



Simulation numérique en physique des polymères

Plan

Quelques thématiques phares :

- Simulation : modélisation multi-échelle
- Physique des polymères : quatre exemples

ANF 2014 science des polymères - J. Baschnagel, Institut Charles Sadron, Strasbourg

avec l'équipe TSP (ICS) : H. Meyer, J. Wittmer (simulation) / A. Johner, I. Nyrkova, A. Semenov (théorie)

Modélisation multi-échelle : une thématique phare

Prix Nobel 2013 en chimie (M. Karplus, M. Levitt, A. Warshel) :
“for the development of multiscale models for complex chemical systems”

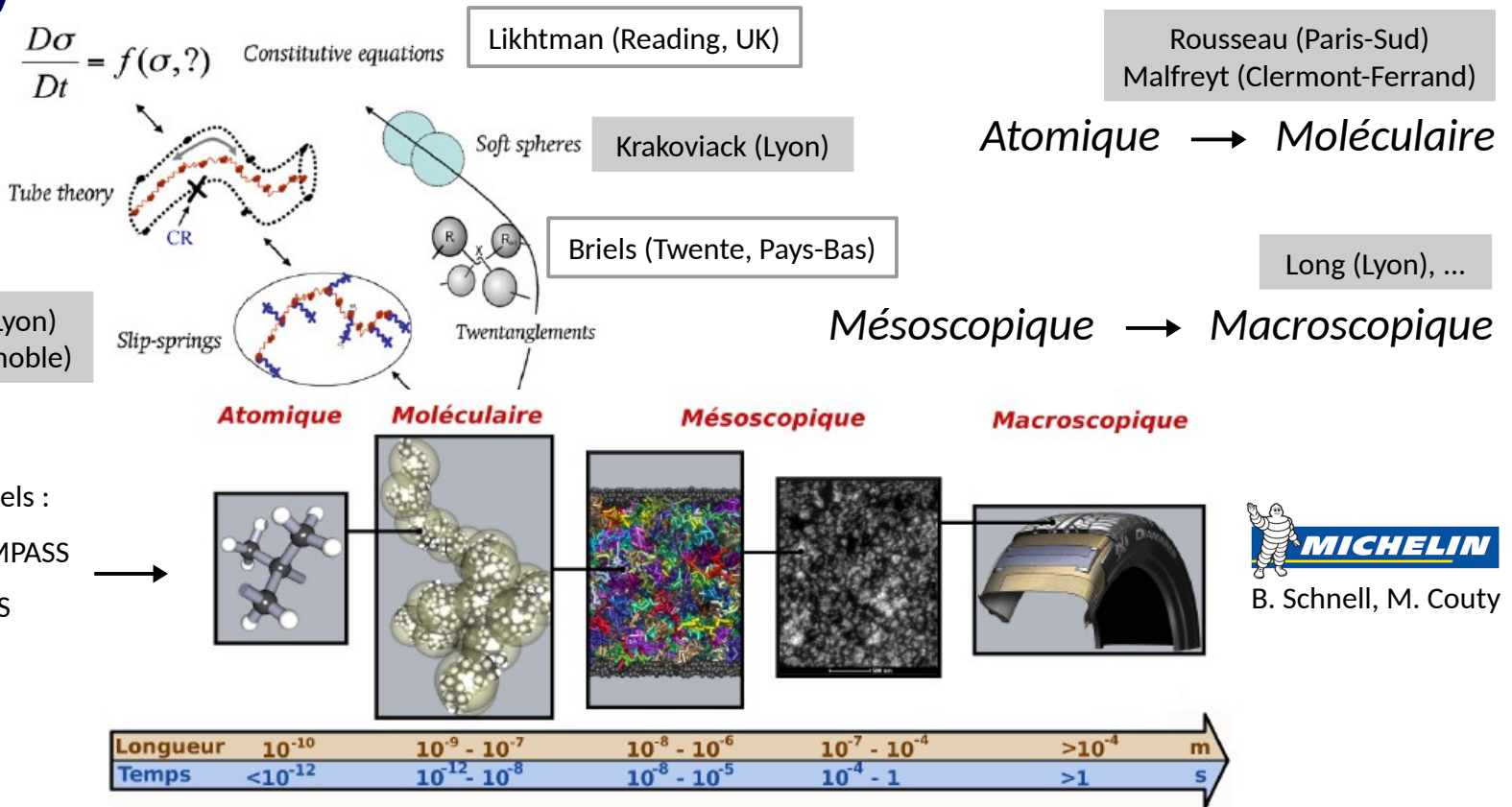
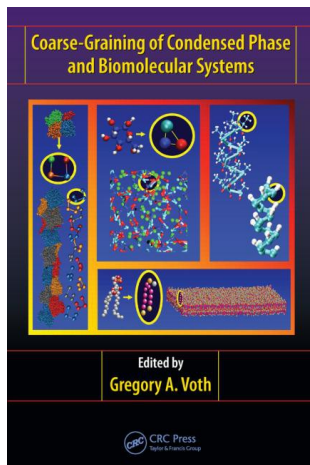


