

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présenté par : Melle Sarra DOUAH

*Calcul des propriétés thermodynamiques d'une chaîne
de polymère hors équilibre par simulation Monte Carlo*

Faculté : Physique
Département : Physique Energétique
Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Intitulé de la Formation : Physique

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>ZEKRI Nouredine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>SABEUR Sid Ahmed</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadrant</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>HIADSI Said</i>	<i>Professeur</i>		<i>USTO-MB</i>
<i>BOUAMRANE Rachid</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineurs</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>HASSINI Abdelatif</i>	<i>Professeur</i>		<i>Université d'Oran 2</i>

Année Universitaire : 2018-2019

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran

Mohamed Boudiaf

Faculté de Physique

Département de Physique Énergétique

THESE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
DOCTORAT LMD

Spécialité : Physique

Option : Physique

Sujet de thèse :

Calcul des propriétés thermodynamiques d'une
chaîne de polymère hors équilibre par simulation
Monte Carlo

Présenté par :

Melle Sarra DOUAH

devant le jury composé de :

Mr Nouredine ZEKRI	PROFESSEUR	(USTOMB)	PRÉSIDENT
Mr Sid Ahmed SABEUR	MAITRE DE CONFERENCES "A"	(USTOMB)	RAPPORTEUR
Mr Said HIADSI	PROFESSEUR	(USTOMB)	EXAMINATEUR
Mr Rachid BOUAMRANE	PROFESSEUR	(USTOMB)	EXAMINATEUR
Mr Abdelatif HASSINI	PROFESSEUR	(UNIV ORAN 2)	EXAMINATEUR

Sommaire

Sommaire	2
Table des figures	4
1 Généralités sur les polymères	17
1.1 Historique des polymères	17
1.2 La liaison covalente	18
1.3 La microstructure du polymère	20
1.4 Homopolymères et hétéropolymères	22
1.5 Les polymères en étoile	25
1.5.1 Les types de polymères en étoile	25
1.5.2 Synthèse des polymères en étoile	26
1.6 Propriétés structurales des polymères	28
1.6.1 La distance carrée moyenne bout-à-bout	28
1.6.2 Le rayon de giration	28
1.6.3 Conclusion	31
2 Les techniques de simulation moléculaire	33
2.1 Introduction	33
2.1.1 La dynamique moléculaire	35
2.1.2 La méthode de Monte Carlo	37
2.1.2.1 L'algorithme de Metropolis	40
2.1.2.2 Calcul des quantités structurales	44
2.2 L'algorithme de Wang-Landau	45
2.3 L'échantillonnage multicanonique	48

2.4	Application de la méthode WL au cas d'une chaîne linéaire	50
2.5	Les potentiels d'interaction	52
2.5.1	Le potentiel FENE	52
2.5.2	Le potentiel de Lennard-Jones	53
2.5.3	Cas d'un polymère semiflexible en bon solvant	54
2.5.4	Le potentiel de surface	56
2.6	Distance du centre de masse du polymère à la surface	58
2.6.1	Nombre moyen de contacts avec une surface	58
2.7	Nombre moyen de contacts intrinsèques	60
2.8	Conditions aux limites	60
2.9	L'estimation des erreurs dans la simulation	61
2.9.1	Le temps d'autocorrélation	61
2.9.2	La technique de Jackknife	63
2.10	Conclusion	65
3	Résultats et discussion	67
3.1	Introduction	67
3.2	Le modèle	69
3.3	La méthode	70
3.3.1	Détails de la simulation	71
3.3.2	Point d'adsorption critique	78
3.4	Conclusion	80
	Bibliographie	83

Table des figures

1.1	Deux façons de visualiser l'angle tétraédrique, (a) au moyen d'un tétraèdre régulier et (b) au moyen d'un cube. Les angles marqués (et tous les angles similaires) sont égaux à l'angle tétraédrique, qui est d'environ $109,5^\circ$	19
1.2	Polymérisation de monomères vinyliques.	20
1.3	Les deux isomères de séquence de polypropylène.	21
1.4	Les trois isomères structuraux du polybutadiène.	22
1.5	Les tactiques des polymères vinyliques, illustrées avec tous les carbones de la colonne vertébrale dans le plan et avec les groupes H et R pointant vers ou hors du plan.	23
1.6	Exemples d'architectures de polymères : (a) linéaires ; (b) anneau ; (c) étoile ; (d) H ; (e) un peigne ; (f) échelle ; (g) dendrimère ; (h) ramifié de manière aléatoire.	24
1.7	Présentation des différents types de copolymères.	24
1.8	Des exemples de terpolymères.	25
1.9	Classification des polymères en étoile.	26
1.10	Principe de la synthèse de polymères en étoile.	27
1.11	Illustration de la distance carré bout-à-bout pour le cas d'une chaîne de polymère linéaire. Le calcul de la moyenne se fait sur un grand nombre de chaînes.	29
1.12	Une conformation d'un polymère ramifié de façon aléatoire et son centre de masse, noté <i>cm</i>	29
2.1	Illustration de la surface d'énergie en fonction des paramètres de conformation. Le nombre de chaînes dans un état d'énergie E_n est proportionnel à $\exp(-E_n/k_B T)$. L'état le plus probable est celui d'énergie minimale E_0 . L'état de haute énergie représente un chaîne hors équilibre. L'état de basse énergie représente la chaîne dans son état stable.	39

2.2	Représentation d'une particule dans un potentiel $U(x)$ ayant deux minima A et B . Pour passer du minimum A au B , il faut remonter la barrière de potentiel ΔU	43
2.3	L'histogramme $H(E)$ en fonction de l'énergie E obtenu par simulation Wang-Landau pour le cas d'une chaîne de polymère flexible.	50
2.4	La chaleur spécifique C_v en fonction de la température T pour le cas d'une chaîne de polymère linéaire flexible.	51
2.5	La valeur moyenne de l'énergie interne $\langle E \rangle$ en fonction de la température T pour le cas d'une chaîne de polymère linéaire flexible.	51
2.6	Potentiel d'interaction entre monomères liés	52
2.7	Potentiel d'interaction entre monomères non liés	53
2.8	Représentation du potentiel d'interaction total U_{tot} par la combinaison du potentiel d'interaction entre monomères liés et non liés[1, 2].	54
2.9	Un segment du modèle de polymère semi-flexible. La distance entre deux monomères adjacents est fixée à l'unité. L'angle de liaison sur les monomères est noté v_K et le vecteur entre le K ième et le $(k + 2)$ ème monomère par $\vec{r}_{K+2,K} \equiv \vec{r}_{K+2} - \vec{r}_K$	55
2.10	Le potentiel de surface $V_{surf}(z)$ en fonction de z pour différentes valeurs de ε_s . Le minimum du potentiel est atteint pour $z = (2/5)^{1/6} \approx 0.858$	58
2.11	Représentation graphique de la simulation de l'interaction d'une chaîne de polymère avec une surface.	59
2.12	Représentation de l'estimation des erreurs par blocks dans la technique de Jackknife. Le block en haut représente l'ensemble des N mesures corrélées. Sa moyenne est donnée par \bar{O} . Pour les autres blocks, les cases en gris représentent les blocks Jackknife avec une valeur moyenne $O_{J,n}$. Les cases en blanc représentent les blocks en binning avec une valeur moyenne $O_{B,n}$, $n = 1, \dots, N_B$. Chaque bloc est de longueur k et la relation $N = N_B k$ est vérifiée.	65

3.1	Pseudo diagramme de phase d'une chaîne de polymère en étoile à 6 bras avec 10 monomères par bras, paramétrée par l'intensité du potentiel de surface ε_{surf} et la température T . Les lignes pointillées séparent les différentes phases de conformation et doivent être considérées comme un guide approximatif pour l'emplacement des limites des pseudo phases.	73
3.2	Représentation visuelle des conformations de chaînes de polymères en étoile ($f = 3$, $N_{arm} = 10$) étant thermodynamiquement pertinentes dans les régions de pseudophases respectivement représentées sur la figure 3.1. Dans les régions $A1d$, $A2d$, $AE1$, $AE2$, $AE3$ et $AE4$, les conformations sont adsorbées. $DE1$ et $DE2$ représentent des "pseudo-phases", où la chaîne de polymère en étoile est désorbée.	74
3.3	a) Profil de chaleur spécifique par monomère pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras de longueur $N = 31$ en fonction de la température T et de l'intensité d'attraction de la surface ε_{surf} . b) Courbes de chaleur spécifiques par monomère pour différentes valeurs de ε_{surf} pour un polymère en étoile à trois bras. c) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne polymère étoile à quatre bras de longueur $N = 41$. d) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère en étoile à quatre bras. e) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne de polymère en étoile à six bras de longueur $N = 61$. f) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère en étoile à six bras. Les barres d'erreur de la chaleur spécifique sont explicitement affichées dans les graphiques (b), (d) et (f). Dans tous les cas, $N_{arm} = 10$	76

- 3.4 a) Profil du rapport moyen des monomères adsorbés pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras de longueur $N = 31$ en fonction de la température T et de l'intensité d'attraction ε_{surf} . b) Les courbes de rapport moyen des monomères adsorbés pour différentes valeurs de ε_{surf} pour un polymère en étoile à trois bras. c) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne polymère étoile à quatre bras de longueur $N = 41$. d) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère étoile à quatre bras. e) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne de polymère en étoile à six bras de longueur $N = 61$. f) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère étoile à six bras. Dans tous les cas, $N_{arm} = 10$ 78
- 3.5 Comportement anisotrope des composantes du tenseur de giration, parallèles et perpendiculaires à la surface et leurs fluctuations en fonction de la température T pour une chaîne de polymère étoile à six bras de taille $N = 61$ à $\varepsilon_{surf} = 2$. Pour comparaison, nous avons également tracé la courbe de chaleur spécifique associée. 79
- 3.6 La $T_c(\infty)$ est extrapolée à partir du tracé de $T_c(N_{arm})$ par rapport à $1/N_{arm}$ qui est d'environ 1.31 pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras. Le rapport moyen des monomères adsorbés $\langle n_s \rangle$ est tracé en fonction de T pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras avec $N_{arm} = 10$, comme indiqué dans la sous figure. Le point où la tangente au point d'inflexion de la courbe rencontre l'axe des abscisse est le CAP. 80

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physique des Matériaux (LEPM) au département de physique énergétique, faculté de physique de l'USTO MB.

Je remercie vivement le Pr. ZEKRI Nouredine directeur du laboratoire LEPM pour son aide à l'aboutissement de ce travail ainsi que pour sa disponibilité pour présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude au Dr SABEUR SID AHMED, responsable du centre de calcul intensif de l'USTO MB, et mon encadreur d'avoir dirigé ce travail. Je salue sa confiance, sa patience et sa disponibilité tout au long du projet.

Mes remerciements s'adressent également à messieurs les membres du jury Pr HIADSI Saïd, Pr BOUAMRANE Rachid et Pr HASSINI Abdelatif pour leurs conseils, et pour leur disponibilité à examiner mon travail de thèse.

Mes vifs remerciements au Pr Ait Kaci Hocine pour ses conseils et suggestions au suivi de la thèse.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers parents.

Introduction Générale

Le comportement des chaînes de polymères et leurs transitions de phase représente un sujet fondamental dans la science des polymères. Comparées aux petites molécules, les polymères montrent des propriétés thermodynamiques plus complexes, telle que les transitions pelote-globule-cristal dues aux liaisons entre les monomères, qui ont attiré le plus d'attention. Ces dernières années, les développements de polymères non linéaires, tels que les polymères en étoile, en forme de peigne ou en forme d'anneau, ont éveillé un intérêt croissant des spécialistes des matériaux en raison de leurs structures complexes et de leurs propriétés uniques. Parmi ceux-ci, les polymères en étoile peuvent être considérés comme les polymères de type ramifié les plus simples où de multiples chaînes linéaires sont connectées à un noyau commun. Leurs structures régulières ont fourni des modèles appropriés pour comprendre les propriétés d'architectures des polymères plus complexes. L'étude des polymères en étoile a permis la mise en oeuvre des blocs de polymère auto-assemblés et la création de divers matériaux fonctionnels. Bien que les polymères en étoile possèdent de vastes applications, la description théorique de leurs transitions thermodynamiques sont encore rares par rapport aux polymères linéaires. Au cours des dernières décennies, les transitions thermodynamiques des polymères linéaires ont été bien étudiées à la fois par des calculs théoriques et des simulations. La transition de phase d'une chaîne de polymère se manifeste habituellement par le repliement de la macromolécule entière lorsqu'elle se trouve dans un mauvais solvant ou lorsque la température est modifiée. Au cas du repliement d'une chaîne polymère linéaire, trois types de morphologies peuvent être observées : une chaîne aléatoire étirée (l'état gazeux), la globule compacte (l'état liquide) et le cristal régulier (l'état solide). Pour un repliement induit par la température, les polymères linéaires subissent ha-

bituellement une transition en deux étapes : une transition pelote-globule de second ordre à la température la plus élevée et une transition de cristal liquide de premier ordre à la température inférieure.

Ces dernières années, les progrès remarquables des études statistiques sur les modèles de polymère réticulaire et hors réseau ont profondément touché les mécanismes détaillés de ces transitions. Des informations précises ont été obtenues grâce à de nombreuses techniques de simulation avancées.

Pour les polymères linéaires flexibles, les comportements de transition peuvent être modifiés à la fois par la taille de la chaîne de polymère et le type de d'interaction entre les monomères. Les deux transitions typiques mentionnées ci-dessus peuvent se séparer ou se combiner lorsque les interactions inter-monomères sont changés. Par conséquent, la conception de l'interaction entre les monomères peut fournir un moyen d'obtenir les propriétés thermodynamiques requises.

Plus important encore, les connaissances générales sur les transitions thermodynamiques des polymères linéaires sont utiles pour comprendre les phénomènes de transition dans les bio-macromolécules, tels que l'hélice d'acide nucléique et les problèmes de repliement des protéines. Ces études sur les transitions des polymères linéaires nous éclairent sur la question de savoir si la structure topologique d'un polymère peut également affecter son comportement de transition thermodynamique. Par rapport à la conception de l'interaction entre les monomères, la structure du polymère est une autre source importante pour affiner leurs propriétés.

Dans cette thèse, les transitions de phase d'une chaîne de polymère en étoile en bon solvant et en contact avec une surface attractive seront étudiés où l'influence des facteurs structurels tels que la longueur des bras ainsi que le nombre de bras sur la transition de phase et l'adsorption sera abordée.

Le manuscrit se compose de trois parties : Dans la première partie nous présenterons les concepts de base liés à l'étude des chaînes de polymères et leurs classifications. Nous mettrons l'accent sur le principe de synthèse des polymères en étoile et nous évoquerons les principaux paramètres d'étude de la structure des chaînes de polymères (chapitre 1).

Dans la seconde partie, les techniques de simulation moléculaire seront revisitées,

principalement, la dynamique moléculaire et la technique Monte Carlo. Deux méthodes de Monte Carlo adaptatives seront aussi présentées : l'algorithme de Wang Landau et la technique d'échantillonnage multicanonique. Les principaux potentiels d'interaction entre les monomères d'une chaîne de polymère seront abordés. Le chapitre sera clôturé par la présentation des différentes techniques de réduction d'erreur utilisées dans les simulations moléculaires (chapitre 2). La troisième partie est consacrée à l'adsorption des chaînes de polymères en étoile par des surfaces attractives où les résultats des simulations seront présentés tel que le diagramme de phase et les différentes propriétés thermodynamiques des chaînes de polymères. Une discussion de ces résultats est principalement axée sur le rôle du nombre de bras dans la chaîne (fonctionnalité du polymère en étoile) et de la taille des bras dans le phénomène d'adsorption aux surfaces attractives (chapitre 3).

Généralités sur les polymères

1.1 Historique des polymères

Une grande partie de l'histoire humaine a été influencée par la disponibilité des matériaux. En fait, l'histoire est divisée en ères portant le nom des matériaux primaires utilisés ; l'âge de la pierre, l'âge du bronze et l'âge du fer. De même, nous pouvons affirmer qu'au vingtième siècle, nous sommes entrés dans l'ère du polymère. Les humains ont utilisé des polymères naturels, appelés biopolymères pendant des siècles, sans se rendre compte qu'ils traitaient avec des macromolécules. Un excellent exemple est le caoutchouc. En effet, le caoutchouc naturel a été utilisé pendant de nombreux siècles avant d'être identifié comme polymère. Les chimistes commencèrent à polymériser des macromolécules synthétiques au milieu du dix-neuvième siècle, mais ils ne croyaient pas qu'ils créaient de très grosses molécules. Le point de vue standard au début du vingtième siècle était que ces matériaux étaient des groupes de petites molécules associées à des colloïdes, avec de mystérieuses liaisons non covalentes qui maintenaient les groupes ensemble. de nombreux scientifiques ont effectivement mesuré des masses molaires élevées pour ces matériaux (de $10^4 g/mol$ ou même $10^5 g/mol$), mais ont rejeté leurs propres mesures parce que les valeurs changeaient systématiquement avec la concentration. En 1920, Staudinger a proposé l'hypothèse macromoléculaire ; les polymères sont des molécules constituées d'unités élémentaires liées de manière covalente, appelées monomères. De ce point de vue, les propriétés colloïdales des polymères ont été

entièrement attribuées aux tailles de ces grosses molécules, appelées macromolécules ou polymères. Contrairement aux colloïdes, les macromolécules présentent des propriétés colloïdales dans tous les solvants dans lesquels elles se dissolvent, ce qui suggère fortement que les liaisons covalentes retiennent les polymères ensemble. Bien que cette hypothèse rencontra initialement une forte résistance, son acceptation progressive au cours des années 1920 permit des progrès substantiels dans le domaine au cours des années suivantes. En 1929, Carothers avait synthétisé une variété de polymères avec des structures bien définies, et l'âge du polymère était né. Au cours des trente années suivantes, les principaux concepts de la science des polymères ont été établis. Des outils de synthèse de polymères aussi que la plupart des fondements de la physique des polymères ont été introduits au cours de cette période. La fin du vingtième siècle a été marquée par de nombreuses questions sur le comportement des polymères de topologie complexe, la cristallisation des polymères, les polymères cristallins liquides et les polymères chargés sont des exemples de domaines de recherche actifs en physique des polymères. Ces exemples particuliers sont également très pertinents pour comprendre le fonctionnement des biopolymères importants, tels que l'ADN, l'ARN et les protéines[3].

1.2 La liaison covalente

La liaison covalente est à la base de l'enchaînement des unités constituant un polymère. Les liaisons covalentes les plus simples sont constituées de paires d'électrons, un électron provenant de chacun des deux atomes liés, contribués par sa couche d'électrons la plus à l'extérieur. Les deux électrons de chaque paire ont la même fonction d'onde spatiale, mais ont des spins opposés pour se conformer au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux particules de spin $\frac{1}{2}$ dans un même système ne peuvent avoir la même fonction d'onde totale. Considérons maintenant un atome de carbone lié à quatre autres atomes du même genre, disons des atomes d'hydrogène ou des atomes de chlore (CH_2 , CH_4 , *ect.*). L'enveloppe extérieure de l'atome de carbone a maintenant huit électrons, le nombre maximum qu'il peut contenir pour que le principe de Pauli soit respecté. Ces quatre liaisons sont clairement complètement équivalentes et, parce qu'il n'y a pas d'autres électrons dans la couche externe de l'atome de carbone,

la répulsion mutuelle entre les liaisons et les exigences de symétrie assurent qu'elles sont toutes séparées les unes des autres par le même angle. Cela signifie que les atomes d'hydrogène ou de chlore doivent se trouver aux sommets d'un tétraèdre régulier (voir figure).

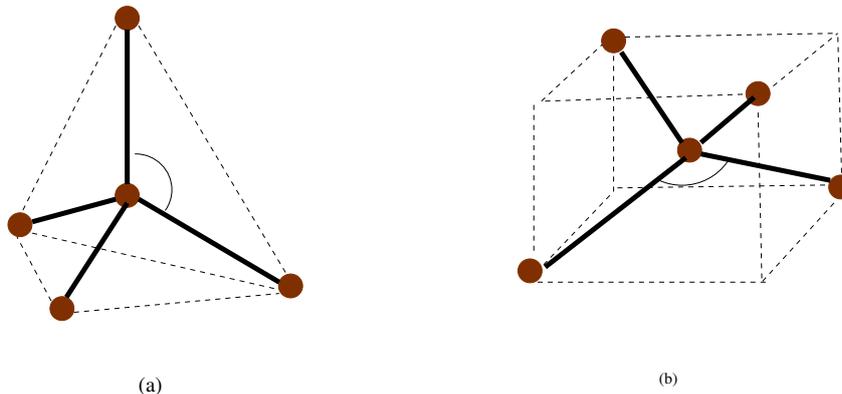


FIGURE 1.1 – Deux façons de visualiser l'angle tétraédrique, (a) au moyen d'un tétraèdre régulier et (b) au moyen d'un cube. Les angles marqués (et tous les angles similaires) sont égaux à l'angle tétraédrique, qui est d'environ $109,5^\circ$.

