha$  pourrait être remplacé par la viscosité et A, C sont des constantes indépendantes, ici  $A = \tau_\infty$  où C est une constante qui représente le potentiel que subit la molécule lors du réarrangement, et  $S_c$  est l'entropie configurationnelle :

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

$k_B$  est la constante de Boltzmann et  $N_c$  est le nombre de configurations accessibles par le système.  $N_c$  est faible si le système est coopératif ce qui conduit à une augmentation du temps de relaxation ( $\tau_\alpha$ ).

#### **I.2.4.3. Théorie de couplage de modes (MCT)**

La théorie de couplage de modes<sup>25,26</sup> dont l'abréviation MCT (de l'anglais *Mode coupling Theory*) a été élaborée par Götze et Sjögren. Récemment, beaucoup d'attention a été accordée à la théorie MCT qui est un premier schéma analytique décrivant l'apparition des relaxations structurelles lentes nettement supérieures à  $T_g$ .

Cette théorie prédit l'existence d'une température critique  $T_c$  ( $T_c \approx 1.2T_g$ ) à partir de laquelle il se produit un changement dans la dynamique des particules. Cette théorie décrit quantitativement la dynamique des liquides, qui est dominée par l'effet de cage au-dessus de  $T_c$  : les systèmes sont ergodiques. En dessous de  $T_c$ , les systèmes ne sont plus ergodiques. Pendant longtemps, il a été prévu<sup>27,28</sup> que les réarrangements des configurations de particules dans les matériaux vitreux doivent être coopératifs, impliquant de nombreuses molécules, en raison de la restriction de configuration. En d'autres termes, de tels événements ne se produisent que dans la forme d'amas dont la taille augmente à basse température. Dans l'état liquide normal, au contraire, elles sont fréquentes et non corrélées entre autres dans l'espace et le temps. Une telle idée a d'abord été mise en avant par Adam et Gibbs<sup>24</sup>, qui ont inventé un jargon fréquemment utilisés, les régions d'arrangements coopératifs. (CRR). Aussi, cette théorie prédit un arrêt de la relaxation structurale à  $T_c$  qui n'a pas clairement été observée expérimentalement. Ce gel de la dynamique n'a pas eu lieu car il est évité par d'autres mécanismes qui entrent en jeu.

L'équation de la théorie de couplage de modes relie le temps de relaxation structurel ( $\tau_\alpha$ ) à la température est :

$$\tau_\alpha \propto (T - T_c)^{-\gamma}$$

La résolution des équations de cette théorie fait apparaître deux processus de relaxations : un processus de relaxation rapide noté ( $\beta$ ) et l'autre qui est plus lent nommé ( $\alpha$ ). Un des avantages de cette théorie est de faire des prédictions qualitatives assez précises au voisinage de  $T_c$  et qui ont été bien vérifiées expérimentalement. Cependant, il est difficile de juger si ces modèles

phénoménologiques réussissent ou non à décrire la physique réelle et faire des prédictions quantitatives.

Les simulations de dynamique moléculaire peuvent être des outils puissants pour mieux comprendre les processus physiques pertinents dans les liquides surfondus. De tels procédés sont souvent masqués dans des quantités moyennes telles que les fonctions de corrélation temporelle de la densité. A titre d'exemple marqué, nous mentionnons les hétérogénéités cinétiques observées dans les simulations récentes<sup>29,30,31,32,33,34,35,36,37,38</sup> faites par d'autres chercheurs.

## I.3 Hétérogénéités dynamiques

### I.3.1. Motivation

Au cours de ces dernières années, des progrès importants ont été accomplis en ce qui concerne le statut de l'état vitreux et des échelles de longueur pertinentes caractérisant les systèmes qui s'approchent de la transition vitreuse<sup>39,40</sup>. En particulier, deux décennies de recherche active sur l'hétérogénéité dynamique dans les matériaux amorphes ont établi que la formation de structures amorphes rigides est en effet accompagnée de fluctuations spatio-temporelles triviales, qui deviennent plus prononcées à l'approche de la phase vitreuse et sont caractérisées par la croissance de longueur de corrélation dynamique<sup>41</sup>. Une ligne plus récente de la recherche vise à démontrer aussi l'existence d'échelles de longueur de corrélation statiques croissante, en utilisant le point de définir les fonctions de corrélation<sup>42,43,44,45,46,47</sup>. L'augmentation d'une longueur de corrélation à longtermes été postulée<sup>48,49,50,51</sup> pour expliquer le ralentissement dynamique. Pour expliquer le caractère non Arrhéien de beaucoup des liquides surfondus, nous pouvons supposer qu'il existe une longueur de corrélation dynamique ( $\xi_{\text{dym}}$ ) dont la taille augmenterait à mesure que la température diminuerait et que la distribution des temps de relaxation est spatialement hétérogène. Ces deux hypothèses constituent les briques de base du phénomène des hétérogénéités dynamiques. Alors que les mouvements spontanés de coopération appelés hétérogénéités dynamiques<sup>40,52,53,54,55,56,57</sup> n'apparaissent, universellement, lorsque le liquide est en surfusion. Lorsqu'il est confiné à l'intérieur d'un matériau nanoporeux, la longueur de corrélation liquide ne peut pas s'étendre à des distances plus grandes que la taille du pore.

Néanmoins, les expériences de RMN, la spectroscopie optique et la diffusion Rayleigh ont montré que la relaxation dans les liquides en surfusion n'est pas homogène, c'est-à-dire qu'il y a des régions dans l'espace pour lesquelles la relaxation des particules est nettement plus rapide que la moyenne de la relaxation du système<sup>58,59,60,61,62,63</sup>. Les mesures des coefficients de diffusion dans les liquides surfondus<sup>64</sup> ont montré un ralentissement des propriétés dynamiques à basses températures qui a été expliqué par ce même type de longueur de corrélation<sup>65,66,67,68,69,70</sup>. Comme nous l'avons vu, les hétérogénéités dynamiques ont été observées à la fois expérimentalement et par simulation numérique dans des systèmes surfondus très différents<sup>71,72,73,74,75,76,77,78</sup>. Citons par exemple les travaux de Berthier *et al*<sup>41</sup>. Ces auteurs ont observé le déplacement individuel de particule de type Lennard-Jones dans un mélange binaire à deux dimensions. Les hétérogénéités dynamiques sont bien présentées par une répartition spatialement inhomogène des fluctuations temporelles (**voir figure I.4(a)**). Aussi, comme travail expérimental, on peut citer l'exemple de Weeks *et al*<sup>79</sup> qui ont réalisé une expérience de microscopie confocale sur une solution colloïdale stériquement stabilisée dans l'état surfondu. Les particules les plus rapides, dont le diamètre a été grossi, forment des clusters. Le cluster rouge contient 69 particules et le bleu en contient 50 (**voir figure I.4(b)**). Cela leur a permis de visualiser en temps réel le déplacement des particules dans l'espace réel à trois dimensions.

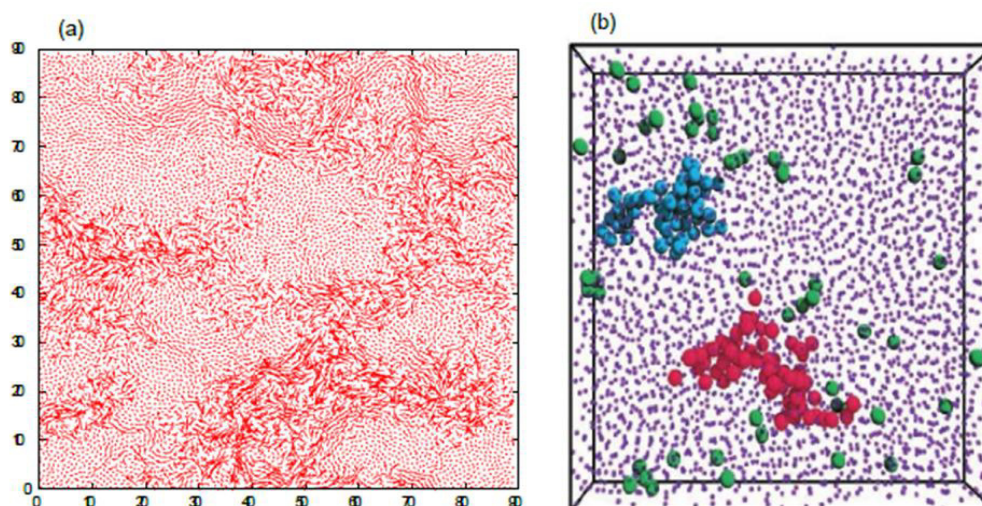


Figure I. 4: La figure (a) présente le résultat d'une simulation numérique réalisée sur un mélange binaire de particules de type Lennard-Jones, d'après Berthier *et al*<sup>41</sup>. La figure (b) représente la visualisation directe des hétérogénéités dynamiques dans une solution colloïdale par spectroscopie confocale, d'après Weeks *et al*<sup>79</sup>.

Notons que si les hétérogénéités dynamiques observées par simulation existent dans les liquides forts, comme dans les liquides fragiles alors il est possible qu'elles constituent un caractère universel des liquides surfondus. Aussi, si la dynamique d'un milieu surfondu est liée à ces hétérogénéités dynamiques, alors il serait intéressant d'étudier leur existence dans un modèle d'un liquide surfondu.

### **I.3.2. Introduction**

Le concept des hétérogénéités dynamiques se résume comme suit : le refroidissement d'un liquide au-dessous de son point de fusion ( $T_m$ ) implique des mouvements des atomes (molécules) qui le constituent afin de chercher leurs états d'équilibre. Ce mouvement n'est pas homogène pour tous les atomes. On trouve certains atomes ralentis par d'autres atomes et les autres restent emprisonnés dans les cages formées par ces derniers. Ces mouvements ont pour conséquence l'apparition des zones de réarrangement coopératif de dimension moyenne ( $\xi_{dym}$ ) à l'intérieur desquelles toutes les molécules relaxent avec le même temps. Notons que, pour un certain temps, chaque zone a un temps de relaxation bien défini, propre et différent de celui des régions voisines avant une nouvelle répartition des temps de relaxation dans le système. On peut, ainsi, définir des régions où la mobilité des atomes est plus rapide et des régions où la mobilité est lente, comme montrées sur la **figure I.5**.



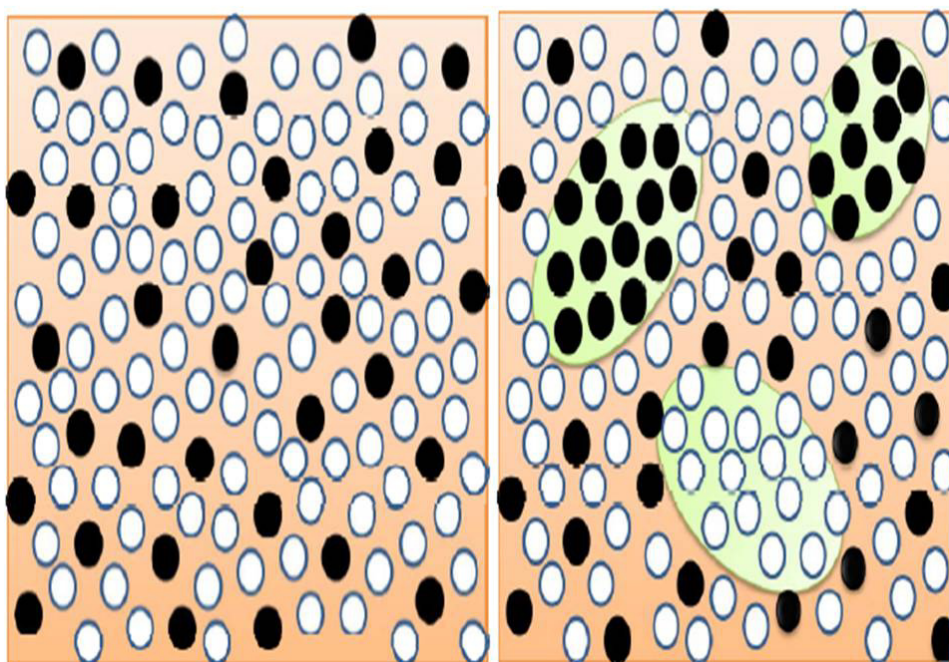


Figure I. 5: Représentation schématique des hétérogénéités dynamiques dans un liquide surfondu.

Les particules les moins mobiles sont représentées par des cercles vides et les particules les plus mobiles sont représentées par des cercles pleins. Les hétérogénéités dynamiques ne sont pas statiques elles évoluent au cours du temps. La figure de gauche ne représente aucune hétérogénéité dynamique. Par contre dans la figure de droite les deux types de particules (moins mobiles et plus mobiles) présentent une agrégation.

Ces agrégations sont appelées hétérogénéités dynamiques et évoluent en fonction du temps, ce qui exprime leur caractère dynamique. Des méthodes récentes permettent de détecter leur présence : la fonction de corrélation de Van Hove, la susceptibilité dynamique, fonction des mouvements de chaîne (mouvements des particules rapides et lentes) et le paramètre non gaussien.

Dans les liquides surfondus, la taille typique des hétérogénéités serait de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement 5 à 10 diamètres moléculaires) à  $T_g$ <sup>70,71,72,73,74,75,76</sup>. Cette

hétérogénéité de la dynamique se manifeste également de manière indirecte par le découplage de certains temps de relaxation du système dans le régime surfondu.

### I.3.3. Découplage des temps de relaxation

Dans le régime surfondu, un découplage entre la viscosité et la diffusion est observé<sup>70</sup>. En effet, la relation de Stokes-Einstein qui est bien vérifiée dans le liquide s'écrit :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Ou bien on peut écrire :

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

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $r$  représente le rayon de la particule sphérique diffusante. Le temps de relaxation associé à la viscosité croît plus vite que celui associé à la diffusion. Ediger<sup>70</sup> a observé un découplage entre la diffusion et la viscosité. La relation de Stokes-Einstein cesse d'être valable dans le régime surfondu à basse température. Ce découplage est ramené au caractère hétérogène de la dynamique du système : la viscosité varie comme le temps de relaxation  $\alpha$ , qui est une mesure locale, tandis que la diffusion fait appel à des déplacements sur des distances beaucoup plus importantes (mesoscopiques).

On observe également un découplage entre les temps de relaxation  $\alpha$  et  $\beta$  évoqués précédemment. Dans les liquides fragiles, le temps de relaxation  $\beta$  varie de manière Arrhenius, tandis que le temps de relaxation  $\alpha$  varie de manière super-Arrhenius lorsque la température diminue, ce qui conduit à un fort découplage entre ces deux temps de relaxation aux températures les plus basses.

## I.4 Effets de taille finie dans les liquides surfondus

La plupart des approches pour la compréhension de la transition vitreuse et le ralentissement dynamique<sup>80,81,82,83,84,85</sup> sont basées sur l'image intuitive que le mouvement de leurs particules constitutives (atomes, molécules, polymères) nécessite un réarrangement de plus en plus coopératif des groupes des particules que la température diminue (ou la densité augmente). Aussi,

l'augmentation d'une longueur de corrélation a longtemps été postulée<sup>83,84,85</sup> pour expliquer le ralentissement dynamique. Alors que les mouvements spontanés de coopération appelés hétérogénéités dynamiques n'apparaissent, universellement, que lorsque le liquide est en surfusion. En conséquence, une puissante approche a été appréciée et qui permet d'extraire la longueur de corrélation dans les phénomènes critiques est l'échelle des tailles finies. Cette méthode implique une étude de la dépendance des propriétés du liquide avec la taille des boîtes peut conduire à des informations indirectes sur les longueurs de corrélations liquides. Au cours des dernières décennies, un certain nombre d'œuvres<sup>86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100</sup> ont été réalisées dans cette direction mais elles souffrent généralement de grands effets de bord, provenant de la paroi de confinement, et qui masquent les effets de taille. Les simulations de dynamique moléculaire<sup>101, 102</sup> peuvent être utilisées pour contourner ce problème, en utilisant une simple diminution de la taille de la boîte de simulation<sup>103,104,105,106,107,108,109,110</sup>. Des simulations avec des boîtes de tailles limitées ont l'avantage sur le confinement de ne pas présenter de frontières physiques (à savoir : pas de murs) aussi longtemps que les conditions aux limites périodiques sont utilisées.

En règle générale, des études numériques sont effectuées avec des conditions aux limites périodiques à l'aide de la taille des systèmes qui sont «suffisamment grand» pour fournir des résultats représentatifs de la limite thermodynamique. De ce point de vue, l'existence d'effets de taille finie est une nuisance. Cependant, comme découvert dans le contexte des phénomènes critiques standards<sup>111</sup>, une étude approfondie des effets de taille finie peut être très instructif. En effet, elle permet de mesurer les longueurs de corrélation, afin de déterminer les propriétés critiques, pour obtenir des informations quantitatives sur les fluctuations du paramètre d'ordre, et de fournir des tests cruciaux pour les approches théoriques. Si un travail conséquent a été consacré à la mesure de l'étendue spatiale des échelles de longueur de corrélation<sup>41</sup> dans les liquides en surfusion, seules quelques études ont porté une attention particulière aux effets de taille finie<sup>112,113,114,115,116</sup>, tandis qu'un nombre encore plus petit d'études ont rendu explicite l'utilisation de techniques des échelles de taille finie pour explorer les transitions de verre<sup>117, 118, 119</sup>.

A titre d'exemple, nous pouvons citer quelques principaux travaux liés à ce thème comme le travail de Teboul *et al*<sup>120</sup>. Dans ce travail, les auteurs ont constaté que ces changements

proviennent en partie des effets de taille finie, anisotropie et effets de surface qui jouent également un rôle important. En d'autres termes, liquides confinés à l'intérieur des nano-pores sont soumis à différentes contributions: une contribution de surface solide et une contribution de taille finie sont tous deux présents. Les contributions de surface prédominent près de la surface du pore, mais diminuent rapidement à mesure que la distance à partir de la surface augmente. Au contraire, les effets de taille finie ne dépendent pas de la distance de la surface du pore. Par conséquent, lorsque des diamètres de pores sont suffisamment grands pour éliminer les effets de surface suffisamment faible et des effets de taille finie non négligeables, les effets de taille finie prédominent dans le centre du pore. En accord avec ce point de vue, il a été observé pour les divers liquides que les temps de relaxation alpha peuvent être équipés interprétés par la somme d'une exponentielle de la surface de pores (effet de surface) décroissante et une partie constante (effet de taille finie).

**Donati et al, 1996**, ont étudié, par simulation Monte Carlo, la dépendance de la taille de la désintégration des fonctions de corrélation pour l'occupation du site et de l'orientation des molécules non sphériques dans un gaz de réseau en deux dimensions avec une dynamique de saut de deux postes vacants assistés (*lattice gas model with two-vacancy-assisted hopping*). Le déplacement d'une particule dans ce modèle nécessite le mouvement coordonné de particules dans une certaine région, dont la taille moyenne est la longueur caractéristique de coopérativité. La preuve la plus directe de l'existence de cette échelle de longueur naturelle est donnée par les effets de taille. Un bon accord avec la longueur de la coopérativité a précédemment été obtenu par mesure de la dépendance de la taille de la fraction bloquée de façon permanente.

**Karmakar et al, 2008**, ont effectué une étude de taille finie pour un verre ancien, afin d'évaluer l'échelle de longueur associée à la dynamique spatialement hétérogènes, ce qui augmente à mesure que la température diminue. Ils ont montré que les temps de relaxation sont plutôt déterminés, pour toutes les tailles et les températures du système étudié, par l'entropie configurationnelle, conformément à la relation Adam-Gibbs, mais en désaccord avec les attentes théoriques basées sur des modèles spin-verre qui stipule que l'entropie de configuration n'est pas pertinente à des températures sensiblement au dessus de la température de la théorie de couplage de modes (MCT). A chaque température,  $\chi_4$  est une fonction croissante de N, saturant au grand

---

N. La saturation se produit à une plus grande valeur de  $N$  à basse température. Ceci est le comportement attendu mis à l'échelle de taille finie d'une quantité dont la croissance avec une température décroissante est régie par une longueur de corrélation dominante qui augmente avec la diminution de la température.

**Berthier, 2003**, a montré que les techniques de taille finie peuvent être utilisées pour étudier la transition vitreuse. Il a introduit un paramètre  $B(T, L)$  dont la température,  $T$ , et  $L$  la taille du système, leurs dépendances permettent une localisation précise de la transition vitreuse. Il a discuté les comportements de taille finie avec une susceptibilité divergente  $\chi(L; T)$ . Ces nouvelles techniques sont utilisées avec succès pour étudier les modèles en réseaux bidimensionnelles.

Dans une autre approche de **Berthier et al, 2012**, les auteurs ont montré en particulier, une évolution non monotone des effets de taille finie à travers le croisement (*crossover*) de couplage de mode en raison de la compétition entre le mode de couplage et la relaxation activée. Alors que le modèle moins fragile affiche uniquement des effets modestes de taille finie, on trouve une dépendance de taille plus importante, évoluant avec la température, pour les modèles les plus fragiles, comme les particules de Lennard-Jones et les sphères molles. Enfin, pour un mélange binaire de sphères harmoniques ils ont observé l'évolution de la température non monotone prévue des effets de taille finie à proximité du couplage de mode, ce qui suggère que le *crossover* de couplage de mode est plus prononcé pour ce modèle.

## I.5 Les méthodes de modélisations

Généralement, les méthodes expérimentales offrent la première information directe sur la structure d'un amorphe jusqu'à l'échelle du nanomètre. Cependant, ces méthodes permettent rarement d'obtenir une description complète sur la structure d'un liquide moléculaire ou d'un mélange d'atomes de nature chimique différentes. Il est nécessaire de connaître plusieurs fonctions de corrélations partielles,...

---

La modélisation des systèmes chimiques est maintenant un outil complémentaire des techniques expérimentales. Le problème peut être résolu par l'étude d'un système modèle. Trois approches peuvent être citées :

- Simulation numérique d'un système réel ;
- Simulation numérique d'un modèle simpliste ;
- Construction d'un modèle théorique.

### **I.5.1. Simulation numérique d'un système réel**

Il est possible de construire un potentiel d'interaction réel permettant d'effectuer des simulations numériques (de type dynamique moléculaire ou Monte Carlo) pour des simples systèmes. Actuellement, la simulation numérique est assez facile pour étudier les liquides moléculaires (molécules d'une dizaine d'atomes). Par conséquent, nous pouvons obtenir toute les informations structurales souhaitées obtenues sur une échelle de quelques nanomètres qui est la limite actuelle des systèmes simulés. Mais le problème que la simulation des verres restent toujours inexplicée. Nous pouvons ramener la cause à ce que le gel de la simulation d'un régime ergodique vers un régime non ergodique à une température supérieure à celle de la transition vitreuse expérimentale, limite l'accès aux processus mis en jeu à la transition.

### **I.5.2. Simulation numérique d'un modèle simpliste**

Toujours, et pour le même but, beaucoup des recherches ont été développées pour étudier la structure des systèmes (monoatomique, diatomique,...) considérés comme modèles. Dans ce cas, l'étude revient à un système peu réaliste, c'est-à-dire les propriétés obtenues ne reflètent pas l'expérience. L'importance de ces systèmes réside dans leur simplicité. Ces derniers permettent, pour des systèmes de plus grande taille, de réaliser des simulations sur des temps plus longs. Ces travaux visent à développer les théories de la transition vitreuse, surtout la théorie du couplage des modes, et décrire des comportements universels des liquides à l'approche de la transition vitreuse. Les limites de cette approche sont définies par le fait que ni le système, ni la transition observée par simulation de la dynamique moléculaire ne réfèrent pas l'expérience. Une supposition pouvant être admise, mais qui ne fait pas une conformité.

De toute façon, cette approche suit pour l'instant une voie parallèle aux études des

systèmes réalistes. En effet, elle peut potentiellement apporter des informations sur la transition vitreuse (par exemple l'existence d'un ordre à moyenne portée dans les liquides surfondus).

### I.5.3. Construction d'un modèle théorique

Plusieurs modèles théoriques ont été nait pour l'étude des structures des amorphes. Ces derniers rendent compte de la structure d'un système réel à partir d'une construction topologique. Dans ce cas, l'étude est effectuée sur un système modèle monoatomique dont le comportement à l'approche de la transition vitreuse est supposé rendre compte des aspects fondamentaux et universels qu'il faut transformer au cas d'un système réel. En effet, il s'agit d'extraire de la structure d'un système réel une représentation simplifiée qui pourra donner lieu à un modèle. Cette approche a été bien développée dans le cadre des études de l'ordre à moyenne portée dans les verres. D'une façon simplifiée, on peut classer ces modèles en deux groupes :

- Les premiers sont constitués de l'état ordonné du système étudié auquel on introduit un désordre pour tendre vers la structure de l'amorphe. L'introduction des défauts conduit à une structure amorphe à l'échelle mésoscopique<sup>121</sup> ;
- Les deuxièmes ont comme point de départ une structure complètement désordonnée générée par un processus aléatoire (arrangement compactes de sphères dures, réseau continu aléatoire) à laquelle a introduit un facteur d'ordre.

Le modèle de réseau continu aléatoire a été décrit par Zachariasen<sup>122</sup> il ya 65 ans. Récemment des modèles plus complexes mais toujours fondés sur le même principe ont été adoptés pour le calcul des structures électroniques, atomiques et vibrationnelles de plusieurs verres (exemple [Murray et Ching<sup>122</sup>]). Un accord qualitatif avec la structure de la plupart des verres a pu être obtenu.

## Conclusion

Ce chapitre résume quelques notions utiles et générales pour la compréhension des liquides surfondus et les verres. Nous avons rappelé la classification des liquides surfondus selon le comportement de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Quand la température

diminue, les mouvements des particules sont hétérogènes. On trouve certains atomes ralentis par d'autres atomes et les autres restent emprisonnés dans les cages formées par ces derniers. Ces mouvements ont pour conséquence l'apparition des zones de réarrangement coopératif. Les notions d'hétérogénéités dynamiques, de coopérativité ont été émises pour expliquer certains phénomènes des matériaux amorphes, tels que l'augmentation de la viscosité et le caractère non Arrhénius des liquides surfondus fragiles. Afin d'expliquer le ralentissement dynamique, on introduit l'étude des effets de taille finie. Aussi on a rappelé quelques principales recherches suite à cette étude et les principaux résultats obtenus.

Une étude détaillée de la structure des matériaux amorphes nécessite l'utilisation de simulations numériques et un développement des modèles théoriques pour l'extraction des divers observables liées à la structure et la dynamique des matériaux. Le prochain chapitre sera consacré à présenter la méthode de la simulation par dynamique moléculaire.



# *Chapitre II*

*Dynamique moléculaire*



## Chapitre II. Dynamique Moléculaire

### Introduction :

L'accroissement considérable de la puissance de calcul qui se poursuit depuis les dernières décennies, a accru l'importance des méthodes de simulation numérique qui sont apparues dans les années 1950. Vu la diversité et la complexité des problèmes physiques, plusieurs techniques de simulation ont été développées.

En fait, le problème majeur de la modélisation en sciences de la matière condensée est de rendre compte des diverses échelles mises en jeu : spatiales (du nm au  $\mu\text{m}$ ) ou temporelles. Ces diverses échelles interviennent simultanément. Par exemple, diverses longueurs caractéristiques sont à considérer dans un phénomène d'auto organisation, divers temps caractéristiques interviennent dans les processus cinétiques de diffusion et de croissance. La méthodologie moderne part d'une description à l'échelle atomique des interactions interatomiques (structure électronique), ce qui permet d'assimiler ensuite les mécanismes élémentaires mis en jeu à des échelles inférieures au nanomètre et à la nanoseconde, puis d'en déduire des mécanismes effectifs donnant accès aux échelles supérieures de distance et de temps, par l'utilisation des simulations de type Monte-Carlo.

Les différentes méthodes de simulation utilisées sont : dynamique moléculaire, et Monte Carlo. Pour une simulation numérique de matériaux plus réalistes, plus ou moins loin de l'équilibre, dans des conditions (température, pression, ...) variées, on ne peut pas décrire la structure

électronique à l'aide des seules méthodes ab-initio. L'alternative est de les utiliser pour fonder des potentiels d'interactions interatomiques, semi empiriques, qui soient plus réalistes et bien adaptés au type de liaisons chimiques mises en jeu dans chaque type de système. Le meilleur démarche en modélisation des solides semble être le suivant : structure électronique ab-initio, potentiels semi empiriques, mécanismes élémentaires (dynamique moléculaire), et en fin mécanismes effectifs. De nos jours, les développements algorithmiques et numériques mettent le point sur la nécessité de réaliser des compromis appropriés entre le l'investissement que le calcul représente, et l'information que l'on peut en extraire. Ceci rappelle que la modélisation (qui comprend, en plus du calcul numérique, les approches analytiques) est un art où s'exprime le sens physique dans un dialogue enrichissant entre les théoriciens et les expérimentateurs.

Pour l'étude des milieux denses, il existe relativement peu de méthodes de simulation. On recourt à l'utilisation de deux méthodes de simulation numérique fréquemment utilisées : la méthode dite « Monte Carlo », basée sur la physique statistique (qui remonte au travail de Metropolis et al. en 1953) et la méthode de dynamique moléculaire inventée par Alder et al<sup>123</sup> en 1956. L'intérêt de ces méthodes est de donner une dépendance temporelle réaliste des grandeurs étudiées. L'inconvénient par rapport aux simulations Monte-Carlo est le coût en termes de temps de calcul. La première méthode (Monte Carlo) est basée sur des tirages au hasard de configurations de positions atomiques en respectant la loi de probabilité de Boltzmann. Les moyennes qui en sont déduites correspondent aux moyennes thermodynamiques. Cependant, cette méthode n'offre seulement que les grandeurs statistiques. La deuxième méthode (dynamique moléculaire) offre le moyen de calculer précisément les propriétés dynamiques (viscosité, coefficient de diffusion, temps de relaxation...) et statiques (fonction de distribution radiale, facteur de structure,...) du système étudié. Notre étude est consacrée à l'étude de la dynamique des milieux. C'est pour cela que nous utiliserons la méthode de simulation par dynamique moléculaire.

## **II.1 Méthode de dynamique moléculaire**

Les propriétés macroscopiques de tous les objets observés dans la nature sont les conséquences des interactions microscopiques des atomes et molécules qui les constituent. L'idée est très simple, si on connaît les interactions microscopiques (i.e. si le potentiel intermoléculaire est connu) entre les atomes ou les molécules, sous certaines conditions initiales, et en appliquant les lois de la mécanique classique, il doit à priori être possible d'en déduire les propriétés

macroscopiques correspondantes. la dynamique moléculaire consiste, choisissant un petit échantillon du corps à étudier, à calculer le mouvement de chacun des atomes ou molécules le constituant à chaque instant de manière à en déduire les grandeurs macroscopiques mesurables.

### ➤ **Avantages et limites**

Malgré la relative simplicité de cette démarche, cela n'empêche pas que cette méthode présente certaines limites qui sont liées aux méthodes de calcul et à la puissance finie de toute machine de calcul.

Du coup, la taille du système et le temps de l'étude sont limitées. La boîte simulée a une taille de 20 à 100 Å de côté. Dans certains cas, des effets de taille finie peuvent apparaître<sup>124,125</sup>, Pour des calculs intenses, les temps de la simulation varient entre une centaine de picosecondes à quelques dizaines de nanosecondes. A cela il faut rajouter un pas de temps fini qui induit des erreurs sur la trajectoire s'accumulant rapidement. C'est qui rend cette méthode en partie stochastique. Néanmoins, cette limitation semble ne pas avoir d'effets sur les résultats obtenus. En pratique, dans de nombreux cas, les résultats obtenus par dynamique moléculaire reproduisent les résultats expérimentaux avec une grande précision, comme nous le verrons dans les quatrième et cinquième chapitres.

L'avantage de la méthode de dynamique moléculaire est de s'affranchir des effets dans les mesures macroscopiques. Elle permet de créer des systèmes modèles pour tester de nouvelles théories dans des configurations simples où des résultats théoriques exacts sont possibles. Aussi elle nous offre la possibilité d'étudier des systèmes pour lesquels les expériences sont difficiles à réaliser. La méthode de dynamique moléculaire présente une aide à l'expérimentateur pour l'interprétation de ses résultats, comme une méthode quasi expérimentale pour étudier de nouveaux systèmes, et comme une aide au théoricien pour valider sa théorie. Théoriquement, elle permet d'accéder à toutes les informations qu'on peut tirer du système puisque les trajectoires sont connues.

## **II.1.1 Principe de Base et Équations Du Mouvement**

La dynamique moléculaire est basée sur une idée très simple : à partir d'un modèle qui décrit les interactions interatomiques dans un système étudié, il est possible de résoudre les équations du

mouvement afin de déterminer l'état du système à n'importe quel instant ultérieur. Il faut tout d'abord définir un ensemble réaliste de N positions atomiques. Ensuite, il faut appliquer les lois de la mécanique classique afin d'obtenir un ensemble statistique de configurations reproduisant le plus exactement possible le système étudié. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle, et son mouvement au cours du temps sera déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes. Ces forces sont considérées comme constantes et l'échelle du temps atomique est de l'ordre de : 1 femtoseconde ( $10^{-15}$ s). La molécule est donc saisie comme une entité dynamique dont les atomes modifient leurs positions spatiales au cours du temps. Les propriétés du matériau étudié seront déterminées à partir des positions et des configurations obtenues en évaluant des moyennes statistiques sur l'ensemble des configurations enregistrées tout au long de la simulation.

Pour tout atome  $i$  ( $i=1,2,\dots, N$ ) du système, les simulations par dynamique moléculaire se reposent sur la résolution des équations newtoniennes

$$m_i \ddot{r}_i = F_i(r_i) \quad (1)$$

Où  $m_i$  et  $\ddot{r}_i$  sont respectivement la masse et la dérivée seconde par rapport au temps de la variable position d'une particule (atome ou molécule).  $F_i(r_i)$  est la force qui s'exerce sur la particule  $i$  par les  $N-1$  autres particules. Cette dernière peut s'exprimer en fonction des forces d'interactions de paires atomiques  $F_{ij}(r_{ij})$  qui s'écrit sous la forme suivante :

$$F_i(r_i) = \sum_{j, j \neq i} F_{ij}(r_{ij}) \quad (2)$$

La force  $F_i(r_i)$  dérive l'énergie potentielle totale d'interaction  $U$  :

$$F_i(r_i) = -\nabla_i U(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (3)$$

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

$$\text{Ou} \quad U_{\text{Liaisons}} = \sum_i \frac{k_i}{2} (r_i - r_{i,0})^2 \quad (4)$$

$$U_{\text{Angles}} = \sum_i \frac{k_\theta^i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 \quad (5)$$

$$U_{\text{Torsions}} = \sum_i \frac{V_n}{2} (1 + \cos (nw - \delta)) \quad (6)$$

$$U_{\text{Electrostatique}} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (7)$$

$$U_{\text{Leaonard_Jones}} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

$$U = \sum_i \frac{k_i}{2} (r_i - r_{i,0})^2 + \sum_i \frac{k_\theta^i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_i \frac{V_n}{2} (1 + \cos (nw - \delta)) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (9)$$

où  $k_i$  et  $r_{i,0}$  représentent, respectivement, la constante de force de liaison et la longueur de la liaison à l'équilibre,  $k_\theta^i$  et  $\theta_{i,0}$  sont respectivement, la constante de force angulaire et l'angle de valence à l'équilibre,  $\frac{V_n}{2}$ ,  $n$ , et  $\delta$  sont respectivement la barrière de torsion, sa périodicité et sa phase.  $\epsilon_0$ ,  $q_i$  et  $r_{ij}$  sont respectivement la permittivité du vide, la charge partielle portée par l'atome  $i$  et la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ .  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  correspondent aux paramètres de van der Waals pour la paire atomique  $(i,j)$ .

## II.1.2 Choix du Pas D'intégration

Avant de commencer l'intégration numérique des équations différentielles du mouvement, il est nécessaire de les discrétiser en fonction du temps.

En se basant sur le potentiel de Lennard-Jones, le temps obtenu à parti d'une analyse dimensionnelle des paramètres microscopiques du système est :

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \quad (10)$$

$m$  est la masse d'une particule de diamètre  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  est l'échelle d'énergie du potentiel d'interaction. Ce temps représente le temps pris par un atome de se déplacer sur une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le liquide. Pour une intégration numérique des équations des mouvements, le pas d'intégration du temps doit rester une fraction du temps  $\tau$ , typiquement  $\Delta t = 10^{-15}$  s, voir plus petit. Le nombre de pas que l'on peut réaliser en dynamique moléculaire est typiquement de l'ordre  $10^5$  à  $10^7$ , ce qui nous amène à pouvoir suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va jusqu'à  $10^{-8}$  s.

### II.1.3 Algorithme De Verlet

Pour une intégration numérique des équations différentielles du mouvement, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix d'algorithmes de discrétisation est disponible. Il est essentiel que l'énergie du système soit conservée au cours du temps. Parmi les méthodes les plus utilisées en dynamique moléculaire, citant à titre d'exemple, les méthodes de prédicteurs correcteurs et l'algorithme de Loup Verlet (1960). Ce dernier effectue une intégration pas à pas en exprimant la position d'une particule  $i$  à l'instant  $t + \Delta t$  à partir de sa position aux instants  $t$  et  $t - \Delta t$  où  $\Delta t$  est le pas d'intégration. L'essentiel ce n'est pas d'utiliser des simulations compliquées mais il faut que les fluctuations tendent vers zéro, et au même temps. L'algorithme doit répondre aussi à certains critères :

- Conservation de l'énergie et des moments ;
- Permettre l'utilisation des grands pas d'intégration  $\Delta t$
- Être rapide, simple et facile à programmer.

Considérons un système conservatif constitué de  $N$  particules identiques et notons  $r$  un vecteur ayant trois composantes (qui peut représenter  $r_1, r_2, \dots, r_N$  où  $r_i$  désigne le vecteur position de la particule  $i$ ). L'équation du mouvement du système est :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f(r(t)) \quad (11)$$

Via un développement en série de Taylor à l'ordre deux, on aura :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 \quad (12)$$

Et de même manière :

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 \quad (13)$$

En faisant la somme des deux équations précédentes, on obtiendra :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2, i=\text{atome} \quad (14)$$

$\Delta t$  est choisi en fonction du système étudié. Précisément  $\Delta t$  est de l'ordre  $10^{-15}$  s = 1 femto seconde pour les solides ou les liquides, et de l'ordre  $10^{-12}$  s pour les gaz dilués. La nouvelle position d'une particule  $i$  est donc calculée. Cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions. On peut toutefois déterminer celles-ci de la manière suivante :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (15)$$

La puissance d'une simulation de dynamique moléculaire est évidemment liée à l'algorithme utilisé et à ses propriétés. Aussi, la rapidité de l'exécution peut être déterminée. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans les simulations de dynamique moléculaire est consommé dans l'évaluation, à chaque pas du temps, des forces d'interactions entre les particules, d'où la nécessité de choisir une méthode plus efficace pour tenir compte des interactions interatomiques. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode de champ de réaction (**voir section 2.2**).

En Effet, il faut noter bien que l'algorithme de Verlet présente une particularité c'est sa réversibilité au cours de temps. Il est important de noter que l'algorithme de Velet est réversible au cours de temps : c'est-à-dire en changeant  $\Delta t$  par  $-\Delta t$  dans l'équation (14), cette dernière reste inchangée. L'avantage de cette propriété est qu'on peut conserver la trajectoire de la dynamique moléculaire dans le deux sens au cours du temps. Cela peut être expliqué par le fait que les systèmes Hamiltoniens conservent le volume dans l'espace des phases quand le système évolue et les fluctuations tendent vers zéro.



## II.1.4 Algorithme Predicteur-Correcteur

Dans le cas des systèmes poly atomiques, l'algorithme de Verlet ne répond pas au besoin parce que ces systèmes contiennent des mouvements rotationnels des molécules qui nécessitent la connaissance des vitesses avec une bonne précision. Pour couvrir cette défaillance, nous avons recouru à l'utilisation de l'algorithme prédicateur-correcteur de Gear<sup>126,127</sup>. L'algorithme commence par une prédiction des positions  $x^p$ , des vitesses  $v^p$ , et des accélérations  $a^p$  des particules pour un temps égal à  $t+dt$ . Un développement limité des équations des mouvements au troisième ordre (choix arbitraire) donne les équations suivantes :

$$x^p(t+dt) = x(t) + v(t)dt + \frac{a(t)d^2t}{2} + \frac{b(t)d^3t}{6} + \dots \quad (16)$$

$$v^p(t+dt) = v(t) + a(t)dt + \frac{b(t)d^2t}{2} + \dots \quad (17)$$

$$a^p(t+dt) = a(t) + \frac{b(t)dt}{2} + \dots \quad (18)$$

$$b^p(t+dt) = b(t) + \dots \quad (19)$$

Avec les positions  $x(t)$ , les vitesses  $v(t)$ , les accélérations  $a(t)$  et les dérivées troisièmes  $b(t)$  sont supposées connues. « p » mis en exposant signifie « prédit ».

Ces équations sont l'objet d'une phase de correction. Si les positions prédites étaient correctes, on définit une valeur des accélérations corrigées comme suit :

$$a^c(t+dt) = \frac{f(x^p)}{m} \quad (20)$$

A partir de l'expression des accélérations prédites  $a^p(t+dt)$  et corrigées  $a^c(t+dt)$ , on définit une accélération  $a(t+dt)$  qui est la différence entre ces deux termes :

$$a(t+dt) = a^c(t+dt) - a^p(t+dt) \quad (21)$$

En corrigeant ces coordonnées en fonction de l'équation (2.12) et (2.13) on obtient:

$$\begin{aligned}
 x^c(t+dt) &= x^p(t+dt) + c_0 a(t+dt) \\
 v^c(t+dt) &= v^p(t+dt) + c_1 a(t+dt) \\
 a^c(t+dt) &= a^p(t+dt) + c_2 a(t+dt) \\
 b^c(t+dt) &= b^p(t+dt) + c_3 a(t+dt)
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Les coefficients  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  dits de Gear, sont optimisés afin d'avoir une grande stabilité et bonne précision des trajectoires. Dans notre cas, ces coefficients prennent les valeurs suivantes :

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

Ces coefficients dépendent à la fois de l'ordre des équations différentielles et de l'ordre de l'équation du développement. Ainsi, cette phase de correction peut être répétée jusqu'à ce que les accélérations ne varient pas d'une façon remarquable. Pourtant, cette dernière est la phase la plus couteuse en temps de calcul, en dynamique moléculaire puisqu'elle intervienne dans le calcul des forces. Donc, pour la rapidité des simulations, il est préférable de se limiter à une phase de correction et à réduire le pas d'intégration.