Figure prise du mémoire de thèse de G. Maurel (Clermont-Ferrand, 2014)

Modélisation multi-échelle : grande activité internationale



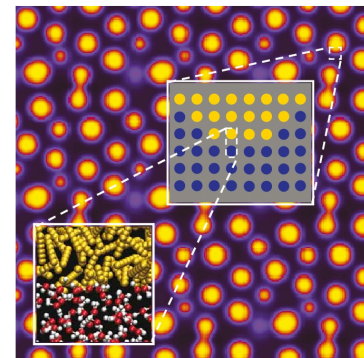
- Europe : (Cette liste n'est pas exhaustive.)
 - Allemagne : Kremer, Schmid (Mainz), Müller (Göttingen), Müller-Plathe (Darmstadt), Holm (Stuttgart), Winkler (Jülich), ...
 - Autriche : Likos (Vienne)
 - Grèce : Theodorou (Aghia Paraskevi)
 - Italie : Pierleoni (L'Aquila)
 - Pays-Bas : Briels (Twente)
 - Suisse : Kröger (Zurich)
- USA :
 - Voth (Utah), Guenza (Oregon), de Pablo (Chicago), ...
- Japon :
 - “OCTA (= growth for future) project” (Doi)



2008

Faraday Discussions Vol 144

Multiscale Modelling of
Soft Matter



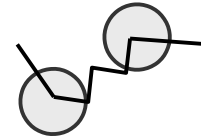
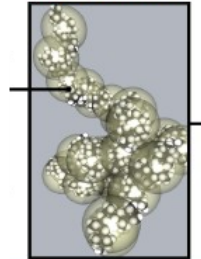
RSC Publishing

Faraday
Discussions
2009

Physique des polymères : quelques thématiques phares



Moléculaire



modèle
bille-ressort

$N \sim 100$ à 1000

de chaînes ~ 100 à 1000

- 1) Fondus de polymères : corrélations à longue portée
- 2) Interactions topologiques
- 3) Polymères vitrifiables en volume et en films minces
- 4) Systèmes auto-assemblés : deux exemples

Manques : • polyélectrolytes, ...

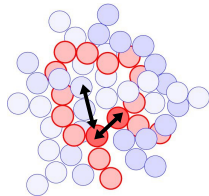
Borisov (Pau), ...

- biopolymères (protéines, ADN, ...)
- ...

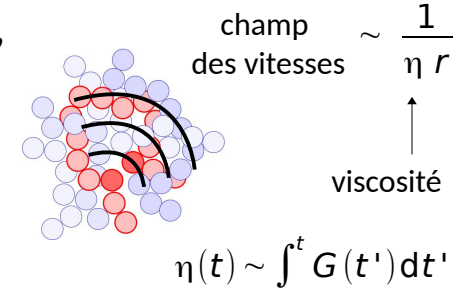
1) Correlations à longue portée dans les fondus de polymères



Manuels : écrantage, jusqu'à l'échelle monomérique,



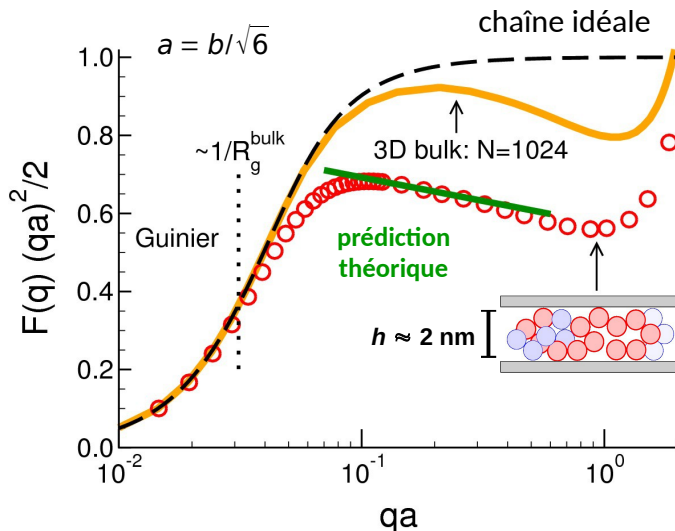
- du volume exclu ("chaîne idéale")
- des interactions hydrodynamiques