Un autre atome important pour les polymères est l'atome d'oxygène. Cet atome a six électrons dans sa coquille externe et cette coquille peut être efficacement complétée si l'atome d'oxygène est lié à deux autres atomes. On pourrait d'abord s'attendre à ce que les deux liaisons soient séparées de 180° , mais c'est négliger le fait que les autres électrons de l'enveloppe extérieure ne sont pas impliqués dans la liaison. La théorie la plus simple suggère que l'angle entre les liaisons soit de 90° , mais cela néglige divers effets tels que la répulsion de Coulomb entre les atomes non liés, c'est-à-dire les deux atomes liés à l'atome d'oxygène et la répulsion entre les liaisons. Ces effets provoquent l'ouverture de l'angle légèrement et l'angle typique trouvé dans divers composés est d'environ 110° . De même, les liaisons formées par l'atome d'azote triplement lié qui se produit fréquemment dans les polymères se trouvent dans un plan à environ 120° les unes par rapport aux autres. Il faut noter que les valeurs exactes des angles dans une molécule particulière dépendent de la nature des autres atomes ou groupes liés au groupe montré, pour des raisons similaires à celles qui font dévier les angles de ceux prédits par les modèles les plus simples.

1.3 La microstructure du polymère

Le mot (poly)-(mer) signifie (plusieurs)-(parties) et se réfère à des molécules constituées de nombreuses unités élémentaires, appelées monomères (Les chimistes utilisent le terme monomère pour indiquer une petite molécule représentant un groupe d'atomes capable de polymériser). Les monomères sont des unités répétitives structurales d'un polymère qui sont reliées les unes aux autres par des liaisons covalentes [4]. La structure entière du polymère est générée pendant la polymérisation, le processus par lequel les unités élémentaires (monomères chimiques) sont liées de manière covalente ensemble. Le nombre de monomères dans une molécule de polymère est appelé son degré de polymérisation N . La masse molaire M d'un polymère est égale à son degré de polymérisation N fois la masse molaire M_{mon} de son monomère chimique : $M = NM_{mon}$. Considérons, par exemple, la structure générale des monomères vinyliques et des polymères, où R représente différentes fractions chimiques possibles.

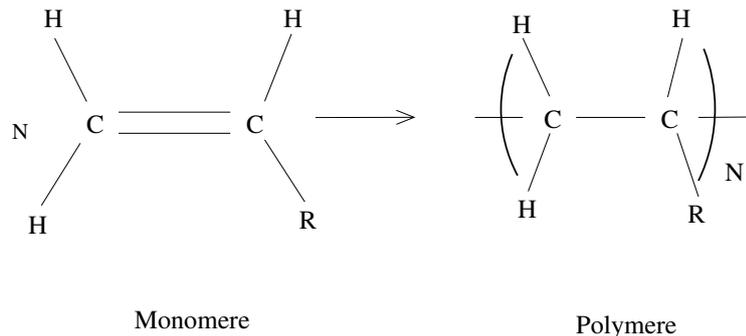


FIGURE 1.2 – Polymérisation de monomères vinyliques.

Si le groupe R est l'hydrogène, le polymère est le polyéthylène. L'unité récurrente (répétitive) est $-CH_2 - CH_2-$ et le polymère est appelé polyéthylène parce que les polymères sont traditionnellement nommés d'après les monomères utilisés dans leur synthèse (dans ce cas l'éthylène, $CH_2 = CH_2$), même si le polyméthylène avec unité récurrente $-CH_2-$ a une structure identique. Pour éviter les complications potentielles provenant de différents monomères créant le même polymère, nous discutons souvent du nombre n de liaisons de squelette au lieu du degré de polymérisation N , qui est le nombre de monomères dans la chaîne. Si le groupe R est le chlore, le polymère est du poly (chlorure de vinyle), avec un motif récurrent $-CH_2 - CHCl-$, préparé à

partir de la polymérisation du chlorure de vinyle $CH_2 = CHCl$. Si le groupe R est un cycle benzénique, le polymère est du polystyrène. La manière classique de décrire la masse d'une chaîne de polymère est la masse molaire : la masse d'une mole (égale au nombre d'Avogadro $N_{Av} \cong 6.0210^{23}$ molécules/mol) de ces molécules. L'identité chimique des monomères est l'un des principaux facteurs déterminant les propriétés des systèmes polymères. Un autre facteur important est la microstructure du polymère, qui est l'organisation des atomes le long de la chaîne qui est fixée pendant le processus de polymérisation. Une fois la double liaison polymérisée, une variété d'isomères différents sont possibles pour les unités répétitives le long de la chaîne. La microstructure du polymère ne peut pas être modifiée sans rompre les liaisons de la chaîne covalente. Nous décrivons ci-dessous trois différentes catégories **d'isomères** : la séquence, l'isomérisie structurale et l'isomérisie stéréo. Des exemples d'isomérisie de séquence sont montrés sur la figure pour le polypropylène.

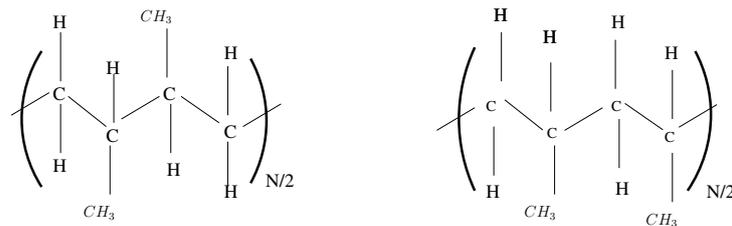


FIGURE 1.3 – Les deux isomères de séquence de polypropylène.

Les polymères qui contiennent une double liaison dans leur squelette (qui ne peut pas tourner) peuvent présenter une isomérisie structurale. De tels polymères ont des isomères structuraux distincts, tels que les **cis-**, **trans-** et vinyl-polybutadiène. Ces isomères résultent des différentes façons dont les diènes, tels que le butadiène, peuvent polymériser et de nombreux polymères synthétiques ont des mélanges d'isomères structuraux cis et trans le long de leurs chaînes. Un mélange particulier reflète les probabilités de diverses manières que les monomères s'ajoutent à la chaîne en croissance [3].

De nombreux biopolymères sont des hétéropolymères. L'ADN est un **hétéropolymère** constitué de quatre types différents de monomères (nucléotides), tandis que les protéines naturelles sont des hétéropolymères généralement constitués de vingt types différents de monomères (acides aminés). Une autre variation isomérique qui est bloquée pen-

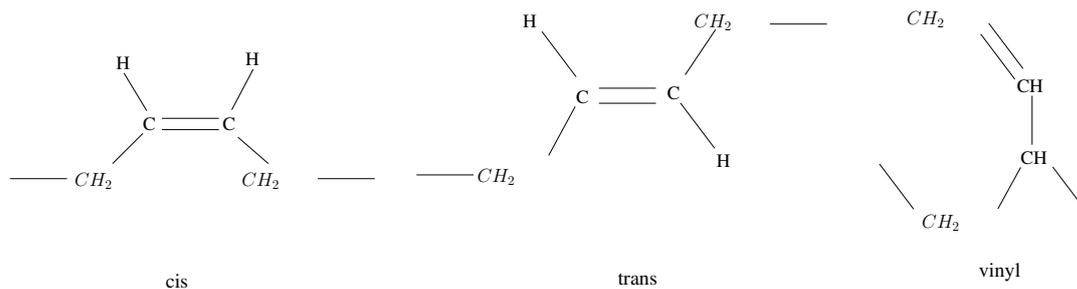


FIGURE 1.4 – Les trois isomères structuraux du polybutadiène.

La polymérisation des monomères vinyliques est la stéréoisomérisation. Les quatre liaisons simples, émanant d'un atome de carbone, ont une structure tétraédrique. Si tous les atomes de carbone du squelette d'un polymère sont disposés en une configuration en zigzag le long du même plan, les monomères adjacents peuvent avoir leur groupe R sur le même côté ou sur des côtés différents de ce plan. Ce type de variation stéréoisomérique est décrit par la tacticité du polymère. Si tous les groupes R d'un polymère vinylique sont du même côté de la chaîne, le polymère est **isotactique**. D'autre part, si les groupes R alternent régulièrement, le polymère est **syndiotactique**. Une autre possibilité est que le placement des groupes R soit complètement aléatoire et de tels polymères sont atactiques. Les polymères vinyliques ont toujours des liaisons $C - C$ simples le long de leur épine dorsale qui permettent des rotations, mais ces rotations ne changent jamais la nature bloquée de la tacticité du polymère. De nombreux polymères synthétiques vinyliques ne correspondent pas à l'une des tactiques simples.

Les propriétés physiques des systèmes polymères sont fortement affectées par la microstructure de la chaîne. Par exemple, il est beaucoup plus facile de cristalliser des polymères isotactiques et syndiotactiques que des polymères atactiques.

1.4 Homopolymères et hétéropolymères

Les macromolécules contenant des monomères d'un seul type sont appelées **homopolymères**. $\cdots - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - \cdots$ où A est un petit groupe d'atomes liés par covalence et les groupes sont liés de manière covalente. Le polymère utile le plus simple est le polyéthylène : $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ Les homopolymères sont développés à partir du même

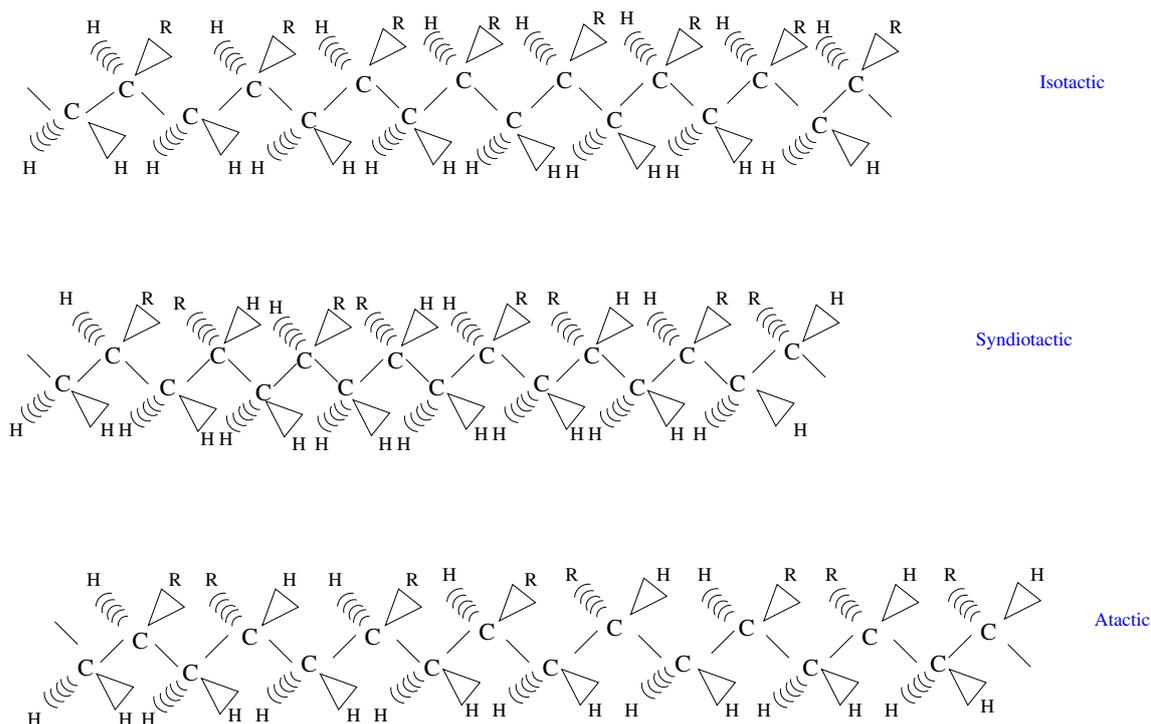


FIGURE 1.5 – Les tactiques des polymères vinyliques, illustrées avec tous les carbones de la colonne vertébrale dans le plan et avec les groupes H et R pointant vers ou hors du plan.

monomère, mais peuvent différer par leur microstructure, leur degré de polymérisation ou leur architecture. Ils peuvent présenter des microstructures différentes tels que la tacticité, les isomérisations structurelles ou séquentielles. Le degré de polymérisation N (ou le nombre de liaisons squelettiques n) des macromolécules est un facteur majeur déterminant pour les propriétés des systèmes de polymères. Si une molécule ne comprend qu'un petit nombre de monomères (généralement moins de 20), on l'appelle un oligomère. Comme si les monomères sont liés ensemble, les propriétés physiques des molécules changent. Le point d'ébullition et le point de fusion augmentent rapidement avec le nombre de liaisons du squelette, ce qui entraîne des utilisations différentes de ces molécules. Une autre caractéristique importante contrôlant les propriétés des systèmes polymères est l'architecture de polymère. Les types d'architectures de polymères comprennent les architectures linéaires, en anneau, en étoile, en H, en peigne, en échelle, en dendrimère ou en branches aléatoires.

La combinaison de plusieurs types de monomères en une seule chaîne conduit à de nouvelles macromolécules, appelées hétéropolymères, aux propriétés uniques. Les pro-

multiblocs. Les polymères contenant trois types de monomères sont appelés terpolymères, etc.

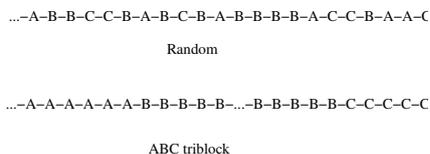


FIGURE 1.8 – Des exemples de terpolymères.

De nombreux biopolymères sont des hétéropolymères. Par exemple, l'ADN est un **hétéropolymère** constitué de quatre types différents de monomères (nucléotides), tandis que les protéines naturelles sont des hétéropolymères généralement constitués de vingt types différents de monomères (acides aminés) [5, 6, 7].

1.5 Les polymères en étoile

Récemment, un intérêt particulier est porté sur les polymères en étoile dans le domaine biomédical où diverses applications telles que la préparation de médicaments émergent. L'intérêt accru pour les polymères en étoile est attribué à leurs structures topologiques uniques et à leurs propriétés physico-chimiques attrayantes, y compris une faible viscosité dans les solutions diluées, une capacité d'encapsulation, une réactivité stimulante accrue. En outre, ils peuvent être conçus avec une architecture bien définie sous la forme d'étoiles symétriques ou asymétriques (miktoarm) portant des bras polymères ou peptidiques à des fins biomédicales. Les polymères en étoile ont des architectures macromoléculaires complexes avec au moins trois chaînes macromoléculaires (bras) reliés à un noyau central (atome, petite molécule, macromolécule ramifiée, nanogel, nanoparticule).

1.5.1 Les types de polymères en étoile

Les polymères en étoile sont généralement classés en deux types (polymère étoile régulier et polymère étoile miktoarm) [8] ; les polymères en étoile réguliers ont les mêmes segments de bras, y compris les bras homopolymères et les copolymères séquencés,

tandis que les polymères étoiles miktoarm (asymétrique) peuvent être subdivisés en plusieurs types en fonction de leurs architectures asymétriques impliquant différentes structures chimiques, topologies, et groupes fonctionnels. Avec les avantages de la topologie en étoile et de la structure en blocs, les polymères étoilés miktoarm devraient être impliqués dans la fabrication de nouvelles nanostructures morphologiques et d'assemblages supramoléculaires pour des applications biomédicales. Bien que les avantages des polymères étoilés miktoarm puissent être exploités, il convient de noter qu'il est difficile de préparer des structures bien définies avec plusieurs bras conçus précisément en raison des exigences strictes des procédures de synthèse et de purification compliquées.

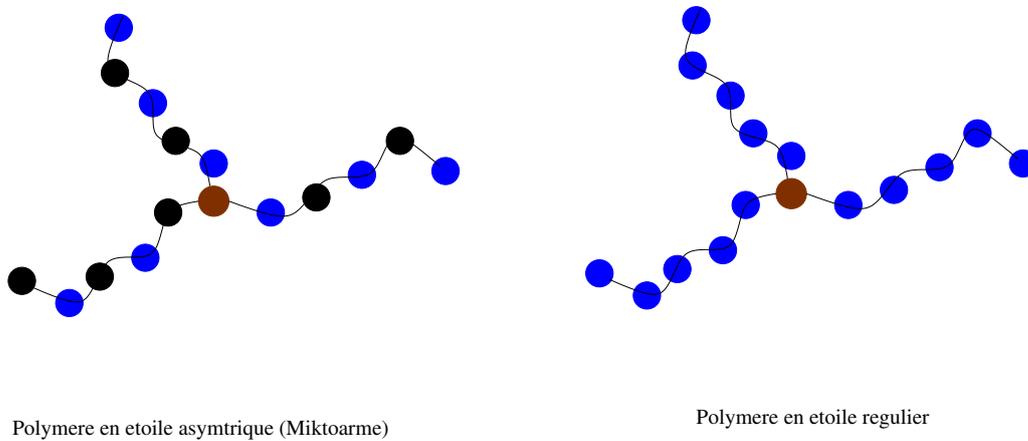


FIGURE 1.9 – Classification des polymères en étoile.

1.5.2 Synthèse des polymères en étoile

La synthèse des polymères en étoile est souvent réalisée en utilisant l'une des trois stratégies suivantes : **core-first**, **coupling-onto** et **arm-first**. Dans la stratégie **core-first**, les bras sont directement développés à partir d'un noyau initiateur multifonctionnel. De plus, les sites initiateurs de polymères en étoile préparés au préalable peuvent être en outre utilisés pour la synthèse d'un autre segment pour former des copolymères séquencés en étoile. Cette stratégie permet la synthèse de polymères en étoile avec un nombre précis de bras en adaptant le nombre de fonctionnalités du noyau initiateur. La méthode de **coupling-onto** implique des bras linéaires préformés avec des groupes fonctionnels terminaux conjugués sur un noyau multifonctionnel par des réactions de

couplage efficaces. Dans la stratégie **arm-first**, le bras linéaire bien défini est créé par une liaison covalente avec une certaine quantité d'agent de reticulation pour former le noyau. Cette stratégie montre l'avantage du contrôle précis de la longueur du bras pour la synthèse des polymères étoiles miktoarm. Des progrès considérables dans les polymères en étoile ont suscité un grand intérêt pour leur large gamme d'applications, en particulier pour l'utilisation biomédicale[8]. Les polymères en étoile doivent avoir une structure, une fonctionnalité, une réactivité-stimuli, une biocompatibilité et une biodégradabilité de biostabilité bien définies pour remplir leur rôle biomédical final. D'un point de vue à la fois théorique et pratique, les polymères en étoile ayant une structure bien définie sont particulièrement importants et intéressants pour optimiser leurs caractéristiques et pour clarifier ou quantifier les relations entre leurs architectures et leur physique. Compte tenu des exigences élevées des applications biomédicales, les polymères en étoile doivent être conçus et synthétisés avec des structures bien définies en termes de composition et d'architecture moléculaire.

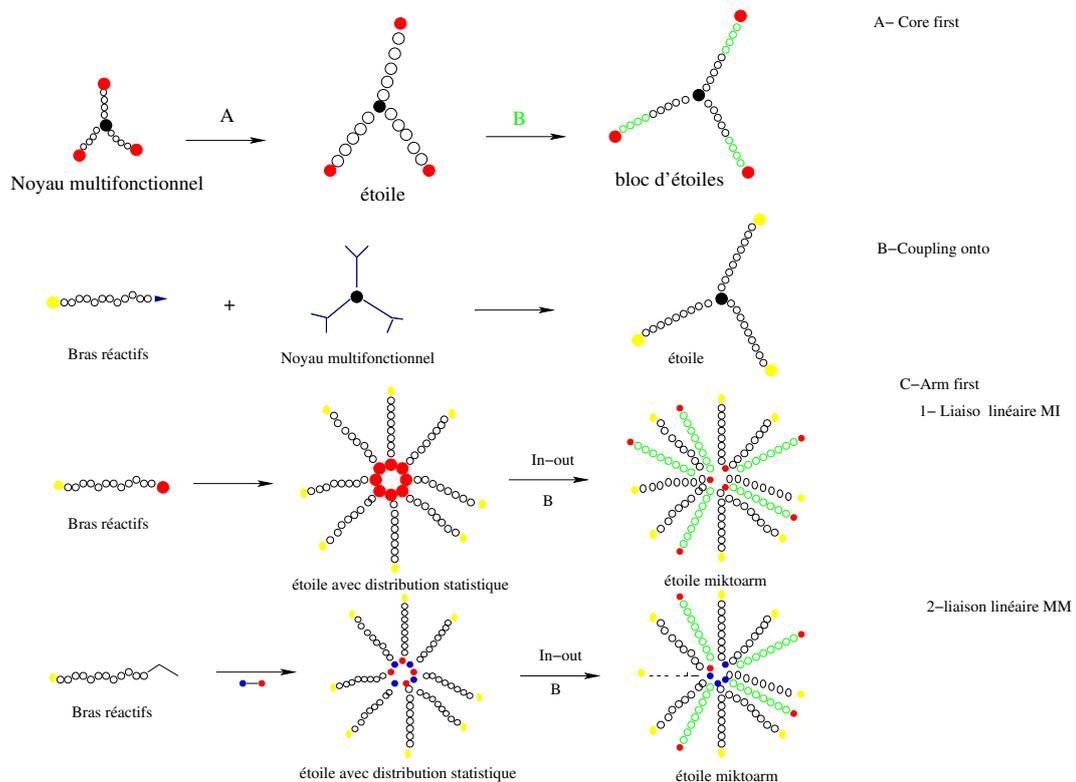


FIGURE 1.10 – Principe de la synthèse de polymères en étoile.