## II.1.5 Conditions Périodiques

Les simulations de dynamique moléculaire utilisent des systèmes finis contenant jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes. Dans un système de petite taille (même si  $10^4$  particules sont considérées comme petites), un groupe de particules aura beaucoup de limites indésirables avec son environnement (vide). La manière classique, afin d'éviter ces conditions et de minimiser les effets de bord dans un système fini, consiste à appliquer des conditions aux limites. L'utilisation de conditions périodiques consiste à dupliquer la boîte de simulation (y compris les particules qu'elle contient) suivant toutes les directions de l'espace, comme le présente la figure II.1 pour un

---

espace bidimensionnel. Les atomes du système à simuler sont placés dans une boîte de remplissage d'espace, qui est entourée par des copies traduites de lui-même. Ainsi, il n'y a pas de limites du système; L'artefact causé par des limites indésirables dans un cluster isolé est maintenant remplacé par l'artefact d'une condition ; Par exemple, si le système est cristallin, de telles conditions de contour sont souhaitées (bien que les mouvements soient naturellement restreints aux mouvements périodiques avec des longueurs d'ondes dans la boîte). Pour simuler des systèmes non périodiques, tels que des liquides ou des solutions, la périodicité entraîne à elle seule des erreurs. Les erreurs peuvent être évaluées en comparant diverses tailles de système. Pour cela, on recourt à l'utilisation des conditions périodiques aux frontières. Les formes possibles pour les cellules de l'unité de remplissage spatial sont le dodécaèdre rhombique et l'octaèdre tronqué qui sont proches d'être une sphère qu'un cube. Ces formes sont donc mieux adaptées à l'étude d'une macromolécule approximativement sphérique en solution, étant donné que moins de molécules de solvant sont nécessaires pour remplir la boîte en tenant compte d'une distance minimale entre les images macromoléculaires. Dans le même temps, le dodécaèdre rhombique et les octaèdres tronqués sont des cas spéciaux de cellules unitaires tricliniques, qui sont les cellules unitaires de remplissage spatial les plus générales qui englobent toutes les formes possibles de remplissage de l'espace.

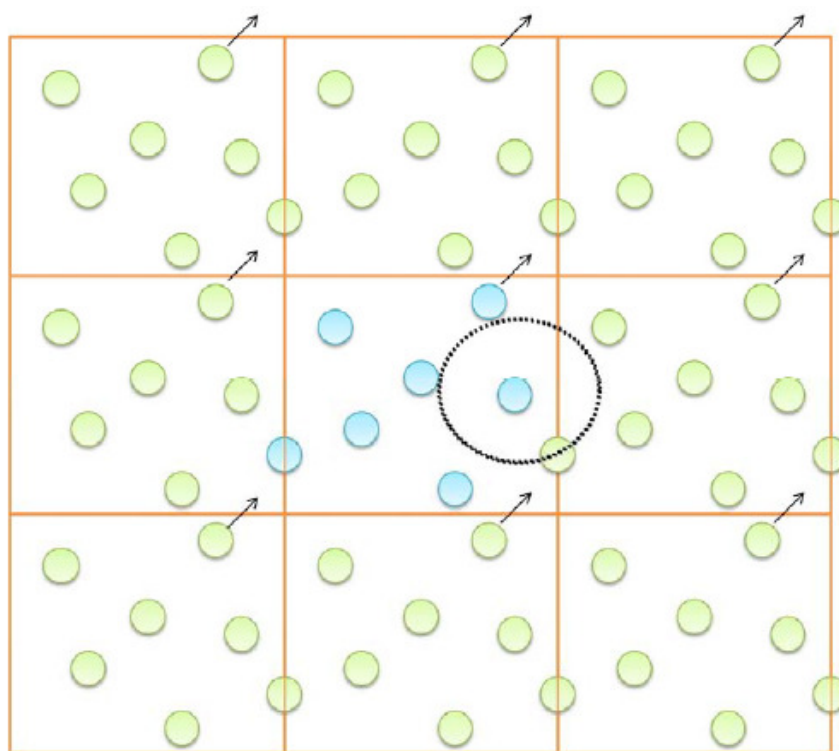


Figure II. 1: Représentation schématique de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. Les molécules peuvent entrer et sortir de chaque boîte à travers chacun des quatre bords

Lorsqu'une particule sort de la boîte de simulation, elle sera réintroduite par une de ses images respectives (par la face opposée). Cette procédure conserve le nombre total d'atomes au cours de la simulation. Afin de calculer les interactions entre les particules de la boîte principale et les images des atomes dans les images de la boîte, on utilise la convention d'image minimum (Figure II.1).

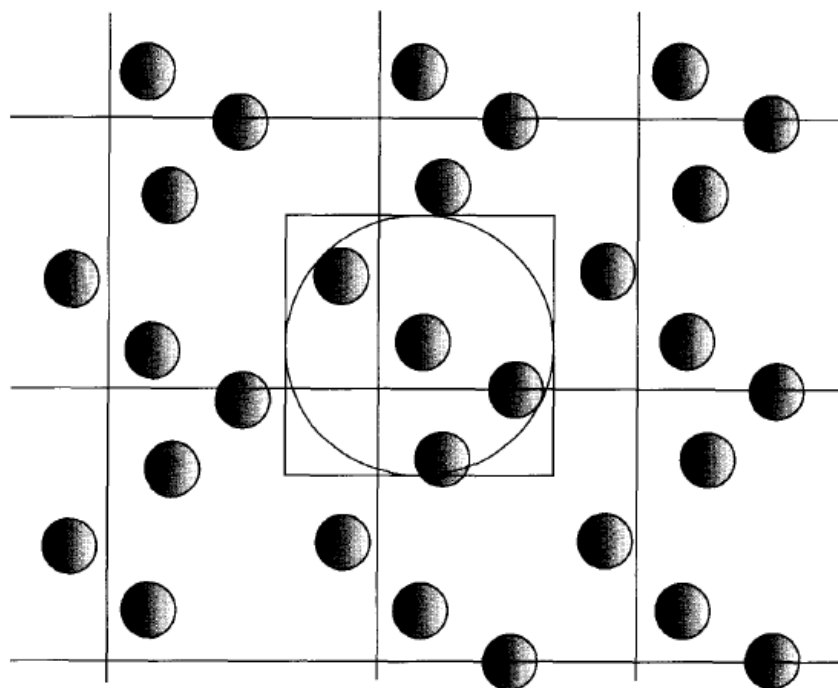


Figure II. 2: Convention D'image Minimum[6]

Parmi toutes les interactions interatomiques entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$  et ses images  $j'$ , on ne considère que les interactions à courte distance. De plus on utilise la notion de rayon de coupure ( $R_c$ ) pour diminuer le nombre d'interaction à calculer et au-delà de cette distance, les interactions ne sont pas prises en compte. La forme de la boîte de simulation peut varier selon les systèmes étudiés. Pour les solides ou les liquides amorphes, on choisit la forme cubique dont les conditions périodiques produisent un milieu isotrope.

### II.1.6 Couplages de température et de pression en dynamique moléculaire

Dans cette section, les méthodes de contrôle de la température et de pression dans les simulations de dynamique moléculaire sont décrites. Si l'on considère un système de particules en équilibre thermodynamique avec le milieu environnant, le micro état de ce système est spécifié par les ensembles de coordonnées et les impulsions de chaque particule à un moment donné. Un ensemble représente une collection de micro états qui partagent certaines propriétés macroscopiques telles que la température, la pression, le volume et l'énergie. La forme la plus évidente de la dynamique moléculaire, donne lieu à l'ensemble micro-canonique (nombre des

particules constant, volume constant, énergie constante). Cet ensemble est aussi appelé ensemble NVE. La plupart des quantités étudiées pensaient, dérivent en fait d'un ensemble de température constante, car dans un environnement de laboratoire, il est difficile de maintenir une énergie constante. Les ensembles à température constante sont : a) l'ensemble isotherme-isobare (NPT), la température, la pression et le nombre d'atomes sont maintenus constants, un peu comme dans un laboratoire de physique et b) l'ensemble canonique (NVT), où le nombre de particules dans le système, la température et le volume du système sont tous maintenus constants. L'avantage de l'ensemble NVT par rapport à l'ensemble NPT est, vu que, la taille et la géométrie du système sont constantes, nous pouvons construire des structures complexes et les maintenir en place sans crainte de les avoir déformés par un barostat. En général, le choix de l'ensemble thermodynamique dépend de la situation physique qu'on entend à modéliser. Dans l'ensemble NVE, l'énergie totale du système est maintenue constante et l'énergie cinétique moyenne par particule varie. Par extension, on laisse la température pour la faire varier. Une variété de procédés, dits thermostats ou un couplage de température existent pour réguler la température moyenne du système. Ceci peut être accompli de différentes façons. Des méthodes notables incluent le couplage de la température « Nose-Hoover », le thermostat Langevin, le thermostat Andersen, et le couplage de la température Berendsen. L'algorithme de couplage de la température Berendsen, utilisé également dans les simulations de dynamiques moléculaire, présente l'avantage que la force de couplage peut être modifiée et adaptée aux exigences de l'utilisateur. Il imite un faible couplage avec cinétique de premier ordre à un bain de chaleur externe avec une température  $T_0$  donnée. L'effet de cet algorithme est que la déviation de la température du système de  $T_0$  est lentement corrigée en fonction de:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (23)$$

Ce qui signifie que l'écart de température diminue de manière exponentielle avec une constante de temps  $\tau$ .

Le flux de chaleur dans ou hors du système est affectée par la mise à l'échelle des vitesses de particules par un facteur dépendant du temps  $\lambda$ , à chaque pas de temps  $n_{TC}$ , et il est donné par:

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{n_{TC} \Delta t}{\tau_T} \left\{ \frac{T_0}{T\left(t - \frac{1}{2} \Delta t\right)} - 1 \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Le paramètre  $\tau_T$  est proche, mais pas exactement égale à la constante de temps  $\tau$  du couplage de la température :

$$\tau = \frac{2 C_V \tau_T}{N_{df} K} \quad (25)$$

où  $C_V$  est la capacité calorifique totale du système,  $K$  est la constante de Boltzmann, et  $N_{df}$  est le nombre de degrés de liberté. La raison pour laquelle  $\tau \neq \tau_T$  est que l'énergie cinétique varie due aux vitesses qui sont mises à l'échelle : une partie redistribuée entre l'énergie cinétique et potentielle et par conséquent la variation de la température est inférieure à l'énergie mise à l'échelle. Le thermostat Berendsen ne génère pas une répartition canonique propre, car la mise à l'échelle supprime les fluctuations de l'énergie cinétique. Cette erreur sur échelle vaut  $1/N$ , donc il peut encore être adapté à certains très grands systèmes.

Dans le même esprit que le couplage de la température, le système peut également être couplé à un "bain de pression". Des méthodes connues pour le couplage de pression sont le couplage Berendsen, l'ensemble étendu Parrinello-Rahman, la mise en oeuvre de contrôle de la pression « Martyna-Tuckerman- Tobias Klein (MTTK) ». Le couplage de pression Berendsen peut être combiné avec l'une des méthodes de couplage de la température et il a été utilisé en consistance avec le couplage de température Berendsen dans les simulations dynamiques moléculaires effectuées dans ce travail. L'algorithme de couplage de pression Berendsen remet à l'échelle (transforme) les coordonnées et les vecteurs de la boîte à chaque étape, ou toutes les  $\tau_{PC}$  étapes, avec une matrice  $\mu$ , ce qui a pour effet d'un premier ordre de relaxation cinétique de la pression vers une pression de référence  $P_0$  déterminée en fonction:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (26)$$

---

## II.2 Potentiel D'interaction

### II.2.1 Potentiel de Lennard-Jones

Les simulations par dynamique moléculaire et dans les domaines des liquides surfondus ou les systèmes vitreux sont différentes et dépend fortement du domaine d'application et sa validité. Le choix des potentiels utilisés définit les barrières entre ces différentes approches.

Pour déterminer la trajectoire d'un atome, il faut connaître tout d'abord les forces interatomiques, ces derniers dérivent d'un potentiel. Le choix le plus simple de potentiels raisonnablement réalistes est celle du type Lennard-Jones<sup>128</sup> définit pour une paire d'atomes  $i$  et  $j$  situé en  $r_i$  et  $r_j$  par :

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (27)$$

Avec  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  est la distance qui sépare les deux atomes, le paramètre  $\sigma$  est le diamètre de l'atome et  $\epsilon$  définit la force du potentiel (profondeur).



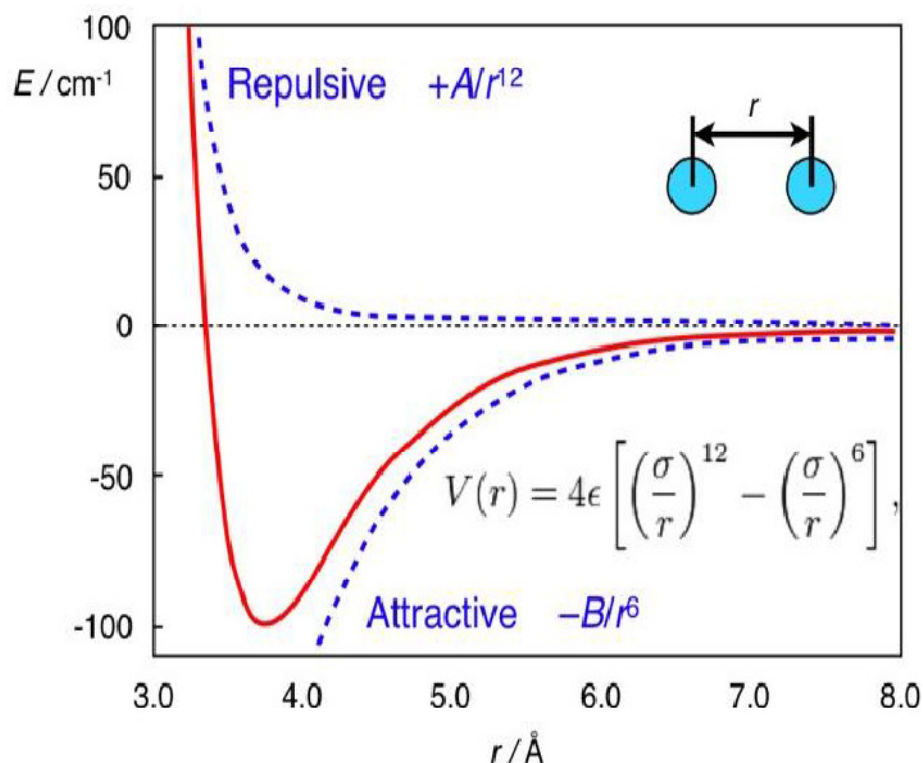


Figure II. 3: Potentiel Lennard Jones

La figure II.3 représente le potentiel résultant. Celle-ci est composée de deux parties, la partie répulsive, qui se fait à courte distance c'est-à-dire les deux atomes se repoussent ( $r^{12}$ ) et ne peuvent pas se trouver en même place. Physiquement, cette partie provient à la fois du nuage électronique des atomes et d'autres propriétés quantiques. La partie attractive ( $r^6$ ) qui décrit les interactions atomiques usuelles de Van der Waals (création d'une force dipolaire).

A un moment donné, la distance s'annule à une très grande distance de séparation, notée  $r_c$  ( $r_c = 2.5\sigma$ ). Si l'atome dépasse l'énergie on va avoir des fluctuations. Donc, et pour que les forces restent finies quelque soit la distance entre les particules ; comme solution, il faut augmenter (faire un shift) le potentiel  $V(r)$  :

$$V(r) = \begin{cases} V^{LJ}(r) - V^{LJ}(r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (28)$$

Il faut tenir compte de l'erreur introduit par ce potentiel dans le calcul des grandeurs thermodynamiques par rapport au potentiel original.

## II.2.2 Interaction Coulombienne

Le calcul des forces d'interactions coute beaucoup en termes de temps. Le temps de calcul est proportionnel à  $N^2$ .le potentiel coulombienne s'écrit sous cette forme :

$$V(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (29)$$

Ou  $q_i, q_j$  est la charge de l'atome  $i$  et l'atome  $j$  respectivement,  $r_{ij}$  est la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ . Les interactions coulombiennes (électrostatiques) ont une portée infinie c'est qui rend impossible de calculer leur énergie et leurs forces électrostatiques d'une manière exacte. Par conséquent, l'introduction du rayon de coupure définit précédemment pour diminuer le nombre d'interaction va produire une erreur bien notable donc il nous fallait une autre méthode pour surmonter cette complexité .**Comment traiter une longue portée en portée finie ?**

Comme techniques utilisés dans nos travaux, nous avons recourt à l'utilisation de méthode de sommation d'Ewald et la méthode **reaction field**.

La méthode d'Ewald consiste à faire une réplcation d'une boite cubique de cote  $L$  contenant  $N$  particules jusqu'à l'infini. Appliquant les conditions périodiques à cette boite, chaque particule  $i$  possède une infinité d'images. L'idée de cette méthode consiste à décomposer la relation (29) en une somme dans l'espace direct (courte portée) et une somme dans l'espace réciproque (longue portée).Grace à un transformée de Fourier rapide (FFT) on fait une évaluation de la somme dans l'espace réciproque, c'est qui rend toute la contribution à longue portée en courte portée .Après, on ramène le deux sommes dans un code de dynamique moléculaire.

La méthode **reaction field** a été réalisée par Baker et al sur l'eau. Aussi cette méthode a été beaucoup utilisée dans les liquides. L'idée de cette méthode est que chaque particule est entourée d'une sphère de rayon  $R_{RF}$  .Les interactions interatomiques qui se trouvent à l'intérieur de la sphère sont calculés explicitement

---

Au delà de cette distance  $R_{RF}$ , on considère le milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon$  comme il est indiqué sur la figure II.4 .Chaque dipôle présent à l'intérieur de la sphère produit une polarisation dans le milieu diélectrique d'où la création d'un champ électrique au delà de la sphère. Ce champ électrique est composé de deux contributions : une contribution à courte distance qui se trouve à l'intérieur de la sphère et une autre contribution à longue distance qui se trouve à l'extérieur de la sphère. La méthode RF consiste à remplacer la somme infinie des interactions coulombiennes à longue distance par une somme finie. Seulement les interactions entre les atomes qui se trouvent à une distance inférieure à  $R_{RF}$  sont calculées. En effet, quand la distance augmente les forces d'interactions diminuent. Si la répartition des charges est homogène dans le système, les forces coulombiennes s'annulent à longue distance et par conséquent on peut négliger les interactions au delà de rayon  $R_{RF}$ . Mais, le pratique, dit le contraire, c'est-à-dire la répartition des charges n'est pas homogène .Pour cela il faut tenir compte des forces d'interactions au delà de  $R_{RF}$ . Avec cette méthode, on peut jouer sur le rayon de coupure afin de modifier l'écrantage des interactions interatomiques.

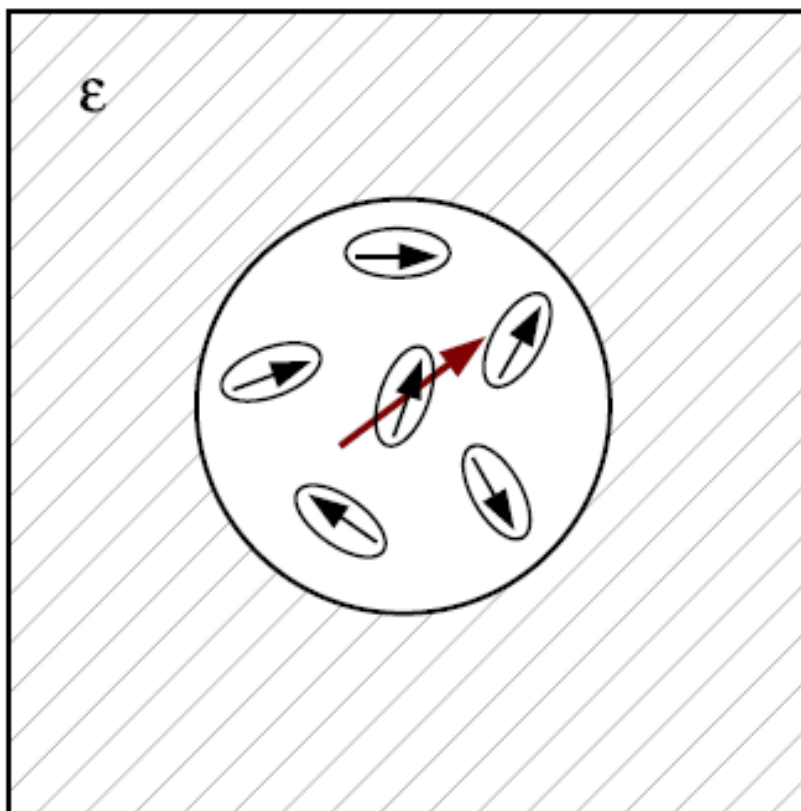


Figure II. 4: Principe de la méthode réaction Field

Vu l'utilisation fréquenté de cette méthode dans les programmes de dynamique moléculaire, cependant, pour résoudre les systèmes ayant des grands tailles (dépasse 30.000 atomes) et qui nécessitent un nombre infiniment grand nombre d'interaction, cette méthode ne peut pas être considéré comme l'unanimité.

### II.3 Modèle de simulation

En bref, le dynamique moléculaire est une méthode numérique sert à générer toutes les trajectoires des particules du système qui les constituent. Pour le suivi des particules, un potentiel interatomique approprié et un état initial convenable et des conditions aux limites sont nécessaires. Ensuite, la trajectoire de N particules est obtenue par l'intégration des équations du mouvement de Newton ", qui sont résolus simultanément en petites étapes. Le système est également suivi, pour s'assurer toujours que la température et la pression restent aux valeurs

requis. Après les premiers changements, le système atteindra un état d'équilibre. Enfin, en faisant la moyenne sur une trajectoire d'équilibre, de nombreuses propriétés macroscopiques peuvent être extraites à partir du fichier de sortie.

Un algorithme dynamique moléculaire simple est présenté en :

- 1. Initialisation** : il consiste à initialiser toutes les variables et appliquer les conditions aux limites périodiques pour rendre le système pseudo infini.
- 2. Calcul des forces** : nous calculons les forces d'interactions entre les particules en utilisant le potentiel choisi et une méthode pour calculer les interactions interatomiques
- 3. Intégration des équations du mouvement** : nous utilisons un algorithme adéquat (par exemple Verlet) pour calculer les intégrales des équations du mouvement et déterminer les positions de chaque particule.
- 4. Résultats** : Dans cette partie, nous sauvegarderons les configurations obtenues et nous mettrons les résultats de la simulation sous une forme que l'on peut exploiter par la suite pour le calcul des grandeurs thermodynamiques, les différentes fonctions de corrélation et les propriétés dynamiques.

**1. Conditions initiales :**

- L'interaction potentielle  $V$  en fonction de position de l'atome
- Positions  $\mathbf{r}$ , vitesses  $\mathbf{v}$  de tous les atomes dans le système.

**2. Calcul des forces**

La force pour tout atome

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i}$$

est déterminé en calculant la force entre les paires d'atomes non liés :

$$F_i = \sum_j F_{ij}$$

(ainsi que les forces dues aux interactions liées ou les forces externes)

A ce point les énergies cinétiques et le tenseur de pression sont calculées

**3. Configurations de mise à jour**

Le mouvement des atomes sont simulés par la résolution numérique des équations du mouvement de Newton

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, i = 1 \dots N$$

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = v_i; m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = F_i$$

(2 et 3 peut être répétés pour le nombre requis d'étapes)

**4. Résultats :**

Sauvegarder les configurations obtenues

Calcul des grandeurs thermodynamiques, fonctions de corrélation et grandeurs dynamiques

## II.4 Propriétés Structurales

Avec une simulation par dynamique moléculaire on peut calculer aussi, à cote des grandeurs thermodynamiques, les fonctions de corrélations spatiales. Ces dernières fournissent des grandeurs plus détaillées qui permet de caractériser la structure de système simulé. C'est sont des quantités facilement accessibles par l'expérimental (diffraction des neutrons) et d'autre part par différents approximations théoriques. Les fonctions de corrélations dynamiques sont celles qui se prêtent le mieux à des comparaisons entre expériences réelles et simulation.

### II.4.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale  $g(r)$  est la probabilité de trouver un atome  $i$  (ou molécule) à la distance  $r$  de l'atome  $j$ (ou molécule). Cette fonction s'écrit sous la forme :

$$g_{ij}(r) = \frac{VN_j(r)}{4\pi r^2 dr N_j} \quad (30)$$

Ou ( $V=l_x.l_y.l_z=a^3$ ) est le volume de la boite de simulation, la fonction de distribution radiale nous renseigne sur la structure locale.

$N_j(r)$  est le nombre d'atomes  $j$  contenus dans une enveloppe sphérique d'épaisseur  $dr$  à la distance  $r$  de l'atome centrale  $i$ ,  $N_j$  est le nombre total d'atome  $j$  contenus dans le système.

Le nombre de coordination  $n_{ij}(r)$ , détermine le nombre d'atomes entourés par un atome  $i$  pris comme référence, est définit par :

$$n_{ij}(r) = \rho \int_0^r g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (31)$$

Avec  $\rho = \frac{m}{v}$  : la densité en nombre d'atomes.

## II.4.2 Facteur de structure

Le facteur de structure  $S(Q)$ , est une grandeur détectable par diffusion de neutrons ou des rayons X. Il est déterminé par la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  et s'écrit sous cette forme :

$$S(Q) = 1 + \rho \int g(r) e^{-iQr} dr \quad (32)$$

Pour un liquide isotrope, la formule se simplifie :

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} \frac{\sin Qr}{Qr} g(r) r^2 dr \quad (33)$$

Avec  $Q$  est le vecteur d'onde.

On peut alors calculer  $g(r)$  est obtenir  $S(Q)$  par transformée de Fourier, ou bien calculer directement  $S(Q)$  d'après l'équation (33). et déterminé  $g(r)$  par transformée de Fourier inverse. Avec le deux méthodes on obtient le même résultat.

## II.4.3 Fonction de corrélation de van Hove

Afin d'étudier les fluctuations de la densité locale dans les liquides, il est nécessaire d'introduire des fonctions de corrélations dépendantes du temps. Ces fonctions sont introduites par Van Hove et sont présentés par la relation suivante :

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(r, t) \rho(r, 0) \rangle \quad (34)$$

Cette fonction est décomposée par deux termes, désignés par  $G_s(r, t)$  et  $G_d(r, t)$  :

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t), \quad (35)$$

Cette dernière est s'écrit sous la forme de la somme de deux contributions différentes self et distincte correspond aux cas  $i=j$  et  $i \neq j$ .



Avec 
$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r + r_i(0) - r_i(t)) \right\rangle, \quad (36)$$

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r + r_j(0) - r_i(t)) \right\rangle \quad (37)$$

Physiquement, la fonction de corrélation de van Hove représente la densité de probabilité de trouver une particule  $i$  dans une couronne sphérique de rayon  $dr$  à un instant  $t$  bien choisit, sachant qu'une particule  $j$  se trouvait autour de l'origine à l'instant initial  $t = 0$

La normalisation de deux quantités self et distincte, à tout instant  $t$ , s'écrit sous cette forme :

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 G_s(r, t) dr = 1 \quad (38)$$

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 G_d(r, t) dr = N - 1 \quad (39)$$

## II.5 Propriétés Dynamiques

Dans cette partie nous aborderons les grandeurs dynamiques accessibles par une simulation de dynamique moléculaire d'une manière très brève. Ils seront réexpliqués dans les chapitres ultérieurs.

### II.5.1 Déplacement quadratique moyen

L'une des propriétés dépendantes du temps, accessibles par une simulation de dynamique moléculaire, est le déplacement quadratique moyen, qui est donné par la formule suivante :

$$\langle r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle, \quad (40)$$

Le déplacement quadratique moyen des molécules est caractérisé par trois régimes : un régime balistique où la molécule voit le muret le déplacement quadratique moyen est proportionnel à  $t^2$ , le plateau ou la molécule voit le mur, et un régime diffusif où les molécules subissent un

mouvement brownien (la molécule s'échappe du mur) et le déplacement quadratique moyen est proportionnel à  $t$  aux temps longs.

La figure II.5 montre bien la présence de ces trois régimes pour le déplacement quadratique moyen d'un modèle diatomique à une température de 120K.

## II.5.2 Coefficient de diffusion

La détermination des facteurs de diffusion est fortement dépendante des potentiels utilisés.

Dans le régime diffusif, et pour des temps suffisamment longs par rapport aux intervalles de collision entre les molécules, ces dernières suivent une marche aléatoire et la loi d'Einstein peut alors être appliquée afin de déterminer les coefficients de diffusion  $D$  à partir de déplacement quadratique moyen.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r(t)^2 \rangle}{6t} \quad (41)$$

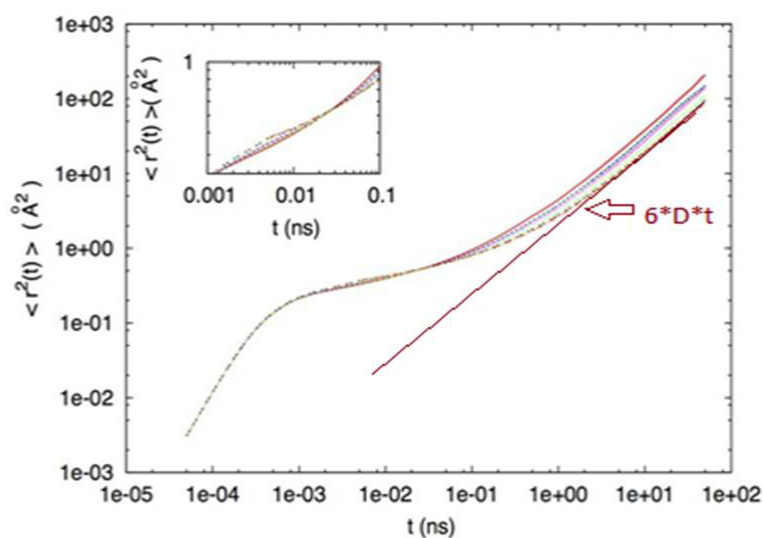


Figure II. 5: variation des coefficients de diffusion en fonction de temps pour  $T=120\text{K}$ .

En raison d'isotropie de milieu on considère  $4\pi r^2 G_s(r,t)$  au lieu de  $G_s(r,t)$ . Cette partie self de la fonction de corrélation de van Hove,  $G_s(r, t)$ , suit une forme gaussienne. En se reposant sur ce principe, des écarts à la forme gaussienne ont été trouvés dans plusieurs liquides surfondus et ils sont peut être liés aux hétérogénéités dynamiques. Ce paramètre sera utilisé pour mesurer la coopérativité. Les écarts à la forme gaussienne peuvent être caractérisés par un paramètre appelé paramètre non gaussien<sup>129</sup>  $\alpha_2$  qui est donné par la formule suivante :

$$\alpha_2 = \frac{3\langle r(t)^4 \rangle}{5\langle r(t)^2 \rangle^2} - 1 \quad (42)$$

Ce paramètre, qui est égal à zéro pour des temps courts, atteint son maximum au temps caractéristiques des mouvements coopératifs  $t^*$  quand le système est hétérogène, puis redevient nul pour des temps longs quand le système redevient homogène.

## II.5.2 Fonction de diffusion incohérente

Cette fonction nommée aussi par « la fonction intermédiaire de diffusion des neutrons ». Elle est également obtenue par simple ou double transformée de Fourier de la fonction de corrélation de Van Hove. Elle s'écrit sous cette forme :

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q}(\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))) \quad (43)$$

Avec  $N$  est le nombre de particules dans le système,  $r_j(t)$  est le vecteur position de la particule  $j$  au temps  $t$  et  $q$  est le vecteur d'onde. La relation entre les propriétés de relaxation et la structure dans un liquide se exprime par l'évolution temporelle de la fonction de diffusion incohérente et elle peut être reliée au facteur de structure dynamique mesuré par diffusion des neutrons. Notons aussi que cette fonction mesure le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  qui est proportionnel à la viscosité.

---

# Généralité sur le disperse Red1(DR1)

## Introduction :

Un domaine très actif, qui fait l'objet des nombreuses recherches, a montré la formation des nanostructures sur des matériaux couramment utilisées. En particulier, l'irradiation des molécules d'azobenzène avec la lumière montrent un grand nombre des propriétés particulières qui peuvent être exploitées pour un changement au niveau de la configuration spatiale de la molécule. Beaucoup des phénomènes ont été observés avec l'étude de ces molécules, l'un le plus remarquable, le phénomène photo-isomérisation. Ce dernier peut jouer le rôle d'un interrupteur déclenché par la lumière qui peut résulter un déplacement de matière et orienter les mouvements des molécules sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres. Ces mouvements photo-induits sont largement utilisées comme des applications surtout dans les composantes optiques. Plusieurs revues, recherches et des articles ont été publiés pour l'étude de ce phénomène<sup>130,131,132,133</sup>.

Ce chapitre sera organisé en deux parties. Nous décrivons brièvement dans une première partie, les propriétés comme l'isomérisation propres aux azobenzènes. La deuxième partie est consacrée pour décrire les conséquences de ces isomérisations en présence d'une matrice amorphe environnante.

## II.6 Description du photochrome

Un photochrome est une molécule ayant la capacité de changer de couleur suite à une excitation lumineuse. Cette propriété optique résulte de sa capacité à absorber l'énergie de photons dans la gamme du visible, tandis que les autres longueurs d'onde sont transmises ou diffusées. Les photochromes sont des azobenzènes dont l'ajout des groupements accepteurs et donneurs à leur extrémités permet de modifier la longueur d'onde du photon d'excitation de la lumière c'est qui conduit à un changement de forme de la molécule. On dégage deux types de photochromes, le photochrome greffé lorsque celui-ci est attaché au polymère, le photochrome dopé lorsqu'il est non attaché à la matrice.

Dans le premier type le photochrome est moins libre que celui qui est dopé car la matrice polymérique le retiendra. Le photochrome utilisé pour ce travail de thèse est, nommé **disperse red1**, ayant une formule brute ( $C_{16} H_{18} N_4 O_3$ ).

### II.6.1 Photo isomérisation trans/cis

Les molécules de la famille des azobenzènes sont caractérisées par deux cycles benzéniques (phényles) liés par une double liaison entre deux atomes d'azote. La caractéristique principale de la molécule azobenzène est sa capacité à s'isomériser suite à des radiations lumineuses précises. Ces molécules possèdent deux états stables des isomères : la forme métastable cis (ou Z) et la forme trans (ou E) thermiquement stable, comme le montre la figure II.6 :

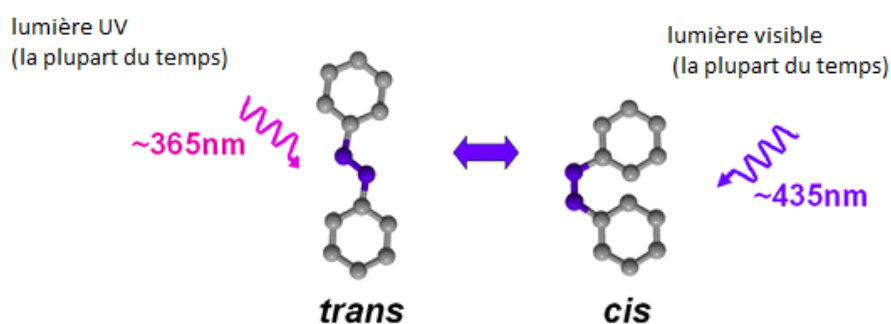


Figure II. 6: Etats trans et cis de la molécule Disperse Red 1

La transition de la forme trans vers la forme cis s'effectue par absorption d'un photon et la transition inverse de la forme cis vers l'état fondamentale (trans) s'effectue optiquement (absorption d'un autre photon) ou thermiquement. Ainsi, le passage de l'état trans à l'état cis s'accompagne d'une variation de certaines propriétés comme la structure, la dynamique, le volume libre autour du DR1, l'absorbance, les constantes diélectriques, l'indice de réfraction, le moment dipolaire...

La figure II.7 représente un spectre d'absorption pour une molécule d'azobenzène plongé dans une solution d'éthanol, mais ce spectre ne diffère pas trop de celle obtenue avec un verre.

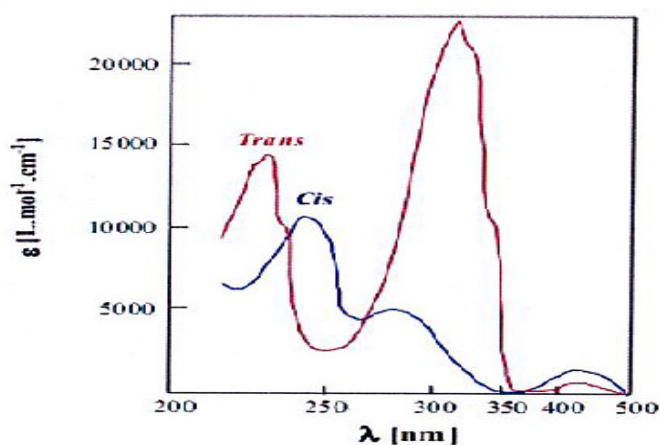


Figure II. 7: Spectre d'absorption de la molécule Disperse Red1 plongé dans une solution d'éthanol.

La courbe bleue correspond à une isomérisation de l'état cis vers trans et la courbe rouge correspond à l'isomérisation inverse.

Suite à des excitations différentes de la molécule deux régions sont apparues: la première correspond à l'excitation de type ( $\sigma-\pi^*$ ) et la deuxième qui est la plus importante est la bande ( $\pi-\pi^*$ ) réalisée dans l'ultra violet.

## II.6.2 Cycles Rotation/inversion

Le mécanisme d'isomérisation reste un sujet à débat. Il existe deux cycles d'isomérisation possibles :Le premier consiste à une inversion de deux cycles phényles associée à la première bande d'absorption sans briser la double liaison( $\pi$ ).Le deuxième ,est le cycle de rotation ,l'un des groupes phényle exécute une rotation autour de la double liaison ,cette dernière est brisée avant que la molécule se replie sur elle même et reforme la double liaison.

Ces deux cycles sont bien illustrés sur la figure II.8 :

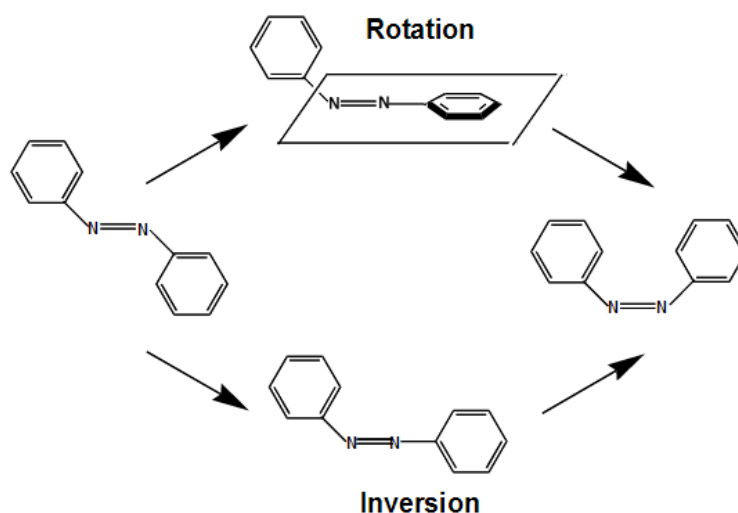


Figure II. 8: Mécanismes de photo isomérisation : rotation et inversion

Le choix du chemin dépend du photochrome utilisé ainsi de son environnement. Il est admis que le cycle de rotation se relaxe thermiquement en revanche le cycle d'inversion est considéré le plus favorable de point de vue d'expliquer comment les azobenzènes sont capables d'isomérisation même en présence d'une matrice rigide.

Ce dernier nécessite un volume libre plus faible en comparant avec le cycle de rotation .D'autres études ont montres que la matrice amorphe doit être suffisamment flexible<sup>134</sup> et aussi la nature de matrice peut influencer la vitesse d'isomérisation<sup>135</sup> .

## II.6.3 Mécanisme du mouvement photo induit

### II.6.3.1 Introduction

L'irradiation des photochromes conduit à des changements moléculaires .Ces changements se reflètent sur des propriétés de la matière environnante. Un premier effet, est nommé, photo-orientation (photo-induit), qui permet d'orienter les molécules d'azobenzène au sein de la matrice hôte. Le mouvement photo-induit a été observé pour la première fois dans les années 1960 dans

les liquides surfondus<sup>136,137,138</sup>. Le mécanisme responsable de cette anisotropie optique est directement lié au mouvement des molécules d'azobenzène associés à leur photo isomérisation. Sous l'effet de la lumière, les azobenzènes orientés suivant l'axe de polarisation, se plient et se replient. Donc, ces chromophores vont absorber un photon c'est qui conduit à leur isomérisation qui se finit par leur relaxation dans une nouvelle orientation: ils s'accumulent dans les zones moins éclairées. Après un laps de temps d'irradiation (trans vers cis), d'ordre picoseconde ( $10^{-12}$  s), il affleure une nette augmentation des chromophores orientés perpendiculairement à la polarisation de l'onde lumineuse incidente.

Le phénomène de mouvement photo induit, joue un rôle très important dans des nombreuses applications comme interrupteurs optiques, reconnaissance des formes, stockage optique des données (mémoire optique), traitement d'images<sup>139,140</sup> contrôle dans l'alignement des molécules des cristaux liquides<sup>141,142</sup>.

Depuis sa découverte, le mouvement photo-orientation reste un sujet à débat malgré les grands nombre des recherches et des travaux intensives réalisées. Il reste toujours mal connu, aucune théorie universelle peut expliquer le mouvement de la matière malgré la variété des modèles aient été proposés. Nous décrivons d'une manière très brève les principaux fameuses modèles.

### **II.6.3.2 Gradient Thermique**

Les premiers modèles proposés reposaient sur l'effet de gradient thermique. Ce mécanisme repose sur l'échauffement de la matière du aux isomérisations c'est qui la rend visqueuse. Cependant, plusieurs tentatives ont été réalisées pour la formation des réseaux de surface. Ces essais ont montré que l'échauffement est trop faible pour expliquer les mouvements de la matière. En effet, ce modèle ne permet d'expliquer la dépendance observée avec la polarisation de l'onde lumineuse.

### **II.6.3.3 Gradient de pression**

Barre et al<sup>143,144</sup> propose, en 1996, un modèle qui repose sur un gradient de pression local. L'isomérisation des photo-chromophores nécessitent un changement du volume libre dans le matériau amorphe. Lorsque le photochrome trouve un volume insuffisant lors de son passage de l'état trans à l'état cis, dans ce cas là pression locale devient supérieur à la pression critique.



Comme conséquence la matière s'écoulerait des zones de fortes contraintes (haute pression) vers les régions de faible pression.

Barre et al décrivent la couche de polymère comme étant un fluide visqueux en utilisant la formule suivante:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{d_0^3}{3\nu} \frac{\partial^2 P(x)}{\partial^2 x} \quad (44)$$

Cette formule à pour but de mesurer l'épaisseur du film après l'isomérisation du chromophore:  $d_0$  est l'épaisseur initiale de film,  $\nu$  est la viscosité des molécules.  $P$  représente la pression et  $x$  est la direction de la répartition de l'intensité lumineuse produite.

#### II.6.3.4 Gradient de champ électrique

C'est mécanisme, proposé par kumar et al en 1998, se repose sur l'interaction du champ électrique avec le dipôle induit de chaque photochrome<sup>145,146,147</sup> La variation d'intensité du champ électrique et son orientation engendre une variation de la susceptibilité  $\chi$  de la matière à la surface du matériau c'est qui conduit à l'accumulation de la matière dans les régions les plus éclairées où l'énergie d'interaction dipolaire est minimale. Le champ électrique polarisé le matériau, des forces se produisent alors entre la matière polarisée et le champ électrique et créent un effet de surface. La force moyenne sur le temps est donnée par :

$$\vec{f} = \left\langle \left[ \vec{p}(r, t) \cdot \vec{\nabla} \right] \vec{E}(r, t) \right\rangle \quad (45)$$

Avec  $\vec{p}(r, t)$  est la polarisation induite dans le matériau,  $\vec{E}(r, t)$  représente le champ électrique.