S. Obukhov (Gainesville, USA)
D. Morse (Minneapolis, USA)

Fait marquant : il n'y a pas d'écrantage jusqu'à l'échelle monomérique

Semenov, Johner,
Farago (Strasbourg)



Exemple : facteur de forme $F(q)$

simulation de chaînes flexibles ("bille-ressort")

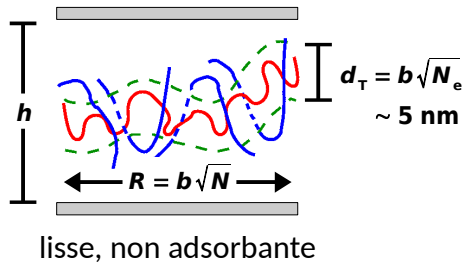
Meyer, Wittmer
(Strasbourg)

Questions :

- test expérimental (diffusion de neutrons) ?
- simulation de modèles chimiquement plus réalistes ?

Brûlet
Boué
(2000)

2) Interactions topologiques



Enchevêtrements en milieu confiné :

- $d_T \leq h \ll R$: $N_e \neq N_e(h)$

“reptation activée”

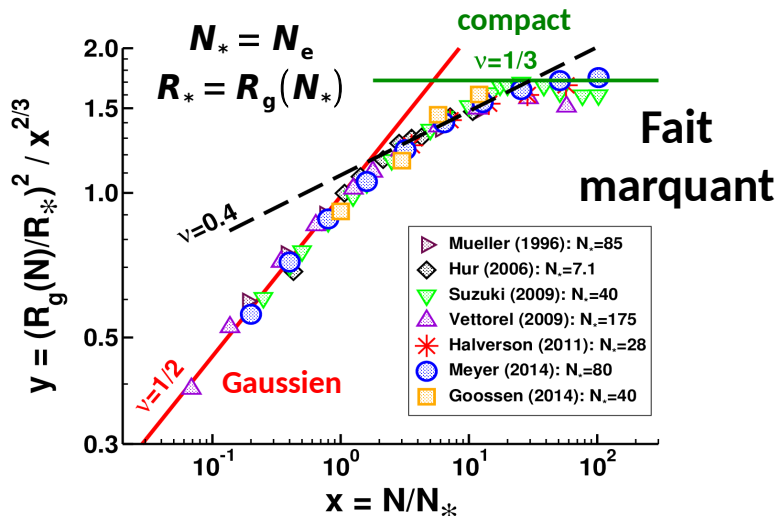
$$\frac{\eta(h)}{\eta_{\text{bulk}}} = \exp(\text{const } N b^2 / N_e h^2)$$

Semenov (1998)
Semenov, Johner (2002)

Simulation: Kröger (Zürich), Riggleman (Philadelphia), ...

- $h < d_T$: $N_e = N_e(h)$

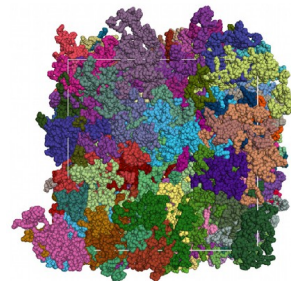
Simulation (modèle bille-ressort) :
Vladkov, Barrat (2007)
Meyer *et al.* (2007)



Fondu des polymères cycliques :

Grosberg, Obukhov, Rubinstein, Sommer, ... (théorie) /
Kremer, Winkler, ... (simulation) /
Colmenero, Richter, Vlassopoulos, ... (expérience)

Everaers (Lyon)