Il a été prouvé que certains aspects des architectures moléculaires, y compris le

nombre de bras, la longueur de la chaîne et la forme du noyau, pouvaient grandement affecter la réactivité des stimuli des polymères en étoile. Ainsi, des polymères en étoile sensibles aux stimuli ayant des fonctionnalités et des structures différentes ont été conçus pour fabriquer des systèmes intelligents pour diverses applications biomédicales, y compris un médicament ciblé. Pour les applications biomédicales, il est essentiel que les polymères en étoile possèdent une bonne biocompatibilité. Sur la base de cette considération, de nombreuses unités biocompatibles telles que des molécules synthétiques biodégradables naturelles (cyclodextrine, dextrine) et des biomolécules (peptides, acides aminés, héparine) ont été transformées en polymères en étoile pour présenter une biocompatibilité à des fins biomédicales. L'introduction de biomolécules sur les structures de polymères en étoile fournit un approche faisable pour améliorer la biocompatibilité des polymères.

1.6 Propriétés structurales des polymères

1.6.1 La distance carrée moyenne bout-à-bout

Considérons une chaîne de polymère composée de N monomères. Le vecteur \vec{r}_i désigne la position du i ème monomère dans la chaîne. Par définition, la distance carrée moyenne bout-à-bout est donnée par [9, 10] :

$$R_{bb} = \langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle \quad (1.1)$$

La distance carrée moyenne bout-à-bout est un paramètre permettant d'avoir une idée sur la structure de la chaîne de polymère lorsque sa topologie est assez simple (cas d'une chaîne linéaire). Lorsque la topologie de la chaîne est plus compliquée, ce paramètre n'est pas utilisé.

1.6.2 Le rayon de giration

La taille des chaînes linéaires peut être caractérisée par leur distance moyenne de bout en bout. Cependant, pour les polymères ramifiés ou cycliques, cette quantité n'est pas bien définie, car ils ont plusieurs extrémités, soit pas d'extrémités du tout. Puisque

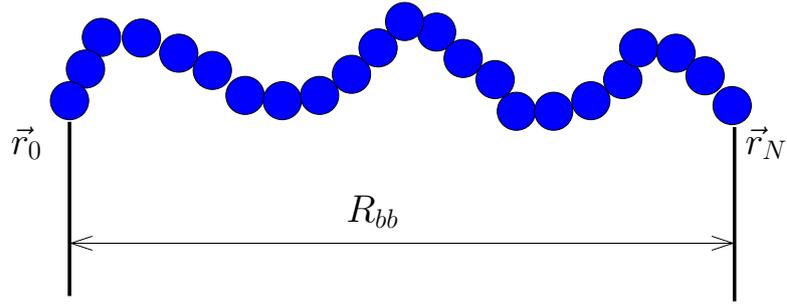


FIGURE 1.11 – Illustration de la distance carré bout-à-bout pour le cas d’une chaîne de polymère linéaire. Le calcul de la moyenne se fait sur un grand nombre de chaînes.

tous les objets possèdent un rayon de giration, cette grandeur peut caractériser la taille des polymères de n’importe quelle architecture[11]. Le rayon carré de giration est défini comme la distance carrée moyenne entre les monomères dans une conformation donnée (vecteur de position \vec{R}_i) et le centre de masse du polymère (vecteur de position \vec{R}_{cm})

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \quad (1.2)$$

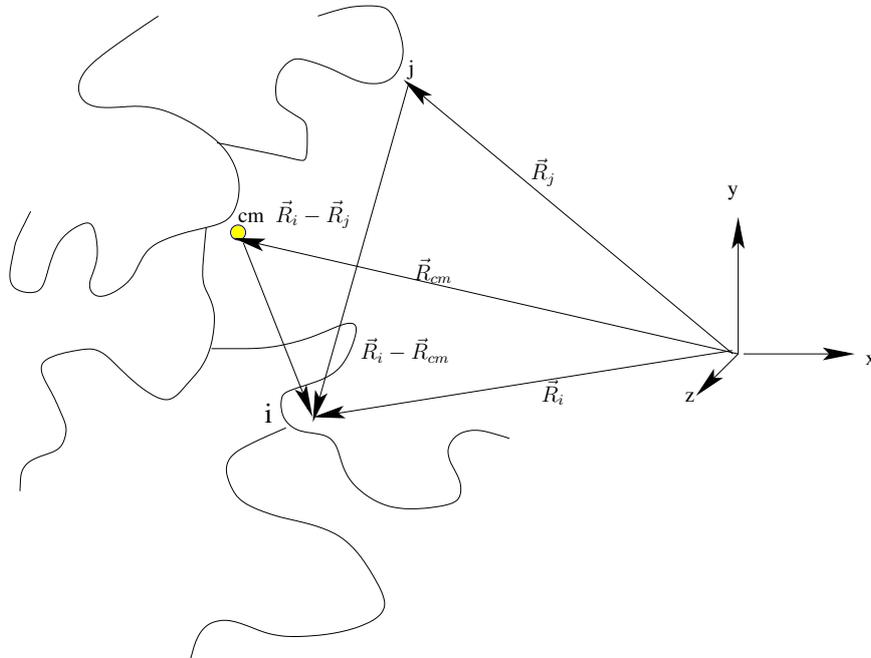


FIGURE 1.12 – Une conformation d’un polymère ramifié de façon aléatoire et son centre de masse, noté *cm*.

Le vecteur de position du centre de masse du polymère est la moyenne numérique de tous les vecteurs de position du monomère :

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j \quad (1.3)$$

La substitution de la définition du vecteur de position du centre de masse donne une expression du rayon carré de giration en tant que somme double de carrés sur toutes les distances inter-monomères :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_i \cdot \vec{R}_{cm} + \vec{R}_{cm}^2) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_i \cdot \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j + (\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j)^2] \quad (1.4)$$

Le dernier terme de la somme peut être réécrit comme :

$$(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j)^2 = (\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i) (\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j \quad (1.5)$$

Donc,

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_i \cdot \vec{R}_j + \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j) \quad (1.6)$$

Cette expression ne dépend pas du choix des indices de sommation et peut être réécrite sous une forme symétrique :

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j) \quad (1.7)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j) + \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (\vec{R}_j^2 - \vec{R}_j \cdot \vec{R}_i) \right] \quad (1.8)$$

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_i \cdot \vec{R}_j + \vec{R}_j^2) \quad (1.9)$$

$$= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \quad (1.10)$$

L'expression pour le calcul du rayon carré de giration peut être écrite avec chaque paire de monomères entrant seulement une fois dans la double somme :

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \quad (1.11)$$

Pour les polymères, le rayon carré de giration est généralement moyenné sur l'ensemble des conformations observées donnant le rayon carré moyen de giration :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle \quad (1.12)$$

1.6.3 Conclusion

Les polymères sont formés par des liaisons covalentes répétitives de monomères chimiques. Le nombre de monomères dans une macromolécule N est son degré de polymérisation. Certaines caractéristiques du polymère, telles que le degré de polymérisation, la microstructure, l'architecture et la composition chimique sont fixées pendant la polymérisation. Ces caractéristiques contrôlent de nombreuses propriétés importantes des matériaux polymères. Une macromolécule peut adopter de nombreuses conformations, définies par les positions relatives de ses monomères dans l'espace.

Les techniques de simulation moléculaire

2.1 Introduction

Le progrès rapide des technologies informatiques font de la simulations un outil puissant pour étudier les propriétés des polymères. Les simulations moléculaires occupent une position intermédiaire importante entre la théorie et l'expérience. Ils peuvent fournir des tests utiles sur les hypothèses et les prédictions des modèles théoriques, ainsi que tenter d'imiter les systèmes expérimentaux, tels que les solutions de polymères, les fondus et les réseaux. La dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo représentent les techniques de simulation numérique les plus exploitées pour étudier les propriétés des systèmes de particules. Ces dernières exhibent des propriétés différentes lorsqu'elles sont assemblées ou isolées. Elles peuvent exister sous différents états : solide, liquide, ou sous forme d'un gaz. Chaque état possède des caractéristiques structurales et des propriétés propres. Une transition d'un état à un autre peut se produire en changeant la température ou la pression, c'est un des phénomènes typique des systèmes constitués d'un ensemble de particules. L'étude théorique d'un système de particules en interaction est une tâche très complexe. Le système est généralement trop compliqué pour que son étude puisse être envisagée analytiquement. Il est dans la majorité des cas, nécessaire d'introduire des approximation, afin de résoudre par-

tiellement le problème. L'avènement de l'ordinateur a ouvert une nouvelle ère dans l'étude des propriétés macroscopique de la matière à partir des caractéristiques microscopique de ses atomes et molécules. La philosophie des simulations numériques consiste à reproduire les configurations d'un ensemble de particules grâce à l'ordinateur. En dynamique moléculaire, par exemple, les équations du mouvement de la mécanique classique sont intégrées numériquement et le déplacement de chaque particule est enregistré; on en déduit ensuite des propriétés macroscopiques à partir de l'analyse des résultats de la simulation. La nécessité d'une meilleure compréhension des principes physiques généraux et des mécanismes de transitions structurelles des polymères, tels que le pliage, l'agrégation et l'adsorption sur des substrats, a provoqué de nombreuses études de modélisation de modèles de polymères. Les propriétés d'autocorrélation de tels modèles régissent la précision statistique des valeurs estimées des grandeurs physiques mais aident également à illustrer le comportement dynamique ou les propriétés de relaxation. L'objectif de nombreuses techniques Monte Carlo est de générer aléatoirement autant de configurations statistiquement indépendantes d'un système physique, tout en mesurant simultanément les propriétés selon une distribution ou un ensemble. Lorsque l'on considère les méthodes de Monte Carlo (MC), il est utile de comparer avec une autre méthode établie, dynamique Moléculaire(MD). Les simulations MD font évoluer un système donné en temps physique en appliquant directement les lois de Newton. Cependant, les échelles temporelles accessibles sur lesquelles une simulation peut être effectuée (en particulier dans les systèmes polymères et protéiques) gênent la MD et, dans de nombreux cas, conviennent mieux à l'étude de propriétés spécifiques sur des durées relativement courtes. La puissance des méthodes MC provient de la capacité à générer rapidement des états d'un système donné sans tenir compte des propriétés dépendant du temps. De plus, dans le cas des polymères et des protéines, les échelles de temps auxquelles se produisent les comportements de conformation et de transition ne sont pas toujours accessibles dans les simulations MD. Les simulations MC fournissent une option viable pour comprendre la transition et le comportement conformationnel pour un large éventail de paramètres. Bien que la puissance de la simulation par ordinateur ait considérablement augmenté depuis la première application des méthodes MC en physique, les systèmes de protéines et de po-

lymères ont persisté à défier ces techniques. Les systèmes de polymères et les protéines réelles ont des paysages énergétiques complexes, criblés de minima locaux, difficiles à distinguer du minimum énergétique global. En outre, les nombreuses transitions qui se produisent dans ces systèmes présentent d'autres difficultés, en particulier celles qui représentent des changements géométriques subtiles à basses températures. Les techniques de simulation font face à ces problèmes grâce au développement d'algorithmes. Les méthodes MC classiques, comme la méthode Metropolis, ont souvent été contraintes d'éviter ces problèmes en n'étudiant les propriétés qu'à des températures plus élevées (états étendus), analysant des caractéristiques comme la transition plote-globule[12], qui ne nécessite pas de simulation d'états très compacts.

2.1.1 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique, en simulant les mouvements moléculaires au cours du temps. Cette technique est largement utilisée pour déterminer les propriétés des solides, des liquides et des gaz. Elle permet également de calculer la force exercée sur chaque molécule et de prédire les différentes grandeurs liées à la connaissance de cette dernière (vitesses et positions des molécules pendant un intervalle de temps spécifique). D'un certain point de vue, on peut considérer la dynamique moléculaire comme un modèle mathématique composé d'un jeu de paramètres permettant de représenter le mouvement des molécules à travers une période de temps. Cette méthode fait apparaître quelques distorsions au niveau des résultats obtenus en comparaison à ceux donnés par la mécanique quantique mais alors que le coût de calcul par la mécanique quantique ne permet pas d'étudier des systèmes de plus de quelques centaines d'atomes, la dynamique moléculaire peut être utilisée pour décrire des molécules comportant plusieurs milliers d'atomes. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur ce dernier par les autres atomes en fonction du temps. La molécule est donc perçue comme une entité dynamique dont les atomes modifient sa position spatiale au cours du temps. Le calcul de base est simple, il consiste à reproduire une trajectoire dans l'espace de phase (une suite de configuration composée de l'ensemble des positions et

des vitesses), en utilisant la seconde loi de Newton pour décrire le mouvement d'une molécule en fonction du temps. A l'instant t , chaque atome i de coordonnées (x_i, y_i, z_i) et de mass m_i subira une accélération a_i telle que :

$$f_i = m_i a_i \quad (2.1)$$

Ici f_i est la force agissant sur l'atome i . Comme le montre l'équation (2, 1), la vitesse et le sens du mouvement atomique dépendent des forces qui s'exercent sur les atomes. En pratique, les atomes possèdent une vitesse initiale propre qui se conforme à l'énergie cinétique totale du système. Cette énergie dépend elle même de la température de simulation désirée. Elle est habituellement obtenue en élevant lentement la température d'un système moléculaire placé initialement au zéro absolu et en amenant ainsi progressivement les atomes qui le constituent à l'énergie d'équilibre. La force qui s'exerce sur un atome i de coordonnées \vec{r}_i est déterminée par dérivation de la fonction d'énergie potentielle.

$$-\frac{dE}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.2)$$

telle que :

- E : fonction de l'énergie potentielle totale d'interaction.
- m : masse de l'atome.
- t : temps.
- r_i : coordonnées cartésiennes de l'atome.

L'énergie potentielle E du système se calcule en utilisant les techniques de la mécanique moléculaire. Cependant par suite d'un défaut de solution analytique, les trajectoires ne sont pas directement déterminées par résolution de l'équation de Newton précédente. Une approche différente est utilisée, elle consiste à intégrer les équations de mouvement et d'obtenir une trajectoire de chaque atome en fonction du temps[13, 14, 15, 16]. Cette approche consiste à calculer :

- Les accélérations atomiques à partir des forces s'exerçant sur chaque atome et des masses atomiques.
- Les vitesses des atomes à partir des accélérations atomiques $a_i = \frac{dv_i}{dt}$
- Les positions des atomes à partir des vitesses atomiques $v_i = \frac{dr_i}{dt}$

Au cours de n'importe quelle simulation, il est primordial d'utiliser un pas de temps adéquat dans le but d'avoir des résultats exactes. Dans la plus part des cas le mode de vibration le plus rapide correspond à l'étirement d'une liaison $C - H$. Il est de l'ordre de 10^{-14} secondes. Pour cette raison le pas idéal dans simulation de dynamique moléculaire doit être un dixième de la plus grande vibration ; $\Delta t = 10^{-15}$ secondes[17].

2.1.2 La méthode de Monte Carlo

Les techniques de Monte Carlo impliquent des processus pilotés par des nombres aléatoires [18, 19, 20]. Dans les applications de physique statistique, leur fonction peut être généralisée à l'idée de créer aléatoirement autant de configurations statistiquement indépendantes que possible pour un modèle physique donné. Cela permet de faire la moyenne de ces configurations pour un ensemble donné d'états, et à son tour de calculer diverses propriétés d'un système donné. La génération de nouvelles configurations, qui est souvent une propriété dépendant du modèle, est régie par l'équation :

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = - \sum_{n \neq m} [w_{n \rightarrow m} P_n(t) - w_{m \rightarrow n} P_m(t)] \quad (2.3)$$

où $P_n(t)$ et $P_m(t)$ représentent les probabilités d'être dans les états n et m à un instant t , et $w_{n \rightarrow m}$ et $w_{m \rightarrow n}$ sont les probabilités de transition entre ces états. Pour $dP_n(t)/dt = 0$:

$$w_{n \rightarrow m} P_n(t) = w_{m \rightarrow n} P_m(t) \quad (2.4)$$

qui est la condition d'équilibre détaillée (detailed balance) et doit être satisfaite dans toutes les techniques d'équilibre de Monte Carlo. Le temps t n'est pas un temps physique, mais représente un temps de simulation souvent mis à l'unité, jouant un rôle subtil dans la dynamique d'une simulation.

La probabilité de transition $w_{n \rightarrow m}$ représente la probabilité qu'un système actuellement dans l'état n passe à l'état m , et ces taux sont souvent déterminés par la mesure d'une certaine quantité. Le but de ces techniques est de générer autant de configurations indépendantes que possible dans un ensemble (ou une distribution) d'états donnés, et la conception de mises à jour (ou de déplacements) efficaces est un élément crucial de

toute simulation. Les mises à jour varient autant que le système physique, et $w_{n \rightarrow m}$ doit être pris en compte lors de la conception de ces mises à jour. Cette quantité peut être exprimée par :

$$w_{n \rightarrow m} = W_{n \rightarrow m}^p \cdot W_{n \rightarrow m}^a \quad (2.5)$$

où $W_{n \rightarrow m}^p$ est la probabilité de proposer une mise à jour et $W_{n \rightarrow m}^a$ est la probabilité d'accepter cette mise à jour.

$$\frac{W_{n \rightarrow m}^p \cdot W_{n \rightarrow m}^a}{W_{m \rightarrow n}^p \cdot W_{m \rightarrow n}^a} = \frac{P_m}{P_n} \quad (2.6)$$

Dans de nombreux cas, il existe des probabilités de propositions symétriques $W_{n \rightarrow m}^p = W_{m \rightarrow n}^p$ donc :

$$\frac{W_{n \rightarrow m}^a}{W_{m \rightarrow n}^a} = \frac{P_m}{P_n} \quad (2.7)$$

Ce format permet une analyse plus directe de l'équation, pour laquelle une solution est donnée par :

$$W_{n \rightarrow m}^a = \min\left(\frac{P_m}{P_n}, 1\right) \quad (2.8)$$

Cette solution représente la vitesse à laquelle les changements sont acceptés dans un système pour une mise à jour ou un déplacement proposé, et, encore une fois, dépend fortement du type d'implémentation algorithmique d'une technique de Monte Carlo donnée.

Les mouvements ont aussi une importance ($W_{n \rightarrow m}^p \neq W_{m \rightarrow n}^p$). Ces types de mouvements sont souvent mis en oeuvre afin d'améliorer l'efficacité d'une simulation, et un équilibre détaillé doit être pris en compte dans cette implémentation. Les probabilités de proposition pour un mouvement particulier peuvent être incluses dans la solution générale de l'équilibre détaillé.

$$W_{n \rightarrow m}^a = \min\left(\frac{P_m \cdot W_{m \rightarrow n}^p}{P_n \cdot W_{n \rightarrow m}^p}, 1\right) \quad (2.9)$$

Les méthodes de Monte Carlo en physique statistique sont principalement utilisées pour estimer les propriétés thermodynamiques d'un système donné [21, 22]. Dans la

plupart des cas, ces propriétés peuvent être liées à la fonction de partition Z , dont la forme canonique s'écrit :

$$Z(T) = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \equiv \sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \quad (2.10)$$

Où le premier terme représente une somme sur toutes les configurations possibles i avec les énergies individuelles E_i , qui sont pondérées par le facteur de Boltzmann $e^{-E_i/k_B T}$ où k_B est la constante de Boltzmann, et T est la température canonique. Le second terme est une représentation équivalente, seule la somme sur toute la configuration est remplacée par la somme sur tout l'état d'énergie E pondéré par la densité d'états $g(E)$, et encore le facteur de Boltzmann. La densité d'états est simplement une représentation du nombre d'états avec une énergie particulière. La fonction de partition est peut-être la quantité la plus importante en mécanique statistique car elle permet l'accès à toutes les propriétés thermodynamiques d'un système physique. Le parcours des états énergétiques est illustré sur la figure 2.1.

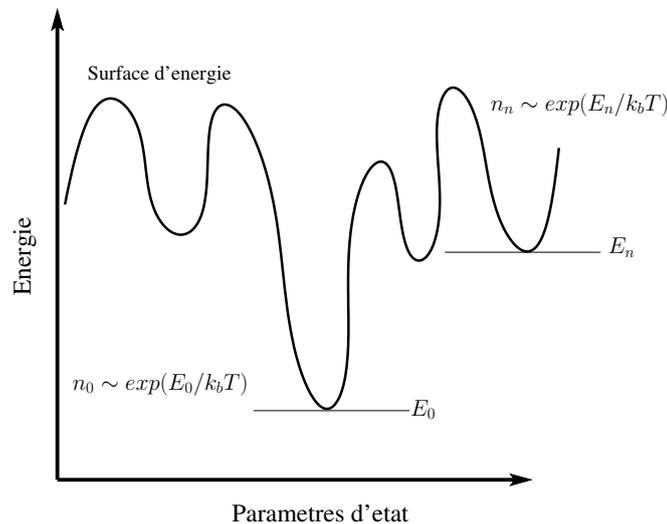


FIGURE 2.1 – Illustration de la surface d'énergie en fonction des paramètres de conformation. Le nombre de chaînes dans un état d'énergie E_n est proportionnel à $\exp(-E_n/k_B T)$. L'état le plus probable est celui d'énergie minimale E_0 . L'état de haute énergie représente un chaîne hors équilibre. L'état de basse énergie représente la chaîne dans son état stable.