#### II.6.3.4 Diffusion asymétrique (anisotrope)

J-M•Nunzi<sup>148</sup> ont proposé un modèle se basant sur une diffusion asymétrique des photochromes. J-M•Nunzi<sup>148</sup> ont développé un modèle qui est basé sur une diffusion asymétrique des photochromes. Ce mécanisme suppose que lors de l'isomérisation trans---cis. Les unités photochromes se déplacent le long de leur axe d'une distance  $L$ . Le modèle repose sur une marche aléatoire à une dimension : lors de l'isomérisation les mouvements de rotation des

molécules de DR1 s'accompagnent d'un mouvement de translation. La probabilité d'excitation est la probabilité des molécules de DR1 sont liées entrés eux (dépendants). Donc on peut résumer ce modèle comme étant: en réponse à leur excitation, les chromophores passent de l'état trans vers l'état cis, puis retrouvent leur état trans après avoir effectué un mouvement de translation d'une longueur L selon une direction parallèle à leur axe. Ce dernier est bien présenté sur la figure ci-dessous :

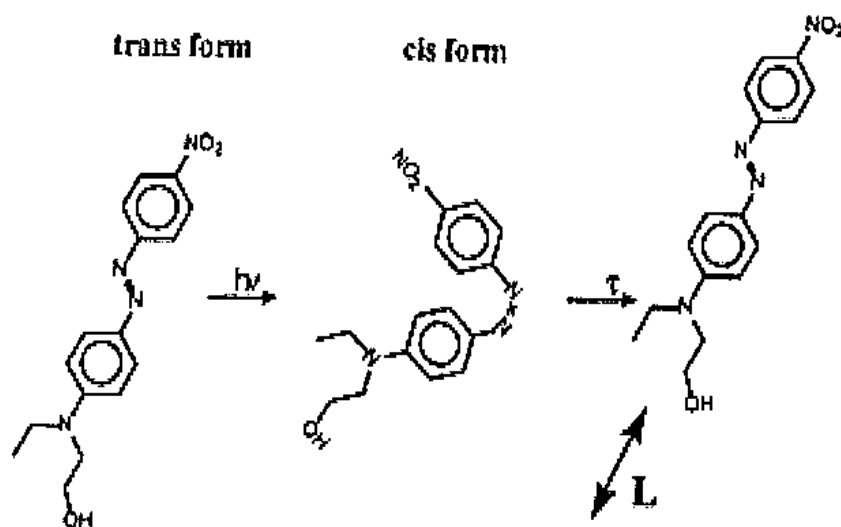


Figure II. 9: Diffusion asymétrique du photochrome Disperse Red 1

Comme le mouvement de translation est anisotrope (ou biréfringent) la molécule se déplace dans un sens que dans un autre.

### II.6.3.5 Théorie de champ moyen

Le modèle de champ moyen développé par Pederson et al<sup>149, 150</sup> en 1997, est appliqué au phénomène de migration de matière photo induite<sup>150</sup>. Ce mécanisme consiste que chaque molécule d'azobenzène, est soumise à un potentiel résultant des autres molécules d'azobenzène voisins. Le potentiel de champ moyen génère tend à aligner les chromophores présente dans un volume donné selon la direction privilégiée locale. De même, ce potentiel induirait une force attractive entre les chromophores orientés dans la même direction. Ce modèle prévoit un mouvement de la matière des zones sombres vers les zones éclairées.

## II.7 Modèle et détails de simulation

La simulation informatique par dynamique moléculaires des liquides surfondus est un outil très approprié pour exploiter certaines propriétés structurales (fonction de distribution radiale, facteur de structure et dynamique, coefficient de diffusion, temps de relaxation). Différents approximations sont utilisées dans les dynamiques moléculaires :

- Système à taille finie (utilisation des conditions aux limites périodiques de Born-von Karman)
- Temps de calcul fini
- Pas de temps finie entre deux forces (pour liquides et solides  $\sim 10^{-15}$  s)
- Approximation de potentiel (Born-oppenheimer) séparation de deux mouvements: calcul quantique pour les mouvements des électrons par contre calcul classique pour le mouvement du noyau)

Pour la simulation des matériaux amorphes, trois modèles peuvent être appliqués :

Modèle tout atome (a), modèle atome unifié (b) et le modèle coarse-grained (c) (voir figure ci-dessous) :

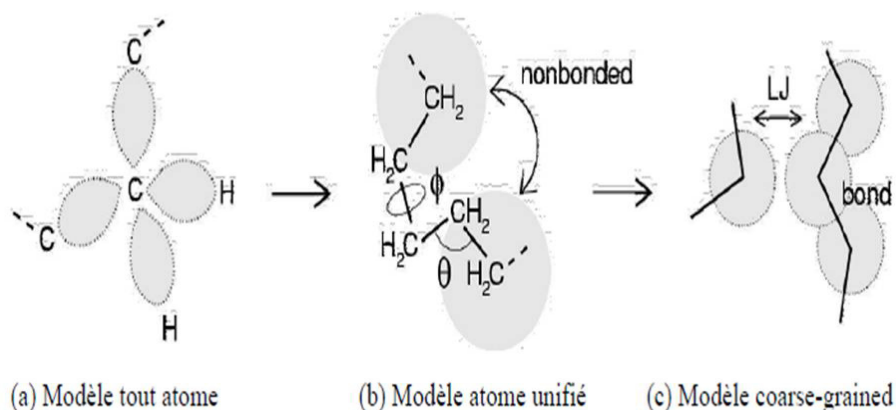


Figure II. 10: Représentation schématique de différents niveaux types de modélisation des polymères

Le modèle coarse-grained permet d'assimiler un monomère par une seule particule. Le modèle unifié, qui est une étape intermédiaire entre les deux autres modèles, consiste à rassembler le carbone et les atomes d'hydrogène qui lui sont attachés en une seule particule. La plupart des simulations numériques recourent à l'utilisation du modèle atome unifié, l'essentiel qu'il faut bien choisir le modèle qui répond au problème traité de manière à ne pas perdre les informations utiles.

Notre travail de thèse, porte sur la photo isomérisation d'une molécule DR1 à l'intérieur d'une matrice de N molécules hôtes et linéaires. Les molécules hôtes, modélisées sont constituées de deux atomes ( $i=1,2$ ) qui interagissent avec le potentiel de Leonard Jones suivant:

$$V = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (46)$$

Nous avons utilisé la masse d'argon pour chaque atome de la molécule hôte linéaire qui sont rigidement liés avec une distance interactive  $d=1.73\text{Å}$ . aussi, le même potentiel d'interaction est utilisé pour les molécules d'azobenzène. Nous avons utilisé l'algorithme prédicteurs correcteur de Gear et le formalisme de quaternion pour résoudre les équations de mouvement avec un pas de temps  $T=10^{-15}\text{s}$ . La température est contrôlée en utilisant un thermostat de Berendsen<sup>151</sup>, et la densité est fixée à  $1,62\text{g/cm}^3$ . Nous modélisons l'isomérisation lorsqu'elle est ouverte (déclenché) et fermée (pas déclenché). L'ensemble thermodynamique utilisé est l'ensemble NVT (nombre de molécules, volume, température sont constants). Les effets de bord sont éliminés par l'utilisation des conditions aux limites périodiques. Au cours de nos simulations, nous avons utilisé le modèle tout atome.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé en détail la méthode de simulation de dynamique moléculaire utilisée dans le cadre de notre travail. Cette méthode est un outil puissant permettant de passer de microscopique au macroscopique. Cette méthode qui est largement utilisée pour l'étude des matériaux amorphes permet de simuler les propriétés statiques et dynamiques des systèmes amorphes. Nous avons présenté les équations de mouvement, l'algorithme de Verlet

pour la discrétisation temporelle et l'algorithme prédicteur-correcteur. Nous avons également décrit la méthode reaction field utilisée pour tenir compte des interactions interatomiques à longue distance. L'algorithme de calcul des forces d'interaction entre les particules, la détermination des positions des particules et le calcul des grandeurs structurales et dynamiques a été présenté. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description de la structure du chromophore DR1 (disperse red 1) qui est utilisé comme dopant dans une matrice amorphe dans le cadre des simulations réalisées. Les mécanismes du mouvement photo-induit et le modèle des molécules environnantes dans lesquelles le DR1 est placé ont été décrits. Ensuite, nous avons présenté un bref historique de l'évolution de la recherche sur les matériaux à base de molécules d'azobenzène.



# *Chapitre III*

**Propriétés Statiques Et Dynamiques  
d'un modèle liquide Diatomique**



## Chapitre III. Propriétés statiques et dynamiques d'un modèle liquide diatomique

### Introduction :

Les liquides surfondus montrent des propriétés dynamiques remarquables pour des températures proches de la température de transition vitreuse. En dessous de leur température de fusion, les liquides présentent une augmentation universellement importante de leur viscosité et de temps de relaxation tout en diminuant la température. Ce ralentissement dynamique, qui apparaît sans aucune modification structurelle importante du liquide, est encore un important mystère non résolu de la physique de la matière condensée<sup>152,153,154,155</sup>. Dans certains liquides (liquides forts dans la classification de Angel<sup>156,157</sup>) la viscosité, temps de relaxation, et le coefficient de diffusion suivent les lois Arrhenius (exponentiel) de la forme:

$D = D_0 e^{-E_a/K_B T}$ , pour le coefficient de diffusion.

Dans cette formule,  $E_a$  est une énergie d'activation constante. Notez que le signe de l'exposant est différent pour les temps de relaxation (ou la viscosité). Pour les autres liquides, classés comme fragiles<sup>156,157</sup>, la viscosité augmente plus vite (la diffusion diminue plus rapidement) qu'une exponentielle pure. Les Liquides fragiles sont généralement décrits avec la même loi exponentielle, mais avec une énergie d'activation qui dépend de la température ( $E_a(T)$  augmente dans des liquides fragiles lorsque la température diminue). Cette augmentation de l'énergie d'activation est généralement interprétée comme une empreinte digitale de l'apparition d'une coopérativité<sup>158</sup> dans les liquides fragiles lorsqu'ils sont en surfusion.



Pour être en mesure de se déplacer, une molécule doit déplacer au moins une molécule environnante, conduisant à l'énergie d'activation et la dépendance Arrhenius pour les liquides forts.

L'énergie d'activation augmente dans les liquides fragiles en raison de coopérativité et plusieurs molécules doivent être déplacées en coopération, au lieu d'un seul. Cependant, ce qui complique quelque peu cette simple image, la coopérativité apparaît également dans les liquides forts le meilleur exemple est la silice<sup>159,160,161,162</sup>. Lorsqu'il est confiné à l'intérieur d'un matériau nanoporeux, la longueur de corrélation  $\xi$  de la coopérativité ne peut pas s'étendre à une distance plus grande que la taille de pore. En conséquence, une étude de la dépendance des propriétés du liquide avec la taille des pores peut conduire à des informations indirectes sur la longueur de corrélation de liquide.

Au cours de la dernière décennie, un certain nombre de travaux<sup>163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174</sup> ont été réalisés dans cette direction mais ils souffrent généralement de grands effets de bord qui proviennent de la paroi et masquent les effets de taille. Les simulations de dynamique moléculaire<sup>175,176,177,178</sup> peuvent être utilisées pour surmonter ce problème<sup>179,180,181,182,183,184,185,186</sup>, à l'aide d'une simple diminution de la taille de la boîte de simulation et des conditions aux limites périodiques.

En utilisant cette méthode, les effets de taille ont été trouvés dans les verres fragiles<sup>179,180,181,184,186</sup> et les verres forts<sup>182,183,184,185</sup>. Les simulations de dynamique moléculaire (DM) permettent d'obtenir des informations sur le mouvement de chaque molécule du milieu et est donc un outil précieux pour étudier la physique de la matière condensée et de démêler les phénomènes inexplicables au niveau microscopique<sup>187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197</sup>. Chose intéressante, malgré les approximations inhérentes aux simulations, les simulation par dynamique moléculaire montrent l'augmentation de la viscosité qui reste inexplicée pour les liquides surfondues dans leur approche de l'état vitreux.

Dans ce travail, nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire pour étudier la relation entre la coopérativité et la taille des effets dans un liquide, simple, diatomique en surfusion.

Dans ce chapitre nous étudions à densité constante ( $1.615\text{g/cm}^3$ ) les propriétés statiques et les propriétés de transport pour des molécules modèles constituant notre liquide. Nous étudions aussi l'effet de l'isomérisation du dopant DR1 (disperse red 1), en fonction de la température et la taille de la boîte de simulation.

### III. 1. Propriétés statiques

#### III. 1.1 Fonction de distribution radiale(RDF)

Avant d'étudier les propriétés dynamiques d'un milieu, il est important de comprendre ses propriétés statiques. Dans cette partie, l'objectif principal est de déterminer la fonction de distribution radiale  $g(r)$  qui est une représentation spatiale unidimensionnelle de la structure atomique ou moléculaire. L'avantage de cette dernière est qu'elle est liée au facteur de structure  $S(q)$ , qui est accessible expérimentalement par des expériences de diffraction.  $g(r)$  est donc l'outil indispensable pour renseigner sur la nature du milieu et la structure des matériaux, elle permet aussi d'obtenir des informations pertinentes telles que le nombre de coordination atomique et la position entre proches voisins, ainsi que les paramètres du désordre (largeurs des pics).

Les figures III.1(a) et III.1(b) représentent une boîte de simulation contenant des molécules hôtes ( $N=500$ ) dopés avec cinq DR1 à la température  $T=120\text{K}$ . Ces deux figures sont deux représentations tout atome pour la même boîte de simulation ( $N=500+5$  molécules DR1) mais dans deux styles différents : la première avec 'spacefill' et deuxième avec 'Balls sticks'.

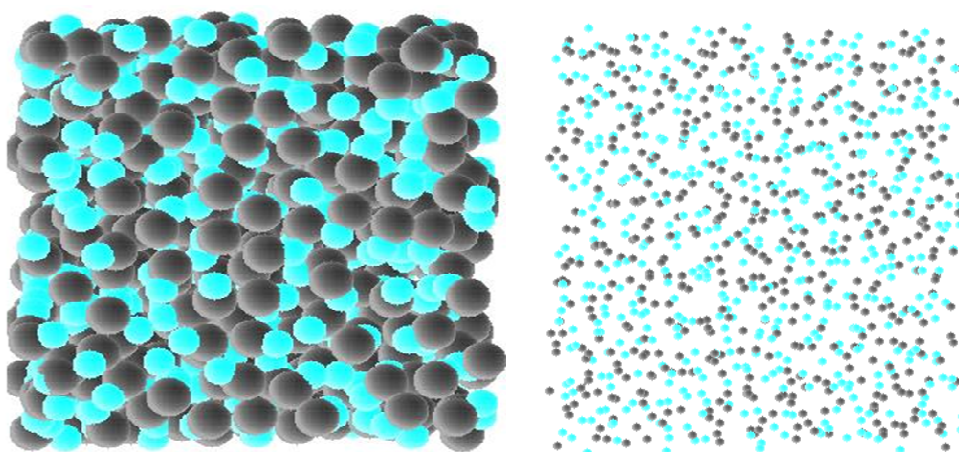


Figure III. 1: (a) Représentation 'spacefill', (b) Représentation 'Balls sticks'

Dans la figure III.2 ,la fonction de distribution radiale pour différentes températures 110K, 120K et 130K est présentée afin de vérifier qu'il n'y a pas de cristallisation dans le liquide simulé.

La RDF représente la probabilité de distribution pour trouver une molécule à une distance  $r$  à l'écart d'une autre molécule. Comme on peut le voir, la RDF ne change pas beaucoup lorsque la température augmente. À mesure que la température augmente, nous ne voyons aucune modification des emplacements des maxima et des minima qui auraient été la signature d'une modification de la structure. Nous ne voyons jamais aucun pic pointu signalant une cristallisation partielle du liquide. En outre, la structure semble être très simple, tout comme la structure d'un simple liquide monoatomique.

Comme on peut le voir, le RDF ne change pas beaucoup lorsque la température diminue

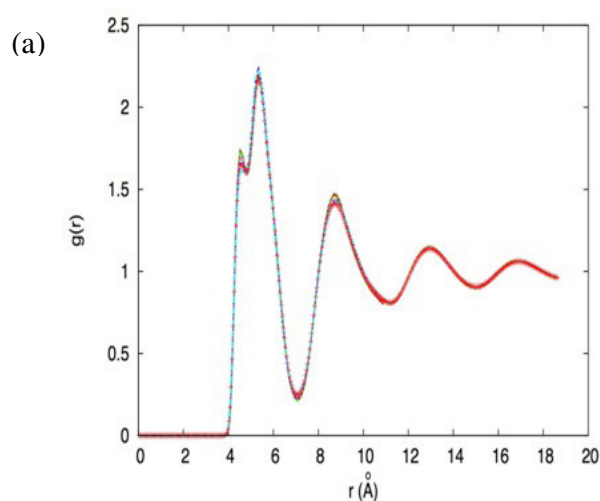


Figure III. 2: Fonction de distribution radiale : (a)du centre de masse des molécules de la matrice pour différentes tailles de boîte de simulation et des températures, (courbe rouge T110K, courbe verte T=120K, courbe bleue T=130Kpour N=500).

La figure montre aussi qu'il n'y a pas d'effets de taille sur la structure du liquide, comme toutes les positions des premiers et seconds pics se superposent. Ainsi les effets de taille sont

principalement dynamiques comme le ralentissement inexpliqué dans les liquides en surfusion. Ce résultat suggère une origine commune pour les deux mécanismes inexpliqués. Il vient à l'appui d'une origine du mouvement coopératif (hétérogénéité dynamique) qui est de nature dynamique.

## III.2. Propriétés dynamiques

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés dynamiques d'un modèle liquide simple diatomique et du photochrome en évoluant le déplacement quadratique moyen en fonction du temps et de température. Nous utiliserons le déplacement quadratique moyen pour calculer les coefficients de diffusion de chaque particule. Les différents paramètres étudiés sont le déplacement quadratique moyen (MSD), le coefficient de diffusion, le paramètre non gaussien ( $\alpha$ ), la fonction de diffusion incohérente  $F_s(q,t)$ , et la susceptibilité dynamique. Nous montrons que la dynamique devient très importante quand l'isomérisation du photochrome est inactive.

### III.2.1. Déplacement quadratique moyen

Le déplacement quadratique moyen évoluent les positions des molécules en fonction de temps ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion. Dans la plupart de cas des liquides, la courbe de déplacements quadratiques moyens présente la même allure.

Pour les deux cas (figures III.3 et III.4) nous remarquons la présence de trois régimes temporels différents (régime balistique, plateau et diffusif) caractéristiques des liquides surfondus. Pour des temps très courts, nous observons un mouvement balistique des particules. Durant ce régime les molécules de la matrice se déplacent librement et subissent très peu de choc avec leurs voisines (molécules ne voient pas le mur). Ce dernier effet est dû au fait que les vitesses des particules sont constantes, le déplacement quadratique moyen est proportionnel au temps au carré :

$$\langle \mathbf{r}^2(\mathbf{t}) \rangle = \langle (\mathbf{V}\mathbf{t})^2 \rangle = \langle \mathbf{V}^2 \rangle \mathbf{t}^2 \quad (47)$$

On voit aussi la présence d'un plateau entre le régime balistique et diffusif. Ce dernier est attribué à l'effet de cage. Ce régime est d'autant plus important que la température soit basse<sup>198,199</sup>. Aux temps très courts, les atomes ont un mouvement balistique et n'entrent pas en collision avec leurs plus proches voisins, à partir d'un certain moment, les molécules de la matrice rencontrent leurs

plus proches voisins qui forment alors une cage. Ces molécules (atomes) n'arrivent pas à sortir de la cage formée par ses voisines, donnant lieu à cet arrêt de la diffusion.

Pour des temps longs, les molécules de la matrice s'échappent de la cage (voient le mur), ce régime est appelé régime diffusif. Ce dernier est observé pour toutes les températures étudiées.

Le déplacement quadratique moyen est proportionnel au temps  $t$  :

$$\langle r^2(t) \rangle \approx 6Dt \quad (48)$$

Cette équation permet de déterminer le coefficient de diffusion de la molécule ciblée.

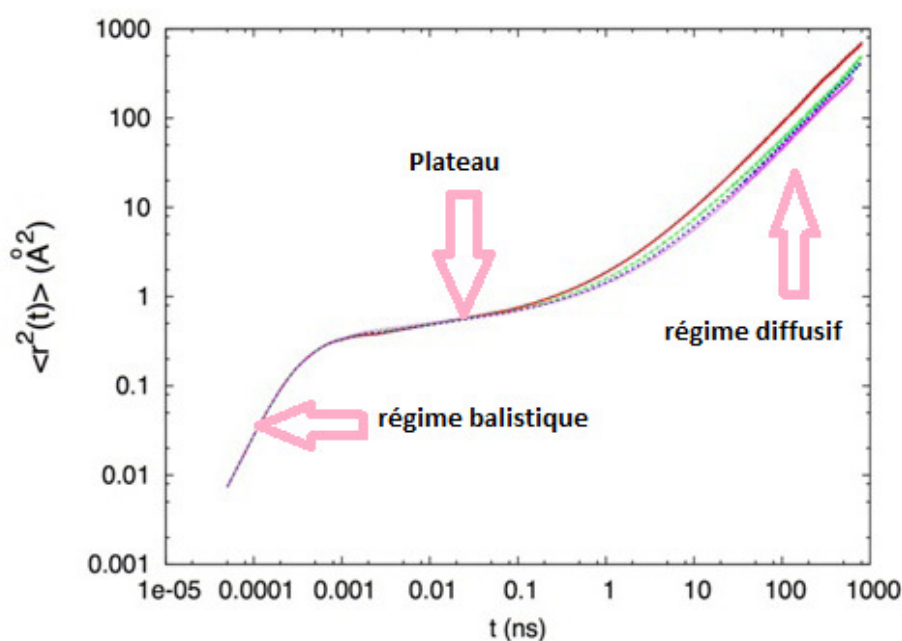


Figure III. 3: MSD du centre de masse des molécules de la matrice à  $T = 120$  K pour différentes tailles des boîtes de simulation.

De haut en bas (à gauche de la figure) les tailles sont:  $N = 100$  molécules ( $L/2 = 10.91\text{Å}$ , courbe rouge);  $N = 200$  molécules ( $L/2 = 13.75\text{Å}$ , courbe verte);  $N = 300$  molécules ( $L/2 = 15.75\text{Å}$ , courbe bleue);  $N = 500$  molécules ( $L/2 = 18.65\text{Å}$ , courbe rose); Pour de plus petites tailles ( $L/2 \leq 10.5\text{Å}$ ) la diffusion arrête brutalement et le système tombe à l'état vitreux.

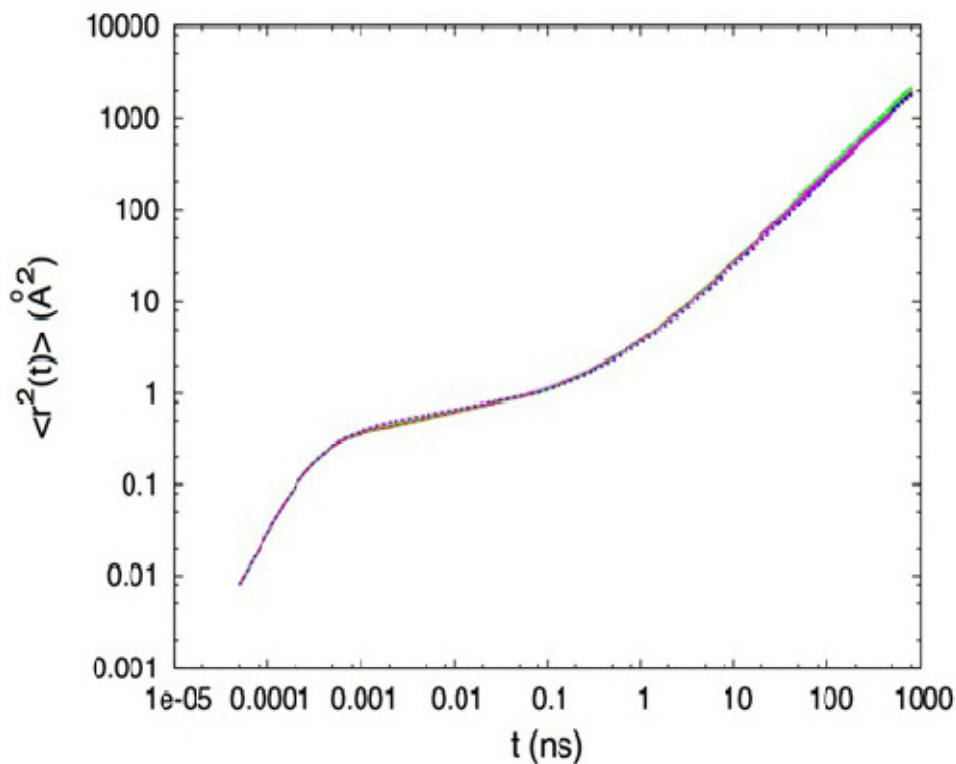


Figure III. 4: MSD du centre de masse des molécules de la matrice à  $T = 130$  K pour différentes tailles des boites de simulation.

A cette température, on ne voit pas d'effet de taille sur la figure. Les tailles sont:  $N = 100$  molécules ( $L / 2 = 10.91 \text{\AA}$ , courbe rouge);  $N = 200$  molécules ( $L / 2 = 13.75 \text{\AA}$ , courbe verte);  $N = 300$  molécules ( $L / 2 = 15.75 \text{\AA}$ , courbe bleue);  $N = 500$  molécules ( $L / 2 = 18.65 \text{\AA}$ , courbe rose)

La figure III.5 illustre les différents régimes par lesquels le mouvement d'une particule peut passer au cours du temps.

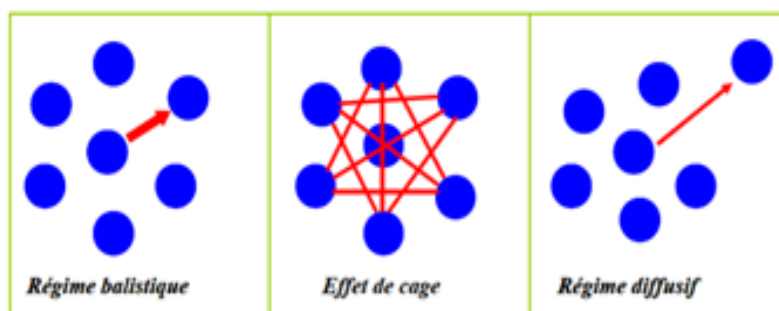


Figure III. 5: Représentation schématique de trois régimes : balistique, effet de cage et diffusif des molécules de la matrice

La figure III.3, montre le déplacement quadratique moyen (MSD):

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{NN_{t_0}} \sum_{i,t_0}^{N,N_{t_0}} |r_i(t + t_0) - r_i(t_0)|^2 \quad (49)$$

à différentes températures et pour différentes tailles de boîte de simulation allant de  $N= 100$  molécules ( $L/2 = 10,91 \text{ \AA}$ ) à  $N = 500$  molécules ( $L/2 = 18,65 \text{ \AA}$ ). Dans la formule,  $r_i$  représente le vecteur de position du centre de masse de molécule  $i$ . Pour la température  $T = 130\text{K}$ , le MSD ne dépend pas de la taille de la boîte de simulation, ce qui indique qu'il n'y a pas d'effets de taille présents sur la diffusion dans notre modèle. Dans l'image d'une origine coopérativité des effets de taille, ce résultat signifie que l'échelle de longueur typique ( $\xi$ ) des mouvements coopératifs à cette température est plus petite que notre petite boîte de demi-largeur ( $\xi < L/2 = 10.91 \text{ \AA}$ ).

Lorsque nous diminuons la température à  $T = 120\text{K}$ , les effets de taille apparaissent dans la figure. La petite boîte ( $N = 100$  molécules,  $L / 2 = 10.91 \text{ \AA}$ ) affiche la plus grande diffusion (à dire la plus grande MSD). Ce résultat est en contraste avec ce qui est habituellement observé avec le confinement de liquides à l'intérieur des matériaux nanoporeux. L'isolement conduit

généralement à une augmentation de la viscosité du liquide et une diminution de la diffusion. Cependant, la présence de la paroi du pore de confinement dans ce cas affecte fortement la dynamique du liquide. Diminuer encore la température ( $T = 110\text{K}$ ), la progression des effets de taille à nouveau, commence à affecter de plus grandes boîtes.

Ce résultat suggère qu'il existe une longueur  $\delta$  caractéristique liée à des effets de taille et qui augmente lorsque la température diminue. Ce résultat prend en charge une origine coopérative des effets de taille comme l'échelle de longueur de coopérativité  $\xi$  (Dans cette image  $\delta \approx \xi$ ) augmente universellement lorsque la température baisse dans les liquides en surfusion.

On note sur la figure III.3, les effets de taille apparaissent à la fin du plateau du déplacement quadratique moyenne, lorsque les molécules commencent à diffuser, à échapper aux cages constituées par leurs voisins qui les emprisonnent. Ce résultat est également en faveur d'une origine coopérative des effets de taille comme les mouvements coopératifs sont universellement apparaissant sur la même échelle de temps (à savoir à la fin du plateau). La dépendance en température est plus faible quand les boîtes sont plus petites (La diffusion est plus importante pour les petites boîtes sur la figure III.3) implique que la diffusion suit une évolution plus Arrhenius comme avec la température. Les petites boîtes affichent plus petites fragilités. Ce résultat concorde bien avec l'image d'une origine coopérative au comportement non-Arrhenius de liquides fragiles.

### III.2.2. Paramètre non Gaussien

D'après l'approximation de Markov la fonction de corrélation de Van Hove  $G_s(r, t)$  a une forme gaussienne, les écarts par rapport à cette gaussienne sont quantifiés par un paramètre nommé paramètre non Gaussien ( $\alpha_2$ ), il est défini par l'expression suivante :

$$\alpha_2(t) = \frac{3\langle r^4(t) \rangle}{5\langle r^2(t) \rangle^2} - 1 \quad (50)$$

ou  $\langle r^2(t) \rangle$  est le déplacement quadratique moyen décrit dans la formule 3 et

$$\langle r^4(t) \rangle = \frac{1}{NN_{t_0}} \sum_{i,t_0}^{N,N_{t_0}} |r_i(t + t_0) - r_i(t_0)|^4 \quad (51)$$

Ce paramètre mesure l'écart entre la fonction de corrélation Van Hove et le comportement gaussien que la théorie des mouvements browniens prédit pour cette fonction.



Pour des temps courts ce paramètre est égal à zéro et atteint son max lorsque le système devient hétérogène  $t=t^*$ . Pour des temps longs ce paramètre devient nul quand le système devient homogène. Expérimentalement, le paramètre non Gaussien  $\alpha_2$  se détermine à partir de la dépendance des facteurs de Debye-Waller en fonction du vecteur d'onde, il se calcule dans la simulation de dynamique moléculaire à partir des configurations qui contiennent les positions des particules du système obtenu pendant la durée de la simulation.

La figure III.6, montre le paramètre non-gaussien ( $\alpha_2(t)$ ) pour différentes tailles de boîte à une température  $T = 120\text{K}$  où les effets de taille sont présents pour les déplacements carrés moyens (l'isomérisation est désactivée).

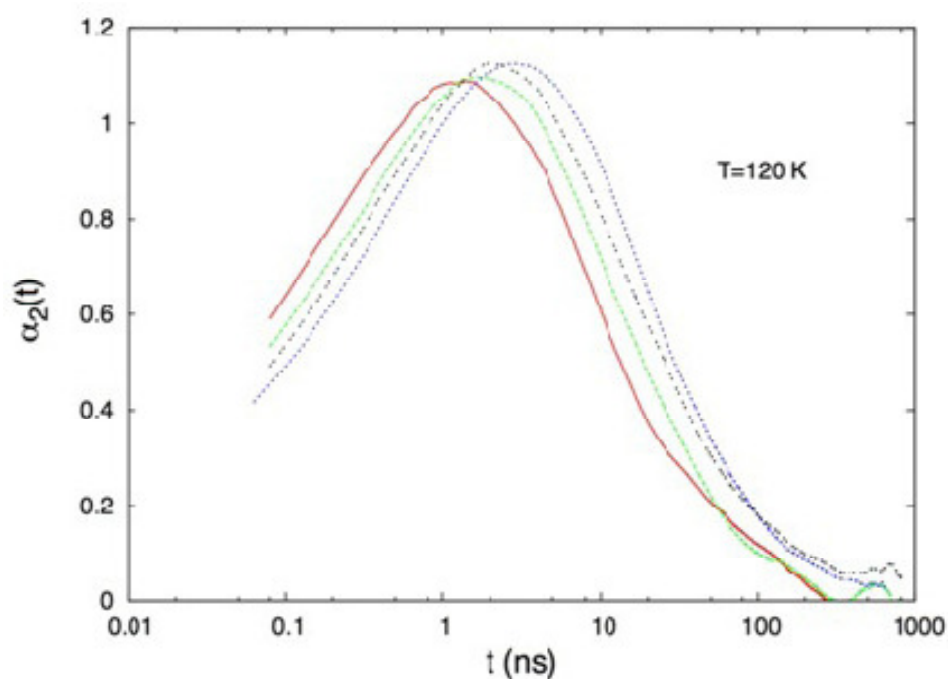


Figure III. 6: Paramètre non-gaussien ( $\alpha_2(t)$ ) pour différentes tailles de boîte à une température  $T = 120\text{K}$ .

- ✚ Les dimensions de la boîte de simulation sont de gauche à droite:  $N = 100$  molécules ( $L / 2 = 10.91\text{Å}$ , courbe rouge);  $N = 200$  molécules ( $L / 2 = 13.75\text{Å}$ , courbe verte);  $N = 300$  molécules ( $L / 2 = 15.75\text{Å}$ , courbe noire);  $N = 500$  molécules ( $L / 2 = 18.65\text{Å}$ , courbe bleue).

---

Comme les mouvements coopératifs, appelés hétérogénéité dynamique (sera détaillé dans le chapitre suivant), induire l'apparition d'une queue dans le Van Hove, en raison de molécules se déplaçant en coopération plus vite que la moyenne. La fonction  $\alpha_2(t)$  est souvent utilisée comme une mesure de la coopérativité dans un liquide en surfusion.

La figure III.6 montre que le paramètre non gaussien augmente très légèrement avec la taille de la boîte de simulation, tandis que le temps caractéristique  $t^*$  qui correspond au maximum  $\alpha_2(t)$  augmente plus clairement avec la taille de la boîte. L'augmentation de la caractéristique de temps  $t^*$  fait suite à l'augmentation observée précédemment de la relaxation du temps  $\tau_\alpha$  et est donc prévu. A noter que le maximum du paramètre non gaussien est situé à la fin du déplacement quadratique moyen du plateau comme indiqué précédemment. Si l'augmentation du paramètre non gaussien avec la taille de la boîte convient avec l'image d'origine de la coopérativité des effets de taille et le comportement non Arrhenius des liquides surfondus fragiles, cette augmentation est faible en comparaison avec d'autres verres fragiles<sup>180</sup>.

Si par rapport aux études précédentes dans la silice, un prototype des formateurs de verre solides, nos résultats montrent un comportement très différent. Par exemple, le paramètre non gaussien augmente en silice lorsque la taille de la boîte diminue, en opposition avec les résultats que nous trouvons dans notre modèle ancien verre fragile.

Lorsque la taille de la boîte de simulation diminue, la diffusion augmente dans cette étude, tandis que la diffusion diminue en silice. Le paramètre non-gaussien ne montre pas la diminution prévue avec la taille de la boîte. Une explication possible est que le paramètre non-gaussien est affecté par d'autres phénomènes physiques qui masquent ses variations. Afin de tester cette possibilité, nous devons mesurer les mouvements coopératifs avec une méthode plus directe.

Pour étudier de manière plus directe l'évolution des hétérogénéités dynamiques avec la taille de la boîte, on calcule maintenant l'intensité  $I^+(t)$  de l'agrégation du 5% de la plupart des molécules

mobiles, où nous définissons la mobilité  $\mu_i$  de la molécule  $i$  au temps  $t_0$  pendant un temps  $t$  caractéristique comme :

$$\mu_i(t + t_0) = |r_i(t + t_0) - r_i(t_0)| \quad (52)$$

Où  $r_i(t)$  est le vecteur position du centre de masse de la molécule  $i$  à l'instant  $t$

Nous définissons comme mobiles, les molécules avec des grandes mobilités, en tenant compte des 5% la plupart des mobiles seulement. On définit alors  $I^+(t)$  comme étant la probabilité

$p_{\text{mobile-mobile}}(r < R)$  d'une molécule mobile pour être à une distance  $r$ , inférieure à une distance caractéristique  $R$  d'une autre molécule mobile divisée par la même probabilité, mais pour des molécules de toute mobilité  $p(r < R)$ , et on soustrait 1 de cette valeur afin d'obtenir  $I^+(t) = 0$  lorsqu'il n'y a pas d'agrégation particulière des molécules mobiles:

$$I^+(t) = P_{\text{mobile-mobile}}(r < R) / P(r < R) - 1 \quad (53)$$

On choisit ici  $R$  la valeur du premier minimum de la fonction de distribution radiale ( $R=7A^\circ$ ). Cependant, nous avons vérifié qu'un choix différent (Par exemple  $R$  est le deuxième minimum de la fonction de distribution radiale) conduit à des résultats qualitativement similaires.

Nous affichons nos résultats sur la figure III.7.

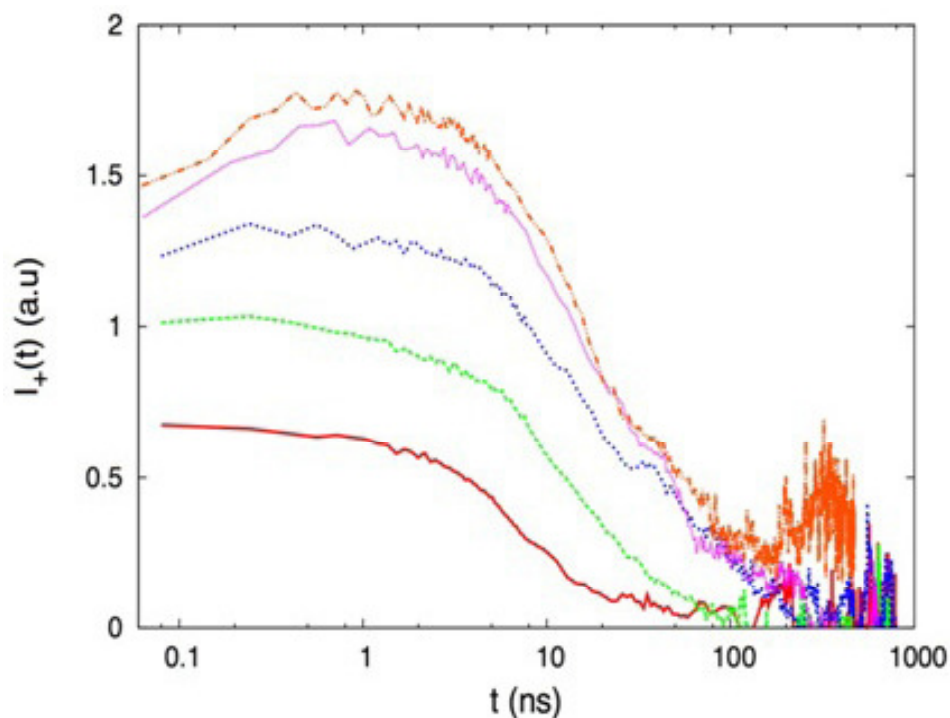


Figure III. 7: Intensité  $I_+(t)$  de l'hétérogénéité dynamique liée à l'agrégation des molécules (a) les plus mobiles et (b) les moins mobiles à  $T = 120\text{K}$ .

- ✚ Les dimensions de la boîte de simulation sont de bas en haut:  $N = 100$  molécules ( $L/2 = 10.91\text{\AA}$ , courbe continue rouge);  $N = 200$  molécules ( $L/2 = 13.75\text{\AA}$ , courbe verte);  $N = 300$  molécules ( $L/2 = 15.75\text{\AA}$ , courbe bleue);  $N = 500$  molécules ( $L/2 = 18.65\text{\AA}$ , courbe rose);  $N = 600$  molécules ( $L/2 = 19.8\text{\AA}$ , orange courbe en pointillés).

L'agrégation relative des molécules mobiles  $\Gamma^+(t)$  diminue nettement lorsque la taille de la boîte de simulation diminue. Nous avons trouvé un comportement similaire en utilisant les molécules les moins mobiles. Ces résultats sont en accord avec une origine coopérative des effets de taille dans les liquides en surfusion.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé à grande échelle les simulations de dynamique moléculaire pour étudier la dépendance de température sur les effets de taille finie dans un simple liquide surfondu fragile et diatomique dessous d'une température caractéristique ( $T < 130\text{K}$  dans notre modèle), les propriétés de transport dépendent de la taille de la boîte de simulation. Cet effet

augmente alors tout en diminuant la température. Nous avons constaté que, pour ces molécules, la petite boîte correspond au coefficient de diffusion le plus grand. En d'autres termes, les effets de la taille augmentent la diffusion du liquide dans les simulations. La dépendance de la température avec le coefficient de diffusion tend à une loi d'Arrhenius pour des boîtes les plus petites. Ce résultat est en accord avec une origine de coopérativité ayant un comportement non-Arrhenius et les effets de taille dans les liquides surfondus fragiles, comme une petite boîte ayant un rayon de coupure pour les mouvements coopératifs tendant ainsi à une énergie d'activation constante. Pour étudier plus cette image nous avons ensuite étudié la dépendance de la taille des mouvements coopératifs (des hétérogénéités dynamiques) dans notre liquide modèle, et nous avons constaté que les mouvements coopératifs diminuent lorsque la taille de la boîte diminue, en accord avec l'image précédente.



# *Chapitre IV*

**Les effets de taille finie dans un liquide  
surfondue**

# IV

## Chapitre IV. Les effets de taille finie dans un liquide surfondue

### Introduction :

L'origine microscopique de la forte augmentation des temps de relaxation des liquides surfondus lors de la diminution de la température est encore une question de conjecture<sup>200,201,202,203</sup>. La plupart des théories<sup>203,204,205,206,207,208,209,210,211,212</sup> postulent que ce ralentissement dynamique est en relation avec l'augmentation d'une longueur de corrélation, probablement en raison de coopérativité<sup>213,214,215,216,217</sup>, et qui peuvent avoir une origine structurelle ou dynamique. Cette image des échelles de longueur de coopération est réconfortée par l'augmentation de l'énergie d'activation dans les verres fragiles<sup>218,219</sup> à des valeurs généralement supérieures à une énergie typique de liaison chimique. C'est qui conduit à une dépendance non-Arrhenius du temps de relaxation  $\alpha$  avec la température. Dans une image très simple basée sur coopérativité, à basse température, les molécules ne possèdent pas suffisamment d'énergie cinétique pour pousser leurs voisins afin de se déplacer. Les motions sont néanmoins possibles lorsque plusieurs molécules voisines se déplacent en coopération. Comme le mouvement brownien est un processus aléatoire, ces événements coopératifs sont assez rares conduisant à une augmentation du temps de relaxation. Lorsque la température diminue, le nombre de molécules qui doivent se déplacer dans un mouvement de coopération augmente, ce qui diminue la probabilité que de tels événements et conduisant au ralentissement dynamique observée.