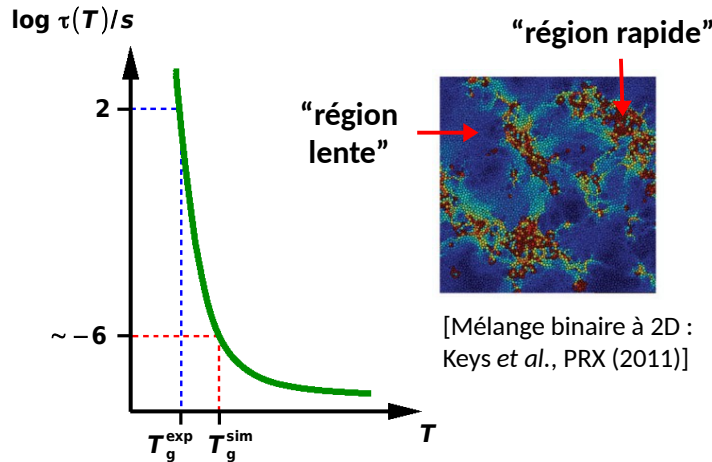
Questions :

- compact, i.e. $R_g \sim N^{1/3}$?
- dynamique, viscoélasticité ?

3) Polymères vitrifiables en volume et en films minces ...



Fait marquant : hétérogénéités dynamiques au-dessus de T_g



Transition vitreuse (polymères) :

Long, Lequeux, ... (théorie) / Meyer, JB, ... (simulation)

Douglas, Freed, Lipson, Schweizer (USA) / Colmenero (Espagne), Paul (Allemagne), ...

Transition vitreuse (liquides simples) :

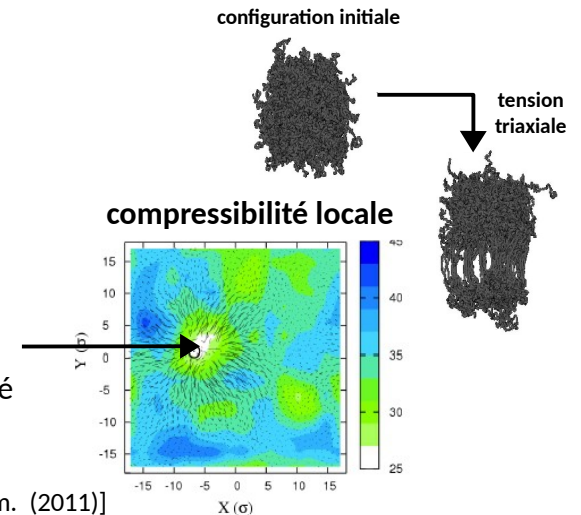
Biroli, Bouchaud, Tarjus, ... (théorie) / Berthier, Coslovich, Kob, ... (simulation)

Fait marquant : hétérogénéités mécaniques au-dessous de T_g

Barrat, Wittmer, ... / Lemaître (liquides simples)

de Pablo, Robbins (USA), Rottler (Canada), Lyulin (Pays-Bas), ...

nucléation des cavités dans les régions de forte compressibilité



[Modèle bille-ressort: Makke *et al.*, Macro. Theory Sim. (2011)]

3) ... Polymères vitrifiables en volume et en films minces



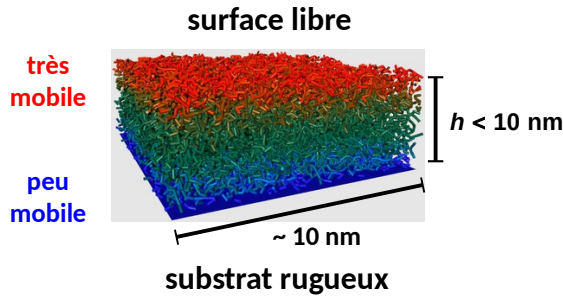
Films de polymères : faits marquants et questions

Relaxation monomérique à $T > T_g^{\text{sim}}$

Relaxation du film à $T > T_g^{\text{exp}}$

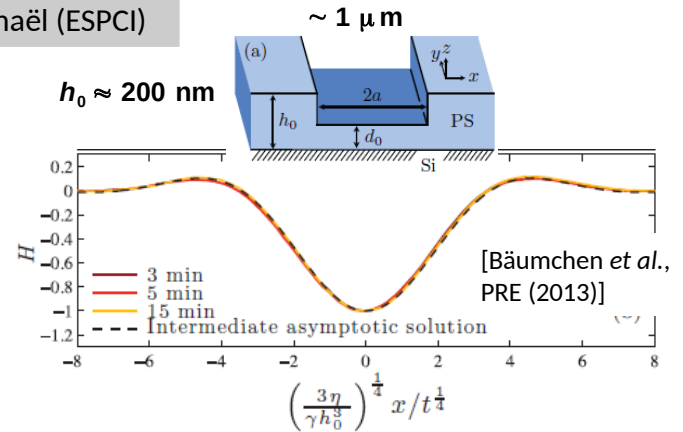
Meyer, JB, ...

de Pablo, Riggleman, Starr, ... (USA) / Lyulin (Pays-Bas), Paul (Allemagne), ...