2.1.2.1 L'algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est la première technique de Monte Carlo appliquée en physique[23]. Cette technique d'échantillonnage génère des chaînes d'états de Markov grâce à des mises à jour de Monte Carlo[24, 25]. Considérons un système physique classique à la température T . La probabilité que ce système soit dans l'état n avec l'énergie E_n s'écrit :

$$P(E_n, T) = e^{-E_n/k_B T} / Z \quad (2.11)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, et Z est la fonction de partition. Dans la plupart des cas, une estimation correcte de Z n'est pas disponible, et par conséquent, P_n est inconnu. Le processus de Markov satisfait ce problème car chaque état nouvellement généré repose sur l'état précédent, ce qui signifie que les probabilités P_n et P_m ont un facteur d'annulation commun dans Z . En appliquant ces probabilités, le taux d'acceptation est

$$W_{n \rightarrow m}^a = \min(e^{-\Delta E/k_B T}, 1) \quad (2.12)$$

Où $\Delta E = E_m - E_n$. Dans l'approche Metropolis standard, si $E_m < E_n$, la probabilité d'accepter le changement est de 1, ce qui signifie que les changements réduisant l'énergie du système sont toujours sélectionnés. Dans le cas où $E_m > E_n$, le facteur exponentiel est sélectionné, et sa valeur comparée à un nombre aléatoire $r \in [0, 1]$. Si $r < e^{-\Delta E/k_B T}$ le déplacement est accepté. De nombreux systèmes présentent des difficultés pour échantillonner les états d'équilibre, le nombre de mouvements augmentant l'énergie dépasse souvent celui qui réduit l'énergie. L'algorithme de Metropolis procède comme un processus de Markov, où de nouveaux états sont générés et acceptés selon les probabilités. Afin de garder une trace des diverses propriétés d'un système simulé avec Metropolis, il faut mesurer périodiquement les propriétés du système, et garder une trace de leur valeur moyenne

$$\langle A \rangle = \frac{1}{S} \sum_i^S A(x_i) \quad (2.13)$$

où A est une propriété thermodynamique, x sont les coordonnées instantanées du système, i représente ce temps de Monte Carlo instantané, et S est le nombre total de mesures. Il existe un certain nombre de propriétés qui peuvent être mesurées de cette manière, telles que l'énergie moyenne, la chaleur spécifique (provenant des fluctuations de l'énergie moyenne) et les quantités structurales qui dépendent directement de x_i . Cette approche est assez simple à mettre en œuvre, mais elle est confrontée à des problèmes subtils concernant l'exactitude des résultats. Par exemple, dans de nombreux systèmes de polymères, les x_i entre les états suivants sont assez corrélés. Dans ce cas, les écarts entre les mesures doivent être augmentés pour éliminer les corrélations qui, autrement, fourniraient des résultats incohérents. Ce problème peut surgir dans les étapes initiales d'une simulation, où un modèle a souvent un certain temps de relaxation observable entre les états initial et d'équilibre. De plus, souvent dans des simulations dépendant de la température, les modèles sont piégés dans des états métastables proches de l'état d'équilibre (en particulier à basse température). Cette simple moyenne des propriétés peut conduire à des résultats statistiquement précis. Ces types de problèmes (ainsi que d'autres) sont bien connus actuellement et ont d'ailleurs été étudiés depuis l'introduction de la méthode Metropolis. De nombreux systèmes physiques sont caractérisés par un paysage énergétique complexe, criblé de minima locaux et de barrières d'énergie libre. Ces minima et barrières peuvent représenter la différence entre deux phases distinctes, comme dans le cas d'une transition de premier ordre, ou peuvent représenter de simples transformations conformationnelles entre deux états mutuellement similaires, conduisant souvent à de petits signaux thermodynamiques (voir figure 2.2). Dans des systèmes plus complexes, tels que les protéines et les polymères, ces types de phénomènes se produisent à diverses températures et paramètres physiques. Les méthodes de Monte Carlo traditionnelles sont souvent incapables de décrire complètement le comportement dans ces systèmes, car leur capacité à se déplacer entre les minima locaux est bloquée par la nature de leurs algorithmes. Ceci peut être vu en considérant l'algorithme de Metropolis, dont la probabilité d'acceptation est basée sur le facteur de Boltzmann et le changement d'énergie $e^{-\Delta E/k_B T}$. Ceci implique qu'à très faible T , la probabilité d'effectuer des changements qui approchent des configurations d'équilibre (énergie minimale) chute de façon exponentielle, ce qui signi-

fie que les simulations sont souvent bloquées dans des états métastables correspondant à des minima hors équilibre. Des techniques d'ensemble généralisées ont été introduites pour surmonter de nombreuses inefficacités associées aux méthodes de Monte Carlo traditionnelles. Ces techniques ne sont pas limitées à une seule distribution de Boltzmann, ce qui leur permet d'éviter les inefficacités associées aux simulations pondérées par la distribution de Boltzmann. Il existe un certain nombre de techniques d'ensemble généralisées utiles, dont le but principal est l'estimation de la densité d'états, en particulier l'algorithme de Wang-Landau. Les techniques d'ensemble généralisées impliquant la densité d'états $g(E)$ pour un système à énergie E trouvent une connexion à la mécanique statistique à travers la fonction de partition Z , écrite en fonction de $g(E)$. Cette représentation permet l'estimation de $g(E)$ qui est le seul objectif de la simulation. L'algorithme de Wang-Landau, ainsi que l'échantillonnage multicanonique, sont basés sur l'observation qu'une marche aléatoire dans l'espace des énergies, avec une probabilité d'acceptation proportionnelle à la densité inverse des états, produira un histogramme plat (flat histogram) des énergies visitées. Cette caractéristique signifie que les méthodes d'histogrammes plats visitent plus librement les minima locaux et sont plus à même de contourner les barrières énergétiques que les méthodes dépendant de la température. Le taux d'acceptation pour ces types de simulations peut être écrit comme

$$W_{1 \rightarrow 2}^a = \min\left(\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1\right) \quad (2.14)$$

représentant une classe d'algorithmes dont la dynamique dépend directement de $g(E)$. La probabilité d'acceptation procède en comparant deux valeurs de densité d'états et en acceptant toujours les déplacements lorsque $g(E_2) \leq g(E_1)$. Cela garantit que la probabilité de passer à des états sous-échantillonnés (ou à faible probabilité) est de 1, où typiquement ces états correspondent à des régions à faible énergie (ou basse température) de $g(E)$, généralement trop difficiles à échantillonner par des approches purement canoniques. Lorsque $g(E_2) > g(E_1)$, le rapport de ces valeurs est comparé à un nombre aléatoire r , et la transition (ou mouvement) est acceptée si $r < g(E_1)$. Cependant, l'idée générale est que ces simulations ne se limitent plus au calcul de quantités uniques pour une seule température présélectionnée, mais sont capables de

généraliser une distribution à partir de laquelle la fonction de partition peut être estimée, puis toutes les grandeurs thermodynamiques. Une fois qu'une estimation de la densité d'états est disponible, le calcul des propriétés thermodynamiques est simple, là encore, les quantités d'importance dans cette optique peuvent toutes être liées à $Z(T)$. Nous commençons par considérer l'énergie moyenne en fonction de la température

$$\langle E \rangle_T = \sum_E E g(E) e^{-E/k_B T} / Z(T) \quad (2.15)$$

Où T est la température canonique, $e^{-E/k_B T}$ est le facteur de Boltzmann. E représente l'énergie d'un système donné et $Z(T)$ sa fonction de partition.

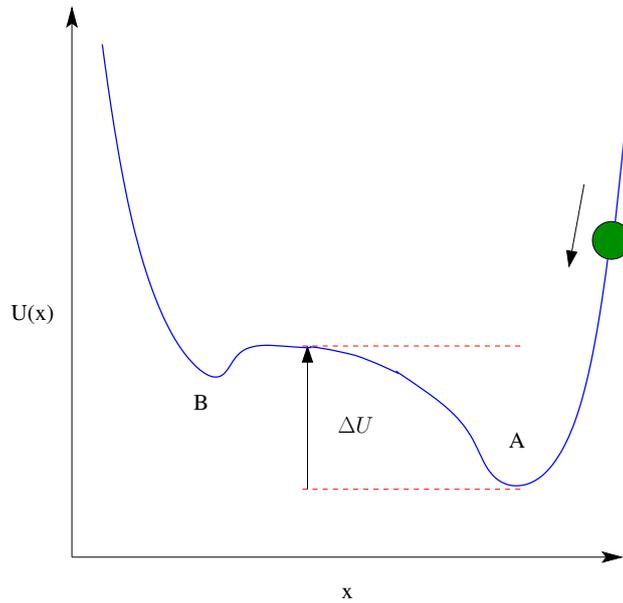


FIGURE 2.2 – Représentation d'une particule dans un potentiel $U(x)$ ayant deux minima A et B . Pour passer du minimum A au B , il faut remonter la barrière de potentiel ΔU .

L'énergie moyenne en fonction de T donne des indications sur les changements dans le système. Cependant, le plus important dans l'identification des transitions dans ces systèmes est la chaleur spécifique par particule $C_V(T)/N$, définie comme

$$\frac{C_V(T)}{N} = \frac{\langle E^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T^2}{NT^2} \quad (2.16)$$

Où $\langle E^2 \rangle_T$ peut être calculé. Puisque cette quantité peut être considérée comme une mesure de la fluctuation de l'énergie, les signaux de transition sont beaucoup plus forts

et plus facilement identifiables que dans l'énergie seule. Toutes les quantités ci-dessus dépendent de $g(E)$ et peuvent être calculées pour n'importe quelle température.

Les $E(T)$ et C_V sont les grandeurs thermodynamiques primaires calculées dans toutes les simulations[26]. Cependant, d'autres quantités significatives sont facilement disponibles; L'énergie libre $F(T)$ peut être calculée par

$$F(T) = -k_B T \ln Z \quad (2.17)$$

et l'entropie peut être aussi déduite comme suit

$$S(T) = (\langle E \rangle_T - F(T))/T \quad (2.18)$$

2.1.2.2 Calcul des quantités structurelles

Les quantités structurelles sont une autre mesure importante nécessaire pour comprendre le comportement des systèmes polymères et sont généralement estimées au moyen d'une procédure de production une fois que l'estimation de $g(E)$ est disponible. Afin de calculer la forme canonique d'une grandeur structurelle Q , sa valeur moyenne est estimée en fonction de l'énergie au cours de chaque cycle de production. Ces estimations sont obtenues en stockant des valeurs numériques d'une quantité structurelle pour de nombreuses configurations individuelles trouvées dans le même intervalle d'énergie de l'histogramme.

$$\bar{Q}(E) = \frac{1}{H(E)} \sum_E Q(E, X) \quad (2.19)$$

où X représente les coordonnées d'une configuration spécifique. Ces moyennes peuvent ensuite être utilisées pour calculer la forme canonique en utilisant

$$\langle Q \rangle_T = \frac{1}{Z(T)} \sum_E g(E) \bar{Q}(E) e^{-E/k_B T} \quad (2.20)$$

Ce qui n'est pas si différent de l'approche standard du calcul de l'énergie moyenne. Cette approche trouve son compte dans beaucoup d'études des systèmes complexes actuellement. Pour les systèmes polymères par exemple, un certain nombre de grandeurs structurelles sont calculés par cette approche thermodynamique, telles que le

rayon de gyration et la distance bout en bout. Au cours des deux dernières décennies, des techniques ont été introduites pour surmonter bon nombre des inefficacités associées aux méthodes de Monte Carlo traditionnelles. Bien que toutes ces méthodes ont des utilisations dans diverses situations physiques, l'algorithme de Wang-Landau et l'échantillonnage multicanonique sont particulièrement intéressants pour l'étude des systèmes de polymères, représentant des algorithmes visant à estimer la densité d'états en une seule simulation et déduire toutes les propriétés thermodynamiques et structurales.

2.2 L'algorithme de Wang-Landau

L'algorithme de Wang-Landau a été introduit en 2001[27, 28] comme une nouvelle approche de la classe des techniques d'échantillonnage à histogramme plat (ou ensemble étendu). Il fournit une procédure itérative pour estimer la densité d'états $g(E)$, dont le critère d'échantillonnage est l'inverse de l'estimation actuelle de $g(E)$, où E est l'énergie continue ou discrète d'un système physique. La puissance de cette méthode vient de sa capacité à échantillonner efficacement des quantités physiques sur une large gamme de valeurs, et ce qui est peut-être plus important, c'est que sa facilité d'utilisation la rend plus accessible que des techniques similaires.

Considérons un système physique générique avec des valeurs d'énergie E_i et des valeurs de densité d'états correspondantes $g(E_i)$, dans lesquelles toutes les valeurs de cette fonction sont initialement inconnues. Les mises à jour ou les déplacements Monte Carlo sont proposés au système et acceptés par la relation suivante :

$$W_{1 \rightarrow 2}^a = \min\left(\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1\right) \quad (2.21)$$

Ce qui montre que la probabilité de faire un mouvement est basée sur l'inverse de l'estimation actuelle de la densité d'états, ce qui représente une solution à la condition d'équilibre. La partie la plus pratique de ce formalisme est que le facteur de Boltzmann n'est pas inclus dans cette solution, ce qui signifie que la technique est une méthode indépendante de la température et qu'elle n'est donc pas soumise à beaucoup d'inefficacités liées à certaines méthodes d'échantillonnage basées sur la température.

L'algorithme se déroule comme suit. Premièrement, toutes les valeurs de $g(E_i)$ sont fixées à la valeur 1, une estimation initiale générique qui nous permet de commencer la marche aléatoire à travers l'espace d'énergie. Ensuite, un mouvement MC est utilisé pour changer le système de l'énergie initiale E_1 à une nouvelle énergie E_2 , et ce mouvement est accepté ou rejeté selon l'Eq (2.21). La densité d'états est ensuite mise à jour par un facteur de modification f et un histogramme des valeurs d'énergie $H(E_i)$ est également mis à jour pour suivre quelles énergies ont été visitées. Ces fonctions sont mises à jour par

$$g(E_i) = g'(E_i) \times f \quad (2.22)$$

et

$$H(E_i) = H'(E_i) + 1 \quad (2.23)$$

Si le déplacement est accepté, ces fonctions sont mises à jour à E_2 , et si elles sont rejetées, elles sont mises à jour à E_1 . La valeur initiale de f_0 est typiquement $f_0 = e$ avec ($e = 2.71\dots$). Afin d'estimer $g(E_i)$ correctement, f doit être réduit à une petite valeur ($f \approx 1.0$), et l'histogramme est utilisé pour réguler cette réduction en s'assurant que toutes les énergies ont été échantillonnées de manière appropriée. Une fois que $g(E_i)$ et $H(E_i)$ ont été mis à jour pour un seul mouvement MC, le processus est répété pour une valeur fixe de f . Le nombre de répétitions est généralement lié au système en question, par exemple, le nombre total de E_i . Après cette valeur fixe des déplacements, l'histogramme est vérifié et si un échantillonnage approprié a eu lieu, tous les $H(E_i)$ sont remis à zéro, et f est réduit. Si l'histogramme n'a pas d'échantillonnage approprié, le processus continue avec le même histogramme et la valeur de f . Ce processus est répété jusqu'à ce que f soit suffisamment petit ($f \approx 1.0$), ce qui signifie que de grandes modifications ne sont plus apportées à $g(E_i)$ pendant la marche aléatoire, et l'estimation est proche de la valeur réelle. Un autre point important associé à cette procédure est que typiquement $g(E_i)$ est stocké en termes de logarithme naturel $\ln g(E_i)$ afin de traiter des fonctions qui peuvent facilement contenir plusieurs ordres de grandeur (dans certains cas, des milliers) les différences entre les valeurs (E_i) les plus élevées et les plus faibles[29]. La procédure d'échantillonnage décrite ci-dessus reste la même, seule la densité d'états est mise à jour par $\ln g(E_i) = \ln g(E_i) + \ln f$. Bien que les valeurs

soient stockées en termes de logarithme naturel, le rapport doit être en termes de valeurs réelles. De plus, il est noté que la densité d'états n'est connue que comme une quantité relative, c'est-à-dire que l'estimation fournie par l'algorithme de Wang-Landau est en réalité $g(E) + C$, où C est un décalage constant. Dans les calculs de propriétés secondaires telles que la chaleur spécifique, ce décalage constant s'annule et devient non pertinent. Le facteur de modification f et la procédure pour sa réduction jouent un rôle important dans la dynamique de la marche aléatoire dans l'espace énergétique. L'approche originale pour réduire f est donnée par

$$f_{i+1} = \sqrt{f_i} \tag{2.24}$$

qui en terme de logarithme naturel est équivalent à $\ln f_{i+1} = \ln f_i/2$. La valeur initiale du facteur de modification f_0 est typiquement fixée à e^1 (Où $\ln f_0 = 1$) et réduite à une valeur ≈ 1 (ou typiquement $\ln f = 10^{-8}$). Ces paramètres peuvent être différents pour différents systèmes physiques[30, 31]. L'histogramme $H(E)$ est utilisé pour réguler la réduction de f . Traditionnellement, la planitude p de l'histogramme a été utilisée pour déterminer le niveau d'échantillonnage approprié[32], où p est la valeur minimale de l'histogramme divisé par sa moyenne globale. Ceci assure que tous les états d'énergie sont suffisamment échantillonnés avant que f soit réduit à des valeurs qui ne seraient plus capables de modifier $g(E)$. Une autre méthode implique le temps d'aller-retour, qui est une mesure du nombre de mouvements nécessaires pour se déplacer entre les limites d'énergie haute et basse d'un système donné. Décider quelle procédure appliquer à la réduction de f dépend entièrement du système simulé, ainsi que des informations souhaitées. Une fois qu'une estimation de $g(E)$ est disponible, il est parfois souhaitable d'estimer des quantités à partir de cette fonction de l'énergie E . Les cycles de production sont une telle manière d'estimer de telles quantités tels que expliqué dans le paragraphe précédent. Par exemple estimer le rayon de giration $R_g^2 = \sum_i^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2/N$ qui représente la taille globale d'une chaîne de polymère. La production est effectuée après une estimation finale de la densité d'états $g_f(E)$ fournie par une seule simulation de Wang-Landau.

2.3 L'échantillonnage multicanonique

L'échantillonnage multicanonique est une approche similaire à l'algorithme de Wang-Landau. Les avantages de l'échantillonnage multicanonique[33, 34, 35] sont que cette méthode évite les problèmes de saturation d'erreur. L'estimation de $g(E)$ est beaucoup plus précise et n'est pas liée au calcul de f et le temps de simulation est beaucoup moins important. La stratégie de l'échantillonnage multicanonique est de multiplier une fonction de poids $W_{muca}(E, T)$ à la distribution de Boltzmann $p_{can}(E, T) \sim g(E)e^{-\beta E}$ de sorte qu'une distribution plane $p_{muca}(E, T) \sim g(E)e^{-\beta E}W_{muca}(E, T) \approx const$ soit obtenue. Dans cet ensemble généralisé, la probabilité d'acceptation d'une mise à jour est

$$\begin{aligned}
 a(X_\mu \rightarrow X_\nu) &= \min \left(1, \frac{p_{muca}(X_\nu, T)}{p_{muca}(X_\mu, T)} \right) \\
 &= \min \left(1, \frac{W_{muca}(E(X_\nu), T)e^{-\beta E(X_\nu)}}{W_{muca}(E(X_\mu), T)e^{-\beta E(X_\mu)}} \right) \\
 &= \min \left(1, \frac{W_{muca}(E(X_\nu), T)}{W_{muca}(E(X_\mu), T)} e^{-\beta E(X_\mu)} e^{-\beta E(X_\nu)} \right)
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Les fonctions de poids ne peuvent généralement pas être connues avant les simulations. Sinon, la densité d'états peut être directement calculée à partir d'eux. Par conséquent, on peut généralement démarrer la simulation avec une estimation initiale des fonctions de pondération W et puis estimer de manière itérative les fonctions de pondération jusqu'à ce qu'elles convergent vers des valeurs constantes. Les fonctions de poids initiales peuvent être réglées sur n'importe quelle valeur arbitraire qui n'affecte que la vitesse de convergence mais pas les résultats finaux. Pour améliorer la vitesse de convergence, les essais initiaux avec la méthode Metropolis sont souvent utilisés pour estimer grossièrement la densité d'états qui est ensuite utilisée pour générer les fonctions de poids initiales. Dans le processus de récursion, les $(n+1)$ valeurs des fonctions de poids $W_{muca}^{n+1}(E, T)$ peuvent être calculées à partir des n me fonctions de poids $W_{muca}^n(E, T)$ et l'histogrammes $h_{muca}^n(E)$.

$$\frac{W_{muca}^{(n+1)}(E, T)}{W_{muca}^{(n+1)}(E - \Delta E, T)} = \frac{W_{muca}^{(n)}(E, T)}{W_{muca}^{(n)}(E - \Delta E, T)} \left(\frac{h_{muca}^{(n)}(E - \Delta E)}{h_{muca}^{(n)}(E)} \right)^{\alpha^n(E)} \tag{2.26}$$

Ici, α^n est défini comme

$$\alpha^n(E) = \frac{w_n(E)}{\sum_0^n w_j(E)} \quad (2.27)$$

Où

$$w_j(E) = \frac{h_{muca}^{(j)}(E)h_{muca}^{(j)}(E - \Delta E)}{h_{muca}^{(j)}(E) + h_{muca}^{(j)}(E - \Delta E)} \quad (2.28)$$

Après avoir obtenu les meilleures estimations des fonctions de poids, il est nécessaire d'effectuer une longue série de production multicanonique pour générer les séries temporelles multicanoniques qui peuvent être utilisées pour estimer les valeurs canoniques des quantités O à toute température T' .

$$\bar{O}_{can}(T') = \frac{\sum_t O(X_t)W_{muca}^{-1}(E(X_t), T)e^{(\beta-\beta')E(X_t)}}{\sum_t W_{muca}^{-1}(E(X_t), T)e^{(\beta-\beta')E(X_t)}} \quad (2.29)$$

Pour la commodité du calcul, la température à laquelle l'échantillonnage multicanonique est effectué est habituellement définie comme étant infinie car elle n'a aucune signification dans l'ensemble multicanonique. Ainsi, les fonctions de poids peuvent être abrégées en $W_{muca}(E) \approx g(E)^{-1}$.

$$a(X_\mu \rightarrow X_\nu) = \min \left(1, \frac{W_{muca}(E(X_\nu))}{W_{muca}(E(X_\mu))} \right) \quad (2.30)$$

$$\frac{W_{muca}^{(n+1)}(E)}{W_{muca}^{(n+1)}(E - \Delta E)} = \frac{W_{muca}^{(n)}(E)}{W_{muca}^{(n)}(E - \Delta E)} \left(\frac{h_{muca}^{(n)}(E - \Delta E)}{h_{muca}^{(n)}(E)} \right)^{\alpha^n(E)} \quad (2.31)$$

et

$$\bar{O}_{can}(T') = \frac{\sum_t O(X_t)W_{muca}^{-1}(E(X_t))e^{-\beta'E(X_t)}}{\sum_t W_{muca}^{-1}(E(X_t))e^{-\beta'E(X_t)}} \quad (2.32)$$

Il est à noter que l'échantillonnage multicanonique peut fonctionner avec des poids dépendant de n'importe quel paramètre d'ordre arbitraire $W_{muca}(Q)$ et générer des histogrammes plats selon ce paramètre.