Sur cette image, une diminution des résultats de la taille du système entraîne une diminution du nombre de molécules requises pour se déplacer en coopération. Par conséquence, une diminution du temps de relaxation, l'échelle de la force et de la longueur des mouvements



coopératifs<sup>220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230</sup>. En effet, ceci est ce que nous observons lorsque la température diminue à mesure que les mouvements coopératifs et la viscosité augmente simultanément. Les modèles prédisent ce genre de comportement sont **Erreur ! Signet non défini.**: la théorie Adam Gibbs<sup>204</sup>, la théorie du domaine de la frustration limitée<sup>206,207</sup> et la première théorie de la transition de l'ordre aléatoire (RFOT)<sup>203,208,209</sup>. Cependant divers modèles théoriques de la transition vitreuse prédisent le comportement inverse, à savoir une augmentation des temps de relaxation lorsque la taille diminue. Les modèles qui tombent dans cette catégorie sont les modèles de défauts<sup>210</sup> la théorie de la facilitation<sup>212</sup>, et la théorie de couplage de mode<sup>211</sup>. La plupart de ces modèles prédisent cependant un comportement non monotone. Une belle revue des différentes théories des prédictions sur les effets de taille peut être trouvée dans la référence **Erreur ! Signet non défini.**. Les simulations de dynamique moléculaire<sup>220,221,222</sup>, reproduisent le ralentissement inexplicable vers le bas à l'approche de la température de transition vitreuse, tout en ayant la propriété unique de donner accès à la position et le mouvement de chaque atome à tout moment au cours de l'expérience virtuelle. La simulation de dynamique moléculaire<sup>220,221,222</sup> est donc un outil précieux pour étudier le problème de transition vitreuse<sup>223,224,225,226,227,228</sup> et plus généralement les phénomènes de la matière condensée<sup>228,229,230,231</sup>. Le confinement du liquide induit une coupure sur toute la longueur de corrélation. Le confinement dans des expériences ou des simulations<sup>232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243</sup> est donc une voie pour obtenir des informations sur la longueur de corrélation à l'origine du ralentissement. Un parcours assez similaire est d'utiliser les simulations de dynamique moléculaire de taille finie<sup>244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254</sup> au lieu de confinement pour couper la longueur (s) de corrélation. Cette méthode a l'avantage sur le confinement pour permettre une coupure sans introduire aucune paroi de délimitation, ni modifier la symétrie ou la dimensionnalité du système, tant que les conditions limites périodiques sont utilisées.

Dans ce chapitre, en utilisant des simulations de dynamique moléculaire, nous étudions la dépendance de la taille finie des propriétés dynamiques d'un liquide diatomique en surfusion. Alors que les travaux précédents ont montré une augmentation de la viscosité avec une diminution de la coopérativité lorsque la taille du système diminue, nous trouvons ici le comportement inverse.

## IV. 1. Modèle adapté :

Notre modèle est reposé sur des molécules<sup>255</sup> constitué de deux atomes ( $i = 1,2$ ) qui interagissent avec les atomes d'autres molécules avec les potentiels de Lennard-Jones suivants:

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6)$$

Où  $r$  est la distance entre les atomes dans les interactions, et les paramètres du potentiel sont les suivants :  $\epsilon_{11} = \epsilon_{12} = 0.5\text{KJ/mol}$ ,  $\epsilon_{22} = 0.4\text{KJ/mol}$ ,  $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 4.56 \text{ \AA}$  and  $\sigma_{22} = 4.33 \text{ \AA}$ .

Notre molécule présente une longueur  $6.7 \text{ \AA}$  et une largeur  $4.5 \text{ \AA}$ . Avec ces paramètres, les molécules hôtes ne cristallisent pas même pendant la longue simulation. Ce modèle a été décrit et étudié en détail précédemment<sup>1255</sup> pour afficher les comportements typiques des liquides surfondus fragiles.

Comme ils sont modélisés avec des atomes de Lennard-Jones, les potentiels sont assez polyvalents. En raison de cette propriété, un décalage dans les paramètres  $\epsilon$  décalera toutes les températures de la même quantité, y compris la température de transition vitreuse et la température de fusion du matériau. La densité est réglée constante dans nos calculs à une valeur  $\rho = 1.615 \text{ g/cm}^3$ . Dans le cas de mettre à l'échelle ou dans des unités sans dimension, cette valeur de densité est supérieure à la densité du modèle d'origine<sup>255</sup>, et conduit donc à un milieu plus visqueux. Nous utilisons l'algorithme de vitesse avec la méthode de quaternion<sup>231</sup> pour résoudre les équations de mouvement avec un pas de temps  $t = 10^{-15}\text{s}$ . La température est contrôlée par un thermostat Berendsen<sup>256</sup>. Nous utilisons des conditions aux limites périodiques.

## IV.2 Effets de taille sur les propriétés dynamiques et structurales

### IV.2.1 Les effets de taille sur les propriétés dynamique

Une fonction importante pour obtenir des informations sur la relaxation structurale du matériau est la fonction de diffusion incohérente  $F_S(Q, t)$  qui représente l'auto corrélation des fluctuations de densité au vecteur d'onde  $Q$ . Nous définissons  $F_S(Q, t)$  par la relation:

$$F_S(Q, t) = \frac{1}{NN_{t_0}} \operatorname{Re} \left( \sum e^{iQ \cdot (r_i(t+t_0) - r_i(t_0))} \right)$$

Ici, nous choisissons  $Q$  comme vecteur d'onde correspondant au maximum du facteur de structure  $S(Q)$ .  $F_S(Q, t)$  permet ensuite de calculer le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  de la formule:

$$F_S(Q, \tau_\alpha) = e^{-1}$$

La figure IV.1 représente  $F_S(Q, t)$  pour différentes tailles du système et elle montre clairement l'apparition des effets de taille tant que fonction et son temps de relaxation dépend de la taille du système ( $\tau_\alpha$  augmente avec la taille du système). La fonction  $F_S(Q, t)$  affiche également les trois régimes de temps, qui sont caractéristiques des liquides en surfusion. Aux temps courts les mouvements moléculaires sont balistiques que les molécules ne rencontrent pas encore les limites des cages créées par leurs voisins, puis à l'échelle de temps du plateau, les molécules sont piégées à l'intérieur des cages et, éventuellement, dans l'échelle de temps de relaxation  $\alpha$ , les molécules s'échappent de leurs cages.

La figure IV.1 montre que les effets de taille sont absents sur le régime balistique et le régime du plateau dans notre système. Ces effets commencent à apparaître vers la fin du plateau lorsque les molécules commencent à s'échapper des leurs cages. Ce résultat suggère que les effets de taille affectent principalement la probabilité d'échapper aux cages et non les mouvements microscopiques des molécules, ni la taille des cages dans notre système. Comme les mouvements coopératifs apparaissent également sur la même échelle de temps, ce résultat vient à l'appui d'une relation directe entre les mouvements coopératifs et les effets de taille.

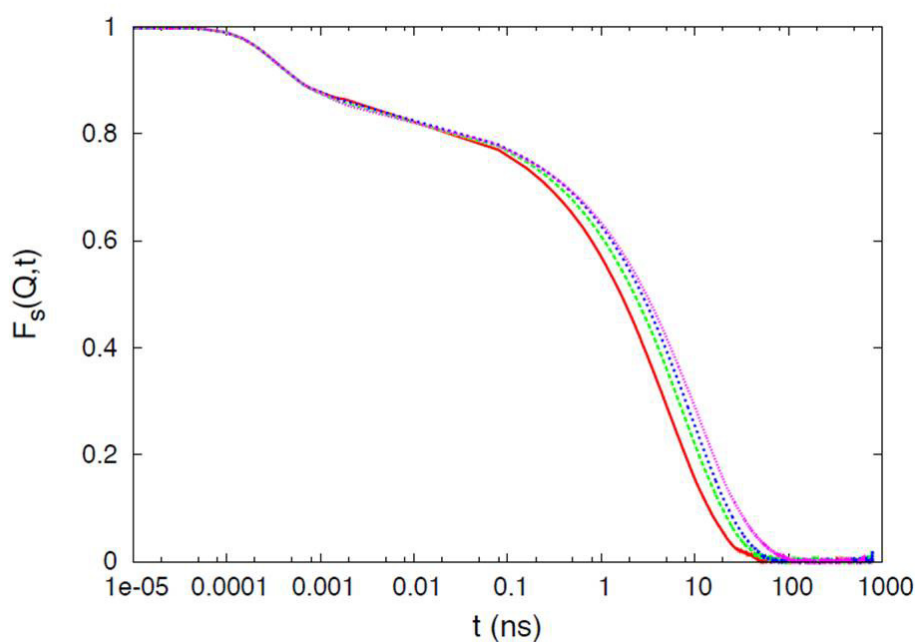


Figure IV. 8: l'évolution de la Fonction de diffusion incohérente (Partie Self) du centre de masse des molécules de la matrice pour différents tailles de boites de simulation.

Le nombre d'onde  $Q = Q_0 = 1,54 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $T=120\text{K}$ . De gauche à droite autour de  $t = 5 \text{ ns}$ :  $N = 100$  molécules (ligne rouge continue), puis  $N = 200, 400, 600$  et  $800$  molécules.

Le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  diminue lorsque la taille du système est rendue plus petite. Ainsi, pour un liquide moléculaire simple, la viscosité augmente lorsque les mouvements coopératifs augmentent, un résultat similaire à ce qui est observé quand on diminue la température de liquides surfondus. Ce résultat est attendu selon la théorie d'Adam et Gibbs, la taille des régions des réarrangements coopératifs (CRR) diminue lorsqu'on diminue la taille du système, conduisant à une diminution de la viscosité. Cependant, à notre connaissance ce résultat n'a jamais été observé auparavant dans les simulations de taille finie de liquides surfondus. Les simulations précédentes<sup>220,221,222,223,224,225,226,227,228,230</sup> sur différents liquides moléculaires et atomiques ont montré une augmentation des temps de relaxation lorsque la taille du système diminue. Ces deux comportements opposés suggèrent la présence de mécanismes de relaxation différents dans les liquides en surfusion. Si nous réduisons la taille du système encore plus loin,

on observe un arrêt brutal de la relaxation  $\alpha$ . Cette arrestation brutale suit un laps de temps pendant lequel la détente est à peu près semblable aux relaxations de grandes boîtes, et subit ensuite un vieillissement rapide. Cette arrestation montre un comportement non-monotone de  $\tau_\alpha$ , comme le temps de relaxation diminue d'abord avec la taille du système, puis augmente brutalement. Ce résultat vient à l'appui de la présence de mécanismes de relaxation différents.

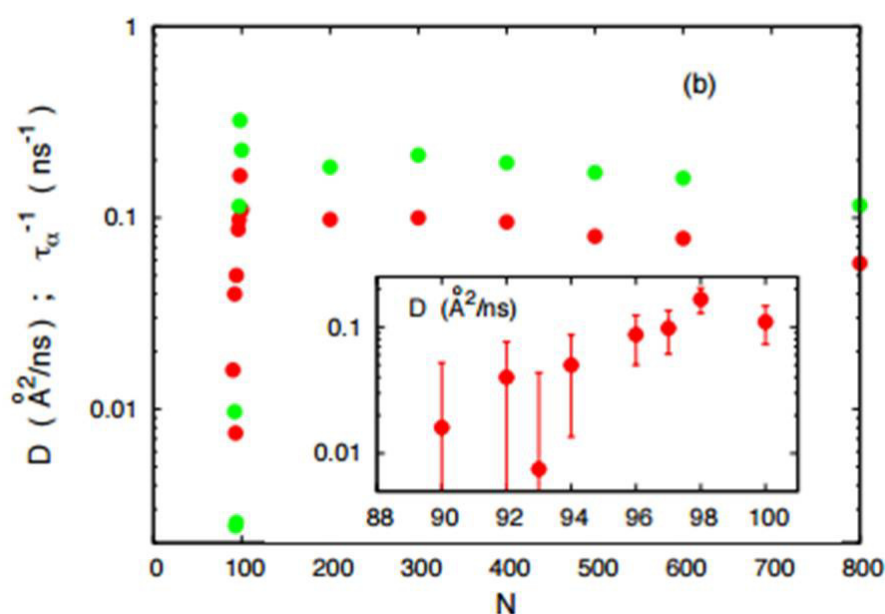


Figure IV. 9: Maillage de diffusion  $D$ : cercles rouges (foncés) et inverse du temps de relaxation ( $\tau_\alpha^{-1}$ ): cercles verts, en fonction de la taille de la boîte de simulation quantifiée par le nombre de molécules  $N$ .  $T = 120$  K.

Encart: Détail de l'évolution du coefficient de diffusion  $D$  en fonction de  $N$  pour de petites tailles de système, montrant la diminution rapide du coefficient de diffusion pour  $N < 98$ .

Cette diminution est attendue par la théorie de la facilitation pour de petites tailles de système, mais d'autres causes sont possibles comme par exemple une cristallisation partielle non détectée du liquide

---

On observe sur la figure IV.2 une interruption abrupte de la relaxation  $\alpha$  lorsque l'on diminue encore la taille du système, c'est-à-dire en dessous de  $N = 97$  molécules. Pour ces petites tailles de système, quand on diminue la température à 120K, la relaxation est d'abord à peu près similaire à la relaxation de boîtes légèrement plus grandes ( $N = 100$ ), puis subit un vieillissement rapide vers une relaxation lente. Ce ralentissement implique un comportement non-monotone de  $\tau_\alpha$ , puisque le temps de relaxation décroît d'abord avec la taille du système puis augmente fortement, favorisant la présence de différents mécanismes de relaxation. Nous notons que la théorie de la facilitation prédit que pour les systèmes suffisamment petits lorsque des défauts appelés excitations ne seront pas présents à l'intérieur de la petite boîte de simulation, la dynamique s'arrêtera.

Par conséquent, le comportement que nous observons, est en accord avec la prédiction de la théorie de facilitation pour les petits systèmes. Cependant, le ralentissement du petit  $N$  est si rapide que l'on peut penser à des causes plus simples, comme par exemple une cristallisation partielle du liquide. À la suite de cette idée, nous avons recherché une cristallisation partielle qui pourrait expliquer le ralentissement abrupt de la dynamique. Nous n'avons trouvé aucun signe de cristallisation comme une modification de la fonction de distribution radiale ni de grandes fluctuations des quantités statistiques qui apparaissent habituellement au cours de la cristallisation. Cependant des résultats similaires sur différents systèmes seraient nécessaires pour s'assurer que ce comportement est réellement induit par la diminution des concentrations d'excitation pour les petits systèmes.

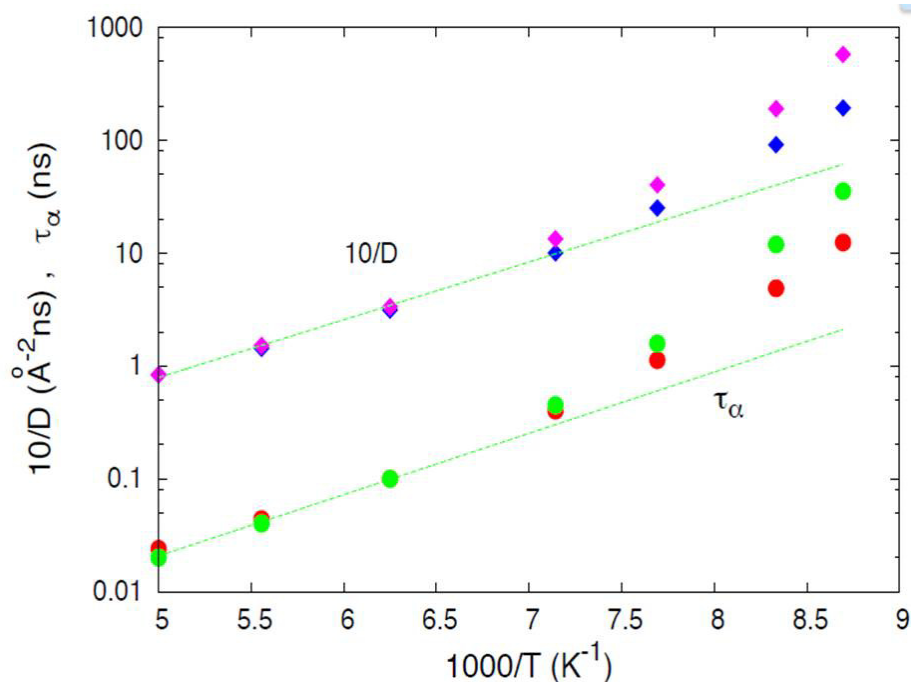


Figure IV. 10: l'évolution de coefficient de diffusion ( $10/D$ : losanges) et le temps de relaxation ( $\tau_\alpha$ : cercles) en fonction de la température pour différentes tailles de boîte de simulation.

Les lignes correspondent à un comportement Arrhenius. Les courbes supérieures (losanges violets et cercles verts) correspondent aux boîtes plus grandes à savoir  $N = 800$  molécules, tandis que  $N = 100$  molécules pour les deux autres courbes (losanges bleus et cercles rouges). Les boîtes les plus grandes affichent les plus grands temps de relaxation et le plus petite diffusion.

Un autre comportement qui est associé à la coopérativité dans un liquide en surfusion est la dépendance non Arrhenius des temps de relaxation et du coefficient de diffusion avec la température. La figure IV.3 montre l'évolution en fonction de la température de l'inverse du coefficient de diffusion  $1/D$  et le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ , pour différentes valeurs de la taille de la boîte. Nous voyons sur la figure que, si l'évolution est super-Arrhenius pour les grandes boîtes  $\tau_\alpha = \tau_0 \cdot e^{E_a(T)/k_B T}$  (c'est à dire : évolue plus vite qu'une exponentielle pure, ou d'une manière équivalente  $E_a(T)$  augmente avec  $1/T$ ). Par contre lorsque la taille de la boîte diminue le résultat tend vers une loi d'Arrhenius (à savoir  $E_a \approx \text{constante}$ ). Comme la plupart des théories qui

décrivent le comportement super Arrhenius de la diffusion dans les verre à cause de l'augmentation d'une longueur de corrélation. La diminution observée du comportement non-Arrhenius, ici associée à une diminution des mouvements coopératifs, confirme cette image. Lorsque la taille de la boîte est plus petite, l'échelle de longueur de corrélation ne peut pas augmenter à des distances plus grandes que la taille de la boîte, ce qui conduit à un comportement plus Arrhenius.

#### IV.2.2 Les effets de taille sur les propriétés structurales

En opposition avec les fonctions dynamiques étudiées ci-dessus, le facteur de structure  $S(Q)$  reste constante lorsque l'on modifie la taille du système, comme illustré sur la figure IV.4.

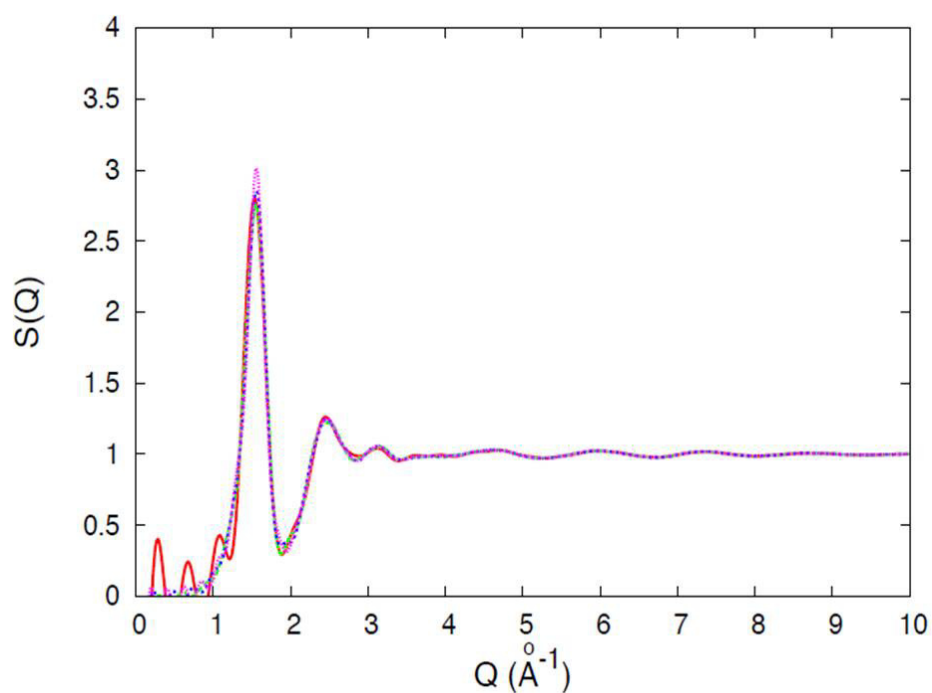


Figure IV. 11: Facteur de structure  $S(Q)$  pour différentes tailles de boîtes de simulation de  $N = 100$  (ligne continue rouge) à  $N = 800$  (ligne pointillée violette).

Le maximum du premier pic est situé à  $Q_0 = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$ . La température est  $T = 120\text{K}$ .



$S(Q)$  atteint son maximum au vecteur d'onde  $Q_0 = 1,54 \text{ \AA}^{-1}$  qui correspond à une échelle de longueur structurelle. Nous ne trouvons pas de variation significative de cette longueur de structure  $\delta_0$  avec la taille de la boîte, ou avec la température. Cependant, les dynamiques liées à la fonction  $S_T(Q) = Q^2 \cdot \tau_\alpha(Q)$ , que de Gennes rétrécis<sup>250,251,252</sup> prédit la forme du facteur de structure  $S(Q)$ . Ce dernier varie avec la taille de la boîte conduisant à un découplage entre la structure liée à  $S(Q)$  et de la dynamique liée à  $S_T(Q)$  lorsque la taille diminue.

### IV.3 Mouvements coopératifs

En accord avec les études précédentes<sup>220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230</sup> nos résultats suggèrent que la force de la coopérativité diminue lorsque la taille du système est rendue plus petite. Nous interprétons cette diminution de coopérativité comme le résultat d'une coupure des mouvements coopératifs à longue portée. Cette coupure (**cut-off**) due à la diminution de l'échelle de longueur du système. Nous allons, dans les sous-sections suivantes, utiliser les différentes fonctions de corrélation pour étudier directement le degré de coopérativité à l'intérieur du liquide et montrer qu'il diminue effectivement avec la taille de la boîte.

#### IV.3.1 Susceptibilité Dynamique

La fonction la plus utilisée pour mesurer la force des mouvements coopératifs est la susceptibilité dynamique  $\chi_4$  définie comme<sup>213</sup> :

$$\chi_4(a, t) = \frac{\beta V}{N^2} (\langle C_a(t)^2 \rangle - \langle C_a(t) \rangle^2)$$

Avec

$$C_a(t) = \sum_{i=1}^N w_a(|r_i(t) - r_i(0)|)$$

Ici,  $V$  désigne le volume de la boîte de simulation,  $N$  est le nombre de molécules dans la boîte, et  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . Le symbole  $w_a$  représente une fonction de fenêtre de mobilité discrète,  $w_a(r)$ , en prenant les valeurs  $w_a(r) = 1$  pour  $r < a$  et zéro autrement. Grâce à ce travail, nous utilisons une valeur  $a = 1,5 \text{ \AA}$  qui maximise  $\chi_4$  dans notre liquide à la densité choisit pour notre étude.

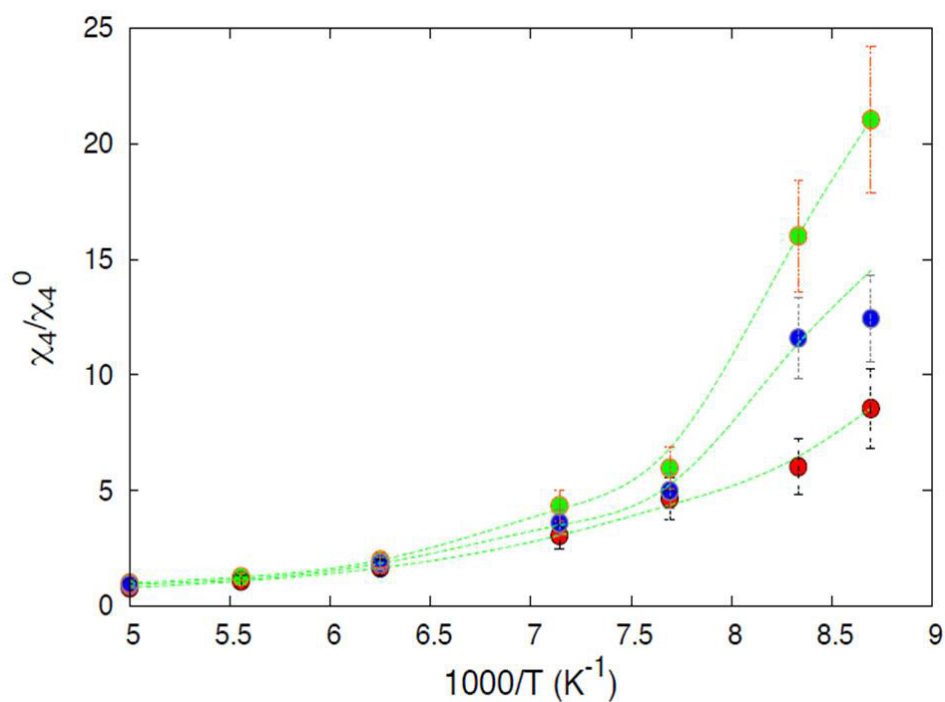


Figure IV. 12: Valeur maximale de la susceptibilité dynamique ( $\chi_4$ ) par la méthode quatre points “four-point dynamic susceptibility”, pour différentes températures et tailles de système.

De haut en bas dans le côté droit:  $N = 800$  (cercles verts),  $N = 200$  (cercles bleus), et  $N = 100$  molécules (cercles rouges).

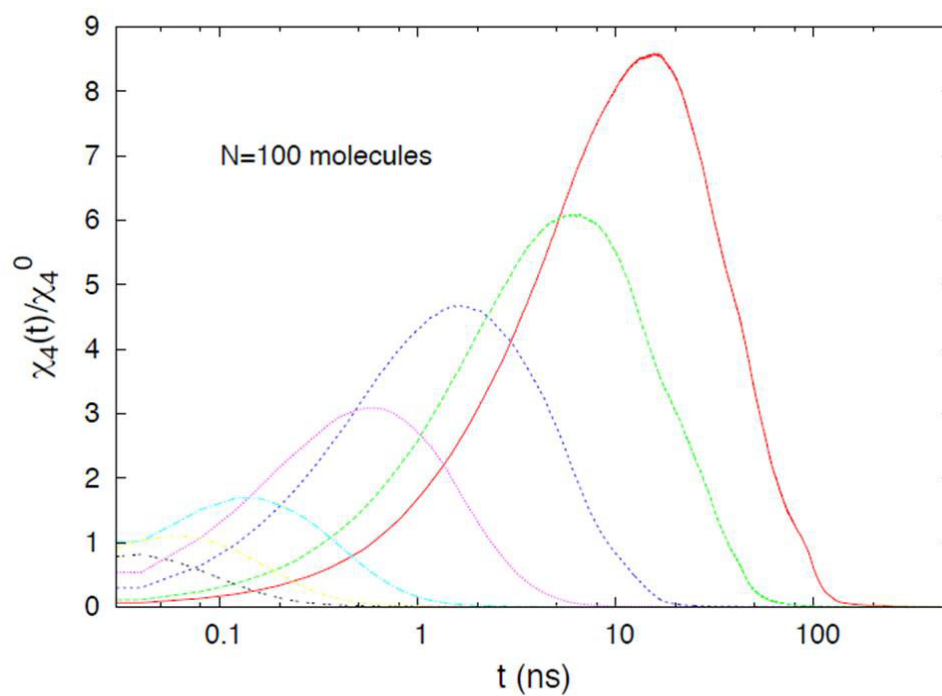


Figure IV. 13: Méthode de susceptibilité dynamique ( $\chi_4$ ) à quatre points pour différentes températures.  $N = 100$  molécules. L'augmentation de la température de la droite vers la gauche:  $T = 115\text{K}$  (courbe rouge),  $120\text{K}$  (courbe verte),  $130\text{K}$  (courbe bleue),  $140\text{K}$  (courbe violet),  $160\text{K}$  (courbe bleu clair),  $180\text{K}$  (courbe jaune) et  $200\text{K}$  (courbe noire).

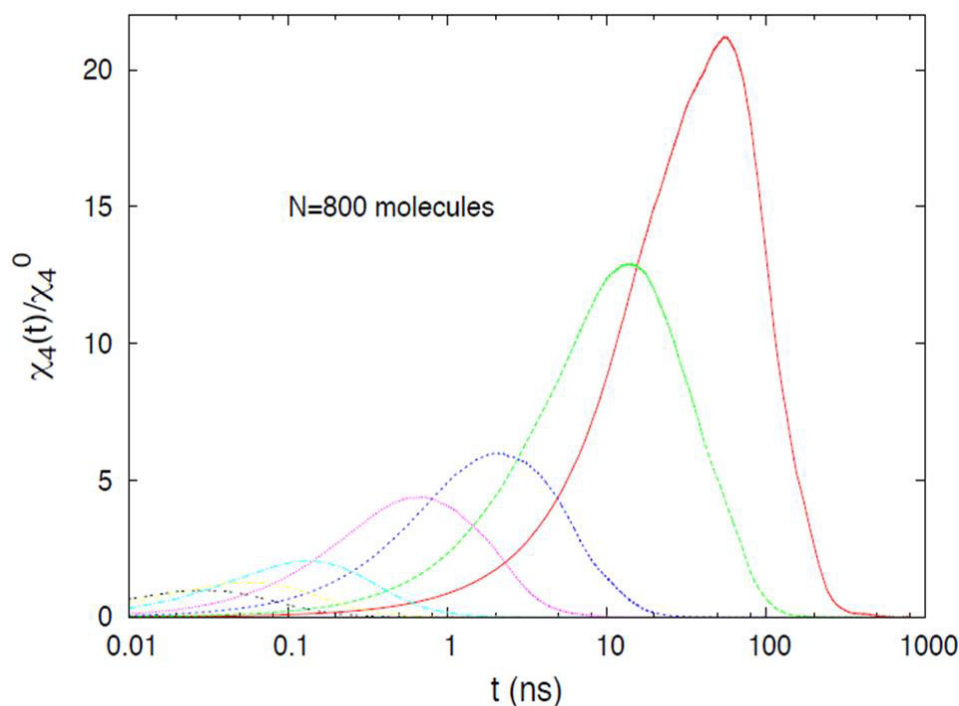


Figure IV. 14: Méthode de susceptibilité dynamique ( $\chi_4$ ) à quatre points pour différentes températures,  $N = 800$  molécules. L'augmentation de la température de la droite à la gauche:  $T = 115\text{K}$  (courbe rouge),  $120\text{K}$  (courbe verte),  $130\text{K}$  (courbe bleue),  $140\text{K}$  (courbe violet),  $160\text{K}$  (courbe bleu clair),  $180\text{K}$  (courbe jaune) et  $200\text{K}$  (courbe noire).

Sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7 nous avons montré l'évolution de la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t)$  avec la température et la taille du système. Pour simplifier la lecture de la figure on normalise la susceptibilité en choisissant  $\chi_0$  la valeur maximale dans la plus grande taille de la boîte ( $N = 800$ ) et pour une température fixée à ( $T = 200\text{K}$ ).

Les premiers points à gauche ont donc une valeur égale à 1 dans la figure IV.5. C'est trois figures montrent que la susceptibilité augmente lorsque la température baisse. Ce dernier est un comportement typique de verre qui reflète l'augmentation de la longueur caractéristique de la coopérativité. Au dessus de  $T = 150\text{K}$  la susceptibilité est la même pour les différentes tailles des boîtes étudiées (de  $L/2 = 19,8\text{\AA}$  à  $10,9\text{\AA}$ ). C'est qui montre que l'échelle de la longueur de coopérativité  $\zeta$  est nettement plus petit que la taille de notre petite boîte pour ces températures, à savoir  $\zeta < 10,9\text{\AA}$ ,  $T \geq 150\text{K}$ . Ce résultat suggère que la température diminue, l'augmentation de

l'échelle de longueur de coopérativité rencontrent progressivement les limites des boîtes plus grandes, conduisant à la scission dans les susceptibilités. Ce résultat confirme l'image d'une coupure de l'échelle de longueur de coopérative par la taille du système et montre la diminution de la susceptibilité avec la taille du système. Conjointement avec cette augmentation de  $\chi_4(t)$  lorsque la température baisse, le maximum du pic (Figures IV.6 et IV.7) se déplace progressivement à de plus grands temps montrant une augmentation des échelles caractéristiques impliquées dans les mouvements coopératifs. On observe également une diminution de la susceptibilité par un facteur de 2 lorsque la moitié de la longueur de la boîte de simulation diminue de  $L/2 = 19,8\text{\AA}$  à  $10,9\text{\AA}$ . Ce résultat montre que les mouvements coopératifs diminuent de façon significative lorsque la taille du système diminue, comme prévu dans l'image d'une coupure introduite par la taille du système. Nos résultats indiquent une échelle de longueur coopérative  $\zeta \approx 10,9\text{\AA}$ , à la température  $T = 120\text{K}$ . Cette valeur est relativement importante en raison de la taille de nos molécules, et ne représente que 2.4 diamètres moléculaires ou 1.6 longueur moléculaire. On notera que la constante augmentation de la susceptibilité que l'on observe sur la figure IV.6 pour une petite taille de la boîte ( $N = 100$  molécules) peut être liée au faible comportement non Arrhenius de temps de relaxation ( $\tau_\alpha$ ) observé dans la figure IV.1, avec cette taille de la boîte.

Dans cette perspective, les simulations de petites boîtes sont conformés à la description d'un liquide différent ayant une plus petite fragilité.

### IV.3.2 Mouvements en chaînes

La coopérativité dans les liquides en surfusion est partiellement représenté par des mouvements coopératifs en chaînes<sup>257,258,259</sup> des plus mobiles molécules. Les molécules suivent les uns les autres dans les chaînes, avec un temps caractéristique de retard  $t^*$  qui augmente lorsque la température diminue. La taille des chaînes a été associée à la taille des régions des réarrangement coopératives postulées par la théorie de Adam et Gibbs dans divers ouvrages<sup>260,261,262</sup> quantifier l'étendue des mouvements en chaîne dans notre liquide, nous définissons la fonction  $\mathbf{I}_{\text{string}}(t)$  qui mesure le nombre normalisé de molécules qui suivent d'autres molécules dans notre boîte de simulation.

La partie distincte de la fonction de corrélation Van Hove est donné par l'expression suivante:

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \delta(r - |r_i(t) - r_j(0)|)$$

Elle représente la probabilité de trouver au temps  $t$  une molécule à une distance  $r$  de la position d'un autre atome mobile au temps  $t_0$ . Si les atomes mobiles se déplacent en formant des chaînes, alors la position d'un atome mobile possède une probabilité non nulle d'être occupée par un autre atome mobile au temps  $t$ . Ceci est traduit par l'apparition d'un pic autour de  $r = 0$  pour un temps caractéristique  $t^*$  sur cette fonction. En d'autre terme, une molécule mobile suit une autre molécule mobile à ce moment caractéristique  $t^*$  en formant une chaîne des molécules. Nous allons ici calculer  $I_{string}(t)$  (intensité des chaînes) en intégrant cette fonction de corrélation entre  $r = 0$  A et  $r = R_c = 3.65\text{A}^\circ$ .  $I_{string}(t)$  est égale à zéro pour les courtes temps car  $R_c$  est choisi plus petit que la distance au premier voisin.  $I_{string}(t)$  augmente fortement en raison que les molécules suivent les unes des autres. Éventuellement, elle diminue à une valeur constante pour des échelles de temps longues lorsque les positions des molécules sont totalement décorrélée. Pour ce calcul, nous nous limitons à 5% des molécules les plus mobiles afin d'augmenter la proportion des mouvements en chaîne et la précision de nos résultats. Nous définissons alors:

$$I_{string}(t) = \frac{1}{\rho} \int_0^{R_c} G_d(r, t). 4\pi r^2 dr$$

Nous définissons  $I_{chaîne}$  (intensité des mouvements en chaînes) le maximum de  $I_{chaînes}(t)$ :

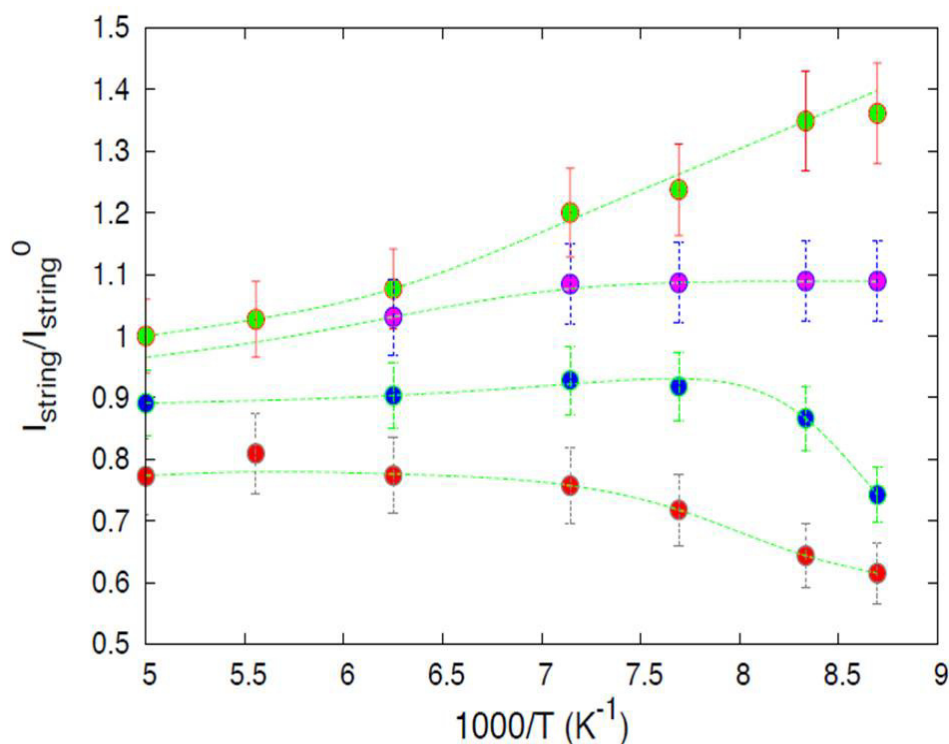


Figure IV. 15: Force des mouvements en chaîne, pour les 5 % molécules les plus mobiles. De haut en bas dans le côté droit, les tailles sont:  $N = 800$  (cercles verts),  $N = 400$  (cercles violets),  $N = 200$  (cercles bleus) et  $N = 100$  molécules (cercles rouges).

La figure IV.8 montre les valeurs maximales de  $I_{\text{chaîne}}(t)$ , pour différentes températures et tailles du système. La plus grande taille tracée ( $N = 800$  molécules) affiche l'augmentation attendue des mouvements en chaîne ( $I_{\text{chaîne}}$ ) lorsque la température baisse. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la susceptibilité observée sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7 à des températures basses et montre que la coopérativité du système augmente avec  $1/T$ . Alors que la taille du système est plus petite, les mouvements en chaîne ne peuvent pas étendre à des distances plus grandes que la taille de la boîte. Ils sont donc inhibés. On notera que grâce à leur forme particulière, les chaînes de  $n$  molécules sont plus grosses et donc plus influencé par la taille du système en comparant avec des agrégats sphériques de  $n$  molécules. En effet, on observe dans la figure une diminution importante des mouvements de chaînes (plus grand qu'un simple facteur 2) quand la taille du système diminue. Pour une boîte contenant  $N = 400$  molécules, la force de

mouvement de chaîne ( $I_{chaîne}$ ) reste à peu près constante. Pour les petites boîtes ( $N = 100$  à  $200$  molécules), assez intéressant, le mouvement de force de chaîne diminue même lorsque la température baisse. Par conséquent, une valeur optimale ( $I_{chaîne}$ ) est obtenue pour une température finie. Le nombre de molécules en mouvement dans les chaînes a été associée dans des travaux précédents à l'entropie configurationnelle<sup>260,261,262</sup> et à la taille des régions de réarrangements coopérative(CRR) postulée par la théorie Adam Gibbs<sup>204</sup>. Dans cette image une diminution de la taille des chaînes peut être lié dans le modèle Adam-Gibbs à l'évolution des temps de relaxation avec la formule<sup>260,261,262</sup> :

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 \cdot e^{A/T \cdot S_{conf}} = \tau_0 \cdot e^{A \cdot (n^* - 1)/T}$$

Où  $S_{conf}$  est l'entropie configurationnel,  $n^*$  est le nombre moyen de molécules dans une chaîne,  $T$  est la température, tandis que  $A$  et  $\tau_0$  sont des constantes. Cette formule conduit à une diminution des temps de relaxation lorsque la taille des chaînes diminue comme on l'observe dans nos simulations.

### IV.3.3 L'agrégation des molécules les plus et les moins mobiles :

L'une des principales caractéristiques des mouvements coopératifs appelés hétérogénéités dynamiques (HD) est l'hétérogénéité structurelle observée dans les déplacements. Les molécules qui se déplacent "rapide" (molécules mobiles) se séparent et les molécules «lentes» se séparent également. Les termes «rapide» et «lent» ici ne se réfèrent pas aux vitesses instantanées mais pour le déplacement de la molécule sur un temps caractéristique qui augmente lorsque la température baisse. En effet les vitesses instantanées sont uniformément réparties, à condition que le système soit à l'équilibre.



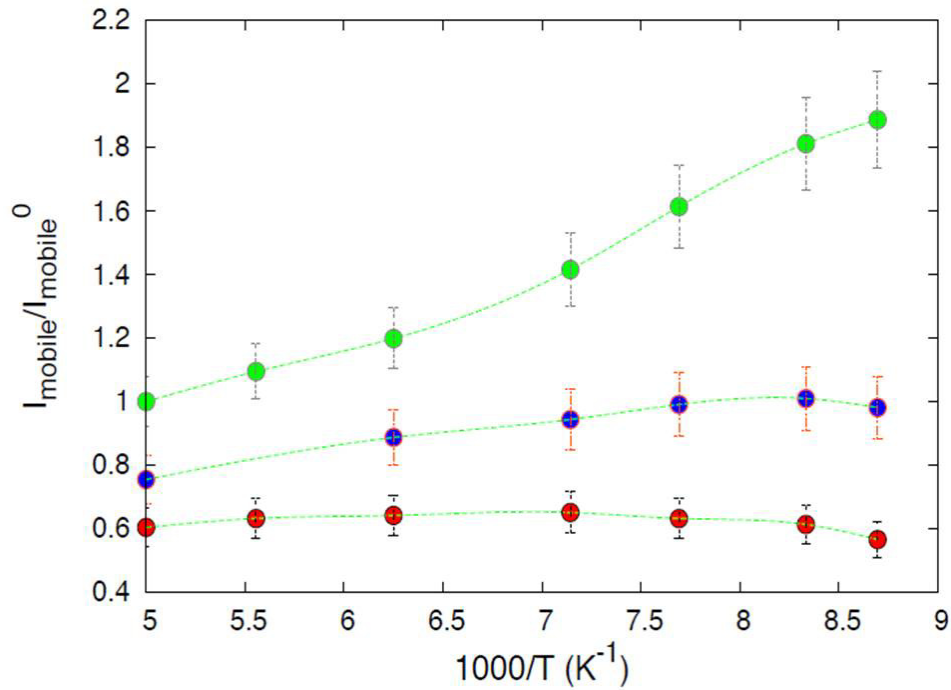


Figure IV. 16: Force de l'agrégation des 5% des molécules les plus mobiles. De haut en bas dans le côté droit, les tailles sont:  $N = 800$  (cercles verts),  $200$  (cercles bleus) et  $100$  molécules (cercles rouges).