[Modèle bille-ressort: Hanakato *et al.*, Nat. Comm. (2014)]

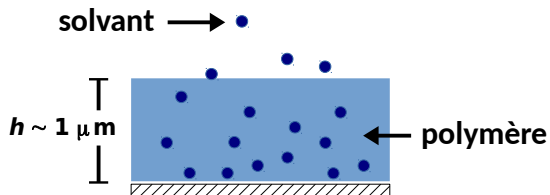
Raphaël (ESPCI)



Relaxation à $T \approx T_g^{\text{exp}}$ et $T < T_g^{\text{exp}}$

Long, ...

Doi (Japon / Chine), ...



- phys. stat. hors équilibre
- développement des équations constitutives

Questions :

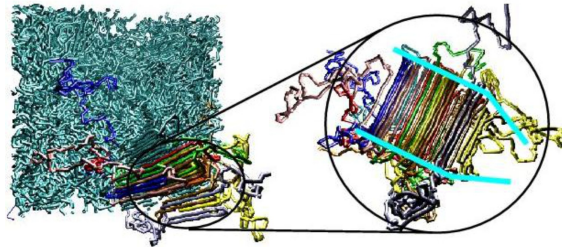
- influence du spin-coating ?
- déviations par rapport au volume (T_g , viscoélasticité, etc.) ?
- ...

4) Systèmes auto-assemblés : deux exemples



Meyer

Polymères semi-cristallins



[Modèle *coarse-grained* pour l'alcool polyvinylique]

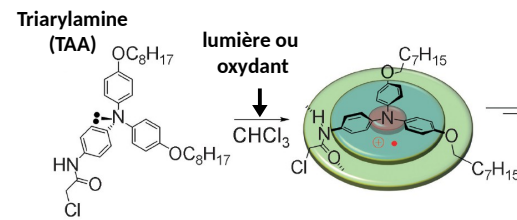
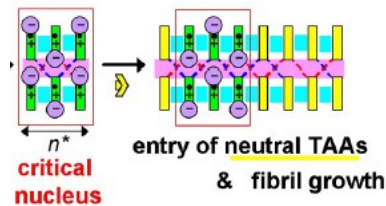
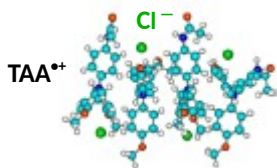
“L'hétérogénéité spatiale des enchevêtrements contrôle la cristallisation.”

simulation de très grands systèmes:
N = 1000
1000 chaînes

[Luo, Sommer, PRL (2014)]

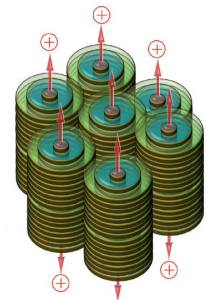
Sommer (Dresden)

Polymères supramoléculaires,
e.g. “conducting self-replicating nanowires”



[Nyrkova, Moulin *et al.*, ACS Nano (2014)]

Chimie supramoléculaire:
Giuseppone / Moulin



modélisation
quantique

physique des polymères /
de la matière condensée

morphologie / propriétés
des matériaux

modélisation multi-échelle

Nyrkova (Strasbourg) / Semenov

Point de vue sur la situation en France



Thématiques phares (aussi à l'international) :

- modélisation multi-échelle

Atomique → Moléculaire → Mésoscopique → Macroscopique

Longueur	10^{-10}	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^{-8} - 10^{-6}$	$10^{-7} - 10^{-4}$	$>10^{-4}$	m
Temps	$<10^{-12}$	$10^{-12} - 10^{-8}$	$10^{-8} - 10^{-5}$	$10^{-4} - 1$	>1	s

- dynamique / rhéologie en volume et sous confinement
 - contrainte topologique
 - hétérogénéités dynamiques / mécaniques
 - effets non linéaires (plasticité, ...)
 - ...
- systèmes auto-assemblés, polymères supramoléculaires, ...
 - rôle de la cinétique et du désordre
 - corrélation structure-fonction (polymères stimulables, systèmes électroactifs, ...)
 - ...