2.4 Application de la méthode WL au cas d'une chaîne linéaire

Durant ce projet, nous avons procédé à l'implémentation des deux méthodes présentées dans les paragraphes précédents[36]. Nous avons essayé en premier lieu de les appliquer au cas d'une chaîne de polymère linéaire pour pouvoir valider notre code. Cette section illustre les résultats obtenus en utilisant la méthode de Wang-Landau. L'étude porte sur un modèle simple d'une chaîne de polymère flexible avec deux termes dont chacun contribue à l'énergie : $U_{total} = U_{FENE} + U_{LJ}$ où $U_{FENE} = \sum_{i=1}^{N-1} U_{FENE}(r_{ii+1})$, cette dernière représente le potentiel de liaison entre monomères adjacents alors que U_{LJ} signifie le potentiel de Lennard-Jones utilisé pour les interactions non liées. Tous les paramètres de simulation sont tirés de la référence [37]. Nous avons donc estimé la densité d'états $g(E)$ en utilisant le schéma itératif de Wang-Landau. On s'aperçoit qu'un intervalle d'énergie $E_{min} \leq E \leq E_{max}$ est explorée en effectuant une marche aléatoire dans l'espace d'énergie. Et grâce à un processus de binning, un histogramme est rempli par les états d'énergie visités. Afin d'y arriver, nous avons appliqué le mouvement de diffusion tout en exigeant un seuil de 0.6 pour l'histogramme à la fin de chaque itération. La figure 2.3 montre un histogramme plat de Wang-Landau obtenu lors de la simulation d'une chaîne de polymère flexible composée de 10 monomères.

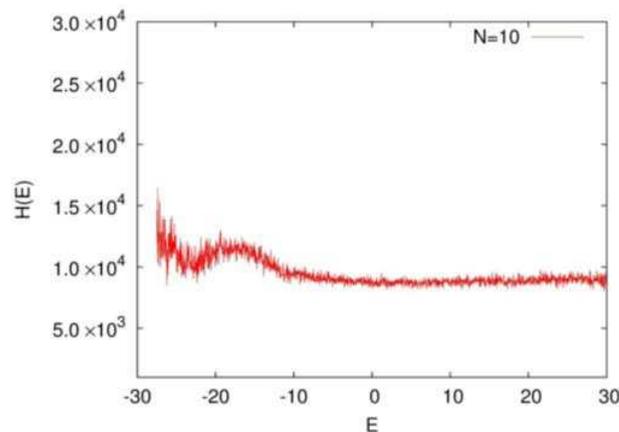


FIGURE 2.3 – L'histogramme $H(E)$ en fonction de l'énergie E obtenu par simulation Wang-Landau pour le cas d'une chaîne de polymère flexible.

La transition pelote-globule peut être identifiée par un épaulement dans la courbe

de la chaleur spécifique à $T \approx 1$. La transition liquide-solide est signalée par un pic prononcé dans la chaleur spécifique entre $T \approx 0.3$ et $T \approx 0.5$ (figure 2.4). Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus dans les références [38].

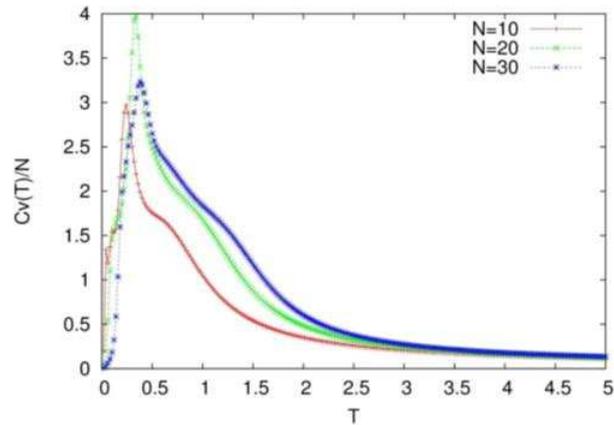


FIGURE 2.4 – La chaleur spécifique C_v en fonction de la température T pour le cas d’une chaîne de polymère linéaire flexible.

Dans la figure 2.5 la valeur moyenne de l’énergie interne $\langle E \rangle$ en fonction de la température T est représentée. Par la suite, on remarque que l’énergie de la chaîne de polymère diminue lorsque la température diminue elle aussi. Pour les trois tailles des chaînes de polymères étudiées, l’état de base ainsi que l’état globulaire ont la même énergie minimale par monomère c’est-à-dire $\langle E \rangle \approx 3.76$.

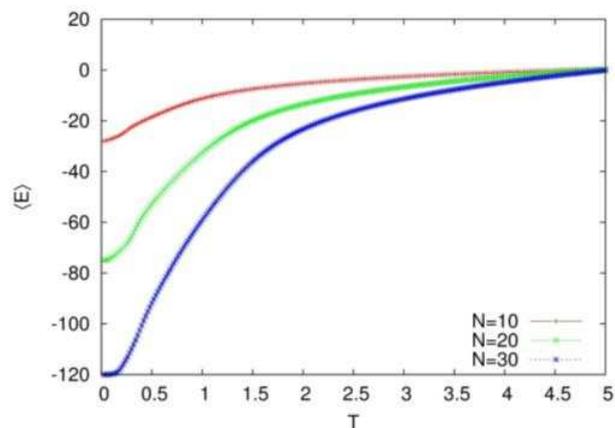


FIGURE 2.5 – La valeur moyenne de l’énergie interne $\langle E \rangle$ en fonction de la température T pour le cas d’une chaîne de polymère linéaire flexible.

2.5 Les potentiels d'interaction

Les interactions entre les monomères d'une chaîne de polymère sont souvent scindées en deux catégories : les interactions entre monomères liés et les interactions entre monomères non liés. Ces interactions sont généralement régies par deux types de potentiels dans les simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo. On présente ci-dessous les principaux potentiels utilisés dans ce type de simulations.

2.5.1 Le potentiel FENE

Le potentiel de FENE, abréviation de "finitely extensible nonlinear elastic" est un modèle permettant de représenter les interactions entre monomères liés, il consiste à considérer les monomères comme des sphères reliées par des ressorts non linéaires qui peuvent s'étendre à une distance maximale r_{\max} . La formule de ce potentiel se présente comme suit

$$U_{\text{FENE}}(r) = -\frac{1}{2}kr_{\max}^2 \ln \left[1 - \frac{r^2}{r_{\max}^2} \right] \quad (2.33)$$

Où, r est la distance entre les monomères liés, $k = 30\varepsilon$ et $r_{\max} = 1.5\sigma$ sont des constantes du potentiel.

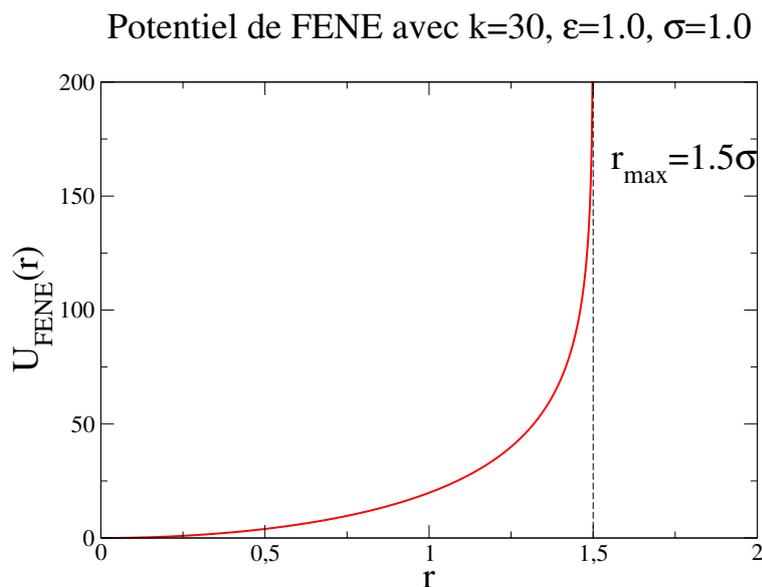


FIGURE 2.6 – Potentiel d'interaction entre monomères liés

2.5.2 Le potentiel de Lennard-Jones

Pour les interactions entre monomères non liés, le potentiel de Lennard-Jones est souvent employé. Ce potentiel est pris en considération sur une certaine distance r_{cut} appelé rayon de coupure. Au delà de cette distance, le potentiel s'annule. Le rayon de coupure permet aussi de réduire le calcul nécessaire pour l'évaluation du potentiel qui est de l'ordre de N^2 , si on considère des interactions entre tous les monomères. La formule utilisée pour le potentiel de Lennard-Jones est définie comme suit

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + c \quad \text{pour } r \leq r_{\text{cut}} \quad (2.34)$$

La constante c est utilisée pour assurer la continuité du potentiel au point $r = r_{\text{cut}}$. Généralement on affecte à cette constante la valeur du potentiel $U_{LJ}(r_{\text{cut}})$. Pour simuler le repliement des polymères, le rayon de coupure à une valeur $r_{\text{cut}} = 2.5\sigma$, mais si on veut simuler une chaîne dans un bon solvant, on utilise le modèle de Kremer-Crest[39] qui consiste à prendre un petit rayon de coupure $r_{\text{cut}} = 2^{1/6}\sigma$. Ceci permet d'accélérer l'exécution du code de calcul car moins d'interactions seront prises en compte.

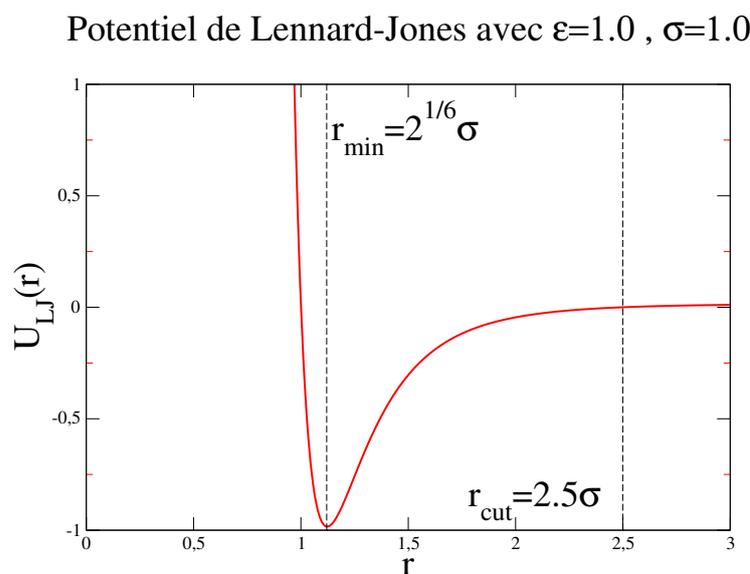


FIGURE 2.7 – Potentiel d'interaction entre monomères non liés

Le potentiel total est la combinaison des deux potentiels présentés ci-dessus.

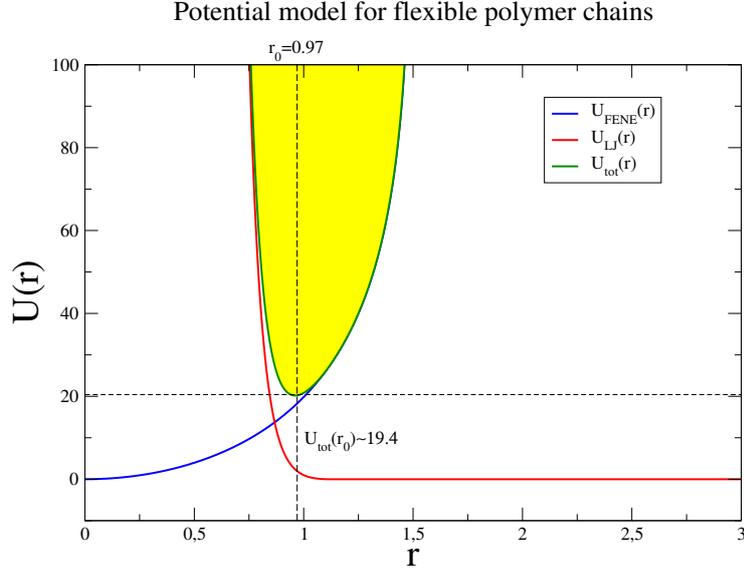


FIGURE 2.8 – Représentation du potentiel d’interaction total U_{tot} par la combinaison du potentiel d’interaction entre monomères liés et non liés[1, 2].

2.5.3 Cas d’un polymère semiflexible en bon solvant

Pour une chaîne de polymère semiflexible, la distance entre les monomères adjacents est fixée à l’unité, mais les angles sont maintenus libres de tourner. L’énergie total d’interaction s’écrit :

$$E_{total} = E_{bend} + E_{LJ} \quad (2.35)$$

E_{bend} est l’énergie de flexion et E_{LJ} est l’énergie de Lennard-Jones.

Si le vecteur de position du k ème monomère, $k = 1, \dots, N$, est noté \vec{r}_k , la condition pour fixer la distance entre monomères voisins peut s’écrire comme suit :

$$|\vec{r}_{k+1} - \vec{r}_k| = 1 \quad \forall \quad k = 1, \dots, N - 1 \quad (2.36)$$

Un polymère avec N monomères a $N - 1$ liaisons entre les monomères voisins et $N - 2$ angles de flexion $v_k, k = 1, \dots, N - 2$, vérifie :

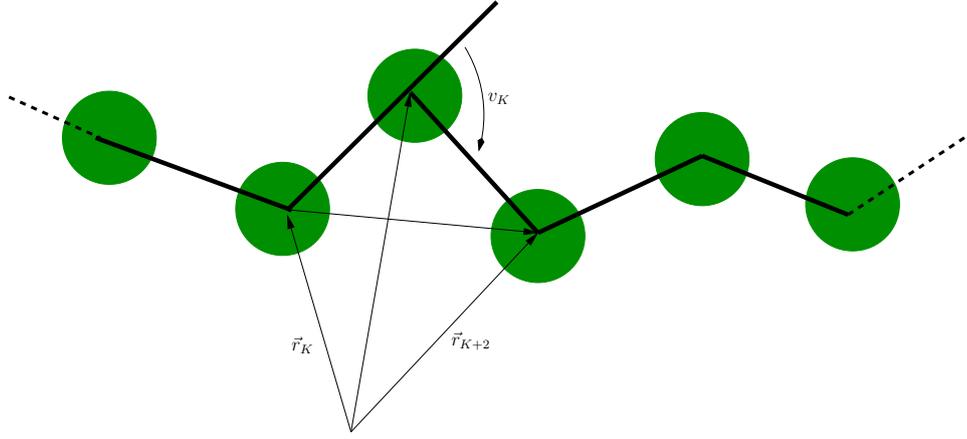


FIGURE 2.9 – Un segment du modèle de polymère semi-flexible. La distance entre deux monomères adjacents est fixée à l'unité. L'angle de liaison sur les monomères est noté v_K et le vecteur entre le K ième et le $(k + 2)$ ème monomère par $\vec{r}_{K+2,K} \equiv \vec{r}_{K+2} - \vec{r}_K$

$$\cos(v_k) = (\vec{r}_{k+1} - \vec{r}_k) \cdot (\vec{r}_{k+2} - \vec{r}_{k+1}) \quad (2.37)$$

Avec ces définitions, les deux termes d'énergie intrinsèque peuvent être définies. Une autre forme du potentiel de Lennard-Jones peut être formulée, toujours répulsif à courte distance, est donné par :

$$V_{LJ}(r) = 4 \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N \left(\frac{1}{r_{ij}^{12}} - s \frac{1}{r_{ij}^6} \right) \quad (2.38)$$

Pour $s \leq 0$, les monomères se repoussent, ce qui conduit à répandre des conformations comme on peut le trouver dans les bons solvants. D'autre part, pour $s > 0$, les monomères s'attirent, ce qui, pour une attraction assez élevée, conduit à des conformations globulaires comme dans un mauvais solvant. Le minimum du potentiel de Lennard-Jones entre deux monomères $r_{min} = \sqrt[6]{2/s}$ qui change avec s et est égal à la distance des monomères voisins le long de la chaîne. Pour $s = 2$, la profondeur du potentiel est de $E_{LJ}(r_{min}) = -s^2$. Par conséquent, si l'on veut seulement modéliser des interactions monomères-monomères attractives, il peut être tout aussi raisonnable de fixer s et de faire varier linéairement l'ensemble de l'interaction de Lennard-Jones E_{LJ} .

$$E_{bend} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{N-2} (1 - \cos(v_k)) \quad (2.39)$$

L'angle v_k est dans l'intervalle $[0, \pi]$ et la rigidité de la flexion peut être considérée comme une contrainte introduite pour les liaisons qui s'écartent de la conformation en ligne droite.

2.5.4 Le potentiel de surface

Pour définir un potentiel de surface attractif approprié, nous supposons d'abord que la surface est constituée de plusieurs plans solides, qui sont disposés en couches pour former un cristal. La couche supérieure est en contact avec le polymère et forme un réseau régulier où les voisins d'un atome arbitraire de distance l_1 et l_2 se trouvent dans la direction des vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , respectivement. Maintenant, l'interaction d'un seul monomère avec le cristal $V(\vec{s}, z)$ peut être exprimée en termes de vecteur bidimensionnel \vec{s} qui donne la position du monomère dans un plan xy parallèle à la surface, et de distance z avec la paroi. En raison de la structure périodique de la surface, ce potentiel est une fonction périodique

$$V(\vec{s}, z) = V(\vec{s} + l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2, z) \quad (2.40)$$

Avec l_1 et l_2 entier. La façon la plus simple pour représenter une fonction périodique est d'utiliser une série de Fourier :

$$V(\vec{s}, z) = V_0(z) + \sum_{q \neq 0} V_q(z) e^{i\vec{q} \cdot \vec{s}} \quad (2.41)$$

Ici, $V_0(z)$ est une moyenne sur toute la surface et la somme est sur tous les vecteurs de réseau réciproque bidimensionnel $\vec{q} = 2\pi(n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2)$ avec n_1, n_2 des nombres naturels. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{b}_1$ et \vec{b}_2 sont définis de telle sorte que $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2$ et $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1$ sont valables.