Figures IV.9 et IV.10 montrent respectivement la force  $I_{mobile}$  et  $I_{lente}$  de l'agrégation des molécules les plus ou les moins mobiles dans notre liquide en fonction de la température pour différentes tailles de système.

Nous calculons ces fonctions de la formule:

$$I_{mobile}(\Delta t) = \frac{\int_0^{R_c} g_{mob-mob}(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^{R_c} g(r) 4\pi r^2 dr} - 1$$

Et de la même manière :

$$I_{lent}(\Delta t) = \frac{\int_0^{R_c} g_{lent-lent}(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^{R_c} g(r) 4\pi r^2 dr} - 1$$

où  $g(r)$  est la fonction de distribution radiale entre les centres des masses en utilisant l'ensemble des molécules, tandis que  $g_{mob-mob}(r)$  et  $g_{lent-lent}(r)$  sont les distributions radiales entre les molécules les plus ou les moins mobiles seulement.  $RC = 7.05A^\circ$  est le rayon de coupure que nous avons choisi pour être à la position du premier minimum de  $g(r)$ . Afin d'éliminer les valeurs infinies découlant de  $g(r) = 0$  à courte distance, nous nous limitons à des valeurs de  $r$  correspondant à  $g(r) \geq 0,1$  conduisant à  $r > \epsilon$ . On observe sur la figure IV.9 un comportement qui est entre ce que nous avons observé pour les mouvements de chaîne sur la figure IV.8 et la susceptibilité dynamique sur les figure IV.5, IV.6 et IV.7. Pour la plus grande boîte étudiée ( $N=800$  molécules) la force d'agrégation  $I_{mobile}$  augmente par un facteur approximatif de 2 lorsque la température baisse. C'est qui montre une forte augmentation des mouvements coopératifs. Ensuite, pour les petites tailles de système,  $I_{mobile}$  diminue en raison de la coupure générée par la taille limitée de la boîte sur les mouvements de coopération. En ce qui concerne les mouvements des chaînes nous avons observé une diminution de l'hétérogénéité dynamique  $I_{mobile}$  à basse température. A noter que  $I_{mobile}$  contient, mais sans s'y limiter, des molécules participant à des chaînes.

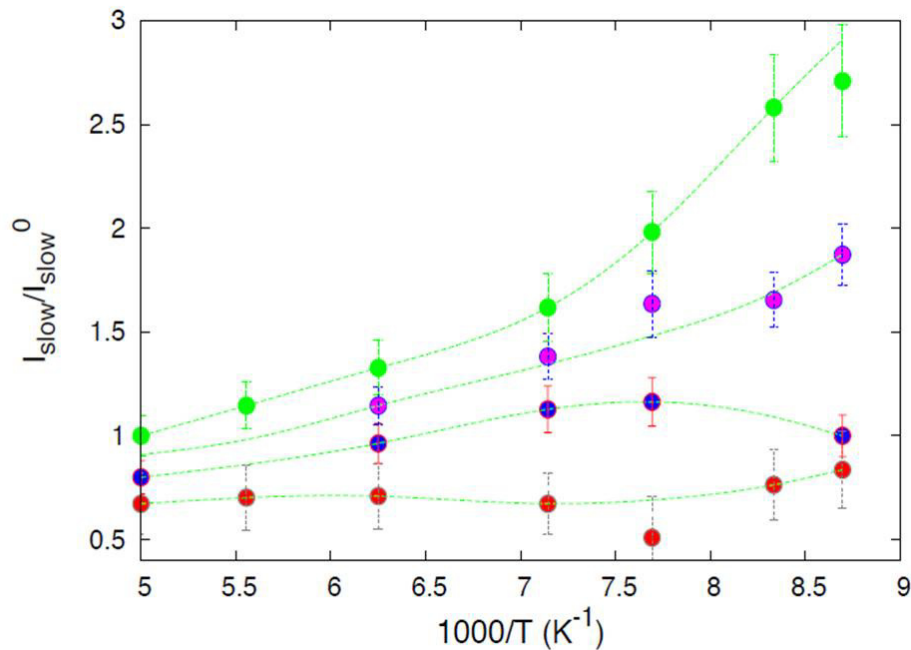


Figure IV. 17: Force de l'agrégation des 5% molécules les moins mobiles. De haut en bas dans le côté droit, les tailles sont:  $N = 800$  (cercles verts),  $400$  (cercles violets),  $200$  (cercles bleus) et  $100$  molécules (cercles rouges).

Chose intéressante, la force de l'agrégation ( $I_{lente}$ ) des molécules les moins mobiles dans la figure IV.10 augmente plus rapidement (un facteur 2.7 dans la figure) que  $I_{mobile}$  lorsque la température baisse, pour la plus grande boîte ( $I_{lente} N = 800 > I_{mobile} N = 800$ ). Ensuite, pour les petites boîtes, l'agrégation des molécules lentes diminue tendant à un comportement à peu près constant avec la température. Pour les petites boîtes, on observe une force d'agrégation similaire pour les molécules lentes et mobiles ( $I_{lent} N = 100 \approx I_{mobile} N = 100$ ).

#### IV.4 La dépendance de taille avec concentration d'excitation

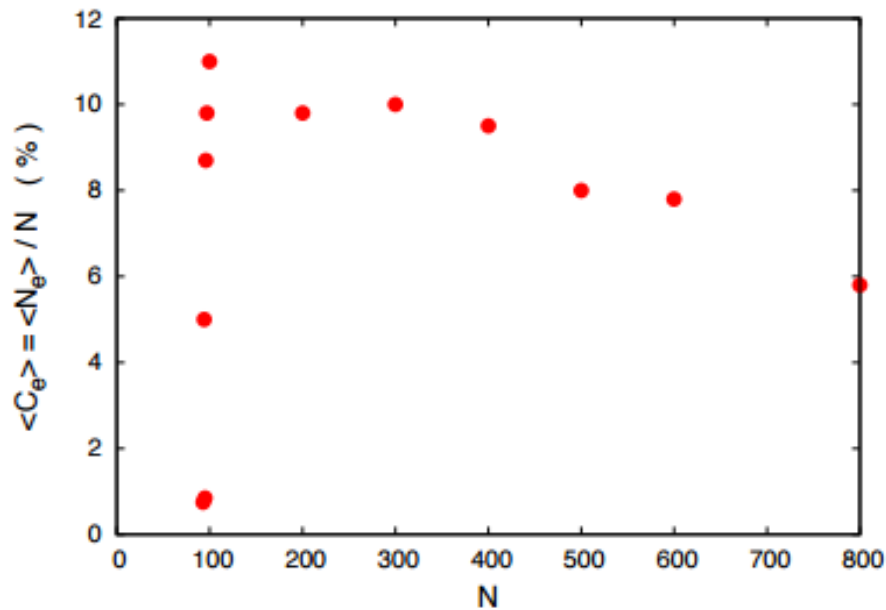


Figure IV. 18: (Couleur en ligne) Concentration moyenne d'excitation en pourcentage par rapport à la taille du système.  $T = 120K$

Les excitations, c'est-à-dire les mouvements diffusifs élémentaires, sont des quantités importantes dans la théorie de la facilitation<sup>212</sup> mais peuvent aussi nous conduire à une meilleure compréhension des processus physiques qui induisent la diffusion. Nous définissons les excitations comme des molécules se déplaçant plus d'une valeur seuil  $\Delta r$  pendant un laps de temps  $\Delta t$ . On choisit  $\Delta r$  assez grand pour que la molécule s'échappe de la cage et diffuse, et  $\Delta t$  assez petit pour voir les processus élémentaires. Par conséquent, nous considérons la molécule  $i$  comme excitée au temps  $t$  si elle remplit la condition suivante:

$$|r_i(t+\Delta t) - r_i(t)| > \Delta r. \text{ Dans ce qui suit, on choisit } \Delta t = 10\text{ps} \text{ et } \Delta r = 1,5^\circ\text{A}.$$

La figure IV.11 montre que la concentration des excitations augmente légèrement lorsque la taille du système diminue, atteint un maximum pour  $N = 98$  et ensuite sous  $N = 97$ , la concentration d'excitation diminue brusquement. La concentration des excitations suit donc la même tendance que le coefficient de diffusion lorsque la taille du système diminue. Ce résultat suggère que

l'augmentation de la diffusion lorsque la taille du système diminue, provient de l'augmentation de la concentration des excitations et que la diminution abrupte de la diffusion provient également de la diminution de la concentration des excitations.

La figure IV.12 confirme cette image lorsque le coefficient de diffusion par excitation diminue lorsque la taille du système augmente, montrant que l'augmentation du coefficient de diffusion provient de l'augmentation de la concentration des excitations et non d'une augmentation de la diffusion par excitation. Nous expliquons que la diminution continue de la diffusion par excitation pour  $N > 98$  comme résultant de la coupure préférentielle de grands mouvements coopératifs ayant un type des cordes. Étant donné que les mouvements coopératifs les plus importants sont aussi les plus rapides (c'est-à-dire correspondent aux molécules les plus mobiles)<sup>257</sup>, la coupure préférentielle de ces mouvements induit une diminution de la mobilité moyenne par excitation.

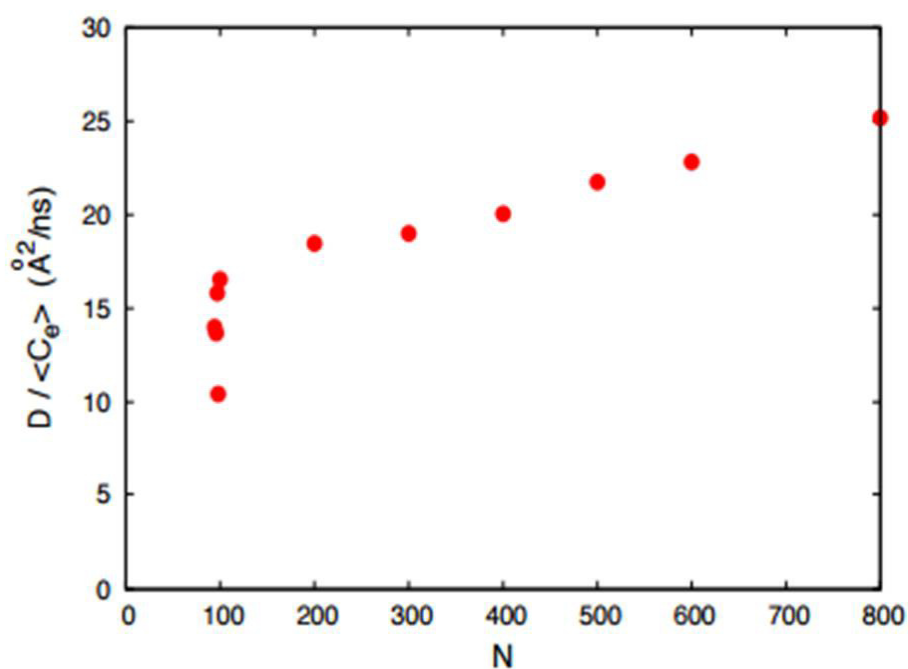


Figure IV. 19: (Couleur en ligne) Coefficient de diffusion divisé par la concentration d'excitation moyenne par rapport à la taille du système

$\langle r^2(t) \rangle = \langle C_e \rangle \langle r^2(t)_e \rangle + (1 - \langle C_e \rangle) \langle r^2(t)_{\text{non},e} \rangle$ , pour des valeurs de  $t$  élevées  $\langle r^2(t) \rangle \approx \langle C_e \rangle \langle r^2(t)_e \rangle$ . Par conséquent, depuis  $D = \lim_t \frac{\langle r^2 \rangle}{6t} \approx \langle C_e \rangle \frac{D}{\langle C_e \rangle}$  quantifie la contribution moyenne à la diffusion induite par une excitation. Lorsque la taille du système diminue, cette contribution moyenne diminue, résultat que nous interprétons comme provenant de la coupure de longues chaînes coopératives qui correspondent aux plus grandes motions diffusives<sup>216</sup>. La température est  $T = 120\text{K}$ .

Nous allons maintenant chercher une explication de l'évolution de la concentration d'excitation et du coefficient de diffusion dans notre système. Lorsque la taille du système diminue, les fluctuations relatives du nombre d'excitations augmentent, conduisant pour de petites tailles par intermittence à un très petit nombre d'excitations ou même pas d'excitation à l'intérieur du système. Lorsqu'il se produit, il induit une diminution abrupte du coefficient de diffusion. Alors que le mouvement est arrêté, ce comportement persiste et la concentration des excitations moyenne en fonction de temps continue à diminuer. Ce comportement est en accord qualitatif avec la théorie de la facilitation.

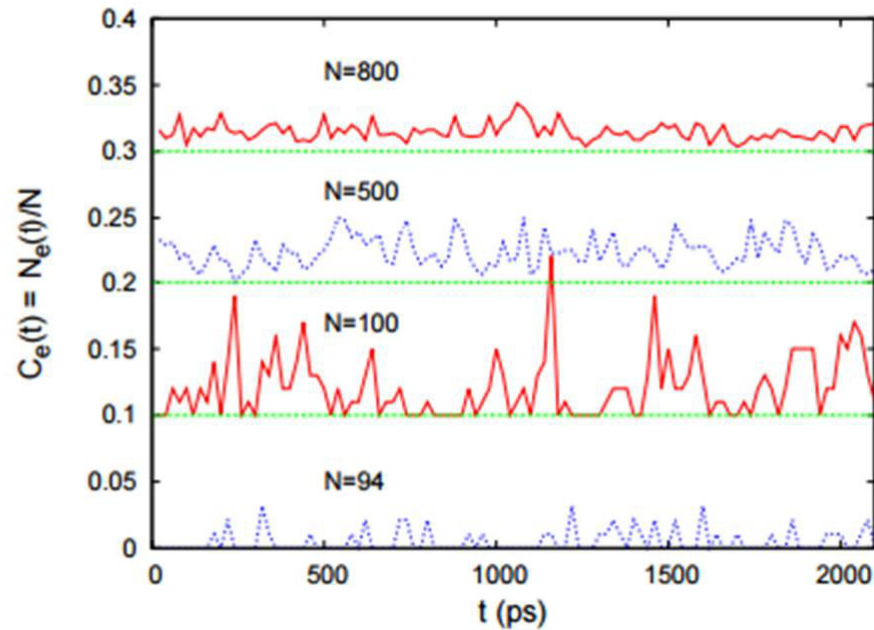


Figure IV. 20: (Couleur en ligne) Dépendance temporelle de la concentration d'excitation pour différentes tailles de système.

Pour séparer les différentes tailles, nous avons ajouté la valeur 0.1 entre les concentrations de chaque graphique. Ainsi, chaque concentration de graphe est en réalité comprise entre 0 et 0,1 et les lignes en pointillés vertes correspondent au zéro du graphe suivant. La température est  $T = 120\text{K}$ .

Pour tester cette explication, nous montrons dans la figure IV.13 la dépendance temporelle de la concentration d'excitation. La figure montre une augmentation des fluctuations lorsque la taille diminue, avec de grandes fluctuations pour  $N = 100$  et un comportement intermittent pour la plus petite taille ( $N = 94$ ). Ces résultats confirment ainsi l'image de l'évolution de la diffusion résultant des fluctuations des excitations. Il est plus difficile d'expliquer la légère augmentation de la concentration des excitations et, à la suite de la diffusion, observée pour les plus grandes tailles décroissantes. Lorsque la taille diminue, il en résulte une coupure des mouvements coopératifs. Cependant, comme discuté ci-dessus, les mouvements de la chaîne coopérative plus grande, qui seront préférentiellement coupés en raison de leur taille, correspondent aux mouvements les plus

rapides, ce qui conduit à la diminution de la diffusion moyenne par excitation avec une diminution de  $N$ , c'est que nous observons à la figure IV.13. Nous notons que cette diminution pourrait aussi expliquer la diminution de la diffusion observée dans d'autres systèmes. Nous expliquons provisoirement l'augmentation de la concentration d'excitation dans notre système en raison d'une augmentation des mouvements coopératifs de taille plus petite lorsque les grandes chaînes sont coupées.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la dépendance de taille finie avec les propriétés dynamiques et structurales d'un simple liquide composé de molécules linéaires Lennard-Jones. Nous avons étudié la relation entre l'échelle de longueur de coopérativité.

Des fonctions mesurant des mouvements coopératifs, telles que la susceptibilité dynamique, la force de l'agrégation des molécules les plus mobiles ou les moins mobiles et la force des mouvements des chaînes, tous ont été étudiés pour afficher une augmentation de leurs valeurs maximales quand la température diminue. D'autre part, toutes ces fonctions ont également affiché une diminution de leur maximum lorsque la taille du système a été réduite. Nous avons conclu que lorsque la taille du système diminue, les mouvements coopératifs ne peuvent pas s'étendre à une plus grande distance que la taille de la boîte, conduisant à la diminution observée de la coopérativité. Ces résultats concordent bien avec les précédents travaux utilisant la taille finie pour étudier la présence d'échelles de longueur coopérative dans divers verres. En comparant cette diminution de la coopérativité avec l'évolution du temps de relaxation du matériau, nous avons constaté que le temps de relaxation comme la coopérativité, diminue lorsque la taille de la boîte est plus petite. Ce résultat est celui attendu s'il existe une relation entre les mouvements coopératifs et la dynamique liquide. En effet, lorsque la température diminue, la coopérativité augmente avec le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ , et on pourrait s'attendre à ce que la diminution de la coopérativité va diminuer le temps de relaxation  $\tau_\alpha$ . Cependant, nous notons que ce résultat est en opposition avec ce qui a été trouvé auparavant dans différents verres comme la silice, et les mélanges d'atomes de Lennard-Jones selon Kob Andersen. Enfin, nous avons constaté que la dépendance de taille finie avec les propriétés de transport est non monotone suggérant la présence de deux différents mécanismes physiques concurrents



# *Chapitre V*

**Mouvements coopératifs dans le liquide  
surfondu**

# V

## Chapitre V. Mouvements coopératifs dans le liquide surfondu

### Introduction :

L'apparition spontanée de mouvements coopératifs appelés hétérogénéité dynamique (DH) lorsque les liquides sont surfondus<sup>263,264,265,266,267,268,269,270,271</sup> a été étudiée de manière approfondie au cours de la dernière décennie, alors que les scientifiques cherchaient un mécanisme coopératif à l'origine de la transition vitreuse. Malgré de grands efforts dans ce sens de la recherche cependant, l'origine de l'hétérogénéité dynamique et l'effet de ces mouvements coopératifs sur la dynamique liquide restent insaisissable. Les excitations résultantes (résultant directement ou à partir de défauts structurels) se développent alors en raison de processus de facilitation<sup>272,273,274</sup> finalement disparaître à grande échelle de temps en raison de la diffusion thermique. En 2004, Asaph Widmer-Cooper et ses collègues<sup>275</sup> ont montré que des hétérogénéités dynamiques apparaissent préférentiellement dans certaines régions du liquide, ce qui suggère fortement un lien entre la structure locale et les hétérogénéités dynamiques. En 2007, le groupe de Laura Kaufman<sup>276,277</sup> a étudié l'efficacité de sondes plus grandes que les molécules moyennes sur la dynamique des liquides surfondus. Ils ont constaté que la dynamique ralentit ou accélère en fonction de la rugosité de la sonde, alors que les hétérogénéités dynamiques augmentent dans les deux cas et conclut que les sondes peuvent favoriser une hétérogénéité dynamique. En 2009, nous avons constaté que les défauts dynamiques créés par l'isomérisation des sondes à l'intérieur du milieu peuvent fortement favoriser les hétérogénéités dynamiques<sup>278,279</sup>, tout en accélérant la dynamique, résultats confirmés par des expériences et des simulations<sup>280,281,282,283,284</sup>. A la suite de ces travaux, les résultats sur les colloïdes<sup>285,286,287,288,289</sup> et les découvertes théoriques<sup>290, 291, 292</sup>, afin de tester l'hypothèse d'une origine de fluctuation d'emballage des hétérogénéités

dynamiques, nous étudions dans cet article l'effet de petits défauts structuraux sur la dynamique d'un modèle de liquide surfondu et sur la force d'hétérogénéité dynamique. Nous concentrons notre travail sur des sondes de tailles comparables à la taille des molécules du milieu afin de modéliser les fluctuations des petites cages. Nous nous concentrons également sur la possibilité pour certaines sondes de détruire les hétérogénéités dynamiques. En accord avec les résultats du groupe de Kaufmann, nous constatons que de grandes sondes favorisent l'hétérogénéité dynamique de notre liquide, mais nous constatons également que de petites sondes peuvent détruire les hétérogénéités.

## V. 1. Détails de simulation :

### V.1.2 Objectif de simulation

Nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire<sup>293, 294, 295</sup> pour étudier la relation entre la présence de défauts **d'emballage** (de remplissage) dans le liquide surfondu et les mouvements coopératifs spontanés appelés hétérogénéités dynamiques<sup>296, 297</sup>. Pour cela, nous utilisons un simple formateur de liquide composé de molécules diatomiques et ajoutons un petit nombre (1%) de sondes diatomiques plus grandes ou plus petites. Les sondes diluées modifient localement l'emballage, induisant des défauts de structure dans le liquide, alors que le nombre de défauts est suffisamment petit pour ne pas perturber la structure moyenne.

Cette méthode de simulation permet d'obtenir des informations sur le mouvement de chaque molécule du milieu à condition que les potentiels interatomiques soient connus avec assez de précision et constitue donc un outil inestimable pour déchiffrer les phénomènes de physique<sup>298,299,300,301,302,303,304</sup> de la matière condensée au niveau microscopique.

### V.1.2 Modèle adapté

Nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire<sup>293,294,295</sup> pour simuler la dynamique d'un liquide surfondu fragile<sup>296,297</sup> lorsque des petites ou grandes molécules de sonde sont diluées à l'intérieur. Cette méthode de simulation permet d'obtenir des informations sur le mouvement de chaque molécule du milieu à condition que les potentiels interatomiques soient connus avec une

précision suffisante, et est donc un outil précieux pour démêler les phénomènes de la physique de la matière condensée<sup>298,299,300,301,302,303,304</sup> au niveau microscopique.

Nous modélisons les molécules<sup>305</sup> du milieu constitué de deux atomes ( $i = 1, 2$ ) qui interagissent avec les atomes d'autres molécules avec les potentiels de Lennard-Jones suivants:

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6)$$

Où  $r$  est la distance entre les atomes dans les interactions, et les paramètres du potentiel sont les suivants :

$$\epsilon_{11}^m = \epsilon_{12}^m = 0.5 \text{ KJ/mol}, \epsilon_{22}^m = 0.4 \text{ KJ/mol}, \sigma_{11}^m = \sigma_{12}^m = 4.56 \text{ \AA} \text{ et } \sigma_{22}^m = 4.33 \text{ \AA}.$$

Notre molécule moyenne est de  $6.7 \text{ \AA}$  longueur et de  $4.5 \text{ \AA}$  de largeur. Avec ces paramètres, le liquide ne cristallise pas lorsqu'il est surfondu même pendant de longs cycles de simulation. Ce modèle a été décrit et étudié en détail auparavant<sup>305,306</sup> et a été trouvé pour montrer les comportements typiques des liquides fragiles surfondus. Comme ils sont modélisés avec des atomes de Lennard-Jones, les potentiels sont assez polyvalents. En raison de cette propriété, un changement dans les paramètres  $\epsilon$  va déplacer toutes les températures de la même quantité, y compris la température de transition vitreuse et la température de fusion du matériau. Nous ajoutons à ce milieu 1% de molécules plus petites ou plus grandes (les sondes) destinées à créer de petites perturbations localisées dans la structure moyenne. Nous avons 6 molécules sondes diluées dans 600 molécules moyennes à l'intérieur de la boîte de simulation. Ce nombre de molécules conduit à une taille de boîte de simulation de  $39.65 \text{ \AA}$ , qui assure la disparition des effets de tailles<sup>306,307</sup> dans notre liquide à la température d'étude. Les sondes sont des molécules diatomiques similaires définies par les paramètres:

$$\epsilon_{ij}^L = \epsilon_{ij}^S = \epsilon_{ij}^m, \sigma_{ij}^L = \sigma_{ij}^m, \sigma_{12}^S = \sigma_{12}^m, \sigma_{11}^S = 2.28 \text{ \AA}, \sigma_{22}^S = 2.17 \text{ \AA}, m^L, m^S, m^m, d^L = 5.72 \text{ \AA} \text{ et } d^S = 0.47 \text{ \AA}.$$

La densité est constante dans nos calculs  $\rho = 1.615 \text{ g/cm}^3$ . Lorsqu'il est redéfini, ou en unités sans dimension, cette valeur de densité est supérieure à la densité du modèle d'origine<sup>305</sup>, et conduit ainsi à un milieu plus visqueux. Nous utilisons l'algorithme Gear avec la méthode du

quaternion<sup>293</sup>, pour résoudre les équations des mouvements avec un pas de temps  $\Delta t = 2 \cdot 10^{-15}$ s au-dessus de  $T = 120$ K et  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-15}$ s au-dessous de cette température. La température est contrôlée à l'aide d'un thermostat Berendsen<sup>308</sup>. Nous utilisons des conditions aux limites périodiques.

## V.2 Observables statiques

### V.2.1 Fonction de distribution radiale

Entre les centres de masse des défauts :

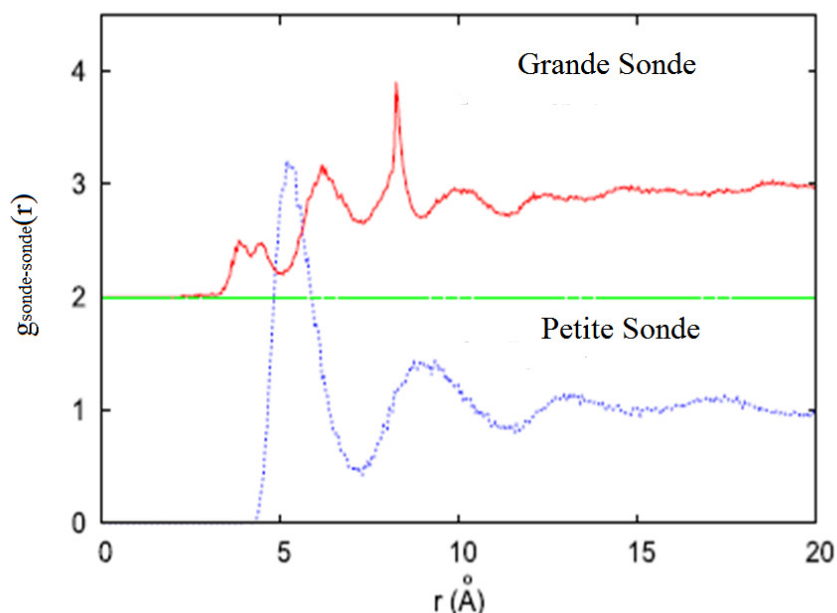


Figure V.1. : Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse des défauts.  
 $T = 120$  K.

Nous n'avons trouvé aucune agrégation des sondes lors de nos simulations. Comme le montre la Figure V.1, les fonctions de distribution radiale partielle entre les sondes n'indiquent pas les caractéristiques typiques d'une agrégation, c'est-à-dire une forte diminution de la distribution de probabilité à longue portée et une augmentation de cette distribution à des intervalles courts.

✚ Entre les molécules moyennes et les défauts à T 120K :

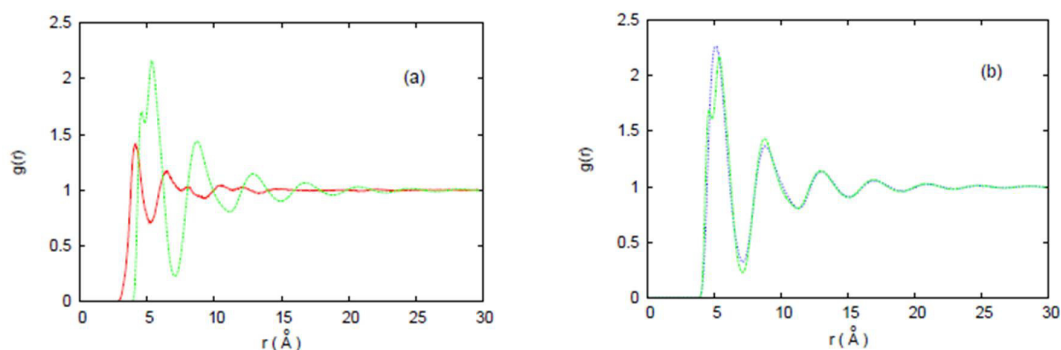


Figure V.2. : (Couleur en ligne) Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse des molécules moyennes (ligne bleue pointillée) et entre les molécules moyennes et les défauts (ligne rouge continue). (a) Grands défauts; (b) Petits défauts. La température est  $T = 120\text{K}$ .

Nous prévoyons des mouvements plus lents autour des grandes inclusions et des mouvements plus rapides autour des petites inclusions. Cette modification des mouvements moléculaires autour des défauts se traduira par une hétérogénéité locale des mobilités, qui peut induire ou détruire des hétérogénéités dynamiques si des mécanismes de facilitation sont présents dans le système.

Le  $g(r)$  entre les molécules moyennes ne change pas dans nos simulations lorsque des défauts sont inclus, en raison de la faible proportion de défauts. En raison du faible pourcentage de sondes, nous ne trouvons aucune modification de la structure moyenne du liquide lorsque nous remplaçons quelques molécules (1%) du milieu par des molécules de sonde plus grandes ou plus petites. La structure locale est cependant modifiée autour de la sonde comme il est montré sur les figures V.2 (a) et (b). Sur la figure V.2 le premier pic de la fonction de distribution radiale est décalé à une plus petite distance pour les grandes sondes que pour les molécules moyennes. C'est qui suggère que la cage est plus petite autour des grandes sonde et légèrement plus grande autour de la petite sonde. La figure montre également que la structure locale autour de la sonde est légèrement modifiée lorsque les petites sondes sont utilisées.

Entre les molécules moyennes et les défauts à T 120K et T 165K :

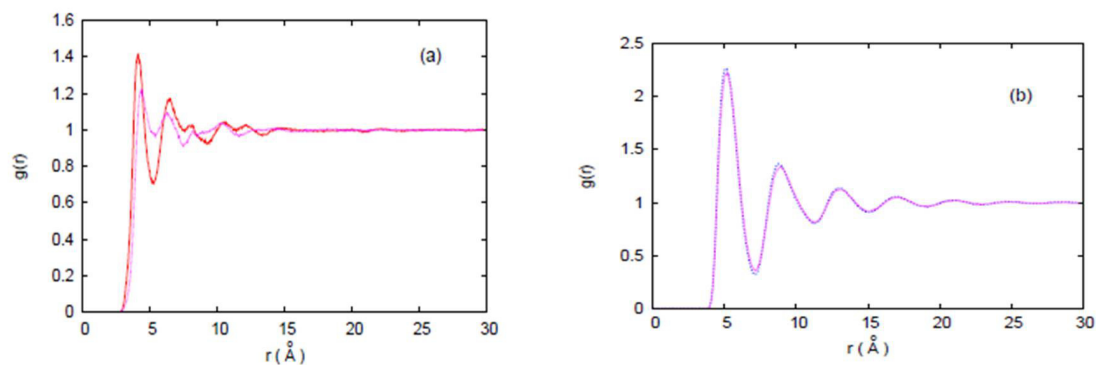


Figure V.3.: (Couleur en ligne) Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse des molécules moyennes et les défauts (ligne rouge continue) à une température  $T = 120\text{K}$  (ligne rouge continue) et  $T = 165\text{K}$  (ligne verte pointillée). (a) Grands défauts; (b) Petits défauts

La figure V.3 montre que la température modifie la structure autour des grandes sondes, augmentant ainsi la probabilité de configurations géométriques défavorisées. En revanche, pour les petites sondes, la structure reste la même autour des sondes à basse et haute température.

## V.3 Observables Dynamiques

### V.3.1 Déplacement carré moyen

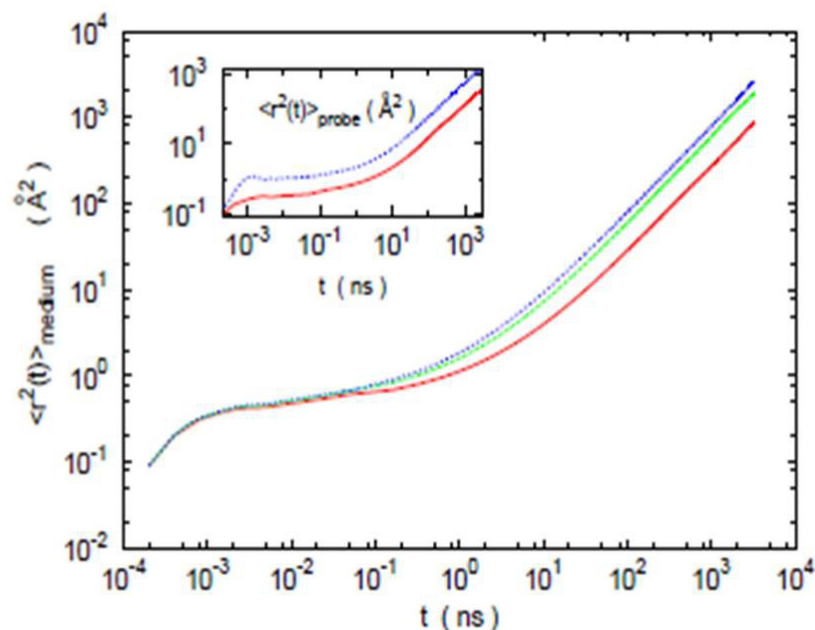


Figure V.4.: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen (encart) des défauts ou (figure principale) les molécules moyennes, lorsque les défauts inclus sont: Petit (ligne pointillée bleue), grand (ligne rouge continue), ou nous sommes dans un liquide pur (ligne verte pointillée).  $T = 120\text{K}$ .

Cependant, les figures V.4 et V.5 montrent que les deux sondes modifient la dynamique. Cette modification de la dynamique commence autour de  $T \approx 200\text{K}$  et augmente lorsque la température diminue. On s'attend à une diminution du volume libre autour de grandes sondes parce que les cages autour des grandes sondes sont plus petites que les cages du milieu, et ces sondes sont plus grandes que les molécules du milieu. La diminution du volume libre autour de grandes sondes entraîne alors une diminution de la diffusion autour de ces sondes. De même, nous nous attendons à une augmentation du volume libre autour de petites sondes résultant en une accélération des mouvements diffusifs. Pour vérifier cette image nous évaluons le volume libre  $v_f$



autour de la sonde à partir de la hauteur du plateau de déplacement carré moyen de la sonde (voir l'encart de la figure V.4). Si  $h$  est la hauteur du plateau, on a  $v_f \approx 0.75h^{3/2}$ . La figure V.4 montre que  $h^{\text{petit}} > h^{\text{Moyen}} > h^{\text{grand}}$  ( $h^{\text{petit}} \approx 1.06A^2$ ,  $h^{\text{Moyen}} \approx 0.54A^2$ ,  $h^{\text{grand}} \approx 0.33A^2$ ) conduisant à la même relation pour les volumes libres, avec  $v_f^{\text{petit}} = 0.82A^3$ ;  $v_f^{\text{Moyen}} = 0.3A^3$ ;  $v_f^{\text{grand}} = 0.14A^3$ . Le volume libre pour de petites sondes est donc plus important que pour les moyennes molécules, conduisant à l'augmentation de la diffusion pour les petites sondes que nous observons dans l'encart de la figure V.4. En conséquence, l'inclusion de petites ou de grandes molécules augmente ou diminue respectivement les déplacements carrés moyens autour de la perturbation. Les défauts ralentissent ainsi ou accélèrent la dynamique autour d'eux, respectivement pour les grandes ou petites inclusions. L'effet de ces modifications de la dynamique locale autour des sondes conduit à une modification de toute la dynamique telle que représentée sur la figure V.5. On voit sur la figure que le coefficient de diffusion global suit la même tendance et diminue pour les grandes sondes (ou augmente pour les petites). Nous notons que les modifications du déplacement carré moyen apparaissent à la fin du régime du plateau, autour du temps caractéristique  $t^*$  pour lequel les mouvements coopératifs sont maximaux. Mais les sondes se comportent différemment comme le montre l'encart de la figure V.4. Pour les sondes, les déplacements carrés moyens changent au début du plateau. Nous notons également que cet effet dépend de la température et disparaît à haute température, comme le montre la figure V.5.

La fragilité, considérée ici comme la variation du coefficient de diffusion de la loi exponentielle d'Arrhenius :  $D = D_0 e^{E_a/K_B T}$ , augmente lorsque de grandes sondes sont incluses et diminue pour de petites sondes. Comme l'augmentation de l'énergie d'activation lorsque la température diminue est habituellement expliquée par l'augmentation des mouvements coopératifs. Ce résultat suggère que les mouvements coopératifs augmentent lorsque de grandes sondes sont utilisées et diminue pour les petites sondes. Nous verrons ci-dessous que les hétérogénéités dynamiques suivent ce comportement.

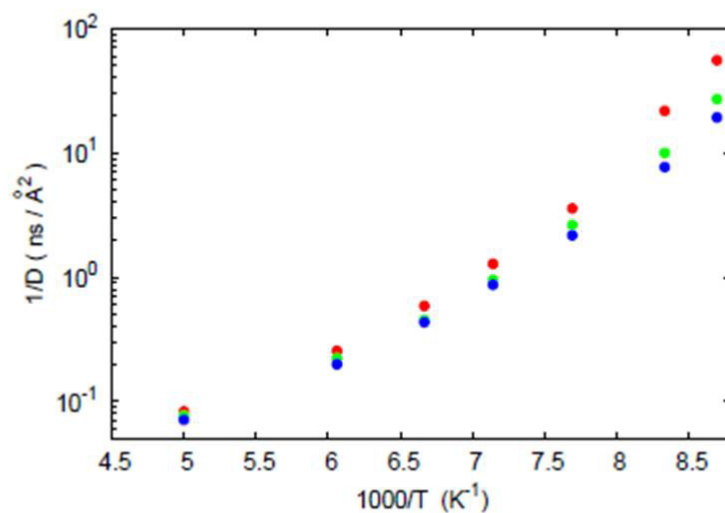


Figure V.5.: (Couleur en ligne) Coefficient de diffusion ( $D$ ) pour les molécules moyennes, en fonction de la température lors de l'inclusion de petites ou grandes sondes, comparé au coefficient de diffusion du liquide pur dans les mêmes conditions. De haut en bas: grandes sondes (cercles solides rouges), milieu pur (cercles solides verts) et petites sondes (cercles solides bleus). Les molécules moyennes diffusent moins lorsque les sondes sont grandes.

### V.3.2 Susceptibilité dynamique

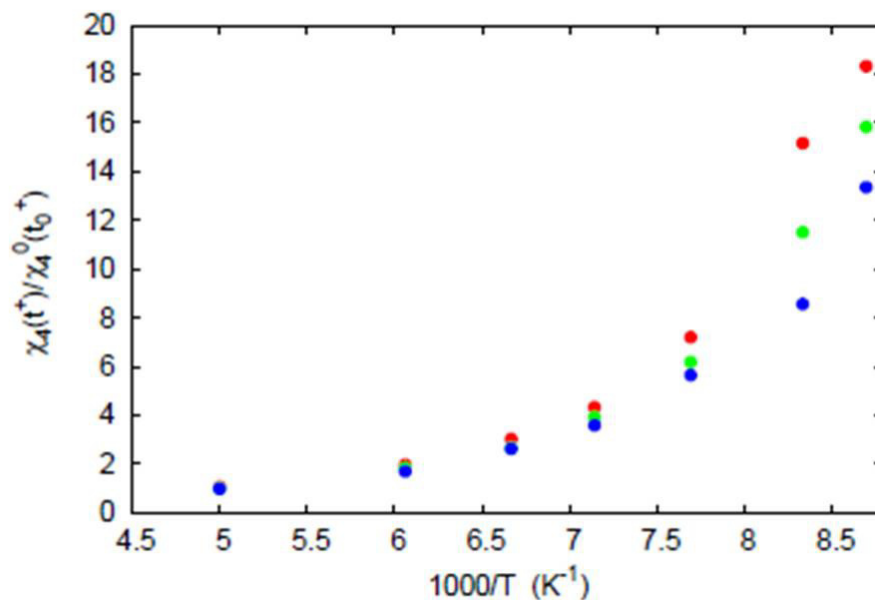


Figure V.6.: (Couleur en ligne) Valeur maximale de la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t^+)$  pour les molécules moyennes, en fonction de la température lorsque des sondes petites ou grandes sont incluses, par rapport aux valeurs du liquide pur dans les mêmes conditions. La fonction  $\chi_4(t)$  atteint son maximum pour  $t = t^+$ . De haut en bas: grandes sondes (cercles pleins rouges), milieu pur (cercles pleins verts) et petites sondes (cercles pleins bleus). La susceptibilité dynamique est normalisée avec sa valeur maximale pour le liquide pur à  $T = 200\text{K}$  ( $\chi_4^0(t_0^+)$ ).

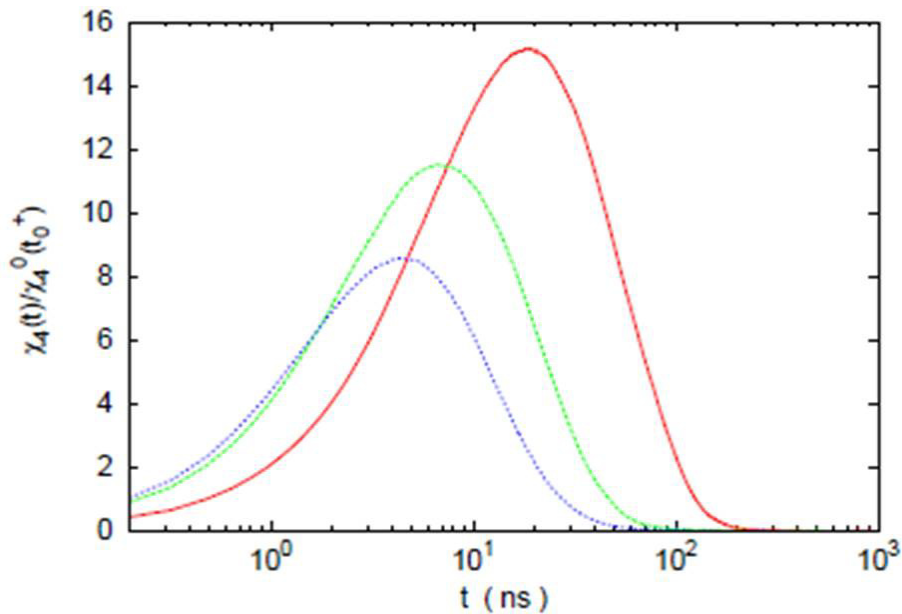


Figure V.7.: (Couleur en ligne) Valeur maximale de la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t_+)$  pour les molécules moyennes, en fonction de la température lorsque des sondes petites ou grandes sont incluses, par rapport à la susceptibilité dynamique du liquide pur dans les mêmes conditions. De haut en bas : grandes sondes (ligne continue rouge), milieu pur (ligne pointillée verte) et petites sondes (ligne pointillée bleue).  $T=120K$ . La susceptibilité dynamique est normalisée avec sa valeur maximale pour le liquide pur à  $T=200K(\chi_4^0(t_0^+))$ .