Si la somme est négligée et que l'on travaille avec $V_0(z)$, la surface est modélisée comme complètement lisse et sans forme dans la direction latérale[40]. C'est ce que nous allons employer. Nous supposons que l'interaction entre la chaîne de polymère et le substrat est de type Van der Waals et sera modélisée par l'expression usuelle de Lennard-Jones 12 – 6

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon_s \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.42)$$

Afin de simplifier le problème sur des échelles mésoscopiques, nous intégrons ce potentiel sur le plan parallèle à la surface, puisque le potentiel ne dépend que de la distance z à la surface. Cela est mieux fait en utilisant des coordonnées cylindriques pour lesquelles $d^3\vec{r} = d^2\vec{s}dz = \rho d\rho d\varphi dz$ et $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} V_{LJ}(r) d^2\vec{s} &= 4\epsilon_s \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right)^6 \right] \\ &= 8\pi\epsilon_s\sigma^2 \left[\underbrace{\sigma^{10} \int_0^{\infty} d\rho \left(\frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right)^{12}}_{1/(10z^{10})} - \underbrace{\sigma^4 \int_0^{\infty} d\rho \left(\frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right)^6}_{1/(4z^4)} \right] \\ &= 2\pi\epsilon_s\sigma^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

En multipliant le résultat obtenu par la densité ρ_{surf} des atomes du substrat, on obtient l'énergie d'interaction d'un monomère avec une surface z :

$$V_{LJ,plane}(z) = 2\pi\epsilon_s\rho_{surf}\sigma^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right] \quad (2.44)$$

Pour modéliser une surface compacte, qui n'est pas constitué d'une seule couche d'atomes, mais en une multitude de couches allant de la distance $z = 0$ à ∞ , une intégration supplémentaire sur la composante z doit être effectuée :

$$\begin{aligned} V_{surf}(z) &= \int_z^{\infty} V_{LJ,plane}(z') dz' \\ &= 2\pi\epsilon_s\rho_{surf}\sigma^2 \int_z^{\infty} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z'} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z'} \right)^4 \right] dz' \\ &= 2\pi\epsilon_s\rho_{surf}\sigma^2 \left[\frac{2}{45} \sigma \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{1}{3} \sigma \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] \\ &= \underbrace{\frac{2\pi}{3} \rho_{surf} \sigma^3}_{=1} \epsilon_s \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] \\ &\stackrel{\sigma=1}{=} \epsilon_s \left[\frac{2}{15} \left(\frac{1}{z} \right)^9 - \left(\frac{1}{z} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (2.45)$$

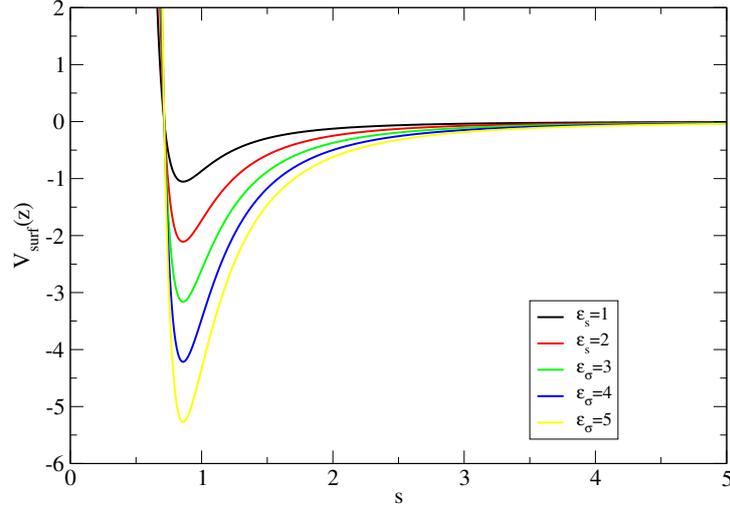


FIGURE 2.10 – Le potentiel de surface $V_{surf}(z)$ en fonction de z pour différentes valeurs de ε_s . Le minimum du potentiel est atteint pour $z = (2/5)^{1/6} \approx 0.858$.

2.6 Distance du centre de masse du polymère à la surface

Cette quantité est utile car elle permet d’avoir une idée claire sur le déplacement moyen de la chaîne de polymère soit librement dans la boîte ou très près de la surface. Il suffit de faire la moyenne sur les composantes en z qui sont déjà présents dans la simulation :

$$z_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i \quad (2.46)$$

2.6.1 Nombre moyen de contacts avec une surface

Mesurer le nombre moyen de monomères en contact avec la surface, apporte une contribution utile à l’identification des pseudo-phases (adsorption, desorption). Donc, tous les monomères en contact avec la surface sont considérés comme adsorbés et les monomères qui n’ont pas de contact avec la surface sont considérés libres[41]. Le potentiel de surface est un potentiel continu et afin de différencier les monomères adsorbés à la surface de ceux qui ne sont pas adsorbés, il est nécessaire d’introduire une distance

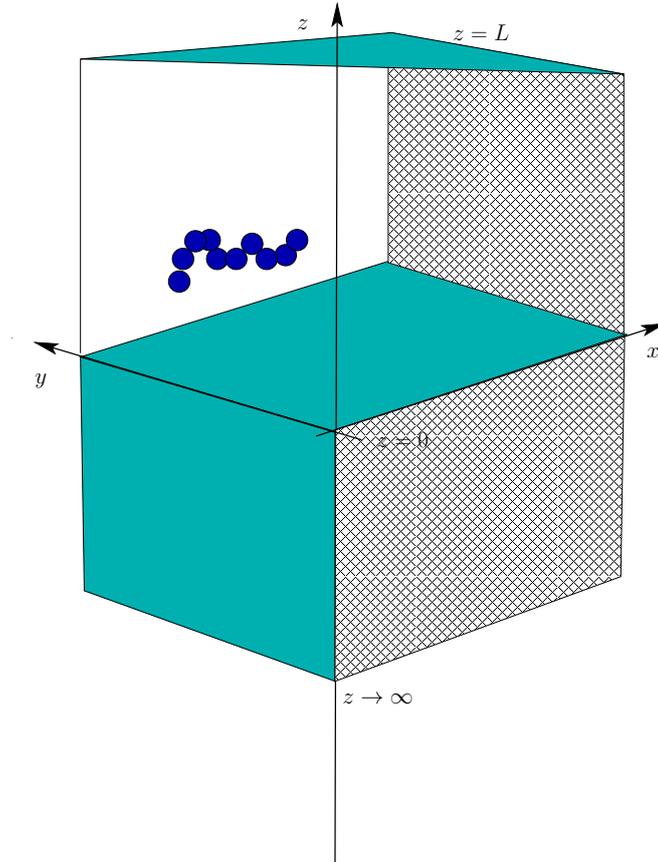


FIGURE 2.11 – Représentation graphique de la simulation de l'interaction d'une chaîne de polymère avec une surface.

critique. Pour avoir une meilleure idée sur l'adsorption, le taux d'adsorption est mesuré, il correspond au rapport du nombre moyen de monomères adsorbés $\langle N_s \rangle$ sur le nombre total de monomères. Cela peut être exprimé comme :

$$n_s = \frac{N_s}{N} \quad \text{avec} \quad N_s = \sum_{i=1}^N \Theta(z_c - z_i) \quad (2.47)$$

Où $\Theta(z)$ est la fonction de pas de Heaviside. La fluctuation thermique $d\langle n_s \rangle/dT$ est aussi mesurée. Notez que $\langle n_s \rangle$ reflète également la contribution énergétique de l'attraction de surface E_{sur} .

2.7 Nombre moyen de contacts intrinsèques

Le nombre moyen de contacts intrinsèques est une mesure de la compacité globale du polymère tout comme le rayon de giration et reflète la contribution de l'énergie intrinsèque de Lennard-Jones. Encore une fois, il n'y a pas de façon évidente de définir un contact monomère-monomère et généralement on introduit une coupure comme suit :

$$n_m = \frac{N_m}{N} \quad \text{avec} \quad N_m = \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N \Theta(E_c - E_{LJ}(r_{ij})) \quad (2.48)$$

Ici $E_{LJ}(r_{ij}) = 4(r_{ij}^{-12} - sr_{ij}^{-6})$ et l'énergie critique $E_c \equiv -0.2$ par exemple. $\Theta(E)$ est la fonction de Heaviside. Cette équation permet de varier s bien que pour les petits s , n_m est proche de zéro. $d\langle n_m \rangle / dT$ est aussi examinée pour obtenir plus d'information sur la variation de la compacité globale par rapport à la température.

2.8 Conditions aux limites

Dans les simulations, deux types différents de conditions aux limites sont utilisés. Parallèlement à la direction z de la paroi, les conditions aux limites sont purement stériques, c'est-à-dire qu'une mise à jour est simplement rejetée si elle suggère de traverser la paroi à $z = 0$ ou $z = L_{box}$. À $z = 0$, le potentiel de surface attractif est appliqué. La paroi stérique est nécessaire pour empêcher la chaîne de polymère de quitter la boîte de simulation. Puisque la précision du calcul de la densité d'états dépend de la valeur L_{box} , tous les observables dépendent également du choix de L_{box} . Mais, dès que la taille de la boîte de simulation dépasse la taille du polymère, l'influence sur les observables est raisonnablement faible. Pour des boîtes plus petites, des écarts dans le comportement thermodynamique peuvent être observés. Perpendiculaire à la direction xy de la boîte de simulation, des conditions aux limites périodiques avec la convention d'image minimale sont appliquées. Ceci n'est pas strictement nécessaire et l'on pourrait tout aussi bien n'appliquer aucune condition aux limites. Ils sont appliqués juste pour permettre l'ajout éventuel d'un second polymère ou plus dans les systèmes qui se rencontreraient rarement entre eux s'il n'y avait pas de limites. D'autre part, les

conditions aux limites périodiques pour des boîtes pas trop petites ont peu d'influence sur les résultats, puisque le potentiel monomère-monomère E_{LJ} est à courte portée. Pour les températures élevées, le polymère peut se déplacer librement dans la boîte telle que $\langle z_{cm} \rangle \approx L_{box}/2$. Pour les basses températures, le polymère préfère rester près de la surface. Par conséquent, la fluctuation de $\langle z_{cm} \rangle$ dépend également de la taille de la boîte et la hauteur du pic dans la fluctuation de l'énergie dépend fortement de celle-ci. La position du pic passe également à des températures plus basses si la taille de la boîte augmente. Mais dès que la boîte est nettement plus grande que la taille moyenne du polymère, l'influence de la boîte sur la conformation du polymère n'est plus aussi importante.

2.9 L'estimation des erreurs dans la simulation

Toutes les données, expérimentalement déterminées ou simulées, ne peuvent être fiables que si elles viennent avec une estimation d'erreur fiable[42, 43]. Les algorithmes de mise à jour de chaîne de Markov MC ont des temps d'autocorrélation qui entrent directement dans les erreurs statistiques et peuvent être traités en utilisant l'analyse d'autocorrélation. Dans ce cas, l'étude de la propagation d'erreur doit être appliquée, si l'on veut être très précis, mais généralement une autre approche plus simple est préférable, c'est la méthode Jackknife.

2.9.1 Le temps d'autocorrélation

Les états successifs des méthodes MC d'une chaîne de Markov sont souvent corrélés. Ceci est immédiatement évident compte tenu de l'une des mises à jour appliquées à la chaîne de polymère. Le polymère après une mise à jour est toujours dans une configuration très similaire à la configuration précédente. Ainsi, la variance des estimations produites à partir des simulations MC peut être beaucoup plus élevée que celle de la même quantité de configurations qui sont échantillonnées indépendamment sans savoir à quoi ressemblait la configuration auparavant. Pour quantifier cet effet, la fonction

d'autocorrélation est introduite :

$$A(k) = \frac{\langle O_i O_{i+k} \rangle - \langle O_i \rangle \langle O_{i+k} \rangle}{\langle O_i^2 \rangle - \langle O_i \rangle^2} \quad (2.49)$$

La valeur moyenne $\langle O_i O_{i+k} \rangle$ représente la corrélation pour l'observable O à l'instant i et à un temps postérieur $i + k$. Si la valeur de O à chaque fois n'est pas corrélée, la corrélation est factorisée au produit des valeurs d'espérance individuelles $\langle O_i O_{i+k} \rangle = \langle O_i \rangle \langle O_{i+k} \rangle$ et l'autocorrélation s'annule. Le dénominateur est juste pour la normalisation, c'est-à-dire $A(0) = 1$. À l'équilibre, l'invariance temporelle est vérifiée. Donc $\langle O_i \rangle = \langle O_{i+k} \rangle$ et dans le numérateur $\langle O_i \rangle \langle O_{i+k} \rangle$ simplifié encore à $\langle O_i \rangle^2$. La fonction d'autocorrélation est une mesure de la similarité d'un observable au temps i avec lui-même à l'instant $i + k$. Pour k petit, $A(k) \approx 1$ puisque chaque état ressemble encore au précédent. Pour k grand, l'autocorrélation décroît exponentiellement,

$$A(k) \xrightarrow{k \rightarrow \infty} a e^{-k\tau_{exp}} \quad (2.50)$$

τ_{exp} définit le temps d'autocorrélation exponentielle et a est une constante. Une autre définition du temps d'autocorrélation est plus utile : le temps d'autocorrélation total :

$$\tau'_{int} = \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^N A(k) \left(1 - \frac{k}{N}\right) \stackrel{N \gg \tau_{exp}}{\approx} \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^N A(k) = \tau_{int} \quad (2.51)$$

Ici, il s'avère que

$$\sigma_O^2 = \frac{\sigma_{O_i}^2}{N} 2\tau'_{int} \approx \frac{\sigma_{O_i}^2}{N} 2\tau_{int} \quad (2.52)$$

$\sigma_{O_i}^2 = \langle O_i^2 \rangle - \langle O_i \rangle^2$ est la variance des mesures individuelles et dans le cas de mesures non corrélées $\sigma_O^2 = \sigma_{O_i}^2/N$. Par conséquent, la variance est augmentée d'un facteur $2\tau_{int}$ pour les données corrélées. Cet effet peut être assez important. Il est instructif d'introduire un paramètre

$$N_{eff} = \frac{N}{2\tau_{int}} \leq N \quad (2.53)$$

Cela donne des statistiques effectives, c'est-à-dire le nombre de données non corrélées que l'on obtient à partir de N mesures qui sont corrélées avec un temps d'autocorrélation total τ_{int} . Donc, toutes les $2\tau_{int}$ itérations, les données produites ne sont

plus corrélées. Cette connaissance est un apport important de la méthode Jackknife décrite ci-dessus. Ce qui reste à expliquer est de savoir comment déterminer τ_{int} . Un estimateur de $A(k)$ est obtenu en substituant les valeurs $\langle O_i O_{i+k} \rangle$ par les valeurs moyennes $\overline{O_i O_{i+k}}$. Ceci, en pratique, conduit à des séquences très bruyantes de $A(k)$, car il y a moins de statistiques pour les intervalles à grand temps k . La sommation de tous les $A(k)$ disponibles pour obtenir τ_{int} introduirait donc une erreur considérable. On obtient encore une estimation appréciable de τ_{int} en introduisant un cut-off

$$\tau_{int}(k_{max}) = \frac{1}{2} + \sum_{k=1}^{k_{max}} \tilde{A}(k) \quad (2.54)$$

On obtient donc une approximation de τ_{int} dans la limite d'une grande valeur K_{max} . Mais dès que $\tilde{A}(k)$ devient très petit, il atteint un plateau et son erreur statistique augmente rapidement. Un compromis entre ces erreurs systématiques et statistiques consiste à déterminer un k_{max} optimal auto-cohérent en s'arrêtant dès que $k_{max} \geq 6\tau_{int}(k_{max})$. Il est important de noter que le temps d'autocorrélation peut être considérablement réduit en choisissant des algorithmes de Monte Carlo efficaces. Ainsi, par exemple, une simulation multicanonique, qui exécute idéalement une marche aléatoire dans l'espace d'énergie, a une autocorrélation inférieure à celle de l'algorithme de Metropolis, qui reste plus ou moins dans le même régime d'énergie. Par conséquent, ces simulations produisent effectivement plus de statistiques. Notez également que, bien que τ_{exp} ne dépende que de l'algorithme mais soit théoriquement indépendant de l'observation considérée, τ_{int} dépend de l'observable.

2.9.2 La technique de Jackknife

Utiliser une analyse d'autocorrélation complète, décrite ci-dessus entraînerait un effort considérable pour obtenir des erreurs statistiques précises. Ainsi, des méthodes optimisées ont été développées pour estimer l'erreur d'une simulation de Monte Carlo. Ce sont les méthodes de Binning et Jackknife[44] qui divisent les séries temporelles de N mesures corrélées O_i en blocs. L'analyse par Binning considère un nombre $N_B = N/k$ de blocs équidistants de longueur k :

$$O_{B,n} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k O_{(n-1)k+i}, \quad n = 1, \dots, N_B \quad (2.55)$$

L'idée du binning est de choisir k plus grand que le temps d'autocorrélation et donc de créer avec $O_{B,n}$, $n = 1, \dots, N_B$, une nouvelle série temporelle plus courte, presque décorrélée, et pouvant ainsi être analysée par des moyens standards. Les blocs de Jackknife $O_{J,n}$ contiennent toutes les données

$$O_{J,n} \equiv \frac{N\bar{O} - kO_{B,n}}{N - k}, \quad n = 1, \dots, N_B \quad (2.56)$$

\bar{O} désigne la valeur moyenne commune des toutes les N mesures. L'avantage de ces blocs assez larges est que les statistiques de chaque bloc sont meilleures et les fluctuations des blocs individuels sont réduites. Pour les quantités linéaires comme l'énergie ou le rayon de giration, il n'y a pas de différence dans l'erreur estimée et les deux méthodes donnent un résultat analytiquement égal. Des différences se produisent cependant, lorsque des quantités non linéaires comme la chaleur spécifique sont traitées en raison du biais de l'estimateur qui diminue pour des ensembles de données plus grands que $1/N$. La valeur d'erreur de la série temporelle est utilisée $N - 1$ fois. L'erreur Jackknife de \bar{O} est donnée par

$$\epsilon_{\bar{O}}^2 \equiv \sigma_{\bar{O}}^2 = \frac{N_B - 1}{N_B} \sum_{n=1}^{N_B} (O_{J,n} - \bar{O})^2 \quad (2.57)$$

Il est avantageux de choisir k assez grand. $k \gg \tau_{int}$ est généralement utilisé et une règle empirique $k \approx 6\tau_{int}$ donne de bons résultats.

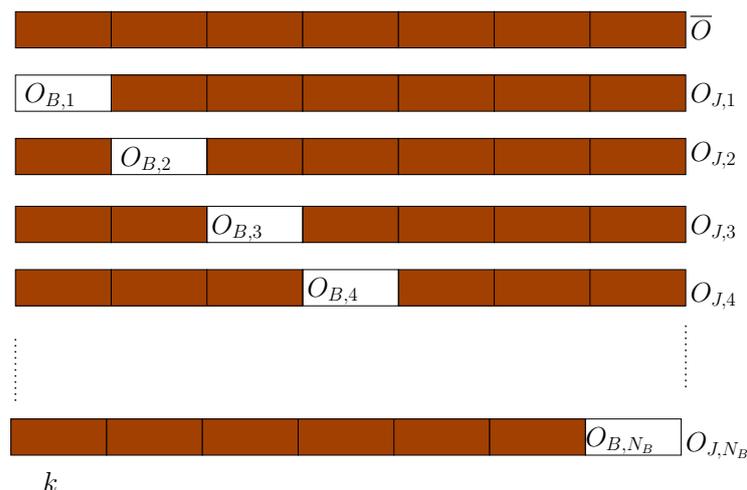


FIGURE 2.12 – Représentation de l’estimation des erreurs par blocks dans la technique de Jackknife. Le block en haut représente l’ensemble des N mesures corrélées. Sa moyenne est donnée par \bar{O} . Pour les autres blocks, les cases en gris représentent les blocks Jackknife avec une valeur moyenne $O_{J,n}$. Les cases en blanc représentent les blocks en binning avec une valeur moyenne $O_{B,n}$, $n = 1, \dots, N_B$. Chaque bloc est de longueur k et la relation $N = N_B k$ est vérifiée.

2.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe de la modélisation moléculaire ainsi que les principales méthodes de simulation numérique appliquées aux chaînes de polymères. Les méthodes Monte Carlo dans un ensemble généralisé telles que la méthode de Wang Landau et l’échantillonnage multicanonique ont un rôle important dans l’étude des propriétés thermodynamiques et structurales des chaînes de polymères. Au cours des simulations, il est primordiale de mesurer le taux d’erreurs. La technique de Jackknife permet d’évaluer les erreurs et prédire quand es les résultats sont appréciables. Les résultats de la simulation d’une chaîne de polymère linéaire par la méthode de Wang Landau ont été présenté, ils sont en parfait accord avec les résultats obtenus par Bachmann et al, ceci nous a permis de valider le code développé au cours de ce projet. Les potentiels d’interactions mis en jeu au cours d’une simulation moléculaire ont été présenté dans ce chapitre, principalement le potentiel de FENE, de Lennard Jones et celui décrivant l’interaction entre la chaîne de polymère et une surface plane.

Le prochain chapitre sera consacré aux résultats de cette étude, où nous avons traiter le cas de l’adsorption d’une chaîne de polymère en topologie étoile par une

surface plane. L'échantillonnage multicanonique est utilisé dans la simulation ce qui nous a permis de tracer un diagramme de phase et prédire les propriétés thermodynamiques et structurales de chaînes à topologie étoile pour toute température.

Résultats et discussion

3.1 Introduction

Le problème de l'adsorption des chaînes polymères par des surfaces attractives a fait l'objet d'une attention considérable au cours des deux dernières décennies [45, 46]. De nombreuses études théoriques utilisant la théorie de l'échelle et des simulations numériques basées sur la dynamique de Langevin ou l'échantillonnage Monte Carlo ont été menées pour analyser le comportement des chaînes polymériques près de surfaces attractives pouvant conduire à une transition de l'état désorbé à l'état où la chaîne est fortement adsorbée [47, 48]. Quand une chaîne de polymère est en contact avec la surface, ses propriétés conformationnelles sont différentes de celles dans l'état libre. Ceci est dû à la compétition entre l'énergie interne due aux contacts entre monomères et la perte d'entropie due à la contrainte imposée par la surface sur la chaîne. Cette compétition conduit à la possibilité d'existence de régimes différents et de comportements multicritiques. Le comportement de l'adsorption des chaînes polymères trouve des applications dans divers domaines tels que l'adhésion, la protection des surfaces, la stabilisation des suspensions colloïdales et la séparation sélective des fluides. De nombreuses études ont porté sur le rôle de la topologie de la chaîne de polymère sur le comportement d'adsorption [49]. Les architectures les plus importantes étudiées sont les polymères linéaires, ramifiés en étoile et en anneau [50, 51]. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux chaînes de polymères en étoile en raison de leur impact

technologique, telles que les couches minces nanostructurées orientées et aussi pour leurs applications biomédicales telles que l’administration de médicaments. Cet intérêt particulier pour les chaînes de polymères en étoile est également attribué à leurs structures topologiques uniques qui représentent un type intrigant de plate-forme à utiliser comme porteurs de médicaments[52]. Le but du travail est d’étudier les transitions de phases des chaînes de polymères en étoile flexibles dans un bon solvant près d’une surface attractive pour différentes valeurs de la fonctionnalité f de la chaîne de polymère (nombre de bras) et différentes longueurs de chaînes N en utilisant un modèle générique (coarse-grained) et la méthode d’échantillonnage multicanonique de Monte Carlo [53, 54]. Dans des études théoriques et numériques antérieures sur le comportement des chaînes polymères en étoile près d’une surface attractive, différents régimes structuraux ont été identifiés [47, 55, 50, 51], mais notre objectif est de construire l’ensemble du diagramme de phase conformationnel, paramétré par la température T et l’intensité du potentiel de surface ε_{surf} . Notre choix de l’algorithme de Monte Carlo multicanonique est justifié par le fait qu’il s’agit d’une méthode d’histogramme plat qui permet au système de dépasser les barrières énergétiques et d’estimer directement la densité d’états[56]. Pendant les simulations, des pseudo diagrammes de phases $2D$ sont construits pour les longueurs de chaîne $N = 31$, $N = 41$ et $N = 61$ en fonction de la température T et de l’intensité du potentiel de surface ε_{surf} . Les moyennes statistiques pour les composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur de giration R^2 sont respectivement explorées, $\langle R_{\parallel}^2 \rangle$ et $\langle R_{\perp}^2 \rangle$. Le nombre moyen de monomères adsorbés $\langle N_s \rangle$ est également estimé.

3.2 Le modèle

Un polymère en étoile est modélisé avec f (f est appelée la fonctionnalité) bras linéaires connectés à un monomère central (noyau) . Chaque bras est composé de N_{arm} monomères de taille et de masse égales, connectés entre eux. Ainsi, le nombre total de monomères dans la chaîne est $N = f \times N_{arm}$ bras. Les interactions liées sont décrites par le potentiel U_{FENE} (finetly extensible non linear potential) [57, 58]. La somme sur toutes les interactions liées est donnée par :

$$U_{FENE} = - \sum_{m=1}^f \sum_{i=j^{(m)}}^{l^{(m)}-1} 0.5kR_0^2 \ln[1 - (r_{ii+1}^m/R_0)^2] - \sum_{m=1}^f 0.5kR_0^2 \ln[1 - (r_{cj}^m/R_0)^2] \quad (3.1)$$

c , j et l désignent respectivement les indices du noyau, du premier et du dernier monomère dans le nième bras. r_{ii+1}^m est la distance entre les monomères i et $i + 1$ dans le même bras. R_0 est la distance maximale entre deux monomères liés avec $R_0 = 1,5\sigma$, et k est la constante de raideur avec $k = 30\varepsilon$. Les interactions entre monomères non liées pour toutes les paires de monomères sont modélisées avec le potentiel purement répulsif de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [59], qui est le potentiel de Lennard-Jones shifté à la position minimum $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$. La somme de toutes les contributions par paires de monomères est :

$$U_{WCA} = 4\varepsilon_{WCA} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N ([(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] + 1) \quad r_{ij} \leq r_{min} \quad (3.2)$$

Un potentiel supplémentaire impliquant l'interaction des monomères avec la surface dans la direction z est donnée par :

$$U_{surf} = \begin{cases} \infty & z_i < 0 \\ 4\varepsilon_{surf} \sum_{i=1}^N ([(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] + U_{shift}) & 0 < z_i < 2.5\sigma \end{cases} \quad (3.3)$$

Où z_i est la distance perpendiculaire entre le monomère i et la surface, et ε_{surf} contrôle l'intensité d'attraction monomère-surface. Un terme de décalage U_{shift} est ajouté au potentiel U_{surf} , le décalage U_{shift} est choisi pour assurer la continuité du potentiel $U_{surf}(2.5\sigma) = 0$. Dans nos simulations, ε_{surf} est varié entre 0.0 et 5.0. La surface impénétrable est située à $z = 0$, limitant toutes les positions des monomères au demi-espace $z > 0$. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les directions x et y . Pour éviter que la chaîne ne s'échappe de la boîte de simulation, une paroi

stérique est placée à une distance z_{wall} de la surface. Elle est deux fois plus grande que la taille d'un bras du polymère en étoile. L'énergie totale de toute conformation de chaîne en étoile est ainsi composée de l'énergie intrinsèque de la chaîne de polymère et de l'énergie de surface attractive. Elle est donnée par :

$$U = U_{FENE} + U_{WCA} + U_{surf}. \quad (3.4)$$

Pendant les simulations, toutes les énergies sont mesurées en unités de ε_{WCA} et toutes les longueurs en unités de σ . Une température sans dimension $T = k_{BT}/\varepsilon_{WCA}$ est également définie. σ , ε_{WCA} , ε et k_B sont toutes égales à l'unité. La configuration initiale de la chaîne de polymère en étoile est générée de manière aléatoire et équilibrée dans la boîte de simulation à la température $T = 1$ pour une intensité d'attraction $\varepsilon_{surf} = 0.1$ en utilisant une procédure Monte Carlo Metropolis [23] pendant 10^6 itérations.

3.3 La méthode

Nous avons utilisé la méthode Monte Carlo multicanonique dans la simulation. L'échantillonnage multicanonique [60] peut fournir les statistiques de toutes les températures en une seule étape (voir chapitre 2). L'idée est de multiplier une fonction de poids $W_{muca}(E)$ par la distribution de Boltzmann $P_{can}(E) = g(E)e^{-\beta E}$ de sorte qu'une distribution plane $P_{muca}(E) \sim g(E)e^{-\beta E}W_{muca}(E) \approx const$ peut être acquise. La distribution de Boltzmann est déformée artificiellement de façon à effectuer une marche aléatoire dans l'espace énergétique et produire un histogramme plat, ici $g(E) = e^{S(E)}$ est la densité d'états qui relie l'entropie à l'énergie, où $\beta = 1/K_B T$ est l'inverse de la température. La fonction de partition canonique de la chaîne de polymère à la température T est donnée par

$$Z = \int_{E_{min}}^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E} \quad (3.5)$$

Une analyse détaillée du comportement thermodynamique de la chaîne de polymère peut être faite en estimant avec précision la densité d'états. Ainsi, la probabilité canonique est multiplié par un facteur de pondération $W(E)$ inconnu "a priori" et à déterminer itérativement. La distribution d'énergie multicanonique sera

$P_{muca}(E) \propto g(E)e^{-\beta E}W(E)$. La procédure itérative commence par régler les facteurs de poids $W^0(E)$ pour toutes les énergies sur l'unité. Dans la première série, une simulation est effectuée à une température infinie sous la distribution canonique. Dans chaque simulation n ($n = 0, 1, 2, \dots$), on obtient une estimation du poids $W^n(E)$ qui donne une estimation de l'histogramme $H_{muca}^n(E)$. La $(n + 1)$ fonction de poids $W_{muca}^{n+1}(E)$ peut être calculée à partir des n fonctions de poids $W_{muca}^n(E)$ et des histogrammes $H_{muca}^n(E)$. Les poids $W_{muca}^n(E)$ doivent être déterminés itérativement jusqu'à ce que la distribution d'énergie $H(E)$ soit presque "plate". La platitude de l'histogramme est contrôlée par l'entée minimale d'histogramme divisée par sa moyenne [61]. Après avoir estimé les poids appropriés $W(E)$, un long cycle de production est réalisée pour déterminer différentes quantités thermodynamiques $\langle O \rangle_T$ à toute température T et peut être obtenue par :

$$\langle O \rangle_T = \frac{\sum_E O_E H(E)/W(E)e^{-E/k_B T}}{\sum_E H(E)/W(E)e^{-E/k_B T}} \quad (3.6)$$

3.3.1 Détails de la simulation

Nous avons effectué 300 itérations avec 3×10^5 cycles Monte Carlo chacun pour obtenir les poids multicanoniques. Le passage d'une ancienne à une nouvelle conformation X est accepté selon le critère multicanonique avec la probabilité $\omega(X \rightarrow X') = \min[1, e^{S(E(X)) - S(E(X'))}]$, où $S(E(X)) = -\ln(W_{muca}(E(X)))$. L'histogramme est considéré comme plat si $\min(H(E)) > p\langle H(E) \rangle$, où $\langle H(E) \rangle$ est une moyenne des énergies. Le critère de platitude est choisi $p = 0.6$ au cours de la simulation. Chaque cycle Monte Carlo (MCS) consiste en N déplacements de monomères où les monomères sont choisis au hasard puis déplacés d'une distance aléatoire dans un petit volume cubique[62]. Les quantités thermodynamiques sont estimées dans un long cycle de production de 10^8 cycles Monte Carlo avec une statistique appréciable basée sur la technique de Jackknife. Pour obtenir les propriétés structurales du polymère en étoile dans les différentes phases en raison de l'interaction avec la surface attractive, le tenseur de giration est calculé [63]. Pour une chaîne de polymère de N monomères, le tenseur de giration est défini par :

$$R_{ij}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (X_i^{(n)} - X_i^{(CM)})(X_j^{(n)} - X_j^{(CM)}) \quad (3.7)$$

Où $X_i^{(n)}$ est la i ème coordonnée cartésienne du n ème monomère et $X_i^{CM} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_i^{(n)}$ est la centre de masse par rapport à la i ème coordonnée (i et j correspondent aux directions x , y ou z). Le processus d'adsorption se produit lorsque la force du potentiel de surface est suffisante ; le polymère en étoile fait une transition d'une structure tridimensionnelle à une structure bidimensionnelle. L'anisotropie dans la forme de la chaîne de polymère en étoile peut être décrite en mesurant la composante parallèle du tenseur de giration (dans les directions x et y) et la composante perpendiculaire (dans la direction z) à la surface,

$$R_{\parallel}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [(X^{(n)} - X^{(CM)})^2 + (Y^{(n)} - Y^{(CM)})^2] \quad (3.8)$$

et

$$R_{\perp}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (Z^{(n)} - Z^{(CM)})^2 \quad (3.9)$$

Le rayon de giration peut également être calculé à partir de la trace du tenseur de giration $R_g^2 = Tr R^2 = \sum_{i=1}^3 R_{ii}^2 = R_{\parallel}^2 = R_{\perp}^2$. Afin de distinguer les monomères adsorbés à la surface de ceux désorbés dans le solvant, nous avons introduit une distance de coupure $z_d \equiv 2^{1/6}\sigma$. Tous les monomères au voisinage de ce point critique sont considérés comme adsorbés. Le taux d'adsorption peut être estimé en mesurant le rapport moyen des monomères adsorbés $\langle n_s \rangle$. Le rapport des monomères adsorbés peut être exprimé par $n_s = N_s/N$ avec $N_s = \sum_{i=1}^N \Theta(z_d - z_i)$, où $\Theta(z)$ est la fonction de Heaviside et N est le nombre total de monomères.

Dans ce qui suit, nous décrivons les principales phases conformationnelles illustrées dans la figure 3.1. Dans le pseudo diagramme de phase, la température augmente de gauche à droite et l'intensité du potentiel de surface de bas en haut. La couleur dans la légende de la figure 3.1 représente la hauteur de la chaleur spécifique C_v en fonction de la température T et de la force d'attraction ε_{surf} ; la légende à droite montre la plus grande valeur de C_v dans chaque région.

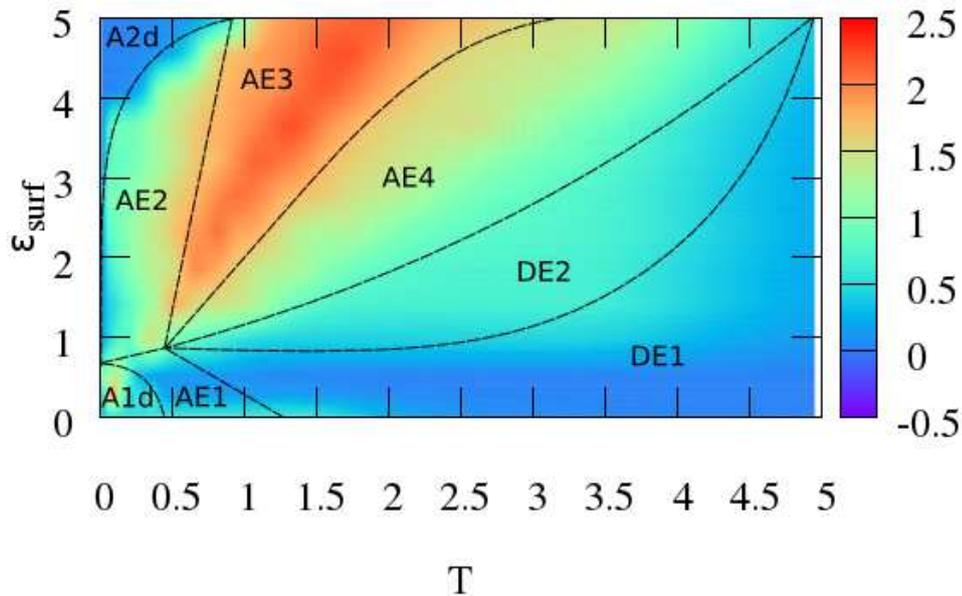


FIGURE 3.1 – Pseudo diagramme de phase d’une chaîne de polymère en étoile à 6 bras avec 10 monomères par bras, paramétrée par l’intensité du potentiel de surface ε_{surf} et la température T . Les lignes pointillées séparent les différentes phases de conformation et doivent être considérées comme un guide approximatif pour l’emplacement des limites des pseudo phases.

Les pseudo-phases marquées "A/D" correspondent respectivement aux structures adsorbées et désorbées. Huit régimes différents ont été identifiés à partir des résultats de nos simulations.

A1d et *A2d* marquent les pseudophases des conformations adsorbées à très basse température. *AE1*, *AE2*, *AE3* et *AE4* désignent des phases étendues et adsorbées avec différentes structures topologiques. *AE1* correspond à une chaîne de polymère étoilée en forme de champignon adsorbée à partir d’un bras, *AE2* représente des conformations avec un noyau adsorbé. *AE3* représente une chaîne de polymère en étoile 2D adsorbée. *AE4* correspond à des conformations adsorbées des extrémités en forme de sombrero. *DE1* et *DE2* correspondent aux pseudo-phases des conformations étendues et désorbées. Les différentes pseudophases décrites ci-dessus sont illustrées schématiquement dans la figure 3.2.

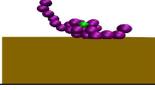
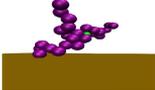
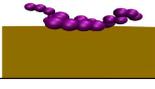
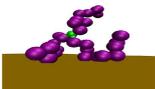
pseudophase	representative conformation	ε_{surf}	T
A1d (one layer)		0.1	0.05
A2d (two layers)		5.0	0.05
AE1(mushroom)		0.1	1.0
AE2 (core)		2.0	1.0
AE3 (2D star)		5.0	1.0
AE4 (sombbrero star)		5.0	3.0
DE1		0.1	3.0
DE2		2.0	3.0

FIGURE 3.2 – Représentation visuelle des conformations de chaînes de polymères en étoile ($f = 3$, $N_{arm} = 10$) étant thermodynamiquement pertinentes dans les régions de pseudophases respectivement représentées sur la figure 3.1. Dans les régions *A1d*, *A2d*, *AE1*, *AE2*, *AE3* et *AE4*, les conformations sont adsorbées. *DE1* et *DE2* représentent des "pseudo-phases", où la chaîne de polymère en étoile est désorbée.

À des températures très basses, inférieures à $T = 0.5$, une grande partie de la chaîne de polymère en étoile est adsorbée à la surface. Les interactions monomère-monomère dominant les interactions monomère-surface pour les faibles valeurs de l'intensité d'attraction formant une conformation adsorbée sur une couche (*A1d*). Pour des valeurs plus élevées de l'intensité d'attraction, on peut observer un soulèvement du noyau de la surface et une construction d'une structure à deux couches (*A2d*). A des températures comprises entre $T = 0.5$ et $T = 2.0$, différents régimes étendus et adsorbés peuvent se produire en fonction de l'intensité d'attraction de surface. Pour de faibles valeurs d'intensité, la chaîne de polymère en étoile est adsorbée à la surface par un bras et le

reste de la chaîne est libre. La forme globale de la chaîne polymère en étoile ressemble à un champignon (*AE1*). Pour les valeurs intermédiaires de l'intensité d'attraction, une situation différente se produit ; la chaîne est adsorbée par le noyau (*AE2*). Plus la valeur de l'intensité d'attraction est élevée, plus le nombre de monomères adsorbés correspondant à un régime d'étoiles *2D* est élevé (*AE3*).

A des températures intermédiaires et à une intensité d'attraction élevée, la chaîne de polymère en étoile est à l'état étendue mais fortement ancrée à la surface par des bras adsorbés et ressemble à une structure de sombrero (*AE4*). À des températures élevées et une faible intensité d'attraction, la chaîne de polymère en étoile adopte une structure de globule étendue sans contact avec la surface (*DE1*). Pour des valeurs plus élevées de l'intensité d'attraction, les structures de globules étendues sont partiellement attirées par la surface attractive (*DE2*).

La figure 3.3 montre les profils de chaleur spécifiques pour trois valeurs différentes de la fonctionnalité, respectivement $f = 3$, $f = 4$ et $f = 6$. Le nombre de monomères par bras est maintenu constant $N_{arm} = 10$ pour les trois simulations. Les courbes de chaleur spécifiques par monomère en fonction de la température T pour différentes valeurs de l'intensité d'attraction de la surface ε_{surf} sont également affichées.

Il est clair que le comportement en phase des chaînes de polymères en étoile est affecté par la fonctionnalité. Pour les chaînes à faible nombre de bras $f = 3$ et $f = 4$, une classification précise de toutes les pseudo-phases est difficile. A partir des profils de chaleur spécifiques, on ne distingue que trois régimes, une conformation adsorbée en couche (*A1d*) à basse température, régime en étoile *2D* (*AE3*) à température intermédiaire étendu et désorbé (*DE1*) à haute température (Figure 3a et 3c). Cela peut également être confirmé par le changement du comportement de la chaleur spécifique pour les chaînes de polymères en étoile avec un faible nombre de bras (figure 3b et 3d). Pour de faibles valeurs de l'intensité d'attraction de surface ($\varepsilon_{surf} = 0.01$ et $\varepsilon_{surf} = 1.0$), le changement structurel au sein de la chaîne polymère en étoile se produit à basse température en dessous de $T = 1.0$. Pour des valeurs plus élevées de l'intensité d'attraction de surface, ce comportement apparaît à des températures comprises entre $T = 1.0$ et $T = 4.0$.

Pour un plus grand nombre de bras ($f = 6$), les régimes adsorbés *A1d* et *A2d*,

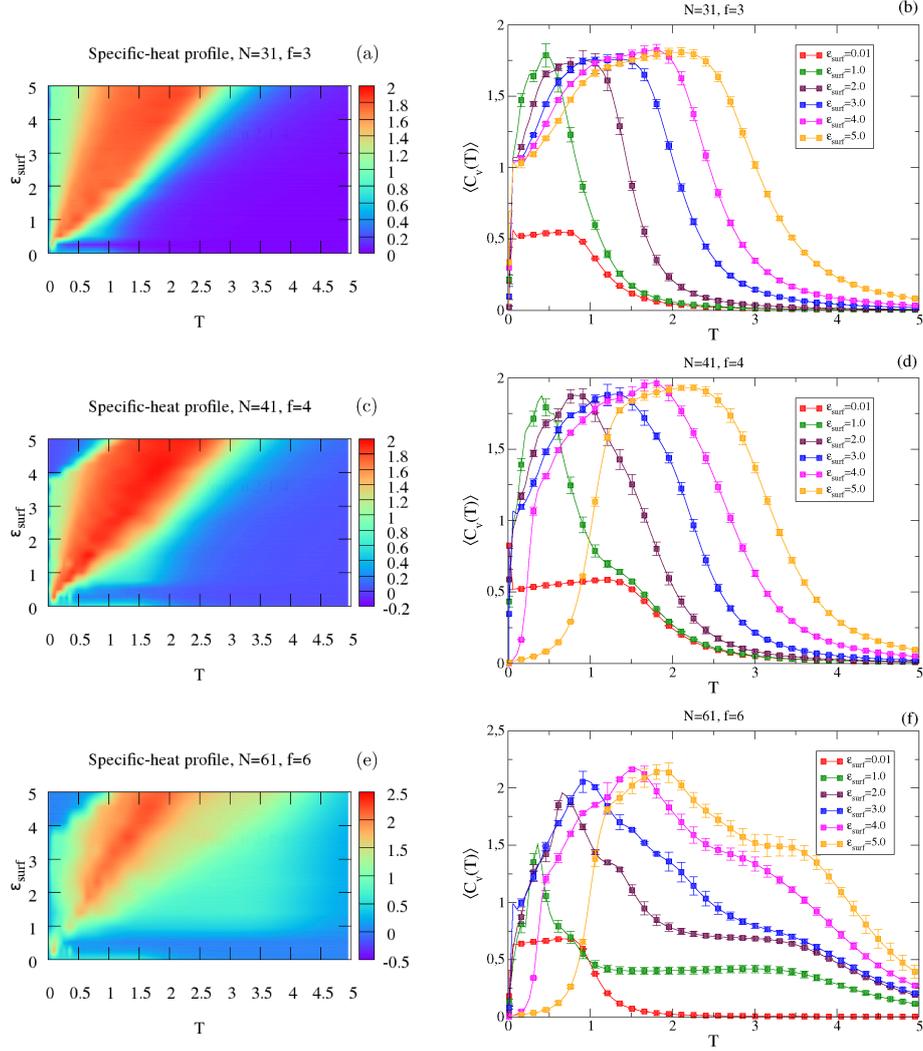


FIGURE 3.3 – a) Profil de chaleur spécifique par monomère pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras de longueur $N = 31$ en fonction de la température T et de l'intensité d'attraction de la surface ε_{surf} . b) Courbes de chaleur spécifiques par monomère pour différentes valeurs de ε_{surf} pour un polymère en étoile à trois bras. c) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne polymère étoile à quatre bras de longueur $N = 41$. d) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère en étoile à quatre bras. e) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne de polymère en étoile à six bras de longueur $N = 61$. f) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère en étoile à six bras. Les barres d'erreur de la chaleur spécifique sont explicitement affichées dans les graphiques (b), (d) et (f). Dans tous les cas, $N_{arm} = 10$.

ainsi que les régimes étendus adsorbés $AE1$, $AE2$ et $AE4$ survivent (figure 3e). Un indicateur de l'apparition de ces nouvelles sous-phases sont les pics et les épaulements dans la courbe de chaleur spécifique le long de l'intervalle de température (figure 3f).