La susceptibilité dynamique à 4 points mesure l'auto-corrélation des fluctuations de la mobilité et constitue donc une mesure efficace de l'hétérogénéité dynamique. Nous calculons la susceptibilité dynamique  $\chi_4$  de l'équation :

$$\chi_4(a, t) = \frac{\beta V}{N_2} (\langle C_a(t)^2 \rangle - \langle C_a(t) \rangle^2) \quad 54$$

Avec,

$$C_a(t) = \sum_{i=1}^N w_a (|r_i(t) - r_i(0)|) \quad 55$$

Dans ces équations,  $V$  désigne le volume de la boîte de simulation,  $N$  désigne le nombre de molécules dans la boîte, et  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . En outre, le symbole  $w_a$  représente une fonction de fenêtre de mobilité discrète,  $w_a(r)$ , prenant les valeurs  $w_a(r) = 1$  pour  $r < a$  et zéro autrement. Nous utilisons la valeur  $\alpha = 1.5 \text{ \AA}$  dans ce travail, qui maximise  $\chi_4$  dans notre liquide à la densité de l'étude. Notez que certaines précautions doivent être prises si de petites valeurs de  $a$  sont choisies dans le calcul (qui peut sonder les mouvements vibratoires à l'intérieur des cages au lieu des mouvements d'échappement de la cage). Tandis que des valeurs plus grandes du paramètre  $a$  conduisent à des résultats qualitativement similaires à ceux du paramètre que nous avons choisi. Les figures V.6 et V.7 montrent que la susceptibilité dynamique est plus grande quand on ajoute de grandes sondes à l'intérieur du milieu et plus petites quand on ajoute de petites sondes. Comme la susceptibilité dynamique mesure les hétérogénéités dynamiques, ces résultats montrent que les hétérogénéités dynamiques augmentent ou diminuent en fonction des défauts que nous ajoutons au milieu. Ces résultats suggèrent fortement que les défauts associés aux petites molécules détruisent les hétérogénéités dynamiques, tandis que les défauts des grandes molécules facilitent les hétérogénéités dynamiques. Lorsque nous incluons des défauts (sondes) à l'intérieur du milieu, la figure V.6 montre que pour les deux sortes de sondes, la modification des hétérogénéités dynamiques à partir des valeurs de milieu pur augmente lorsque la température diminue. L'ajout de grandes sondes au milieu entraîne une augmentation des hétérogénéités dynamiques alors que la dynamique ralentit, suivant la même tendance que l'inverse du coefficient de diffusion de la figure V.5.

### V.3.2 Facteur de structure :

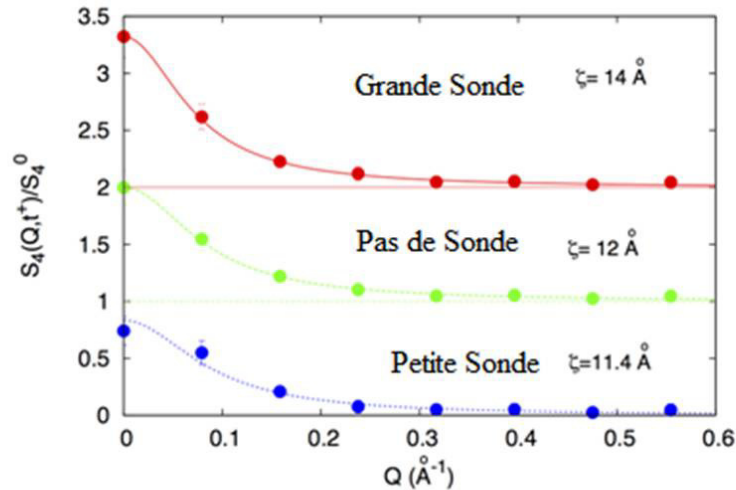


Figure V.8. : Facteur de structure à 4 points dans les mêmes conditions

Les lignes sont adaptées à Ornstein-Zernike des points. Les valeurs des longueurs de corrélation  $\zeta$  extraites de ces ajustements augmentent avec la taille de la sonde. Le premier point est obtenu à partir d'un calcul direct de la susceptibilité dynamique. La figure montre que, pour les petites sondes, la valeur est probablement légèrement sous-estimée, tandis que pour d'autres sondes, elle correspond à l'ajustement.

Nous évaluons sur la figure V.8 l'effet observé en susceptibilité dynamique en utilisant un ajustement d'Ornstein-Zernike pour obtenir la limite du facteur de structure à quatre points  $S_4(q,t)^1$  lorsque  $q$  tend à zéro. La figure V.8 montre que cet effet ne change pas qualitativement nos résultats. Nous utilisons les équations suivantes pour obtenir le facteur de structure à quatre points, où on omet une dépendance de  $S_4$  et  $W$ :

$$S_4(q, t) = \frac{1}{N} (\langle W(q, t)W(-q, t) \rangle - |\langle W(q, t) \rangle|^2)$$

Avec

$$W(q, t) = \sum_{i=1}^N w_a(|r_i(t) - r_i(0)|) \cdot \exp(-iq \cdot r_i(0))$$

### V.3.3 Paramètre non Gaussien

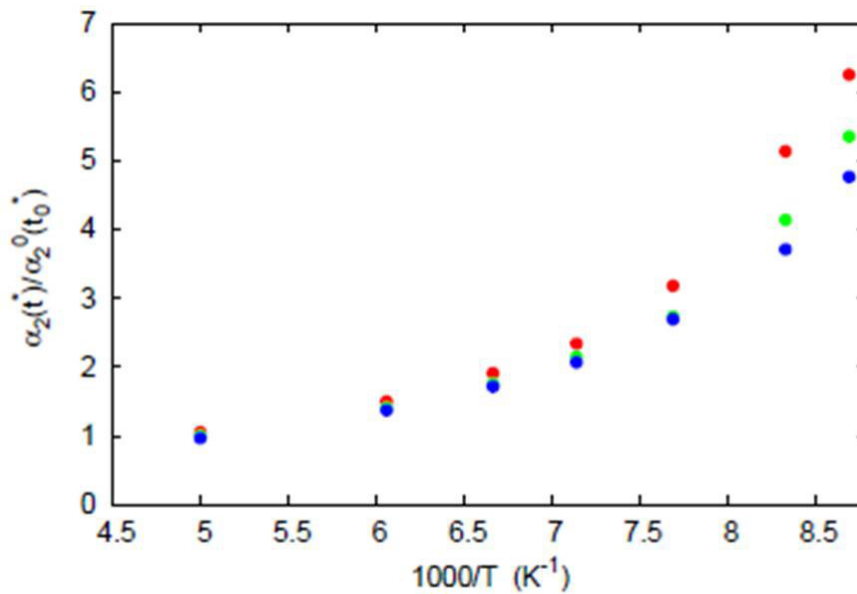


Figure V.9.: (Couleur en ligne) Valeur maximale du paramètre non gaussien  $\alpha_2(t^*)$  Pour les molécules moyennes, en fonction de la température lorsque des sondes petites ou grandes sont incluses, comparativement aux valeurs du liquide pur dans les mêmes conditions De haut en bas: grandes sondes (cercles pleins rouges), milieu pur (cercles pleins verts) et petites sondes (cercles pleins bleus). Le paramètre non gaussien est normalisé avec sa valeur maximale pour le liquide pur à  $T = 200\text{K}(\alpha_2^0(t_0^*))$ .

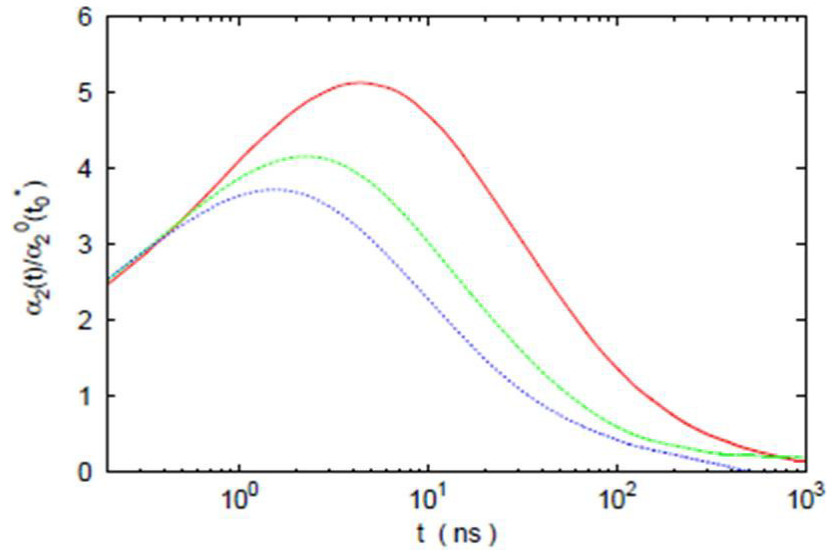


Figure V.10.: (Couleur en ligne) Valeur maximale du paramètre non gaussien  $\alpha_2(t)$  Pour les molécules moyennes, en fonction du temps dans lequel des petites ou grandes sondes sont incluses, par rapport au paramètre non Gaussien du liquide pur dans les mêmes conditions. De haut en bas: grandes sondes (ligne continue rouge), milieu pur (ligne pointillée verte) et petites sondes (ligne en pointillé bleue).  $T=120\text{K}$ . Le paramètre non gaussien est normalisé avec sa valeur maximale pour le liquide pur à  $T = 200\text{K}(\alpha_2^0(t_0^*))$ .

Nous montrons dans la figure V.9 l'évolution du paramètre non gaussien  $\alpha_2$  (NGP) avec la température, et dans la figure V.10 sa variation temporelle à une température  $T = 120\text{K}$ . Le paramètre non gaussien  $\alpha_2(t)$  est défini comme:

$$\alpha_2(t) = \frac{3\langle r^4(t) \rangle}{5\langle r^2(t) \rangle^2} - 1 \quad 56$$

Le NGP  $\alpha_2(t)$  mesure les variations de la forme gaussienne de la fonction de corrélation auto Van Hove, qui est prédite par le mouvement brownien. Comme l'une des caractéristiques de l'hétérogénéité dynamique est l'apparition d'une queue dans le Van Hove provenant de mouvements coopératifs rapides,  $\alpha_2(t)$  mesure l'hétérogénéité dynamique. On voit sur les figures



V.9 et V.10 une évolution de  $\alpha_2$  avec la température et avec la sonde qui est qualitativement semblable à l'évolution que nous avons observée pour la susceptibilité dynamique. A température élevée, les sondes n'ont aucun effet sur l'hétérogénéité dynamique et les cercles se fondent sur les figures V.9 et V.6 pour  $T \approx 200\text{K}$ . Puis, à mesure que la température diminue, les différentes sondes conduisent à des hétérogénéités dynamiques de plus en plus différentes. Les petites sondes diminuent l'hétérogénéité dynamique tandis que les grandes sondes les plissent. Nous observons une variation plus faible du paramètre non Gaussien que de la susceptibilité dynamique en diminuant la température dans notre liquide. Notons que si le temps caractéristique de la susceptibilité dépend du choix du paramètre  $\mathbf{a}$ , le temps caractéristique de la NGP ( $t^*$ ) est une caractéristique importante du liquide surfondu à la température d'étude. Cependant, nous observons dans les deux cas (figures V.7 et V.10) que la valeur maximale du NGP et de la susceptibilité est décalée à des temps plus importants pour les grandes sondes et à des temps plus petits pour les petites sondes.

### V.3.4 L'évolution du coefficient de diffusion $D$ et du paramètre non gaussien $\alpha_2$ avec la taille de la sonde ( $\gamma$ )

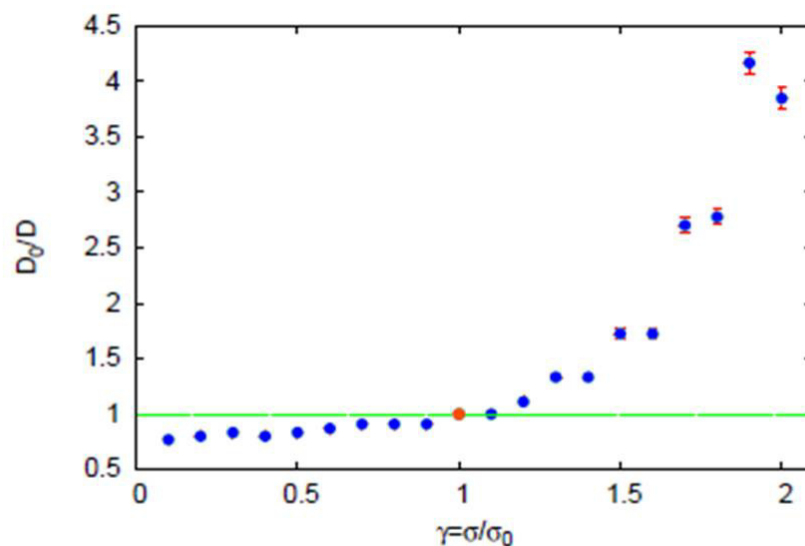


Figure V.11.: (Couleur en ligne) Inverse du coefficient de diffusion  $1/D$  pour les molécules moyennes normalisées avec le coefficient de diffusion  $D_0$  du liquide pur dans les mêmes conditions, par rapport à la taille relative de la sonde.  $T = 120\text{K}$ . Le cercle rouge (fon foncé) correspond au milieu pur. Ce point a été obtenu avec une grande précision.

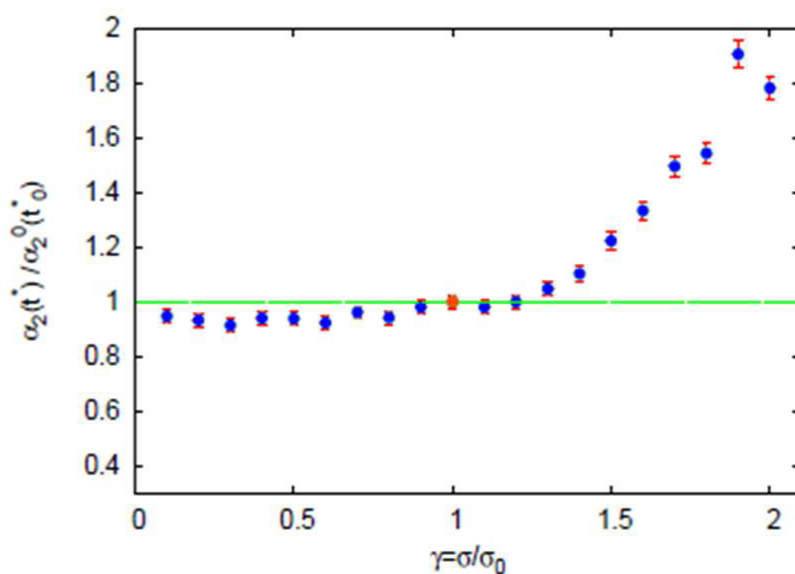


Figure V.12.: (Couleur en ligne) Valeur maximale du paramètre non gaussien  $\alpha_2(t^*)$  pour les molécules moyennes, normalisé avec le paramètre non Gaussien du liquide pur ( $\alpha_2^0(t_0^*)$ ) à la même température  $T = 120\text{K}$ , par rapport à la taille relative  $\gamma$  de la sonde. Le cercle rouge (foncé) correspond au milieu pur. Ce point a été obtenu avec une grande précision. Notons que la température pour la normalisation ( $T = 120\text{K}$ ) est ici différente de celle de la normalisation des figures V.9 et V.10 ( $T = 200\text{K}$ ).

Nous avons étudié l'effet de deux sondes particulières (une petite sonde et une grande) diluées à l'intérieur d'un milieu surfondu. Nous allons maintenant montrer que les effets observés ne sont pas qualitativement particuliers aux sondes que nous avons choisies précédemment. À cette fin, nous allons maintenant varier la taille de la sonde et étudier les effets qui en résultent sur la dynamique et l'hétérogénéité. Dans ce qui suit, nous utilisons une sonde qui est similaire à la molécule de milieu mais avec une taille qui a été multiplié par le facteur  $\gamma$  (c'est-à-dire  $\sigma_{ij}^{sonde} = \gamma\sigma_{ij}^m$  et  $d^{sonde} = \gamma d^m$ ). Nous montrons sur la figure V.11 l'évolution du coefficient de diffusion  $D$  et du paramètre non gaussien  $\alpha_2$  avec la taille relative de la sonde ( $\gamma$ ). Le coefficient de diffusion diminue fortement lorsque la taille de la sonde est plus grande que la molécule de milieu ( $D_0/D$  augmente dans la figure). Les plus grandes sondes donnent des coefficients de diffusion plus faibles. Simultanément, on observe sur la figure V.12 une augmentation du paramètre non Gaussien pour les grandes sondes. De grandes sondes entraînent une grande hétérogénéité dynamique (figure V.12). Pour les sondes plus petites que les molécules moyennes, la diffusion est plus grande que pour le milieu pur, et à peu près constant. Le paramètre non gaussien, approximativement, est constant et plus petit que la valeur en vrac.

## Conclusion

Dans ce travail, en utilisant des simulations de dynamique moléculaire, nous avons étudié l'effet de petits défauts d'emballage sur les processus d'hétérogénéité dynamique et de diffusion dans un liquide surfondu. Notre objectif était de tester l'hypothèse d'hétérogénéités dynamiques créées par les défauts d'emballage et la modification résultante de la dynamique du liquide. Un objectif secondaire était de mieux comprendre comment les molécules diluées modifient la viscosité d'un liquide en dessous de  $T_m$ . A ces fins, nous avons utilisé un modèle de liquide diatomique simple avec quelques molécules de sonde (1%) qui étaient similaires aux molécules moyennes mais de taille différente. En raison de la simplicité des molécules, nous avons pu accéder à des échelles de temps très longues (de l'ordre de la microsecondes). Nous avons constaté que les défauts induits ne modifient pas la dynamique à haute température mais en dessous de  $T_m$  la modification augmente rapidement lorsque la température diminue. Ce résultat montre que les effets sont liés à la physique de la transition vitreuse. Nous avons trouvé que la taille relative entre la sonde diluée et la molécule de milieu détermine fortement la dynamique quand  $\gamma > 1$  mais pas quand  $\gamma < 1$ . Quand

$\gamma < 1$  la coopérative diminue et la dynamique est accélérée, alors que lorsque  $\gamma > 1$  on observe l'effet inverse. En résumé, nos résultats montrent que quelques défauts d'emballage (1%) sont capables de modifier fortement l'hétérogénéité dynamique dans un liquide surfondu. Dans la plupart des cas, ces défauts augmentent l'hétérogénéité et, dans certains cas, les détruisent. Ces résultats viennent appuyer l'hypothèse d'hétérogénéités dynamiques créées par les fluctuations de l'emballage des liquides surfondu. De même, les défauts d'emballage affectent également fortement la viscosité du liquide, avec des défauts plus grands conduisant à des effets plus importants.

# *Chapitre VI*



## **Les Effets De Taille Finie**

# VI

## Chapitre VI. Les Effets De Taille Finie

### Introduction :

Les liquides surfondus affichent une augmentation intrigante<sup>309</sup> de leur viscosité lorsque leur température baisse, tandis que leur structure reste inchangée. L'augmentation d'une longueur de corrélation a longtemps été postulée<sup>310, 311, 312, 313, 314</sup> pour expliquer le ralentissement dynamique. Alors que les mouvements coopératifs spontanés appelés hétérogénéités dynamiques (HD)<sup>315, 316, 317, 318, 319, 320, 321</sup> apparaissent universellement lorsque le liquide est surfondu, il n'y a toujours pas de consensus sur le fait que la longueur de corrélation dynamique associée entraîne les propriétés de transport du liquide. Lorsqu'il est confiné à l'intérieur d'un matériau nanoporeux, la longueur de corrélation liquide ne peut s'étendre à des distances supérieures à la taille du pore. En conséquence, une étude de la dépendance des propriétés des liquides avec la taille des pores peut conduire à des informations indirectes sur les longueurs de corrélation liquides. Au cours des dernières décennies, un certain nombre de travaux<sup>322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336</sup> ont été réalisés dans cette direction, mais ils souffrent généralement de grands effets limitatifs, provenant du mur de, et qui masque les effets de taille. Les simulations de dynamique moléculaire<sup>337, 338</sup> peuvent être utilisées pour contourner ce problème, en utilisant une diminution simple de la taille de la boîte de simulation<sup>339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347</sup>. Les simulations avec des boîtes de tailles limitées ont l'avantage sur le fait de ne pas présenter de limites physiques (c'est-à-dire sans parois) tant que des conditions limites périodiques sont utilisées. À partir de cette idée, dans ce chapitre, nous étudions une nouvelle voie pour tester la relation entre les longueurs de corrélation et les propriétés du transport dans les liquides surgelés. Nous utilisons des simulations d'effets de taille finie dans un liquide surfondu dopé avec un chromophore d'azobenzène. On a constaté que

l'isomérisation photo-induite de la molécule d'azobenzène modifiait les hétérogénéités dynamiques dans la matrice -hôte d'une manière qui dépend de la période de stimulation par rapport au temps de relaxation  $\tau_\alpha$  du matériau<sup>348</sup>. Nous nous attendons donc à une modification de l'effet de taille lors de l'irradiation (c'est-à-dire lorsque les stimuli sont activés) qui nous donneront des informations sur la relation entre les propriétés de transport et les hétérogénéités dynamiques. Nous constatons que l'hétérogénéité dynamique augmente, mais les effets de taille sur les hétérogénéités dynamiques diminuent lorsque les stimuli sont activés, ce qui suggère que l'hétérogénéité est localisée autour du chromophore lorsque les stimuli sont activés. De même, nous notons que les effets de taille sur les déplacements carrés moyens disparaissent lorsque les stimuli sont activés, ce qui suggère une relation entre l'hétérogénéité et les propriétés diffusives du milieu.

## VI. 1. Détails de simulation :

Nous simulons la photoisomérisation d'une molécule "**Disperse Red 1**" (DR1) ( $C_{16}H_{18}N_4O_3$ , la sonde) dans une matrice contenant N molécules linéaires hôtes. Une description détaillée de la procédure de simulation que nous utilisons pour modéliser l'isomérisation du chromophore DR1 peut être trouvée dans les travaux précédents<sup>348,349</sup>. Notre modèle est reposé sur des molécules<sup>350</sup> constitué de deux atomes ( $i = 1,2$ ) qui interagissent avec les atomes d'autres molécules avec les potentiels de Lennard-Jones suivants:

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6)$$

Où  $r$  est la distance entre les atomes dans les interactions, et les paramètres du potentiel sont les suivants :  $\epsilon_{11} = \epsilon_{12} = 0.5\text{KJ/mol}$ ,  $\epsilon_{22} = 0.4\text{KJ/mol}$ ,  $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 3.45 \text{ \AA}$  and  $\sigma_{22} = 3.28\text{ \AA}$ .

Nous utilisons la masse d'Argon pour chaque atome de la molécule d'hôte linéaire que nous avons relié rigidement en fixant la distance interatomique à  $d = 1.73\text{ \AA}$ . Avec ces paramètres, l'hôte (pur ou mélangé avec une sonde DR1) ne cristallise pas même lors de simulations à long terme.

Pour la molécule de sonde, nous utilisons les mêmes potentiels d'interaction<sup>351</sup> que dans les études précédentes<sup>321,349,352</sup>.

Nous utilisons l'algorithme Gear avec la méthode quaternion<sup>337</sup> [29] pour résoudre les équations des mouvements avec un pas de temps  $\Delta t = 10^{-15}\text{s}$ . La température est contrôlée à l'aide d'un

thermostat Berendsen<sup>353</sup>. La densité est constante dans nos calculs  $\rho=2.24\text{g/cm}^3$ . Nous avons donc  $N + 1$  molécules incluant la sonde dans une boîte cubique dont la taille évolue avec  $N$ . En conséquence, le volume  $v$  de la boîte est (approximativement en raison de la différence de masse entre les deux molécules) proportionnel à  $(N + 1) \approx N$ . Nous modélisons l'isomérisation comme une fermeture et une ouverture uniformes de la forme de la molécule de sonde<sup>348, 349, 352</sup> pendant un temps caractéristique  $t_0 = 1\text{ps}$ . La période de l'isomérisation cis -trans et ensuite trans -cis est également fixée dans l'étude  $\tau_p = 1\text{ns}$ . Au cours de l'isomérisation, la forme de la molécule est modifiée légèrement à chaque étape du temps en utilisant la méthode de quaternion avec des variations constantes de quaternion, calculé dans la configuration finale après une isomérisation de 1ps. Cette méthode correspond à des rotations continues opposées des deux parties de la molécule qui sont séparées par la délimitation de l'azote.

## VI. 2. La relation de Stokes Einstein :

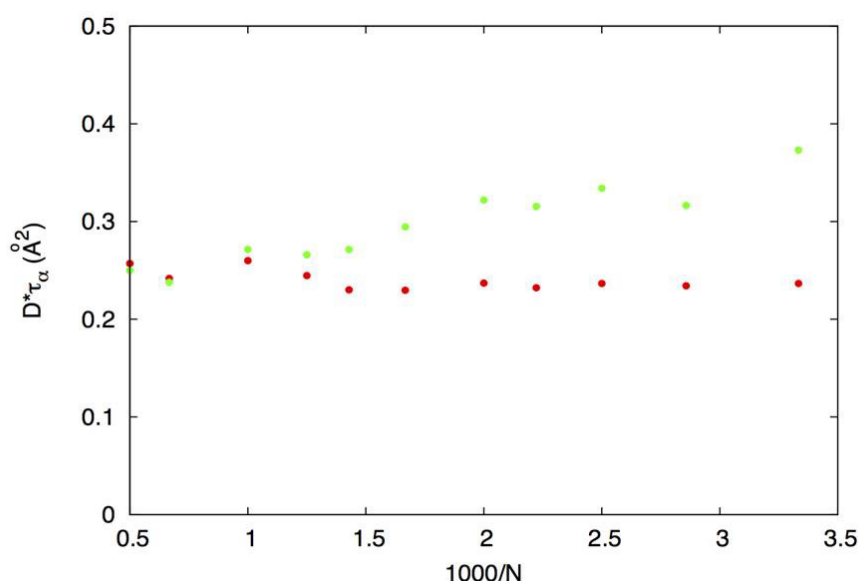


Figure VI. 21: (Couleur en ligne) Répartition de la relation Stokes-Einstein pour diverses tailles de boîtes à  $T = 40\text{K}$ . La stimulation est inactive (cercles pleins verts), stimulation est activée (cercles pleins rouges).



La relation de Stokes-Einstein signifie que le coefficient de diffusion  $D$  est inversement proportionnel à la viscosité du liquide  $\eta$ ,  $a$  étant la taille caractéristique des molécules qui diffusent (le rayon de la particule sphérique diffusante).

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a}$$

En utilisant la formule<sup>354,355</sup>  $\tau_\alpha \approx \eta/T$  qui relie la viscosité  $\eta$  au temps de relaxation  $\tau_\alpha$  on trouve la relation  $D \cdot \tau_\alpha \approx$  constante. (la valeur constante des températures élevées est :  $D \cdot \tau_\alpha \approx 0.17A^2$ ). Cette formule est exceptionnellement bonne pour les liquides au-dessus de leur température de fusion, mais la relation se décompose généralement lorsque le liquide est surfondu, en raison de l'apparition de mouvements moléculaires coopératifs. Dans le modèle liquide que nous étudions ici, la ventilation apparaît pour des températures inférieures à 50K. Au-dessus de cette température, la relation Stokes-Einstein tient et nous trouvons  $D \cdot \tau_\alpha \approx$  constante =  $0.17A^2$ . Lorsque la stimulation est déclenchée (c'est-à-dire sans stimuli), la figure VI.1 montre que la dégradation augmente dans notre modèle lorsque la taille de la boîte diminue. Ce résultat est relativement inhabituel et s'explique principalement par la présence de la molécule chromophore et en partie à notre modèle liquide. Cela montre que la coopérative augmente lorsque la taille de la boîte diminue. Il est intéressant de constater dans la figure VI.1 que lorsque les stimuli sont activés, les effets de taille disparaissent de la relation Stokes-Einstein. Des études antérieures ont montré que l'hétérogénéité dynamique peut être augmentée ou diminuée par les stimuli selon la période de stimulation. Par conséquent, il semble naturel de supposer que la disparition des effets de taille dans la rupture de Stokes-Einstein découle d'une diminution de la gamme des mouvements coopératifs en raison des stimuli.

Ce résultat suggère que les mouvements coopératifs ne dépendent pas de la taille de la boîte de simulation lorsque la stimulation est activée.

Pour résumer ces résultats, la rupture de Stokes-Einstein augmente lorsque la boîte est plus petite sans stimuli, tandis qu'avec les stimuli, la rupture de Stokes-Einstein reste sensiblement constante lorsque nous réduisons la taille de la boîte. Comme la rupture de Stokes-Einstein semble apparaître en raison de l'augmentation des mouvements coopératifs (hétérogénéité dynamique)

dans le milieu. Ces résultats suggèrent un comportement similaire pour l'hétérogénéité dynamique. Par conséquent, nous prévoyons une diminution de l'effet de taille sur l'hétérogénéité dynamique lorsque les stimuli sont activés. Pour vérifier cette hypothèse, nous étudierons maintenant l'évolution de l'hétérogénéité dynamique de manière plus directe, en utilisant la méthode de mesure à 4 points de susceptibilité dynamique  $\chi_4(t)$ , Ceci est largement accepté comme la meilleure fonction à ce jour pour évaluer l'hétérogénéité dans les liquides surfondus.

### VI. 3. Susceptibilité dynamique :

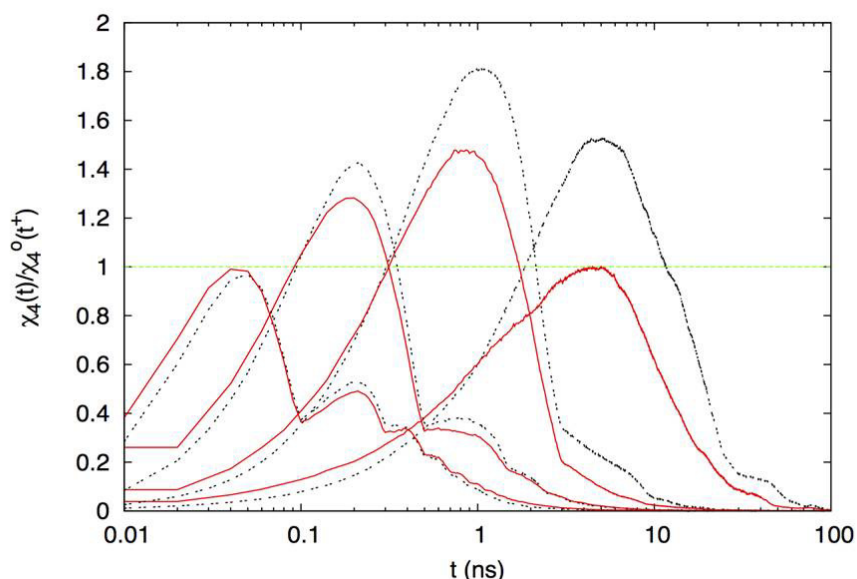


Figure VI. 22: (Couleur en ligne): Méthode 4 points de susceptibilité dynamique  $\chi_4(t)$  pour différentes périodes de stimulation et tailles de boîtes, divisé par le maximum de susceptibilité sans stimuli ( $\chi_4^0$ ) dans la grande taille.

Les calculs sont limités aux molécules à une distance de  $R < 11\text{\AA}$  du chromophore, de sorte que la sphère considérée est la même quelle que soit la taille de la boîte de simulation. Les courbes rouges continues correspondent à une grande boîte ( $N = 1500$  molécules hôtes et 1 chromophore ;  $L_x/2 = 21.8\text{\AA}$ ) tandis que les courbes noires pointillées correspondent à une petite boîte de

simulation ( $N = 300$  molécules hôtes et 1 chromophore;  $L_x/2 = 12.8 \text{ \AA}$ ). Du côté gauche vers la droite, la période de stimulation du groupe des courbes rouge et noire est:  $T = 200\text{ps}$ ,  $1\text{ns}$ ,  $6\text{ns}$  et  $T = \infty$  (c'est-à-dire pas de stimuli).

La susceptibilité  $\chi_4(t)$  représente l'auto corrélation des fluctuations de mobilité dans le liquide et, par conséquent, mesure directement la force de l'hétérogénéité dynamique.

Suivant les travaux précédents **7**, nous utilisons la définition suivante pour  $\chi_4$ :

$$\chi_4(a, t) = \frac{\beta V}{N^2} (\langle C_a(t)^2 \rangle - \langle C_a(t) \rangle^2)$$

Avec

$$C_a(t) = \sum_{i=1}^N w_a(|r_i(t) - r_i(0)|)$$

Où  $V$  est le volume de la boîte de simulation,  $N$  le nombre de molécules dans la boîte, et  $\beta = (k_B T)^{-1}$ .  $W_a(r)$  est une fonction de fenêtre prenant les valeurs  $w_a(r) = 1$  pour  $r > a$  et sinon zéro. Cette fonction de fenêtre  $w_a(|r_i(t) - r_i(0)|)$  est une fonction de mobilité discrète pour la molécule  $i$ . Nous avons choisi  $a = 1.2 \text{ \AA}$  une valeur qui correspond au maximum de  $\chi_4(a, t)$ . Nous appelons  $t^+$  le temps caractéristique de la susceptibilité dans nos conditions ( $t^+$  dépend de  $a$ ), que nous définissons comme le temps pour lequel la susceptibilité atteint sa valeur maximale:  $\chi_4(t^+) = \chi_4^{\text{max}}$ . A de longues distances du chromophore, le système n'est pas affecté par les stimuli. Pour cette raison, nous limitons nos calculs de susceptibilité aux molécules hôtes situées à une distance  $r < 11 \text{ \AA}$  du chromophore. Cette troncature a également l'avantage de nous permettre de considérer le même nombre de molécules hôtes quelle que soit la taille de la boîte. Dans la figure VI.2, nous montrons la susceptibilité dynamique pour différentes périodes de stimuli et pour deux tailles de boîtes différentes (une grande taille (courbe rouge):  $N = 1501$  molécules,  $l_x = 43.7 \text{ \AA}$  et une petite taille (courbe noire):  $N = 301$  molécules,  $l_x = 25.6 \text{ \AA}$ ). Nous voyons que le temps caractéristique de la susceptibilité est à peu près indépendant sur la taille de la boîte, mais dépend de la période des stimuli. La figure montre également que la susceptibilité est plus grande pour les boîtes de dimensions plus petites (les courbes pointillées noires sont supérieures à celles continues en continu), un résultat en accord avec ce que nous avons trouvé pour la rupture de

---

Stokes-Einstein. Un résultat en accord avec ce que nous avons trouvé pour la rupture de Stokes-Einstein. La diminution de la taille du système augmente l'hétérogénéité dynamique dans notre système. Cependant, la figure montre également que la différence d'hétérogénéité dynamique entre les boîtes de grande taille et de petite taille diminue avec la période des stimuli. Les effets de plus grande taille apparaissent donc pour  $T = \infty$ , c'est-à-dire lorsque nous supprimons les stimuli. La période utilisée dans le calcul de rupture Stokes Einstein  $T = 1$  ns conduit aux secondes courbes de gauche. Les effets de taille sur les hétérogénéités dynamiques sont relativement faibles pour cette période, comme on le voit sur la figure, ce qui explique la valeur à peu près constante de la rupture de Stokes-Einstein lorsque les stimuli étaient activés. Comme l'effet de taille sur les mouvements coopératifs (hétérogénéités dynamiques) diminue lorsque les stimuli sont activés, nous prévoyons également une modification des effets de taille sur les coefficients de transport, si le transport est lié à la force des hétérogénéités dynamiques. Pour tester cette relation entre les hétérogénéités dynamiques et les transports, nous étudierons maintenant l'évolution moyenne des déplacements carrés avec la taille du système, avec et sans stimuli.

## VI. 4. Déplacement carré moyen :

### VI.4.1 Isomérisation inactive :

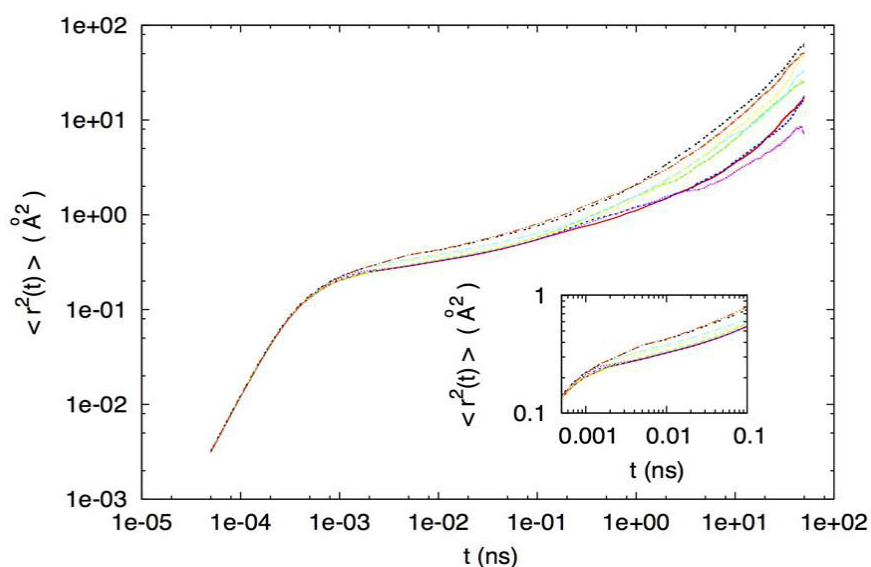


Figure VI. 23: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes situées à une distance de  $R < 10 \text{ \AA}$  du chromophore. La stimulation est inactive. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De bas en haut dans le côté droit  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes.

Dans la figure VI.3, nous montrons les déplacements carrés moyens pour les molécules situées à une distance de  $R < 10 \text{ \AA}$  du chromophore. Ici encore, nous limitons nos calculs aux molécules hôtes autour du chromophore. La principale raison étant que, sans cette limitation, la concentration relative des chromophores vis-à-vis des molécules hôtes augmentera pour les boîtes plus petites, ce qui entraînera une augmentation linéaire de la diffusion avec  $1/N$  qui masquera les effets de petite taille que nous essayons de trouver. La figure VI.3 montre que le déplacement carré moyen affiche des effets de taille importants lorsque les stimuli sont inactifs. Le

déplacement carré moyen est plus grand ou équivalent que les molécules hôtes diffusent plus. La diffusion est plus importante pour des valeurs de  $N$  plus grandes. La taille finie empêche les mouvements dans notre système tandis que les hétérogénéités dynamiques augmentent. Cette apparition d'un ralentissement lorsque la taille du système diminue a déjà été observée expérimentalement et avec des simulations dans un certain nombre de liquides surfondus confirmés, y compris les verres fragiles<sup>339</sup> et forts<sup>342,344</sup>. Tandis que pour certains liquides sous une contrainte différente, l'effet inverse a été observé<sup>323</sup>.

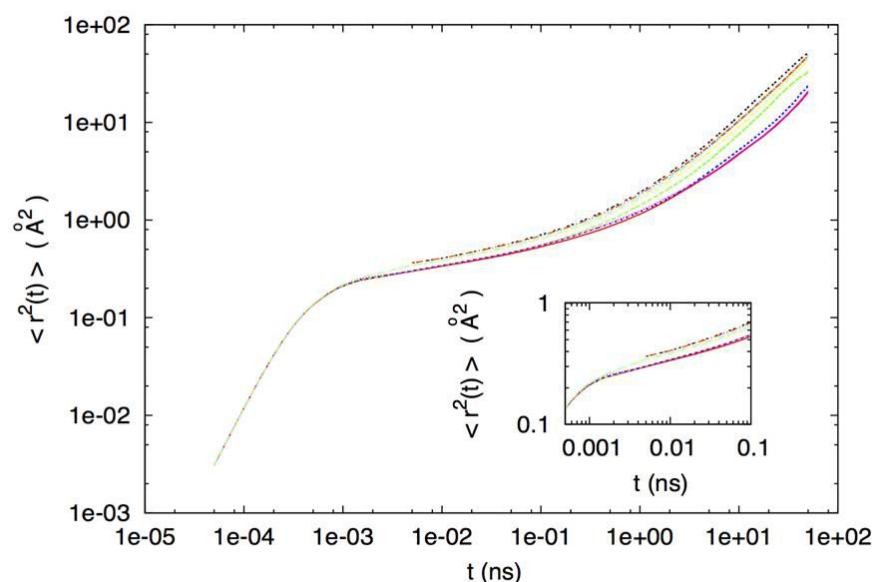


Figure VI. 24: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes lorsque la stimulation est déclenchée. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De bas en haut dans le côté droit  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes

Au lieu de nous restreindre à  $10\text{\AA}$  radius autour du chromophore comme précédemment, nous prenons maintenant en compte l'ensemble des molécules des figures VI.4. Il est intéressant de noter que l'évolution des mouvements diffusifs (c'est-à-dire les déplacements à grande échelle dans les figures) avec la taille de la boîte de simulation montre des comportements opposés si la

stimulation est désactivée. Diminuer la taille de la boîte de simulation ralentit la diffusion si la stimulation est déclenchée (Figure VI.4). La diminution du déplacement carré de la taille avec la taille de la boîte lorsque la stimulation est déclenchée est cependant une manifestation claire des effets de taille. Nous remarquons que la diffusion est plus petite pour des valeurs plus petites de  $N$ , résultat que nous attribuons aux mouvements coopératifs de coupure.

#### VI.4.2 Isomérisation active :

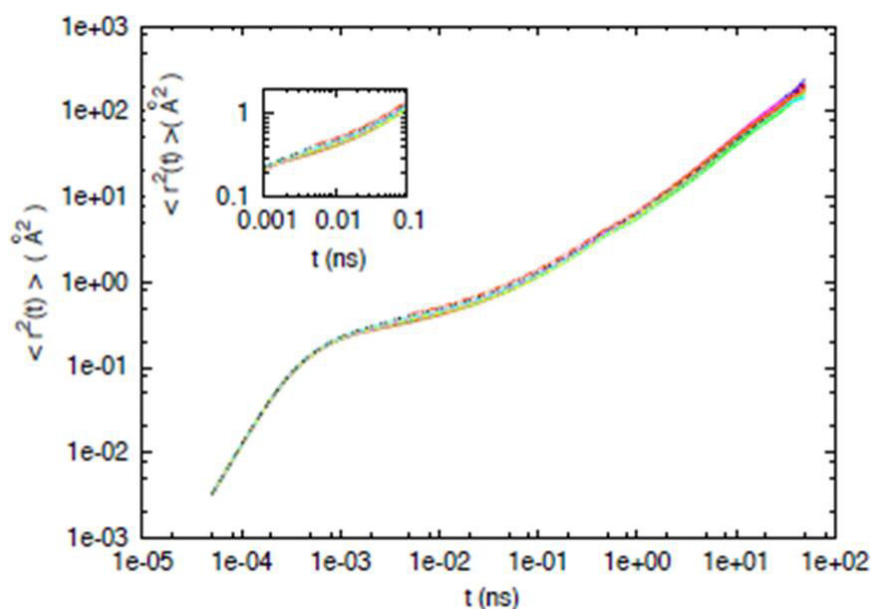


Figure VI. 25: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes situées à une distance de  $R < 10 \text{ Å}$  du chromophore. La stimulation est activée. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De haut en bas dans le côté gauche  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes.

Dans la figure VI.5, nous montrons les déplacements carrés moyens pour les molécules situées à une distance de  $R < 10 \text{ Å}$  du chromophore. Ici encore, nous limitons nos calculs aux molécules

hôtes autour du chromophore. La principale raison étant que, sans cette limitation, la concentration relative des chromophores vis-à-vis des molécules hôtes augmentera pour les boîtes plus petites, ce qui entraînera une augmentation linéaire de la diffusion avec  $1/N$  qui masquera les effets de petite taille que nous essayons de trouver. La diffusion est approximativement constante pour les différentes valeurs de  $N$ . D'une façon intéressante lorsque les stimuli sont actifs, les effets de taille disparaissent totalement du régime de temps diffusif à la figure VI.5. Ainsi, les effets de taille disparaissent simultanément des mouvements coopératifs et des mouvements moléculaires diffusifs, un résultat qui supporte l'image d'une connexion directe entre ces deux propriétés physiques. En examinant le comportement temporel de cette disparition des effets de taille, l'encart montre que lorsque les stimuli sont activés. Il existe encore, bien que faible, les effets de taille au début du régime du temps du plateau, les boîtes plus grandes correspondant à des mouvements moléculaires plus importants. Ensuite, ces effets disparaissent à la fin du plateau lorsque les molécules commencent à échapper à leurs cages et à diffuser, ou de manière équivalente pour des échelles de temps supérieures à la période de stimulation.

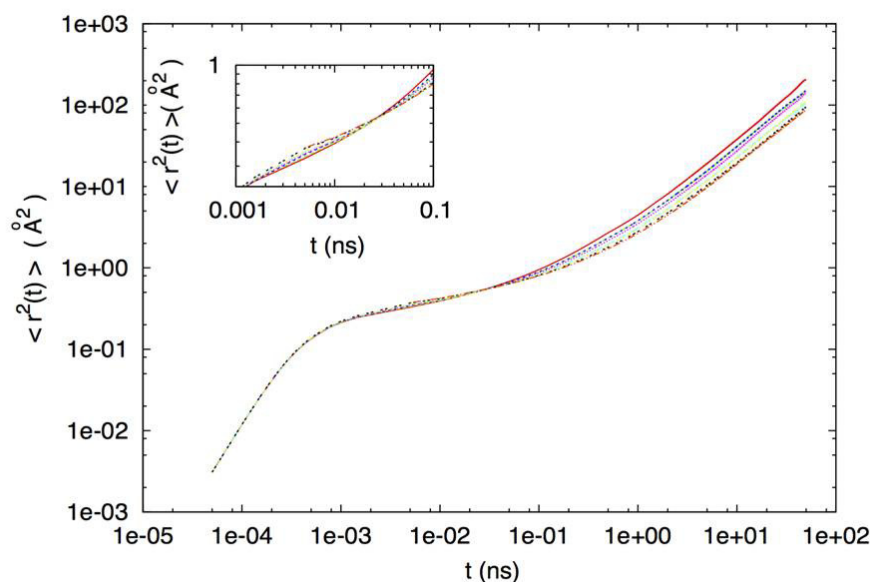


Figure VI. 26: (Couleur en ligne) Déplacement carré moyen des molécules hôtes lorsque la stimulation est activée. Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de boîtes. De



haut en bas dans le côté droit  $N = 300; 400; 500; 600; 800; 1000; 1500; 2000$  molécules dans la boîte. L'encart augmente la courte partie des courbes.

Au lieu de nous restreindre à  $10\text{\AA}$  radius autour du chromophore comme précédemment, nous prenons maintenant en compte l'ensemble des molécules des figures VI.6. Il est intéressant de noter que l'évolution des mouvements diffusifs (c'est-à-dire les déplacements à grande échelle dans les figures) avec la taille de la boîte de simulation montre des comportements opposés si la stimulation est activée. Diminuer la taille de la boîte de simulation accélère les mouvements diffusifs lorsque la stimulation est activée (Figure VI.6). Nous interprétons l'augmentation du déplacement carré moyen lorsque  $\nu$  diminue dans la Figure VI.6 (stimulation activée) comme résultant de l'augmentation de la densité des chromophores isomérisants comme  $\rho_{\text{DR1}} = 1/\nu$ . Lorsque la taille de la boîte diminue, la distance moyenne entre les molécules de l'hôte et les chromophores diminuent, et la molécule moyenne devient ainsi plus affectée par les stimuli. À l'appui de cette interprétation, nous avons constaté une augmentation linéaire du coefficient de diffusion avec  $1/N \approx 1/\nu = \rho_{\text{DR1}}$ . Les effets de taille sont ici totalement masqués. La diffusion est plus grande pour des valeurs plus petites de  $N$ , résultat que nous attribuons à la diminution de la distance moyenne des molécules hôtes du chromophore.

Lorsque la taille de la boîte diminue de  $L_b$  à  $L_e$ , les mouvements nécessitant des corrélations de tailles supérieures à  $L_e$  ne sont plus possibles, entraînant un ralentissement de la dynamique. Ce résultat est en accord avec les études précédentes dans divers liquides surfondus confinés ou des tailles finis<sup>339,342,344</sup>. Pour une échelle de temps plus petite, dans le régime du plateau, le comportement change comme on le voit sur la figure VI.6 lorsque la stimulation est activée. Le déplacement est plus grand pour les boîtes plus grandes dans cette échelle de temps, mais cet effet est très important lorsque la stimulation est éteinte et assez petite lorsque la stimulation est activée. Ce changement de comportement entre le plateau et l'échelle de temps diffusif lorsque la stimulation se produit entraîne un croisement des courbes autour de la fin de l'échelle de temps du plateau. Pour des échelles de temps encore plus petites, dans le régime balistique, les différentes courbes se fondent, montrant qu'il n'y a pas d'effets de taille dans ce régime. Dans ce régime, les

molécules se déplacent librement dans les cages constituées par leurs voisins. En conséquence, les mouvements dans ce régime sont entièrement déterminés par la température. Les chiffres montrent que les effets de taille apparaissent avec la cage dans le plateau et les régimes diffusifs.

## VI. 5. Fonction de distribution radiale :

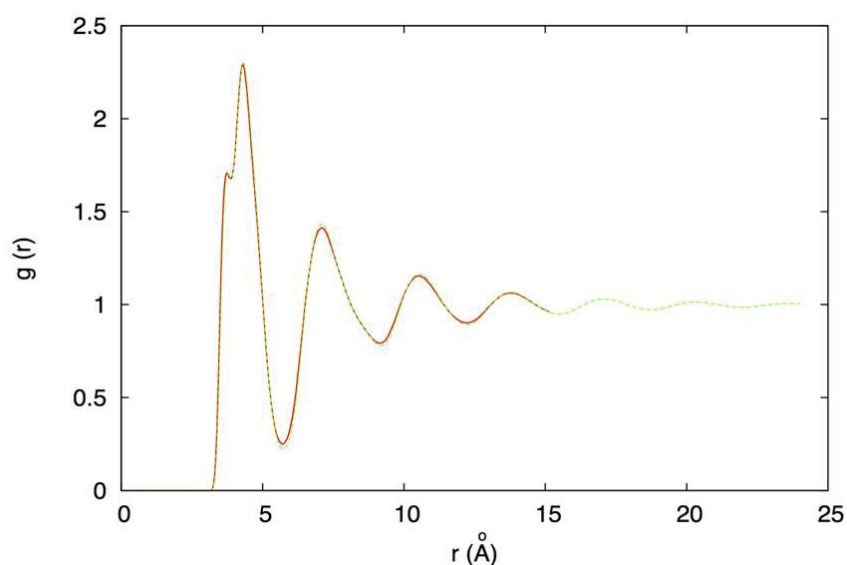


Figure VI. 27: (Couleur en ligne) Fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse des molécules hôtes. Courbe rouge (sombre): les stimuli sont définis et la boîte contient  $N = 500$  molécules hôtes et 1 chromophore; Courbe verte (gris clair): les stimuli sont déclenchés, et la boîte contient 2000 molécules hôtes ensemble avec un seul chromophore

La fonction de distribution radiale  $g(r)$  est identique dans les deux cas, montrant que les stimuli n'influent pas sur la structure du milieu dans les conditions de l'étude.

En étudiant maintenant la modification structurelle induite par la stimulation, nous montrons à la figure VI.7 l'évolution de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  entre les centres de masse des molécules hôtes, lorsque différentes tailles de boîtes sont considérées avec et sans stimulation. En comparant les courbes lorsque les stimuli sont activés et désactivés, nous voyons que la structure

est la même. La figure montre également que  $g(r)$  ne dépend pas de la taille de la boîte, c'est-à-dire que la structure n'est pas dépendante de la taille. Ce résultat suggère que la taille moyenne des cages ne change pas sensiblement avec la taille de la boîte de simulation, ni avec la stimulation (un résultat similaire à une étude antérieure avec un liquide différent<sup>352</sup>). La diminution de la hauteur du plateau avec  $1/N$  sur la figure 3a est donc due à une autre cause.

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'évolution des effets de taille dans les liquides surgelés soumis à des stimuli à l'échelle nanométrique. Nous constatons que si l'hétérogénéité dynamique augmente en fonction de la période de stimulation, les effets de taille sur l'hétérogénéité diminuent lorsque les stimuli sont activés. Ce résultat suggère que l'hétérogénéité dépend moins de la dynamique à long terme lorsque les stimuli sont activés, car ils dépendent principalement des stimuli localisés. De même, les effets de taille sur le déplacement carré moyen diminuent lorsque les stimuli sont activés, suggérant une relation entre l'hétérogénéité et les mouvements diffusifs.

---

## Publications

**S. Taamalli**, A. Saim, H. Belmabrouk, and V. Teboul, «Finite Size Effects and Cooperativity in a Model Diatomic Supercooled Liquid», Journal of Applied and Theoretical Physics Research ,Vol: 1, Issue: 1

**Sonia Taamalli**, Julia Hinds, Samuel Migirditch, and Victor Teboul «Enhanced diffusion in finite size simulations of a fragile diatomic glass-former » **Physical Review E** ,94(5):052604 · November 2016.

**Sonia Taamalli**, Hafedh Belmabrouk, Vo Van Hoang, and Victor Teboul «How do packing defects modify the cooperative motions in supercooled liquids? » **Chemical Physics** , 490:55-61 · April 2017

## Communications et actes de colloques

### \*Présentation orale :

1) Sonia Taamalli, Victor Teboul et Hafedh Belmabrouk “ Effets de taille finie dans un milieu surfondu sous sollicitation” Atelier SiMaDes VI (Simulation De la Matière Désordonnée) : l’ICSM (institut de Chimie Séparative de Marcoule) 20-21 Novembre 2014, Avignon, France.

2) S. Taamalli, V. Teboul and H. Belmabrouk « Tuning finite size effects in a driven supercooled liquid », Journée de l’école doctorale (JED3MPL), qui s’est tenu le 18 et 19 Juin 2015 à Le Mans -France.

### \*Présentation par affiche :

1) Sonia Taamalli, Victor Teboul et Hafedh Belmabrouk, "Finite size effects in a supercooled medium under sollicitation", Conférence « MATERIAUX 2015 » Mahdia (Tunisie) 22-26 MARS 2015.

2) S. Taamalli, V. Teboul, H. Belmabrouk, "Finite size effects in a supercooled medium under nanoscale sollicitation", conférence internationale E-MRS 2015 SPRING MEETING qui a eu lieu le 11-15 MAI 2015 à Lille-France.

## Formations doctorales suivies :

### **Au cours de première année :**

3MPL102 : Méthodes de simulation en physique de la matière condensée.

3MPL115 : Découvrir sa recherche à travers les microscopies optiques et électroniques

### **Au cours de deuxième année :**

CDASem2 : Séminaire "VIP - Vers l'Insertion Professionnelle" | 2ème année de thèse.

CDA28 : Valoriser les résultats de recherche par la création d'une entreprise innovante.

3MPL102 : Méthodes de simulation en physique de la matière condensée.

3MPL115 : Découvrir sa recherche à travers les microscopies optiques et électroniques.

3MPL118 : La Modélisation pour les expérimentateurs : structure et propriétés de la matière

### **Au cours de troisième année :**

Pendant cette année j'ai envoyé une dispense à l'université d'Angers puisque c'est une thèse en cotutelle entre Tunisie et Angers.





# *Conclusion générale*

# Conclusion générale

**Sujet De Thèse: Simulation Des Propriétés Des Matériaux Aux Limites**

---

**Discipline** : Physique

---

**Adresse des laboratoires** : Université d'Angers, département de physique, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France.

Université de Monastir, département de physique, Avenue de l'Environnement 5000 Monastir

---

**Résumé** :

Ce travail est consacré à l'étude par simulation de dynamique moléculaire l'effet d'une perturbation contrôlée, utilisant des molécules photo-isomérisables sur les effets de taille finie et de surface dans les matériaux amorphes. Le présent modèle utilise le potentiel de Leonard Jones et l'algorithme de Verlet pour résoudre les équations du mouvement. Nous avons réalisé plusieurs boîtes de simulation de tailles différentes dans le but d'étudier l'effet de la taille de la boîte sur les propriétés du matériau. Nous avons utilisé ces boîtes pour simuler le matériau à différentes températures, le matériau était avec un chromophore dilué à l'intérieur, le chromophore s'isomérisant ou non, et avec une période courte ou longue. L'étude utilise des simulations à l'échelle atomique par dynamique moléculaire où l'énergie produite par le processus de photo-isomérisation est absorbée par un thermostat, après sa dégradation thermique à l'intérieur de la matrice hôte.

Par une modification continue de la forme des photochromes trans vers cis et inversement, une photo isomérisation est introduite de manière périodique. Dans ces conditions, nous avons montré que ce modèle reproduit bien les propriétés statiques et dynamiques d'un matériau amorphe. Nous avons trouvé que des hétérogénéités dynamiques apparaissent dans un liquide surfondu pour une température qui égale 120 K. Nous avons constaté que le temps de relaxation diminue en même temps que la force des mouvements coopératifs lorsque la taille du système est devient plus petite.



Ces résultats suggèrent la présence de deux mécanismes physiques concurrents différents avec différentes échelles de longueur.

**Mots clés :** Amorphe, Hétérogénéités dynamiques, Effets de taille.

---

### **Thesis Topic: Simulation Of Properties Of Materials For Limits**

#### **Abstract:**

This work is devoted to the study by molecular dynamics simulation the effect of a controlled disturbance, using photo-isomerizable molecules on the finite size effects and surface in amorphous materials. This model uses the potential of Leonard Jones and the Verlet algorithm to solve the equations of motion. We realized several simulation boxes of different sizes in order to study the effect of the size of the box on the material properties. We used these boxes to simulate the material at different temperatures, the material was diluted with a chromophore inside, the chromophore isomerized or not, and with a short or long period.

The study uses simulations at the atomic scale molecular dynamics where the energy produced by the photo-isomerization is absorbed by a thermostat after thermal degradation within the host matrix. By a continuous change in the form of photochromes trans to cis and vice versa, a photo isomerization is introduced periodically. Under these conditions, we have shown that this model reproduces well the static and dynamic properties of amorphous material. We found that dynamic heterogeneities appear in a supercooled liquid to a temperature equal to 120 K.

We found that the relaxation time decreases along with the strength of cooperative movements when the system size is becoming smaller.

These results suggest the presence of two different physical mechanisms competitors with different length scales.

**Key words:** Amorphous, dynamical heterogeneity, molecular dynamic, Size effects





# *Annexes*

---

# Annexe I : Détails de simulation

Les simulations de petits systèmes sont généralement plus affectées par les thermostats ou les algorithmes de simulation que les simulations de systèmes plus importants. Ainsi, nous avons testé l'effet de la variation du temps de simulation et du paramètre Thermostat de Berendsen sur nos principaux résultats. Nous avons également testé l'effet d'inclure la réplique de boîte pour améliorer la précision statistique dans quelques cas particuliers et afficher ces données ici.

Nous étudions différentes tailles de système, mais nous concentrons notre attention sur la petite taille de système  $N = 100$  qui correspond approximativement au maximum de diffusion dans nos simulations. Nous n'avons pas trouvé de variations significatives du coefficient de diffusion et des mouvements coopératifs dans cette étude.

## 1. Variation du pas de temps :

La figure 1(a) montre le coefficient de diffusion obtenu à l'aide de différentes étapes de temps  $\Delta t$  allant de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $510^{-15}$  dans les simulations. Pour les étapes plus longues, les simulations ne sont généralement pas possibles avec des algorithmes prédicteurs-correcteurs. Pour des temps importants, nous nous attendons à ce que les résultats soient affectés en raison de la diminution de la précision de l'algorithme. Cependant, ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet significatif sur le coefficient de diffusion pour  $\Delta t < 510^{-15}$ s. La force de la chaîne comme les mouvements de la figure 1(b) ne montrent pas de variation significative pour les différentes étapes de temps affichées.

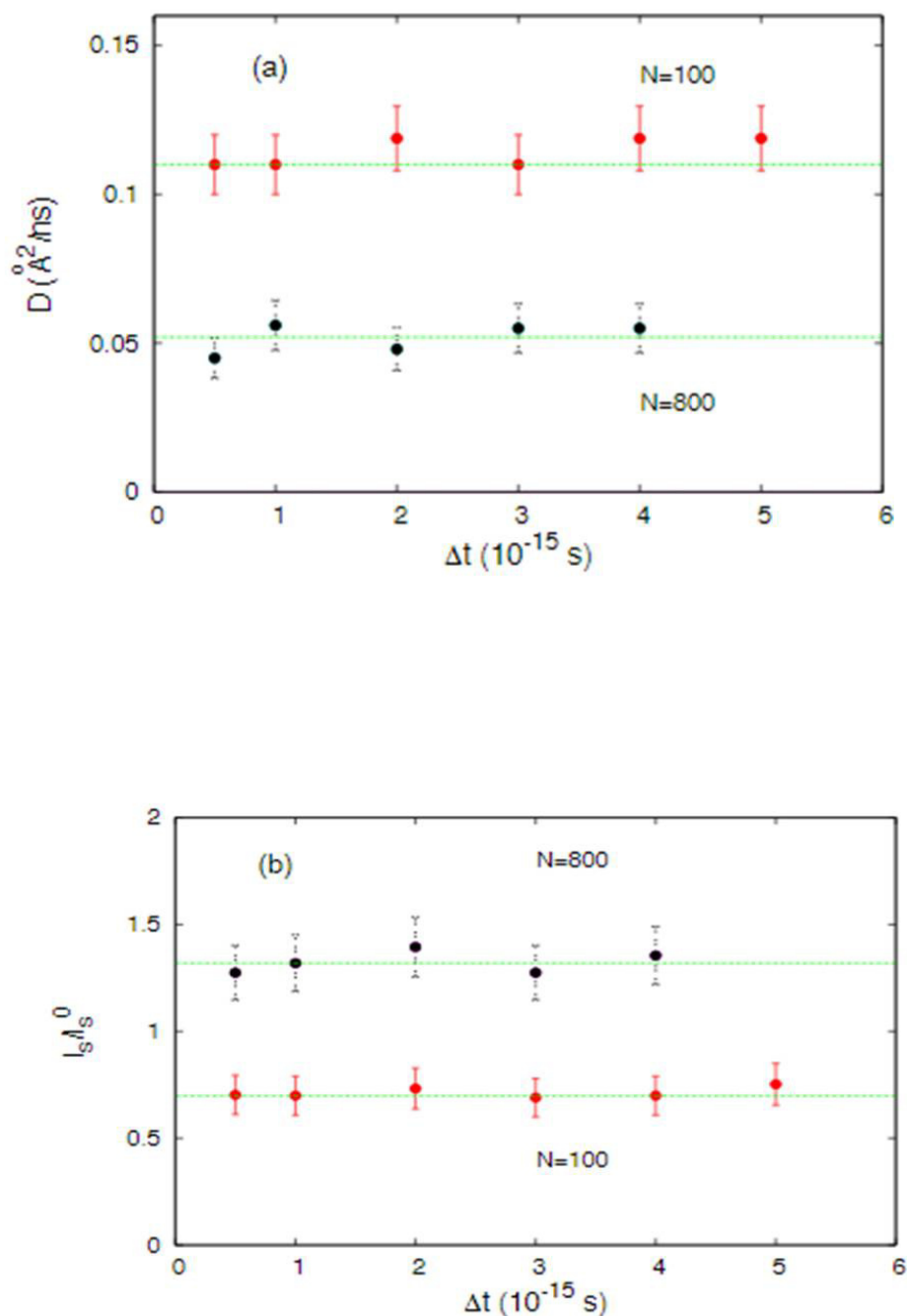
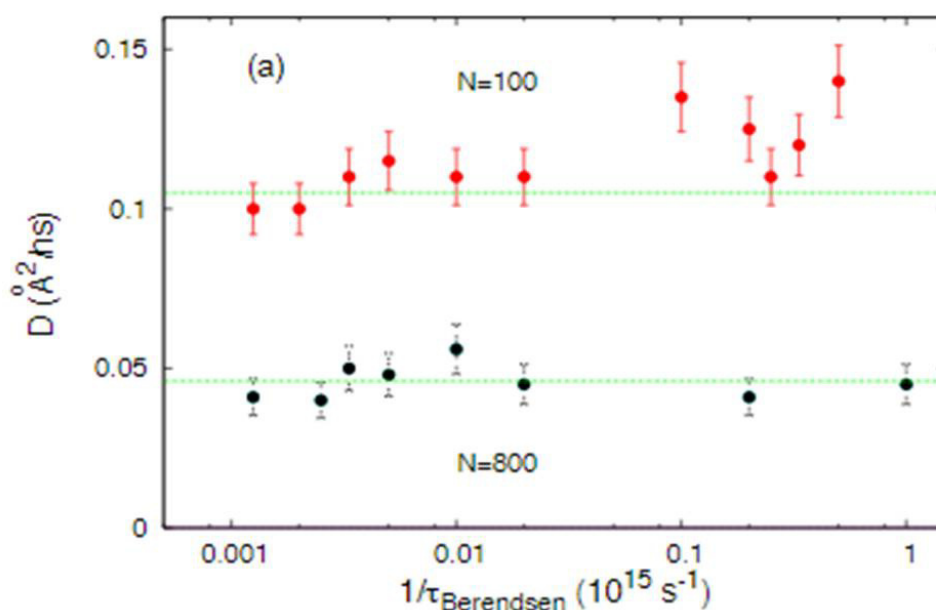


Figure 1: (a) Coefficient de diffusion par rapport au temps de simulation  $\Delta t$ . La précision des calculs et le temps de la CPU augmentent tous deux pour les petits pas de temps menant habituellement à rechercher un compromis, mais nous avons utilisé dans notre travail un pas de temps relativement petit ( $\Delta t = 10^{-15}$  s). Les lignes sont des guides pour les yeux. La température est  $T = 120\text{K}$ . (b) Force de la chaîne comme des mouvements en fonction du temps de simulation  $\Delta t$ .  $T = 120\text{K}$ .

## 2. Paramètre de thermostat :

La figure 12a montre le coefficient de diffusion obtenu à partir de simulations en utilisant différents paramètres de force ( $1/\tau_{\text{Berendsen}}$ ) pour le thermostat. Une diminution de  $1/\tau_{\text{Berendsen}}$  correspond à une diminution de la force du thermostat et  $1/\tau_{\text{Berendsen}} = 0$  correspond à la limite microcanonique (c'est-à-dire pas de thermostat). Les valeurs de la figure correspondent à un paramètre  $\tau_{\text{Berendsen}}$  allant de  $10^{-15}$ s à  $8 \cdot 10^{-13}$ s (c'est-à-dire  $1/\tau_{\text{Berendsen}}$  allant de  $1.2 \cdot 10^{12}$ s $^{-1}$  à  $10^{15}$  s $^{-1}$ ). Nous avons utilisé un paramètre de force  $1/\tau_{\text{Berendsen}} = 10^{13}$ s $^{-1}$  dans notre travail. Nous nous attendons à ce que des effets parasites apparaissent pour les grandes valeurs du paramètre  $1/\tau_{\text{Berendsen}}$  car le thermostat diminue les fluctuations thermiques du système. Cet effet devrait être plus important pour les petites tailles de système, en raison de la diminution du nombre de degrés de liberté pour les petits systèmes qui entraînera une augmentation de l'impact du thermostat sur les mouvements moléculaires. On voit sur la figure 12a qu'un effet de thermostat apparaît pour  $N = 100$  lorsque le paramètre de résistance du thermostat est supérieur à  $1/\tau_{\text{Berendsen}} \approx 10^{14}$ s $^{-1}$ . Enfin, la figure 12b montre que la force de la chaîne comme des mouvements reste constante lorsque nous modifions le paramètre du thermostat dans la plage de résistance de la figure.



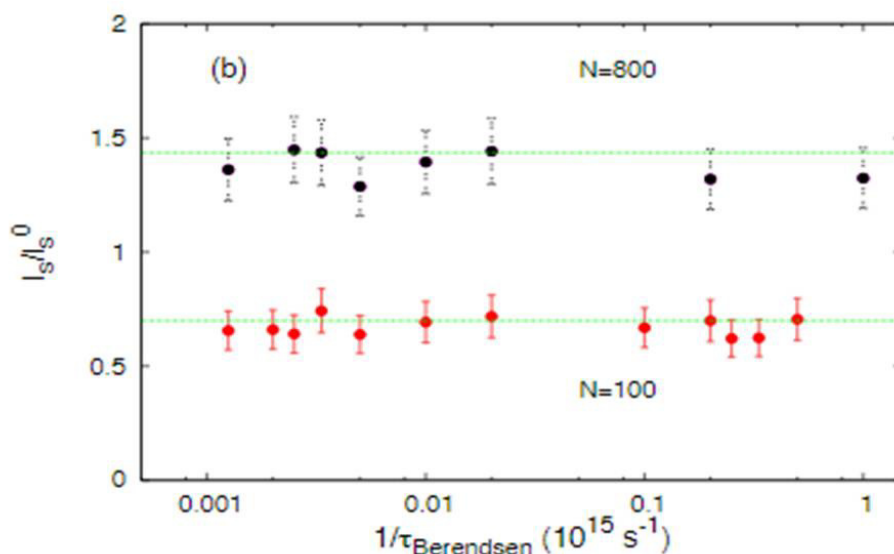


Figure 2: (a) Coefficient de diffusion en fonction à l'inverse de la constante du thermostat  $1/\tau_{\text{Berendsen}}$ . Une diminution de  $1/\tau_{\text{Berendsen}}$  correspond à une diminution de la résistance du thermostat et  $1/\tau_{\text{Berendsen}} = 0$  correspond à la limite microcanonique (c'est-à-dire pas de thermostat). La température est  $T = 120\text{K}$ . (b) Force de la chaîne comme des mouvements en fonction de l'inverse de la constante du thermostat  $\tau_{\text{Berendsen}}$ .  $T = 120\text{K}$ .

### 3. Réplique de la boîte de simulation :

Dans cette section, nous montrons l'effet de l'ajout de la première réplique de la boîte de simulation pour améliorer les statistiques dans le calcul des fonctions de corrélation. Bien que le coefficient de diffusion et la susceptibilité ne puissent pas être améliorés avec cette méthode car ils utilisent des corrélations entre les positions successives d'une molécule, les fonctions basées sur des calculs de fonctions de distribution radiales ou sur des fonctions de corrélation Van Hove distinctes peuvent être légèrement améliorées avec cette méthode. Nous montrons à la figure 13 la fonction de distribution radiale (RDF) avec ou sans la contribution de la 26 première réplique de la boîte. Les calculs sont limités ici à  $r < L = 2$  lorsque seule la case de simulation est utilisée et à  $r < L$  lorsque la réplique est utilisée. Par conséquent, les calculs n'incluent pas la corrélation entre la molécule et son réplique. La figure montre que, dans cette gamme de  $r$ , il n'y a pas d'effets parasites et le RDF peut donc être étendu pour augmenter la précision en utilisant la réplique. Les résultats présentés dans le manuscrit

utilisent ces répliques pour augmenter la précision, en utilisant la limite  $r < 0.75L$ . Comme prévu, le RDF est exactement le même pour  $r < L/2$ .

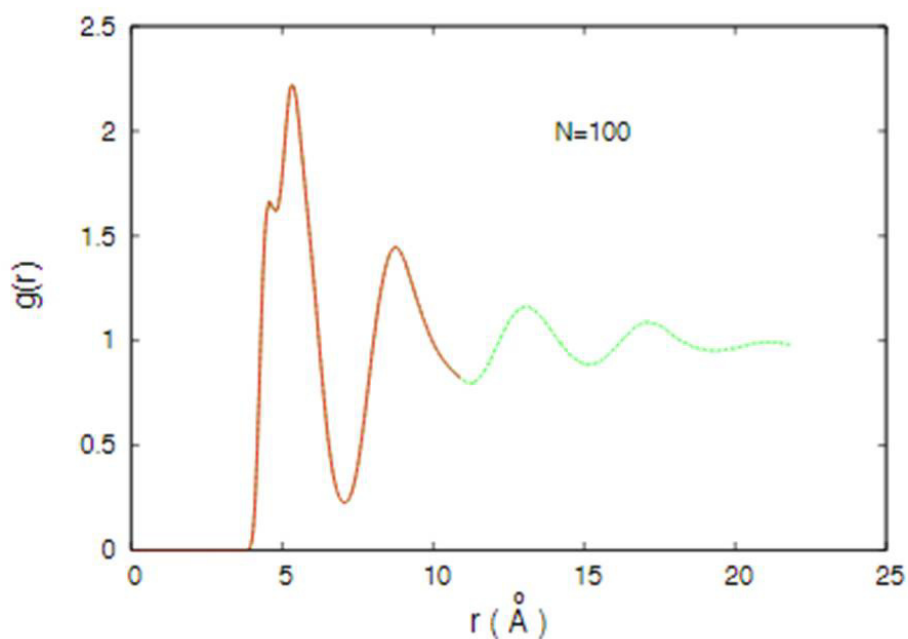


Figure 3 : Fonction de distribution radiale entre le centre des masses, en utilisant de molécules à partir de la boîte de simulation (ligne continu rouge) ou des molécules de la boîte de simulation et la première réplique de 26 boîtes (Ligne pointillée verte). Les calculs sont limités ici à  $r < L/2$  lorsque seule la case de simulation est utilisée et à  $r < L$  lorsque la réplique est utilisée.  $N = 100$  molécules et  $T = 120\text{K}$ .



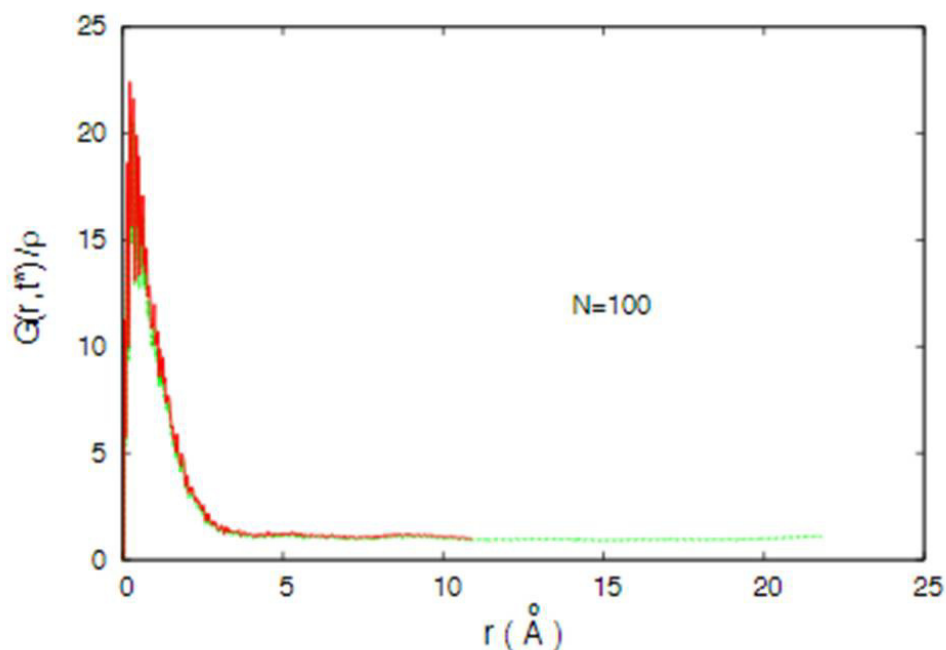


Figure 4 : Distinction d'une partie de la fonction de corrélation Van Hove, en utilisant les molécules mobiles les plus mobiles de 5 pour cent de la boîte de simulation (ligne continue rouge) ou des molécules de la boîte de simulation et la première réplique de 26 boîtes (ligne pointillée verte). Comme dans la figure 13, les calculs sont limités à  $r < L/2$  lorsque seule la case de simulation est utilisée et à  $r < L$  lorsque la réplique est utilisée.  $N = 100$  molécules et  $T = 120\text{K}$ . Le pic autour de  $r = 0\text{\AA}$  montre que les molécules se succèdent sur le temps caractéristique  $t^*$  cela correspond au maximum du paramètre non gaussien. Les fonctions correspondent à l'intégration de ce pic.  $P$  est le nombre de densité. La température est  $T = 120\text{K}$ .

L'effet de l'utilisation de la réplique sur la fonction de corrélation Van Hove distincte, en utilisant les molécules mobiles les plus mobiles de 5 pour cent, est illustré à la figure 14. Nous voyons l'apparition d'un pic autour de  $r = 0\text{\AA}$  montrant que les molécules se succèdent sur le temps caractéristique  $t^*$  utilisé dans le calcul. La présence de ce pic est une caractéristique des mouvements de chaînes comme dans le manuscrit pour calculer les fonctions  $I_s$  qui mesurent la force des mouvements de la chaîne. La figure montre des différences assez faibles entre le calcul en utilisant la méthode de réplique et le calcul en utilisant uniquement la boîte de simulation. Ces petites différences résultent de la contribution

des molécules de la boîte de simulation situées à  $r > L/2$  (c'est-à-dire dans les coins de la boîte). Ces contributions augmentent légèrement la précision du calcul.

---

## Références

- <sup>1</sup> C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.* 102 (1988) 205-221, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.Sol.*, 49, (1988) 863
- <sup>2</sup> C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Sol.* 131-133 (1991) 13-31
- <sup>3</sup> See, e.g., A. J. Dianoux et al. (eds.) *Dynamics of Disordered Materials II*, (North-Holland, Amsterdam, 1993); K. L. Ngai (ed.) *Proc. 2nd International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems*, *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994).
- <sup>4</sup> C. A. Angell et al., *Adv. Chem. Phys.* 48, 397 (1981); J.-L. Barrat and M. L. Klein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42, 23 (1991); W. Kob; p. 1 in *Vol. III of Annual Reviews of Computational Physics*, Ed.: D. Stauffer (World Scientific, Singapore, 1995).
- <sup>5</sup> See, e.g., J. Shao and C. A. Angell, *Proc. XVIIth Intern. Congress on Glass*, Vol. 1, p.311, Beijing (1995). C. A. Angell et al., *Nuovo Cimento D* 16, 993 (1994); J. Habasaki et al., *Phys. Rev. E* 52, 2681 (1995).
- <sup>6</sup> C. A. Angell et al., to appear in *Proc. of the workshop on Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials*, Eds.: M. Giordano et al.
- <sup>7</sup> G. F. Signorini et al., *J. Chem. Phys.* 92, 1294 (1990).
- <sup>8</sup> W. Kob and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1376 (1994).
- <sup>9</sup> C. A. Angell, in *Relaxation in Complex Systems*, Eds.: K. L. Ngai and G. B. Wright (US Dept. Commerce, Springfield, 1985).
- <sup>10</sup> See, e.g., U. Buchenau et al., *Phys. Rev. B.* 34, 5665 (1986); E. Rössler et al., *Phys. Rev. B* 49, 14967 (1994).
- <sup>11</sup> PG. Debenedetti, F. H. Stillinger, T. M. Truskett & Lewis, C. P. *Adv. Chem. Eng.* 28, (2001) 21
- <sup>12</sup> PG. Debenedetti, *Metastable Liquids : Concepts and principles*, (Princeton Univ. Press), Princeton, 1996
- <sup>13</sup> H. Weintraub, M. Ashburner, P. N. Goodfellow, et al., *Science* 267, 1609 (1995).
- <sup>14</sup> R. Bruning and K. Samwer, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 318-322.

- 
- <sup>15</sup> Moynihan, C. T. et al. in *The Glass Transition and the nature of Glassy State* (eds Goldstein, M. & Simha, R.) *Ann. NY Acad. Sci.* 279, (1976) 15.
- <sup>16</sup> G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8, (1925) 339.
- <sup>17</sup> G. Tammann, & W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156, (1926) 247
- <sup>18</sup> H. Vogel, *Phys. Zeit.*, 22, (1921) 645
- <sup>19</sup> M. D. Ediger, C. A. Angell et Sidney R. Nagel, "Supercooled Liquids and Glasses", *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13200-1321.
- <sup>20</sup> D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* 34, 120 (1961).
- <sup>21</sup> EYRING H. *Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates.* *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, pp 283-291
- <sup>22</sup> M. H. Cohen and G.S. Grest, *Phys. Rev. B* 20, 1077 (1979).
- <sup>23</sup> D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* 52, 3038 (1970).
- <sup>24</sup> G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965).
- <sup>25</sup> W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* 55, 241 (1992).
- <sup>26</sup> W. Kob, M. Nauroth, and F. Sciortino, *J. Non-Cryst. Sol.* 307-310, (2002) 939.
- <sup>27</sup> F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 89, 6461 (1988).
- <sup>28</sup> K.L. Ngai, R.W. Rendell and D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* 94, 3018 (1991).
- <sup>29</sup> T. Muranaka and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* 51, R2735(1995).
- <sup>30</sup> T. Muranaka and Y. Hiwatari, *Supplement to Prog.Theor. Phys.* 126, 403 (1997).
- <sup>31</sup> M.M. Hurley and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* 52, 1694 (1995).
- <sup>32</sup> D.N. Perera and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* 54, 1652 (1996) ; *J. Non-Cryst. Solids*, the proceedings for the Vigo meeting (Vigo, June 30- July 11, 1997).
- <sup>33</sup> R. Yamamoto and A. Onuki, *Europhys. Lett.* 40, 61(1997).
- <sup>34</sup> A. Onuki and R. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, the proceedings for the Vigo meeting (Vigo, June 30- July 11, 1997); the proceedings for the Towa conference (Fukuoka, Nov. 4 7, 1997).
- <sup>35</sup> W. Kob, C. Donati, S.J. Plimton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* 79, 2827 (1997).

- 
- <sup>36</sup> C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer, preprint.
- <sup>37</sup> P. Ray and K. Binder, *Europhys. Lett.* 27 53 (1994).
- <sup>38</sup> R. M. Ernst, S. R. Nagel, and G. S. Grest, *Phys. Rev.* B43, 8070 (1991).
- <sup>39</sup> J.L. Barrat and M. L. Klein, *Ann. Rev. Phys. Chem.*42, 23 (1991).
- <sup>40</sup> L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, and W. van Saarloos, *Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media*, (Oxford University Press, Oxford, 2011).
- <sup>41</sup> J.-P. Bouchaud and G. Biroli, *J. Chem. Phys.* 121, 7347 (2004).
- <sup>42</sup> A. Montanari, G. Semerjian, *J. Stat. Phys.* 125, 22 (2006).
- <sup>43</sup> R. L. Jack and J. P. Garrahan, *J. Chem. Phys.* 123,164508 (2005).
- <sup>44</sup> A. Cavagna, T. S. Grigera, and P. Verrocchio, *Phys. Rev.Lett.* 98, 187801 (2007).
- <sup>45</sup> G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Cavagna, T. S. Grigera, and P. Verrocchio, *Nature Phys.* 4, 771 (2008).
- <sup>46</sup> G. M. Hocky, T. E. Markland, and D. R. Reichman, *Phys. Rev. Lett.* 108, 225506 (2012).
- <sup>47</sup> S. Karmakar, C. Dasgupta, S. Sastry, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 5, 255 (2014)
- <sup>48</sup> D. Chandler, J.P. Garrahan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*61, 191 (2010).
- <sup>49</sup> P.G. Wolynes, V. Lubchenko, *Structural glasses and supercooled liquids*, (Wiley, Hoboken, 2012)
- <sup>50</sup> V. Lubchenko, P.G. Wolynes, *Annu. Rev. Phys. Chem.*58, 235 (2007)
- <sup>51</sup> A. Annibale, P. Sollich, *J. Stat. Mech.* 2, 1742 (2009)
- <sup>52</sup> M. Vogel, S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E* 70, 061504 (2004)
- <sup>53</sup> A.S. Keys, A.R. Abate, S.C. Glotzer, D.J. Durian, *Nature Phys.* 3, 260 (2007)
- <sup>54</sup> M.T. Cicerone, Q. Zhong, M. Tyagi, *Phys. Rev. Lett.*113, 117801 (2014)
- <sup>55</sup> K.E. Avila, H.E. Castillo, A. Fiege, K. Vollmayr-Lee, A.Zippelius, *Phys. Rev. Lett.* 113, 025701 (2014)
- <sup>56</sup> V. Teboul, M. Saiddine, J. M. Nunzi, *Phys. Rev. Lett.*103, 265701 (2009).
- <sup>57</sup> K. Schimdt-Rohr and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* 66, 3020 (1991).

- 
- <sup>58</sup> F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu and G. Fleischer, *Z. Phys. B* **88**, 195 (1992).
- <sup>59</sup> M. T. Cicerone and M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **103**, 5684 (1995).
- <sup>60</sup> A. Heuer, M. Wilhelm, H. Ziemmermann and H. W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2851 (1995).
- <sup>61</sup> R. Bohmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil and H. Sillescu, *Europhys. Lett.* **36**, 55 (1996)
- <sup>62</sup> G. Williams and J. Fournier, *J. Chem. Phys.* **104**, 5690 (1996).
- <sup>63</sup> E. A. DiMarzio, *Comp. Mat. Sci.* **4**, 317 (1995)
- <sup>64</sup> J.-P. Bouchaud. *J. Phys. I (France)*, **2**, 1705-1713 (1992)
- <sup>65</sup> C. Chamon, P. Charbonneau, L. F. Cugliandolo, D. R. Reichman and M. Sellitto, *cond-mat/0401326*
- <sup>66</sup> M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4819 (2000)
- <sup>67</sup> E. Donth, *J. of Non-Cryst. Sol.* **307-364**, (2002)
- <sup>68</sup> V. S. Dotsenko, M. V. Feigelmann, L. B. Ioffe, *Soviet Scientific Reviews*, **15** (Harwood, 1990)
- <sup>69</sup> M. D. Ediger, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- <sup>70</sup> C. Benneman, C. Donati, J. Baschnagel, S. C. Glotzer, *Nature*, **399**, 246 (1999).
- <sup>71</sup> R. Bohmer, G. Hinze, T. Jorg, F. Qi, H. Sillescu, *J. Phys. : Cond. Matt.*, **12** ?A383 (2000).
- <sup>72</sup> C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5064 (1999).
- <sup>73</sup> K. Kim, R. Yamamoto, *Phys. Rev. E*, **61**, R41 (2000)
- <sup>74</sup> P. H. Poole, S. C. Glotzer, A. Coniglio, N. Jan, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3394 (1997)
- <sup>75</sup> H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Sol.* **243**, 81 (1999)
- <sup>76</sup> E. Vidal Russel, N. E. Israeloff, *Nature*, **408**, 695 (2000)
- <sup>77</sup> C. Y. Wang, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6933 (2000)
- <sup>78</sup> E. Weeks, J. Crocker, C. Levitt, A. Schofield, and D. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, **287**(5453) : 627, 2000.
- <sup>79</sup> J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, Entropy theory of polymer glass formation revisited. I. General Formulation, *J Chem Phys* **124**:064901–064915, 2006.

- 
- <sup>80</sup> TR .Kirkpatrick,D.Thirumalai ,PG. Wolynes ,Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state,Phys Rev A 40:1045–1054,1989.
- <sup>81</sup> M.Meizard ,G. Parisi , Thermodynamics of glasses: A first principles computation,J Chem Phys 111:1076–1095,1999.
- <sup>82</sup> G. Biroli , J-P .Bouchaud, K. Miyazaki and D R .Reichman ,Phys Rev Lett,97:195701–1–195701–4, 2006.
- <sup>83</sup> V.Lubchenko,P G. Wolynes ,Theory of structural glasses and supercooled liquids Annu ,Rev Phys Chem 58:235–266,2007.
- <sup>84</sup> F .Ritort, P.Sollich, Glassy dynamics of kinetically constrained models,Adv Phys 52:219–342,2003.
- <sup>85</sup> D. Morineau, Y.D. Xia, C. Alba-Simionesco, J. Chem. Phys. 117, 8966 (2002)
- <sup>86</sup> A. K. Kandar, J.K. Basu, Eur. Phys. J. E 34, 95 (2011)
- <sup>87</sup> A. Shavit, R.A. Riggleman, J. Phys. Chem. B 118, 9096 (2014)
- <sup>88</sup> M. Kageshima, Eur. Phys. Lett. 107, 66001 (2014).
- <sup>89</sup> S. Mirigian, K.S. Schweitzer, J. Chem. Phys. 141, 161103 (2014)
- <sup>90</sup> S. Lang, T. Franosch, Phys. Rev. E 89, 062122 (2014)
- <sup>91</sup> F. Klameth, P. Henritzi, M. Vogel, J. Chem. Phys. 140, 144501 (2014)
- <sup>92</sup> J.R. Bordin, L.B. Krott, M.C. Barbosa, J. Phys. Chem. C 118, 9497 (2014)
- <sup>93</sup> G.L. Hunter, K.V. Edmond, E.R. Weeks, Phys. Rev. Lett. 112, 218302 (2014)
- <sup>94</sup> A. Winkler, D. Winter, P. Chaudhuri, A. Statt, P. Vimau, J. Horbach, K. Binder, Eur. Phys. J. - Spec. topics 222, 2787 (2013)
- <sup>95</sup> A. Winkler, D. Winter, P. Chaudhuri, A. Statt, P. Vimau, J. Horbach, K. Binder, Eur. Phys. J. - Spec. topics 222, 2787 (2013)
- <sup>96</sup> V. Teboul, C. Alba-Simionesco, J. Phys.:Condens. Mat., 14, 5699 (2002)
- <sup>97</sup> Y. Xia, G. Dosseh, D. Morineau, C. Alba-Simionesco, J. Phys. Chem. B, 110, 19735 (2006)
- <sup>98</sup> G.L. Hunter, K.V. Edmond, E.R. Weeks, Phys. Rev. Lett., 112, 218302 (2014)
- <sup>99</sup> F. He, L.M. Wang, R. Richert, Eur. Phys. J. - Spec. Topics, 141, 3 (2007)

- 
- <sup>100</sup> M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, New York 1990
- <sup>101</sup> S. Chaussedent, V. Teboul, A. Monteil, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7, 111 (2003)
- <sup>102</sup> M. Otsuki, *J. Phys. Soc. Japan* 77, 054002 (2008)
- <sup>103</sup> L. Berthier, G. Biroli, D. Coslovich, W. Kob, C. Toninelli, *Phys. Rev. E* 86, 031502 (2012)
- <sup>104</sup> V. Teboul, *Eur. Phys. J. B*, 51, 111 (2006)
- <sup>105</sup> Y. Zhang, G. Guo, K. Refson, Y. Zhao, *J. Phys.: Condens. Mat.*, 16, 9127 (2004)
- <sup>106</sup> J. Horbach, W. Kob, K. Binder, C.A. Angell, *Phys. Rev. E*, 54, R5897 (1996)
- <sup>107</sup> P. Ganster, M. Benoit, W. Kob, J.M. Delaye, *J. Chem. Phys.*, 120, 10172 (2004)
- <sup>108</sup> C. Brangian, W. Kob, K. Binder, *Eur. Phys. Lett.*, 53, 756 (2001)
- <sup>109</sup> V. Van Hoang, N.N. Linh, *J. Phys. Soc. Jap.*, 76, 114602 (2007)
- <sup>110</sup> V. Privman, *Finite size scaling and numerical simulation of statistical systems*, World Scientific, Singapore, 1990.
- <sup>111</sup> C. Donati and J. Jackle, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 2733 (1996).
- <sup>112</sup> B. Doliwa and A. Heuer, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, S849 (2003)
- <sup>113</sup> S. Buchner and A. Heuer, *Phys. Rev. E* 60, 6507 (1999).
- <sup>114</sup> J. Jackle, *J. Phys. IV (France)* 10, Pr7 (2000).
- <sup>115</sup> A. Heuer, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 373101 (2008).
- <sup>116</sup> L. Berthier, *Phys. Rev. Lett.* 91, 055701 (2003).
- <sup>117</sup> M. Mosayebi, E. Del Gado, P. Ilg, and H. C. Öttinger, *Phys. Rev. Lett.* 104, 205704 (2010).
- <sup>118</sup> S. Karmakara, C. Dasgupta, and S. Sastry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106, 3675 (2009).
- <sup>119</sup> J.R Barnavar et J.C Phillips, *Phy. Rev. B*, 28, 4716, 1983.
- <sup>120</sup> W.H. Zachariasen, *J. Am. Soc.*, 54, 3841, 1932.
- <sup>121</sup> R.A. Murray et W.Y. Ching, *Phy. Rev. B* 39, 1320, 1989.



- 
- <sup>122</sup> J. Dixmier., J. phys. France 2, 1011, 1992.
- <sup>123</sup> B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. chem. Phys. 27, 1208 (1957).
- <sup>124</sup> J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell, Phys. Rev. E 54, (1996) R5897
- <sup>125</sup> K. Kim, R. Yamamoto, Phys. Rev. E 61 (2000) R41
- <sup>126</sup> C. W. Gear, Numerical Initial Value Problems in ordinary Differential Equations (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971).
- <sup>127</sup> C. W. Gear, (Argonne National Lab Report and ANL-7126, Argonne and IL, 1966).
- <sup>128</sup> M.P. Allen and D.J. Tildesley, Oxford University Press (1990).
- <sup>129</sup> M. Saiddine. Simulation numérique de mouvements moléculaires photo-induits par la photo-isomérisation de molécules chromophores diluées dans un polymère, Physics. Université d'Angers, 2010
- <sup>130</sup> A. Rahman, Phys. Rev. 136, (1964) A405
- <sup>131</sup> J A. Natansohn and P. Rochon. « Photoinduced motions in azo-containing polymers ». Chemical Reviews, 102(11) :4139–4175, 2002
- <sup>132</sup> J. A. Delaire and k. Nakatani. « Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials ». Chemical Reviews, 100(5) :1817–1845, 2000
- <sup>133</sup> N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. P. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar And S. K. Tripathy. « Surface relief structures on azo polymer films ». Journal Of Materials Chemistry, 9(9) :1941–1955, 1999
- <sup>134</sup> K. Ichimura. « Photoalignment of liquid-crystal systems ». Chemical Reviews, 100(5) :1847–1873, 2000
- <sup>135</sup> C. D. Eisenbach, Makromol. Chem Rapid Communications. 1, 287 (1980).
- <sup>136</sup> N. Sarkar, A. Sarkar and S. Sivaram, Applied. Polymer Science. 81, 2923 (2001).
- <sup>137</sup> N. S. Neporent, O. V. Stolbova, Optical Spectroscopy. 10, 146 (1961).
- <sup>138</sup> B. S. Neporent and O. V. Stolbova. « The Orientation Photodichroism Of Viscous Solutions ». Optika I Spektroskopiya, 10(2) :287–288, 1961.

- 
- <sup>139</sup> B. S. Neporent and O. V. Stolbova. « Reversible Orientation Photo Dichroism In Viscous Solutions Of Complex Organic Substances». *Optika I Spektroskopiya*, 14(5) :624–633, 1963.
- <sup>140</sup> X. T. Li, A. Natansohn and P. Rochon, *Applied Physics Letters*. 74, 3791 (1999).
- <sup>141</sup> P. S. Ramanujam, M. Pedersen and S. Hvilsted, *Applied Physics Letters*. 74, 3227 (1999).
- <sup>142</sup> A. Natansohn and P. Rochon: in *Photoreactive Organic Thin Films*, ed. Z. Sekkat and W. Knoll (Academic Press, San Diego, 2002).
- <sup>143</sup> S. Kawata and Y. Kawata, *Chemical Reviews*. 100, 1777, (2000).
- <sup>144</sup> C. J. Barrett, A. L. Natansohn and P. L. Rochon. « Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films ». *Journal of physical Chemistry*, 100(21) :8836–8842, 1996.
- <sup>145</sup> C. J. Barrett, P. L. Rochon and A. L. Natansohn, *Journal of chemical physics*. 109, 1505 (1998)
- <sup>146</sup> N. K. Viswanathan et al., *Journal of Physical Chemistry B*. 72, 2096 (1998)
- <sup>147</sup> J. Kumar et al., *Applied Physics Letters*. 72, 2096 (1998).
- <sup>148</sup> P. Lefin, C. Fiorini and J. M. Nunzi. « Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices ». *Pure and applied optics*, 7(1) :71–82, 1998.
- <sup>149</sup> T. G. Pedersen and P. M. Johansen. « Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers ». *Physical review Letters*, 79(13) :2470–2473, 1997
- <sup>150</sup> T. G. Pedersen and P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted. « Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers ». *Physical review letters*, 80(1) :89–92, 1998
- <sup>151</sup> T. G. Pedersen and P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted. « Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers ». *Physical review letters*, 80(1) :89–92, 1998
- <sup>152</sup> Anderson PW. *Through the glass lightly*. *Science*. 1995; 267(5204):1615-1616.
- <sup>153</sup> Binder K, Kob W. *Glassy Materials and Disordered Solids*. Singapore: 2. World Scientific; 2011.
- <sup>154</sup> Wolynes PG, Lubchenko V. *Structural Glasses and Supercooled Liquids*. Hoboken: Wiley; 2012.

- 
- <sup>155</sup> Debenedetti PG. *Metastable Liquids*. Princeton: Princeton Univ Press; 4. 1996.
- <sup>156</sup> Angell CA. Formation of glasses from liquids and biopolymers. 5. *Science*. 1995; 267(5206):1924-1935.
- <sup>157</sup> Mauro NA, Blodgett M, Johnson ML, Vogt AJ, Kelton KF. A structural 6. signature of liquid fragility. *Nat Commun*. 2014; 5:4616. doi: 10.1038/ncomms5616.
- <sup>158</sup> Berthier L, Biroli G, Bouchaud JP, Cipelletti L, Van Saarloos W. 7. *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Media*. Oxford: Oxford Univ Press; 2011.
- <sup>159</sup> Vogel M, Glotzer SC. Temperature dependence of spatially 8. heterogeneous dynamics in a model of viscous silica. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*. 2004; 70(6 Pt 1):061504.
- <sup>160</sup> Vogel M, Glotzer SC. Spatially heterogeneous dynamics and dynamic 9. facilitation in a model of viscous silica. *Phys. Rev. Lett*. 2004; 92(25 Pt 1):255901.
- <sup>161</sup> Teboul V, Monteil A, Fai LC, Kerrache A, Maabou S. An investigation 10. of string-like cooperative motion in a strong network glass-former. *Eur. Phys. J. B*. 2004; 40(1):49-54. doi: 10.1140/epjb/e2004-00237-3.
- <sup>162</sup> Kerrache A, Teboul V, Guichaoua D, Monteil A. Aging effects 11. in supercooled silica: a molecular dynamics investigation. *J. Non-Crystal. Sol*. 2003; 322(1-3):41-45. doi:10.1016/S0022-3093(03)00170-4.
- <sup>163</sup> Morineau D, Xia YD, Alba-Simionesco C. Finite size and surface 12. effects on the glass transition of liquid toluene confined in cylindrical mesopores. *J. Chem. Phys*. 2002; 117:8966.
- <sup>164</sup> Bandar AK, Basu JK. Experimental evidence for interplay of dynamic 13. heterogeneity and finite-size effect in glassy polymers. *Eur Phys J E Soft Matter*. 2011; 34(9):95. doi: 10.1140/epje/i2011-11095-6.
- <sup>165</sup> Shavit A, Riggleman RA. Physical aging, the local dynamics of glass-14. forming polymers under nanoscale confinement. *J. Phys. Chem. B*. 2014; 118(30):9096-9103. doi: 10.1021/jp502952n.
- <sup>166</sup> Kageshima M. Layer resolved relaxation dynamics of confined 15. water analyzed through sub-nanometer shear measurement. *Eur. Phys. Lett*. 2014; 107:66001. doi: 10.1209/0295-5075/107/66001.
- <sup>167</sup> Mirigian S, Schweitzer KS. Slow relaxation, spatial mobility 16. gradients and vitrification in confined films. *J. Chem. Phys*. 2014; 141(16):161103. doi: 10.1063/1.4900507.
- <sup>168</sup> Lang S, Franosch T. Tagged particle motion in a dense confined liquid. 17. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*. 2014; 89(6):062122.

- 
- <sup>169</sup> Klameth F, Henritzi P, Vogel M. Static and dynamic length scales 18. in supercooled liquids: Insight from molecular dynamics simulations of water and tri-propylene oxide. *J. Chem. Phys.* 2014; 140(14):144501. doi: 10.1063/1.4870089.
- <sup>170</sup> Bordin JR, Krott LB, Barbosa MC. Surface phase transition in 19. anomalous fluid in nanoconfinement. *J. Phys. Chem. C.* 2014; 118(18):9497-9506. doi: 10.1021/jp5010506.
- <sup>171</sup> Winkler A, Winter D, Chaudhuri P, Statt A, Vimau P, Horbach, et al. 20. Computer simulations of structure, dynamics and phase behavior of colloidal fluids in confined geometry and under shear. *Eur. Phys. J. - Spec. topics.* 2013; 222(11):2787-2801. doi: 10.1140/epjst/e2013-02058-y.
- <sup>172</sup> Xia Y, Dosseh G, Morineau D, Alba-Simionesco C. Phase diagram 21. and glass transition of confined benzene. *J. Phys. Chem. B.* 2006; 110(39):19735.
- <sup>173</sup> Hunter GL, Edmond KV, Weeks ER. Boundary mobility 22. controls glassiness in confined colloidal liquids. *Phys. Rev. Lett.* 2014; 112(21):218302. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.218302>.
- <sup>174</sup> He F, Wang LM, Richert R. Confined viscous liquids: interfacial 23. versus finite size effects. *Eur. Phys. J. - Spec. Topics.* 2007; 141(1):3. doi: 10.1140/epjst/e2007-00008-0.
- <sup>175</sup> Allen MP, Tildesley DJ. *Computer Simulation of Liquids.* New York: 24. Oxford University Press; 1990.
- <sup>176</sup> Griebel M, Knapek S, Zumbusch G. *Numerical Simulation in 25. Molecular Dynamics.* Berlin: Springer-Verlag; 2007.
- <sup>177</sup> Frenkel D, Smit B. *Understanding Molecular Simulation.* San Diego: 26. Academic Press; 1996.
- <sup>178</sup> Accary JB, Teboul V. Time versus temperature rescaling for coarse 27. grain molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 2012; 136(9):0194502. doi: 10.1063/1.3690094.
- <sup>179</sup> Kim K, Yamamoto R. *Phys. Rev. E.* 2000; 61:R41. 28.
- <sup>180</sup> Otsuki M. Finite size scaling for non linear rheology of fluids 29. confined in a periodic box. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008; 77:054002. doi: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.77.054002>.
- <sup>181</sup> Berthier L, Biroli G, Coslovich D, Kob W, Toninelli C. Finite size effects 30. in the dynamics of glass-forming liquids. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys.* 2012; 86(3 Pt 1):031502.
- <sup>182</sup> Teboul V. Cooperative motions in a finite size model of liquid silica: 31. an anomalous behavior. *Eur. Phys. J. B.* 2006; 51(1):111-118. doi: 10.1140/epjb/e2006-00186-9.

- 
- <sup>183</sup> Horbach J, Kob W, Binder K, Angell CA. Finite-size effects in 32. simulations of glass dynamics. *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids RelatInterdiscip Topics*. 1996; 54(6): R5897-R5900.
- <sup>184</sup> Van Hoang V, Linh NN. Finite-size effects on static and dynamic 33. properties of non-periodic boundary conditions supercooled liquids. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007; 76:11402.doi: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.76.114602>.
- <sup>185</sup> Zhang Y, Guo G, Refson K, Zhao Y. Finite-size effect at both high 34. and low temperatures in molecular dynamics calculations of the self-diffusion coefficient and viscosity of silica. *J. Phys: Condens. Matter*. 2004; 16(50):9127. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/50/003>.
- <sup>186</sup> Ganster P, Benoit M, Kob W, Delaye JM. Structural properties of a 35. calcium aluminosilicate glass from molecular-dynamics simulations: a finite size effects study. *J. Chem. Phys.*2004; 120:1172. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1724815>.
- <sup>187</sup> Yamamoto R, Onuki A. Heterogeneous diffusion in highly 36. supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* 1998; 81:4915-4918.doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4915>.
- <sup>188</sup> Shi Z, Debenedetti PG, Stillinger FHJ. Relaxation processes in liquids: 37. Variations on a theme by Stokes and Einstein. *J Chem Phys*. 2013; 138(12):12A526. doi: 10.1063/1.4775741.
- <sup>189</sup> Schroer CFE, Heuer A. Anomalous Diffusion of Driven Particles in 38. Supercooled Liquids. *Phys. Rev. Lett.* 2013; 110(6):067801.
- <sup>190</sup> Furukawa A, Kim K, Saito S, Tanaka H. Anisotropic Cooperative 39. Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids. *Phys. Rev. Lett.* 2009; 102(1):016001.
- <sup>191</sup> Iwashita T, Egami T. Atomic Mechanism of Flow in Simple Liquids 40. under Shear. *Phys. Rev. Lett.* 2012; 108(19):196001.
- <sup>192</sup> Gleim T, Kob W, Binder K. How does the Relaxation of a Supercooled 41. Liquid Depend on its Microscopic Dynamics ?*Phys. Rev. Lett.* 1998; 81:4404. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4404>.
- <sup>193</sup> Saltzman EJ, Schweitzer KS. Activated Hopping and Dynamical 42. Fluctuation effects in Hard Sphere Suspensions and Fluids. *J. Chem. Phys.* 2006; 125(4):44509.
- <sup>194</sup> Teboul V, Le Duff Y. Isotropic and Anisotropic Interaction Induced 43. Scattering in Liquid Argon. *J. Chem. Phys.* 1997; 107:10415-10419. <http://dx.doi.org/10.1063/1.474205>.

- 
- <sup>195</sup> Le Duff Y, Teboul V. Collision Induced Light Scattering in the Far 44. Rayleigh Wing of Gaseous Nitrogen. *Phys. Lett. A.* 1991; 157:44-46. doi:10.1016/0375-9601(91)90406-X.
- <sup>196</sup> Saiddine M, Teboul V, Nunzi JM. Isomerization-induced surface 45. relief gratings formation: a comparison between the probe and the matrix dynamics. *J. Chem. Phys.* 2010; 133(4):044902. doi: 10.1063/1.3465577.
- <sup>197</sup> Van Hoang V. Atomic Mechanism of glass-to liquid transition in 46. simple monatomic glasses. *Philos. Mag.* 2011; 91(26):3443-3455. doi: 10.1080/14786435.2011.581706.
- <sup>198</sup> J. Horbach and W. Kob, *Phys. Rev. E* 64, (2001) 041503
- <sup>199</sup> W. Kob, M. Nauroth, and F. Sciortino, *J. Non-Cryst. Sol.* 307-310, (2002) 939.
- <sup>200</sup> P.W. Anderson, *Science* 267, 1610 (1995).
- <sup>201</sup> K. Binder, W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids*, World Scientific, Singapore 2011
- <sup>202</sup> P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton Univ. Press, Princeton 1996
- <sup>203</sup> P.G. Wolynes, V. Lubchenko, *Structural Glasses and Supercooled Liquids*, Wiley, Hoboken 2012
- <sup>204</sup> G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965)
- <sup>205</sup> J.P. Garrahan, D. Chandler, *Phys. Rev. Lett.* 89, 035704 (2002).
- <sup>206</sup> G. Tarjus, S.A. Kivelson, Z. Nussimov, P. Viot, *J. Phys.:Condens. Matter* 17, R1143 (2005).
- <sup>207</sup> D. Kivelson, S.A. Kivelson, X.L. Zhao, Z. Nussimov, G. Tarjus, *Physica A* 219, 27 (1995).
- <sup>208</sup> T.R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, P.G. Wolynes, *Phys. Rev. A* 40, 1045 (1989).
- <sup>209</sup> X.Y. Xia, P.G. Wolynes, *PNAS* 97, 2990 (2000).
- <sup>210</sup> J. W. Gotze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A mode-coupling theory* (Oxford University Press, Oxford 2008).
- <sup>211</sup> F. Ritort, P. Sollich, *Adv. Phys.* 52, 219 (2003).
- <sup>212</sup> D. Chandler, J.P. Garrahan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 61, 191 (2010).
- <sup>213</sup> L. Berthier, G. Biroli, J.P. Bouchaud, L. Cipelletti, W. Van Saarloos, *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Media*, Oxford Univ. Press, Oxford 2011

- 
- <sup>214</sup> M. Vogel, S.C. Glotzer, Phys. Rev. E 70, 061504 (2004).
- <sup>215</sup> M. Vogel, S.C. Glotzer, Phys.Rev. Lett. 92, 255901 (2004).
- <sup>216</sup> V. Teboul, A. Monteil, L.C. Fai, A. Kerrache, S. Maabou, Eur. Phys. J. B 40, 49-54 (2004).
- <sup>217</sup> Z. Zheng, R. Ni, F. Wang, M. Dijkstra, Y. Wang, Y. Han, Nature Comm. 5, 3829 (2014).
- <sup>218</sup> C.A. Angell, Science 267, 1924-1935 (1995).
- <sup>219</sup> N.A. Mauro, M. Blodgett, M.L. Johnson, A.J. Vogt, K.F. Kelton, Nature Comm. 5, 4616 (2014).
- <sup>220</sup> R. Yamamoto, K. Kim, J. de Phys. IV 10, Pr7-15 (2000).
- <sup>221</sup> M. Otsuki, J. Phys. Soc. Japan 77, 054002 (2008).
- <sup>222</sup> L. Berthier, G. Biroli, D. Coslovich, W. Kob, C. Toninelli, Phys. Rev. E 86, 031502 (2012).
- <sup>223</sup> V. Teboul, Eur. Phys. J. B 51, 111 (2006).
- <sup>224</sup> J. Horbach, W. Kob, K. Binder, C.A. Angell, Phys. Rev. E 54, R5897 (1996).
- <sup>225</sup> V. Van Hoang, N.N. Linh, J. Phys. Soc. Japan 76, 11402 (2007).
- <sup>226</sup> Y. Zhang, G. Guo, K. Refson, Y. Zhao, J. Phys.: Condens. Matter 16, 9127 (2004).
- <sup>227</sup> P. Ganster, M. Benoit, W. Kob, J.M. Delaye, J. Chem. Phys. 120, 1172 (2004).
- <sup>228</sup> S. Karmakar, C. Dasgupta, S. Sastry, PNAS 106, 3675- 3679 (2009).
- <sup>229</sup> S. Taamalli, A. Saim, H. Belmabrouk, V. Teboul, J. Ap. Theo. 1, 16-20 (2016).
- <sup>230</sup> K. Kim, R. Yamamoto, Phys. Rev. E 61, R41 (2000).
- <sup>231</sup> M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, New York 1990
- <sup>232</sup> M. Griebel, S. Knappek, G. Zumbusch, Numerical Simulation in Molecular Dynamics, Springer-Verlag, Berlin 2007
- <sup>233</sup> D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation, Academic Press, San Diego 1996
- <sup>234</sup> R. Yamamoto, A. Onuki, Phys. Rev. Lett. 81, 4915 (1998)

- 
- <sup>235</sup> P. Charbonneau, G. Tarjus, *Phys. Rev. E* 87, 042305 (2013)
- <sup>236</sup> C.F.E. Schroer, A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.* 110, 067801 (2013).
- <sup>237</sup> A. Furukawa, K. Kim, S. Saito, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 102, 016001 (2009).
- <sup>238</sup> T. Gleim, W. Kob, K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4404 (1998).
- <sup>239</sup> T. Iwashita, T. Egami, *Phys. Rev. Lett.* 108, 196001 (2012).
- <sup>240</sup> E.J. Saltzman, K.S. Schweitzer, *J. Chem. Phys.* 125, 044509 (2006).
- <sup>241</sup> V. Teboul, Y. Le Duff, *J. Chem. Phys.* 107, 10415-10419 (1997).
- <sup>242</sup> J.B. Accary, V. Teboul, *J. Chem. Phys.* 136, 0194502 (2012).
- <sup>243</sup> D. Morineau, Y.D. Xia, C. Alba-Simionesco, *J. Chem. Phys.* 117, 8966 (2002).
- <sup>244</sup> A.K. Bandar, J.K. Basu, *Eur. Phys. J. E* 34, 95 (2011).
- <sup>245</sup> A. Shavit, R.A. Riggleman, *J. Phys. Chem. B* 118, 9096 (2014)
- <sup>246</sup> M. Kageshima, *Eur. Phys. Lett.* 107, 66001 (2014)
- <sup>247</sup> S. Mirigian, K.S. Schweitzer, *J. Chem. Phys.* 141, 161103 (2014)
- <sup>248</sup> S. Lang, T. Franosch, *Phys. Rev. E* 89, 062122 (2014)
- <sup>249</sup> F. Klameth, P. Henritzi, M. Vogel, *J. Chem. Phys.* 140, 144501 (2014)
- <sup>250</sup> J.R. Bordin, L.B. Krott, M.C. Barbosa, *J. Phys. Chem. C* 118, 9497 (2014)
- <sup>251</sup> A. Winkler, D. Winter, P. Chaudhuri, A. Statt, P. Vimau, J. Horbach, K. Binder, *Eur. Phys. J. - Spec. topics* 222, 2787 (2013)
- <sup>252</sup> Y. Xia, G. Dosseh, D. Morineau, C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. B*, 110, 19735 (2006)
- <sup>253</sup> G.L. Hunter, K.V. Edmond, E.R. Weeks, *Phys. Rev. Lett.*, 112, 218302 (2014)
- <sup>254</sup> F. He, L.M. Wang, R. Richert, *Eur. Phys. J. - Spec. Topics*, 141, 3 (2007)
- <sup>255</sup> A.P. Kerasidou, Y. Mauboussin, V. Teboul, *Chem. Phys.*, 450, 91 (2015).
- <sup>256</sup> S. Toxvaerd, J.C. Dyre, *J. Chem. Phys.*, 134, 081102 (2011).
- <sup>257</sup> H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* 81, 3684-3690 (1984).



- 
- <sup>258</sup> C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole, S.C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2338-2341 (1998).
- <sup>259</sup> Y. Gebremichael, M. Vogel, S.C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* 120, 4415-4427 (2004).
- <sup>260</sup> Y. Gebremichael, M. Vogel, S.C. Glotzer, *Mol. Sim.* 30, 281-287 (2004).
- <sup>261</sup> N. Giovambattista, M.G. Mazda, S.V. Buldyrev, F.W. Starr, H.E. Stanley, *J. Phys. Chem. B* 108, 6655-6662 (2004).
- <sup>262</sup> N. Giovambattista, S.V. Buldyrev, H.E. Stanley, F.W. Starr, *Phys. Rev. E* 72, 011202 (2005).
- <sup>263</sup> L. Berthier, G. Biroli, J.P. Bouchaud, L. Cipelletti, W. Van Saarloos, *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Media*, Oxford Univ. Press, Oxford 2011
- <sup>264</sup> M. Vogel, S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E* 70 (2004) 061504.
- <sup>265</sup> M. Vogel, S.C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 255901.
- <sup>266</sup> V. Teboul, A. Monteil, L.C. Fai, A. Kerrache, S. Maabou, *Eur. Phys. J. B* 40 (2004) 49-54.
- <sup>267</sup> Z. Zheng, R. Ni, F. Wang, M. Dijkstra, Y. Wang, Y. Han, *Nature Comm.* 5 (2014) 3829.
- <sup>268</sup> C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole, S.C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2338- 2341.
- <sup>269</sup> Y. Gebremichael, M. Vogel, S.C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 4415-4427.
- <sup>270</sup> Y. Gebremichael, M. Vogel, S.C. Glotzer, *Mol. Sim.* 30 (2004) 281-287.
- <sup>271</sup> K. Binder, W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids*, World Scientific, Singapore 2011
- <sup>272</sup> F. Ritort, P. Sollich, *Adv. Phys.* 52 (2003) 219.
- <sup>273</sup> D. Chandler, J.P. Garrahan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 61 (2010) 191.
- <sup>274</sup> J.P. Garrahan, D. Chandler, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 035704.
- <sup>275</sup> A. Widmer-Cooper, P. Harrowell, H. Fynewever, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 135701.
- <sup>276</sup> R. Zangi, S.A. Mackowiak, L.J. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 104501.
- <sup>277</sup> S.A. Mackowiak, J.M. Noble, L.J. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 214503.

- 
- <sup>278</sup> V. Teboul, M. Saiddine, J.M. Nunzi, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 265701.
- <sup>279</sup> V. Teboul, J.B. Accary, M. Chrysos, *Phys. Rev. E* 87 (2013) 032309.
- <sup>280</sup> R. Tavarone, P. Charbonneau, H. Stark, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 104703.
- <sup>281</sup> D. Orsi, L. Cristofolini, M.P. Fontana, E. Pontecorvo, C. Caronna, A. Fluerasu, F. Zontone, A. Madsen, *Phys. Rev. E* 82 (2010) 031804.
- <sup>282</sup> G.J. Fang, J.E. MacLennan, Y. Yi, M.A. Glaser, M. Farrow, E. Korblova, D.M. Walba, T.E. Furtak, N.A. Clark, *Nature Comm.* 4 (2013) 1521.
- <sup>283</sup> J. Vapaavuori, A. Laventure, C.G. Bazuin, O. Lebel, C. Pellerin, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13510.
- <sup>284</sup> D. Bedrov, J.B. Hooper, M.A. Glaser, N.A. Clark, *Langmuir* 32 (2016) 4004.
- <sup>285</sup> E.R. Weeks, *Macro Lett.* 6 (2017) 27.
- <sup>286</sup> Z. Zheng, R. Ni, F. Wang, M. Dijkstra, Y. Wang, Y. Han, *Nature Comm.* 5 (2014) 3829.
- <sup>287</sup> Y.M. Joshi, *Annu. Chem. Rev. Biomol. Eng.* 5 (2014) 181.
- <sup>288</sup> G.L. Hunter, E.R. Weeks, *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012) 066501.
- <sup>289</sup> P.N. Pusey, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 494202.
- <sup>290</sup> V. Krakoviack, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 065703.
- <sup>291</sup> V. Krakoviack, *Phys. Rev. E* 82 (2010) 061501.
- <sup>292</sup> V. Krakoviack, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 104504.
- <sup>293</sup> M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York 1990
- <sup>294</sup> M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin 2007
- <sup>295</sup> D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego 1996
- <sup>296</sup> C.A. Angell, *Science* 267 (1995) 1924-1935.
- <sup>297</sup> N.A. Mauro, M. Blodgett, M.L. Johnson, A.J. Vogt, K.F. Kelton, *Nature Comm.* 5 (2014) 4616.
- <sup>298</sup> E. Flenner, G. Szamel, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 9188.

- 
- <sup>299</sup> E. Flenner, G. Szamel, *Nature Comm.* 6 (2015) 7392.
- <sup>300</sup> Y.S. Elmatad, A.S. Keys, *Phys. Rev. E* 85 (2012) 061502.
- <sup>301</sup> B. Uralcan, I.A. Aksay, P.G. Debenedetti, D. Limmer, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 2733.
- <sup>302</sup> J. Zhang, F. Muller-Plathe, F. Leroy, *Langmuir* 31 (2015) 7544.
- <sup>303</sup> J.B. Accary, V. Teboul, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 0194502 .
- <sup>304</sup> V. Teboul, *Eur. Phys. J. B* 51 (2006) 111.
- <sup>305</sup> A.P. Kerasidou, Y. Mauboussin, V. Teboul, *Chem. Phys.*, 450 (2015) 91.
- <sup>306</sup> S. Taamalli, J. Hinds, S. Migirditch, V. Teboul, *Phys. Rev. E* 94 (2016) 052604.
- <sup>307</sup> V. Teboul, *Eur. Phys. J. B* 51 (2006) 111.
- <sup>308</sup> H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684-3690.
- <sup>309</sup> P. Anderson, *Science* 267, 1615 (1995)
- <sup>310</sup> S. Karmakar, C. Dasgupta, S. Sastry, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 5, 255 (2014)
- <sup>311</sup> G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965)
- <sup>312</sup> D. Chandler, J.P. Garrahan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 61, 191 (2010)
- <sup>313</sup> P.G. Wolynes, V. Lubchenko, *Structural glasses and supercooled liquids*, (Wiley, Hoboken, 2012)
- <sup>314</sup> V. Lubchenko, P.G. Wolynes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 235 (2007)
- <sup>315</sup> L. Berthier, G. Biroli, J.P. Bouchaud, L. Cipelletti, W. van Saarloos, *Dynamical heterogeneities in glasses, col loids, and granular media*, (Oxford University Press, Oxford, 1987)
- <sup>316</sup> A. Annibale, P. Sollich, *J. Stat. Mech.* 2, 1742 (2009)
- <sup>317</sup> M. Vogel, S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E* 70, 061504 (2004)
- <sup>318</sup> A.S. Keys, A.R. Abate, S.C. Glotzer, D.J. Durian, *Nature Phys.* 3, 260 (2007)
- <sup>319</sup> M.T. Cicerone, Q. Zhong, M. Tyagi, *Phys. Rev. Lett.* 113, 117801 (2014)
- <sup>320</sup> K.E. Avila, H.E. Castillo, A. Fiege, K. Vollmayr-Lee, A. Zippelius, *Phys. Rev. Lett.* 113, 025701 (2014)

- 
- <sup>321</sup> V. Teboul, M. Saiddine, J. M. Nunzi, *Phys. Rev. Lett.* 103, 265701 (2009).
- <sup>322</sup> D. Morineau, Y.D. Xia, C. Alba-Simionesco, *J. Chem. Phys.* 117, 8966 (2002)
- <sup>323</sup> A. K. Kandar, J.K. Basu, *Eur. Phys. J. E* 34, 95 (2011)
- <sup>324</sup> A. Shavit, R.A. Riggleman, *J. Phys. Chem. B* 118, 9096 (2014)
- <sup>325</sup> M. Kageshima, *Eur. Phys. Lett.* 107, 66001 (2014)
- <sup>326</sup> S. Mirigian, K.S. Schweitzer, *J. Chem. Phys.* 141, 161103 (2014)
- <sup>327</sup> S. Lang, T. Franosch, *Phys. Rev. E* 89, 062122 (2014)
- <sup>328</sup> F. Klameth, P. Henritzi, M. Vogel, *J. Chem. Phys.* 140, 144501 (2014)
- <sup>329</sup> J.R. Bordin, L.B. Krott, M.C. Barbosa, *J. Phys. Chem. C* 118, 9497 (2014)
- <sup>330</sup> G.L. Hunter, K.V. Edmond, E.R. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* 112, 218302 (2014)
- <sup>331</sup> A. Winkler, D. Winter, P. Chaudhuri, A. Statt, P. Vimau, J. Horbach, K. Binder, *Eur. Phys. J. - Spec. topics* 222, 2787 (2013)
- <sup>332</sup> V. Teboul, C. Alba-Simionesco, *J. Phys.:Condens. Mat.*,14, 5699 (2002)
- <sup>333</sup> V. Teboul, C. Alba-Simionesco, *Chem. Phys.*, 317, 245 (2005)
- <sup>334</sup> Y. Xia, G. Dosseh, D. Morineau, C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. B*, 110, 19735 (2006)
- <sup>335</sup> G.L. Hunter, K.V. Edmond, E.R. Weeks, *Phys. Rev. Lett.*, 112, 218302 (2014)
- <sup>336</sup> F. He, L.M. Wang, R. Richert, *Eur. Phys. J. - Spec. Topics*, 141, 3 (2007)
- <sup>337</sup> M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, New York 1990
- <sup>338</sup> S. Chaussedent, V. Teboul, A. Monteil, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7, 111 (2003)
- <sup>339</sup> K. Kim, R. Yamamoto, *Phys. Rev. E* 61, R41 (2000)
- <sup>340</sup> M. Otsuki, *J. Phys. Soc. Japan* 77, 054002 (2008)
- <sup>341</sup> L. Berthier, G. Biroli, D. Coslovich, W. Kob, C. Toninelli, *Phys. Rev. E* 86, 031502 (2012)
- <sup>342</sup> V. Teboul, *Eur. Phys. J. B*, 51, 111 (2006)

- 
- <sup>343</sup> Y. Zhang, G. Guo, K. Refson, Y. Zhao, *J. Phys.: Condens. Mat.*, 16, 9127 (2004)
- <sup>344</sup> J. Horbach, W. Kob, K. Binder, C. Angell, *Phys. Rev.E*, 54, R5897 (1996)
- <sup>345</sup> P. Ganster, M. Benoit, W. Kob, J.M. Delaye, *J. Chem. Phys.*, 120, 10172 (2004)
- <sup>346</sup> C. Brangian, W. Kob, K. Binder, *Eur. Phys. Lett.*, 53, 756 (2001)
- <sup>347</sup> V. Van Hoang, N.N. Linh, *J. Phys. Soc. Jap.*, 76, 114602 (2007)
- <sup>348</sup> V. Teboul, J.B. Accary, *Phys. Rev. E* 89, 012303 (2014).
- <sup>349</sup> J.B. Accary, V. Teboul, *J. Chem. Phys.* 139, 034501 (2013)
- <sup>349</sup> W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225 (1996)
- <sup>349</sup> V. Teboul, M. Saiddine, J.M. Nunzi, J.B. Accary, *J. Chem. Phys.* 134, 114517 (2011)
- <sup>349</sup> H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984)
- <sup>349</sup> R. Yamamoto, A. Onuki *Phys. Rev. Lett.* 81, 4915 (1998)
- <sup>351</sup> Z. Shi, P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 138, 12A526 (2013)
- <sup>352</sup> W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11225 (1996)
- <sup>353</sup> V. Teboul, M. Saiddine, J.M. Nunzi, J.B. Accary, *J. Chem. Phys.* 134, 114517 (2011)
- <sup>354</sup> H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984)
- <sup>355</sup> R. Yamamoto, A. Onuki *Phys. Rev. Lett.* 81, 4915 (1998)
- <sup>356</sup> Z. Shi, P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 138, 12A526 (2013)

# Thèse de Doctorat

Sonia TAAMALLI

## Simulation des propriétés des matériaux aux limites

### Simulation Of Properties Of Materials For Limits

#### Résumé

Ce travail est consacré à l'étude par simulation de dynamique moléculaire l'effet d'une perturbation contrôlée, utilisant des molécules photo-isomérisables sur les effets de taille finie et de surface dans les matériaux amorphes. Le présent modèle utilise le potentiel de Lennard-Jones et l'algorithme de Verlet pour résoudre les équations du mouvement. Nous avons réalisé plusieurs boîtes de simulation de tailles différentes dans le but d'étudier l'effet de la taille de la boîte sur les propriétés du matériau. Nous avons utilisé ces boîtes pour simuler le matériau à différentes températures, le matériau était avec un chromophore dilué à l'intérieur, le chromophore s'isomérisant ou non, et avec une période courte ou longue. L'étude utilise des simulations à l'échelle atomique par dynamique moléculaire où l'énergie produite par le processus de photo-isomérisation est absorbée par un thermostat, après sa dégradation thermique à l'intérieur de la matrice hôte. Par une modification continue de la forme des photochromes trans vers cis et inversement, une photo isomérisation est introduite de manière périodique. Dans ces conditions, nous avons montré que ce modèle reproduit bien les propriétés statiques et dynamiques d'un matériau amorphe. Nous avons trouvé que des hétérogénéités dynamiques apparaissent dans un liquide surfondu pour une température qui égale 120 K. Nous avons constaté que le temps de relaxation diminue en même temps que la force des mouvements coopératifs lorsque la taille du système est devient plus petite. Ces résultats suggèrent la présence de deux mécanismes physiques concurrents différents avec différentes échelles de longueur.

#### Mots clés

**Amorphe, Hétérogénéités Dynamiques, Dynamique Moléculaire, Effets de Taille**

#### Abstract

This work is devoted to the study by molecular dynamics simulation the effect of a controlled disturbance, using photo-isomerizable molecules on the finite size effects and surface in amorphous materials. This model uses the potential of Leonard Jones and the Verlet algorithm to solve the equations of motion. We realized several simulation boxes of different sizes in order to study the effect of the size of the box on the material properties. We used these boxes to simulate the material at different temperatures, the material was diluted with a chromophore inside, the chromophore isomerized or not, and with a short or long period. The study uses simulations at the atomic scale molecular dynamics where the energy produced by the photoisomerization is absorbed by a thermostat after thermal degradation within the host matrix. By a continuous change in the form of photochromes trans to cis and vice versa, a photo isomerization is introduced periodically.

Under these conditions, we have shown that this model reproduces well the static and dynamic properties of amorphous material. We found that dynamic heterogeneities appear in a supercooled liquid to a temperature equal to 120 K. We found that the relaxation time decreases along with the strength of cooperative movements when the system size is becoming smaller. These results suggest the presence of two different physical mechanisms competitors with different length scales

#### Key Words

**Amorphous, Dynamical Heterogeneity, Molecular Dynamic, Size Effects**