Ici, nous discutons les résultats du comportement du rapport moyen des monomères

adsorbés. La figure 3.4 montre le rapport moyen des profils de monomères adsorbés pour trois fonctionnalités différentes des chaînes de polymères en étoile ($f = 3, f = 4$ et $f = 6$). Les courbes de rapport moyen de monomères adsorbés en fonction de la température pour différentes valeurs de l'intensité d'attraction de surface sont également tracés. Dans tous les cas, le rapport des monomères adsorbés montre un maximum pour les basses températures (environ $\langle n \rangle_s = 1.0$ pour $f = 3$, autour de $\langle n \rangle_s = 0.9$ pour $f = 4$ et autour de $\langle n \rangle_s = 0.8$ pour $f = 6$). Pour une valeur élevée de l'intensité d'attraction $\varepsilon_{surf} = 5.0$ et une température basse à intermédiaire, le maximum du rapport moyen des monomères adsorbés persiste autour de $\langle n \rangle_s = 0.6$. Ce comportement peut être expliqué par la formation des deux couches dans le régime adsorbé ($A2d$) et la fraction partielle des monomères adsorbés dans les régimes $AE3$ et $AE4$.

Dans la figure 3.5, nous avons tracé pour une chaîne de polymère en étoile à 61 monomères les valeurs $\langle R_{\parallel, \perp} \rangle$ et leurs fluctuations $d\langle R_{\perp, \parallel} \rangle/dT$ où la force d'attraction des monomères de surface a été fixée $\varepsilon_{surf} = 2$. Pour interpréter les pics de fluctuations, nous avons également inclus la courbe de chaleur spécifique pour pouvoir effectuer une comparaison. A très basse température proche de $T = 0$. La chaîne de polymère en étoile adopte une structure adsorbée sur une couche ($A1d$). Ceci est confirmé par le comportement de $\langle R_{\parallel} \rangle$ et $\langle R_{\perp} \rangle$ où ce dernier est à sa plus faible valeur. En conséquence, les fluctuations de ces deux quantités montrent des pics prononcés dans cette phase. Près de $T = 0.75$, $d\langle R_{\parallel} \rangle/dT$ présente un minimum qui coïncide avec le pic de la chaleur spécifique. Cette transition sépare la phase adsorbée ($A1d$) de la phase étendue adsorbée où la chaîne de polymère en étoile est adsorbée à partir du noyau ($AE2$). Pour des températures autour de $T = 1.5$, un pic de $d\langle R_{\perp} \rangle/dT$ coïncide avec un épaulement dans la courbe de chaleur spécifique. Dans cette région, des conformations de polymère en étoile $2D$ étendues et adsorbées ($AE3$) sont adoptées. Pour des températures plus élevées, $\langle R_{\parallel} \rangle$ et $\langle R_{\perp} \rangle$ sont tout à fait égaux, ce qui correspond à des conformations étendues et désorbées $DE1$ et $DE2$. Le petit épaulement de $\langle C_V \rangle(T)$ près de $T = 3.5$ indique une possible formation de conformations en étoile en forme de sombrero ($AE4$) qui nécessitent des valeurs plus élevées de l'intensité d'attraction des monomères par la surface.

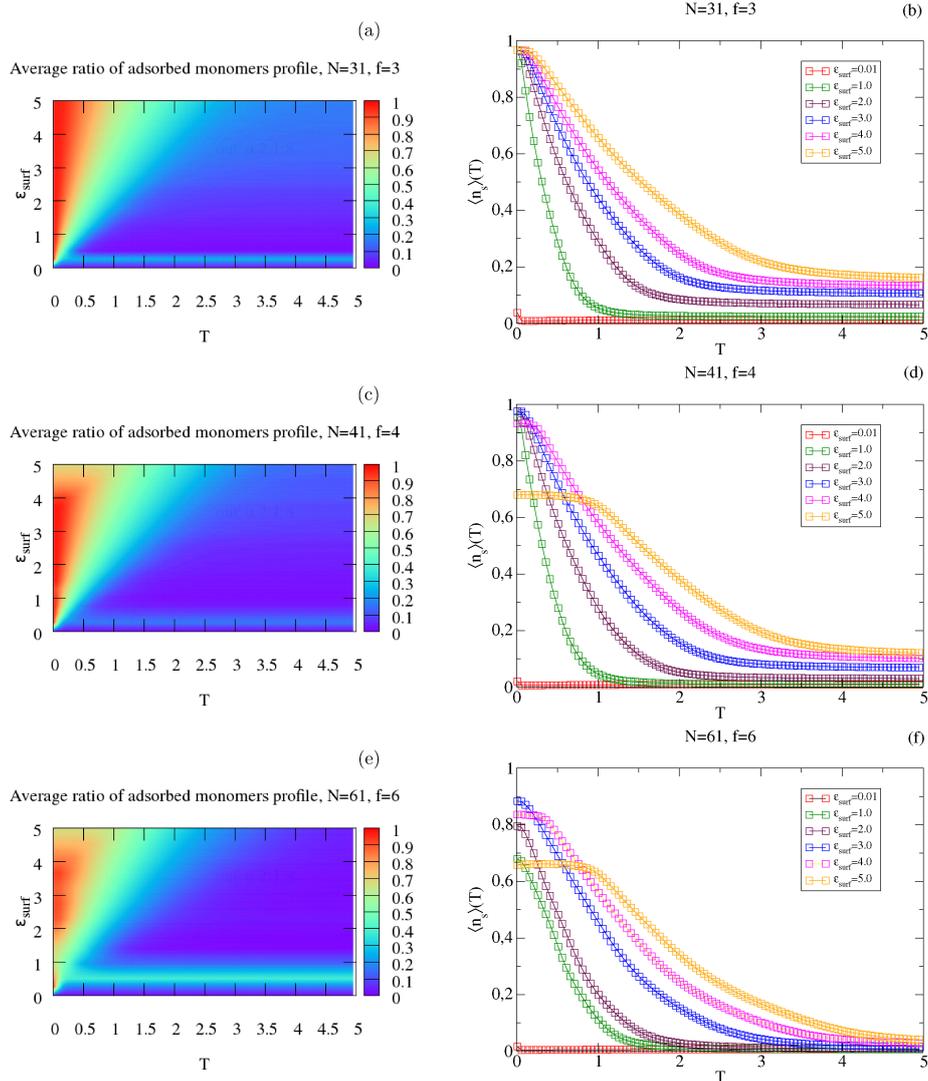


FIGURE 3.4 – a) Profil du rapport moyen des monomères adsorbés pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras de longueur $N = 31$ en fonction de la température T et de l'intensité d'attraction ε_{surf} . b) Les courbes de rapport moyen des monomères adsorbés pour différentes valeurs de ε_{surf} pour un polymère en étoile à trois bras. c) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne polymère étoile à quatre bras de longueur $N = 41$. d) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère étoile à quatre bras. e) Identique à (a), mais dans le cas d'une chaîne de polymère en étoile à six bras de longueur $N = 61$. f) Identique à (b), mais dans le cas d'un polymère étoile à six bras. Dans tous les cas, $N_{arm} = 10$.

3.3.2 Point d'adsorption critique

Dans cette partie, nous avons essayé de trouver la température critique $T_c(N_{arm} \rightarrow \infty)$ indépendante de la longueur du bras pour une chaîne de polymère en étoile à 3 bras ($f = 3$) (CAP). Nous avons utilisé une méthode décrite dans la référence[64]

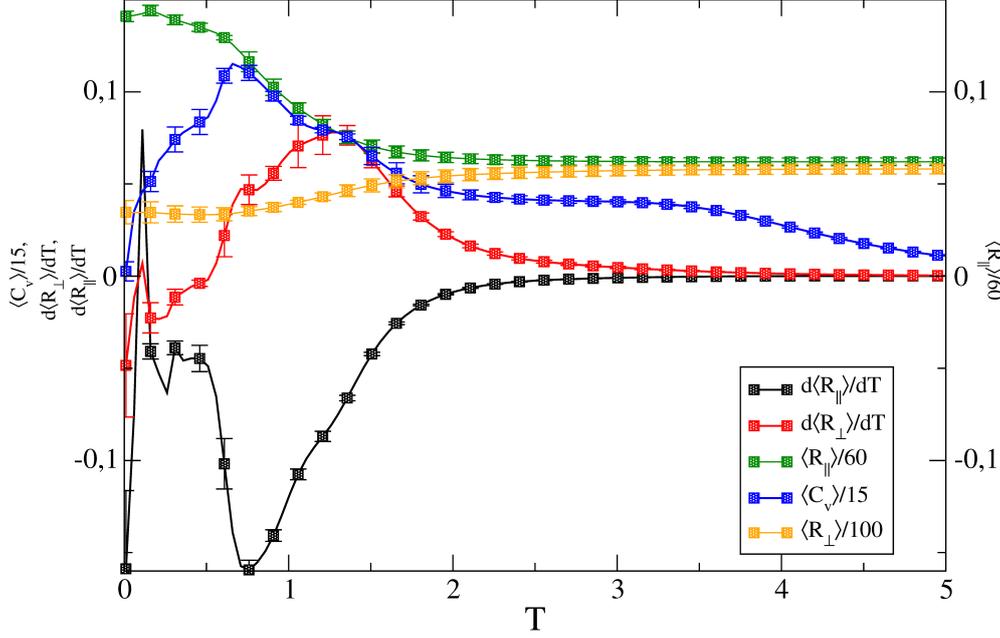


FIGURE 3.5 – Comportement anisotrope des composantes du tenseur de giration, parallèles et perpendiculaires à la surface et leurs fluctuations en fonction de la température T pour une chaîne de polymère étoile à six bras de taille $N = 61$ à $\varepsilon_{surf} = 2$. Pour comparaison, nous avons également tracé la courbe de chaleur spécifique associée.

pour trouver la température critique $T_c(N_{arm} \rightarrow \infty)$. La méthode consiste à tracer le rapport des monomères adsorbés $\langle n_s \rangle(T)$ à la température T pour un bras N_{arm} de longueur de bras particulier, puis à récupérer le CAP à l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe et l'axe des abscisses. De même, on peut obtenir des valeurs de $T_c(N_{arm})$ pour différentes longueurs de bras. Enfin, la température critique $T_c(N_{arm} \rightarrow \infty)$ est extrapolée à partir de la courbe de $T_c(N_{arm})$ par rapport à $\frac{1}{N}$.

La figure 3.6 montre que $T_c(N_{arm} \rightarrow \infty) = 1.31 \pm 0.01$. Dans la sous figure, la tangente au point d'inflexion de la courbe rencontre l'axe des abscisses à $T_C = 0.72$ pour $N_{arm} = 10$. D'autres valeurs de $T_c(N_{arm})$ ont été calculées pour différentes longueurs de bras ($N_{arm} = 13, 20, 31, 61$) et une intensité de potentiel de surface $\varepsilon_{surf} = 1$.

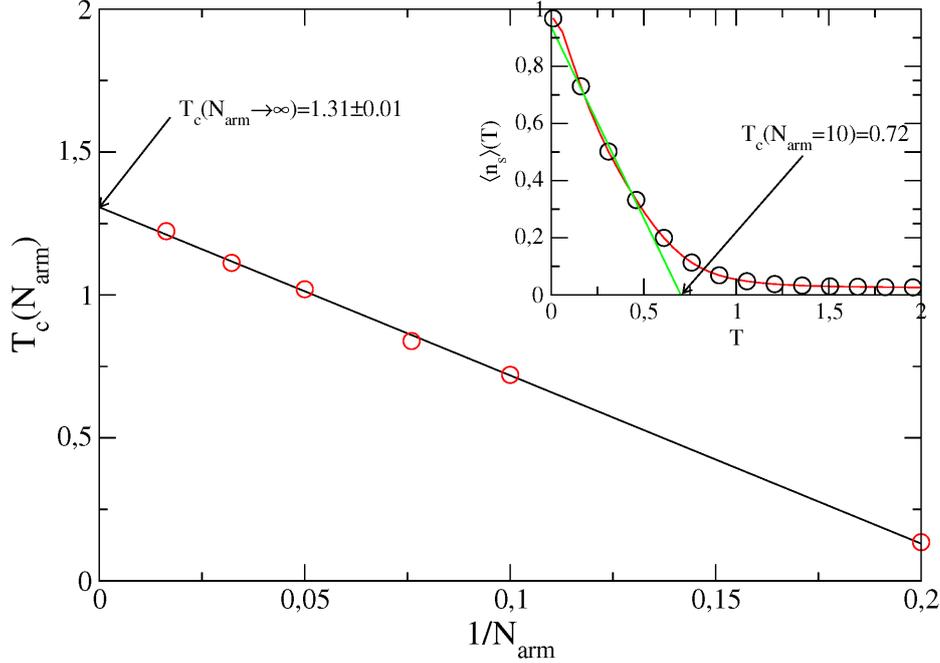


FIGURE 3.6 – La $T_c(\infty)$ est extrapolée à partir du tracé de $T_c(N_{arm})$ par rapport à $1/N_{arm}$ qui est d'environ 1.31 pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras. Le rapport moyen des monomères adsorbés $\langle n_s \rangle$ est tracé en fonction de T pour une chaîne de polymère en étoile à trois bras avec $N_{arm} = 10$, comme indiqué dans la sous figure. Le point où la tangente au point d'inflexion de la courbe rencontre l'axe des abscisse est le CAP.

3.4 Conclusion

En utilisant des simulations Monte Carlo multicanoniques, nous avons étudié le comportement en phase d'une chaîne polymérique en étoile flexible près d'une surface attractive dans un bon solvant. Les pseudo diagrammes de phase obtenus sont basés sur les profils de chaleur spécifiques en fonction de la température et de l'intensité d'attraction du potentiel de surface. Nous avons exploré l'influence de la fonctionnalité de la chaîne de polymère en étoile (nombre de bras) sur les changements conformationnels. Pour un nombre de bras faible ($f = 3$ et $f = 4$), les principales phases thermodynamiques observées lors des simulations sont les conformations adsorbées monocouche (A1d), le régime étendu adsorbé en étoile 2D (AE3) et le régime globulaire étendu et désorbé (DE1). Pour les chaînes de polymères en étoile avec un plus grand nombre de bras ($f = 6$) et en fonction de l'intensité d'attraction du potentiel de surface, des pseudo-phases plus spécifiques dans le régime adsorbé et dans le régime désorbé appa-

raissent. Pour les basses températures, les principaux régimes sont des conformations adsorbées sur une couche pour des valeurs d'intensité d'attraction de surface faibles (A1d) et adsorbées avec deux couches pour une intensité d'attraction de surface élevée (A2d). Pour les températures intermédiaires et à mesure que l'intensité d'attraction de surface augmente, de nouveaux régimes étendus adsorbés survivent et peuvent être répertoriés, comme les structures champignon (AE1), noyau (AE2) et l'étoile 2D (AE3). Pour des températures élevées, la structure de la chaîne de polymère en étoile est une globule étendue désorbée pour le cas d'une faible intensité d'attraction de surface (DE1). Lorsque l'intensité d'attraction de surface augmente, la chaîne de polymère en étoile peut établir des contacts avec la surface dans le régime désorbé (DE2). Pour des valeurs plus élevées de l'intensité d'attraction du potentiel de surface, la chaîne est adsorbée par les extrémités des bras et ressemble à un sombrero (AE4). Ces sous-phases devraient être stables pour un plus grand nombre de bras dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$. Dans leurs travaux théoriques sur l'adsorption des polymères en étoile [47], Halperin et Joanny ont prédit qu'une chaîne polymérique étoilée fortement adsorbée est caractérisée par l'adsorption complète de tous les bras, une chaîne partiellement adsorbée est identifiée par une structure sombrero. Pour ce cas, ils prétendent également que la structure peut être métastable. Les résultats obtenus dans notre étude sont en bon accord avec ces prédictions théoriques. En perspective, nous allons vérifier comment T_c change avec f , et étudier l'effet de la rigidité (cas des polymères semiflexibles) sur l'adsorption des chaînes polymériques en étoile. Une comparaison avec l'adsorption des polymères en anneau et l'étude des distributions des monomères au sein des chaînes adsorbées peut aussi représenter actuellement un axe de recherche intéressant pour la compréhension du phénomène d'adsorption des chaînes de polymères par les surfaces attractives[65].

Bibliographie

- [1] Kurt Binder and Andrey Milchev. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 9 :33–74, 2002.
- [2] A. Milchev, M. Mueller and L. Klushin. *Macromolecules*, 47 :2156, 2014.
- [3] Michael Rubinstein and Ralph H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, USA, 2003.
- [4] M. Doi, Translated by H. See. *Introduction to Polymer Physics*. Clarendon Press, Oxford, Nagoya University, Japan, 1996.
- [5] Tamar Schlick. *Molecular Modeling and Simulation, An Interdisciplinary Guide*. ACM Press, Springer, 2004.
- [6] Jehanne Bascle. *Modélisation de protéines*. PhD thesis, 1994.
- [7] Markus Muller. *Repliement d'hétéropolymères*. Université Paris-Sud UFR Scientifique d'Orsay, 2003.
- [8] W. Wu, W. Wang, J. Li. *Prog. Polym. Sci*, 46 :55, 2015.
- [9] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1969.
- [10] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, New York, 1986.
- [11] Mabrouk Benhamou. *Introduction à la physique des polymeres*. Université Hassan II Mohammedia, Faculté des Sciences, Ben Msik, Casablanca, 2004.
- [12] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.

- [13] M.P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford, University Press, London, 2001.
- [14] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulations*. Academic Press, New York, 2001.
- [15] D. C. Rapaport. *The Art of molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [16] Michael Kotelyanskii and Doros N. Theodorou. *Simulation Methods for Polymers*. Marcel Dekker, Inc., National Technical University of Athens, Greece, 2004.
- [17] Martin Andreas Streek. Brownian dynamics simulation of migration of dna in structured microchannels, 2005.
- [18] P.Landau and Kurt Binder. *A guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, Cambridge, 2002.
- [19] Daan Frenkel. Introduction to monte carlo methods. *John von Neumann institute for Computing*, 23 :29–60, 2004.
- [20] K. P. N. Murthy. *An Introduction to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam 603 102, Tamilnadu, India, 2003.
- [21] D. H. Trevena. *Statistical Mechanics : An Introduction*. Horwood Publishing Series : Physics and its applications, 2001.
- [22] E. Schrödinger. *Statistical Thermodynamics*. Dover Books on Physics Series, Dover Pubn Incorporated, 1989.
- [23] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller. *J. Chem. Phys*, 21 :1087, 1953.
- [24] J. Baschnagel, J. P. Wittmer and H. Meyer. Monte carlo simulation of polymers : Coarse-grained models. *Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins NIC Series*, 23 :83–140, 2004.
- [25] Pascal Viot. *Simulation numérique en physique statistiques*. Laboratoire de Physique Théorique des liquides, 2004.

- [26] Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H. E. Meijer. *Physique des transitions de phases, Concepts et applications*. Dunod, 1999.
- [27] D. P. Landau and F. Wang. Determining the density of states for classical models by a flat-histogram random walk. *Computer Physics Communications*, 147 :674–677, 2002.
- [28] D. P. Landau, S. H. Tsai, and M. Exler. A new approach to monte carlo simulations in statistical physics : Wang-landau sampling. *American Journal of Physics*, 72 :1294–1302, 2004.
- [29] Daniel T. Seaton. Wang-landau simulations of thermodynamic behavior in homopolymer systems, 2010.
- [30] D. P. Landau D. T. Seaton, S. J. Mitchell. Developments in wang-landau simulations of a simple continuous homopolymer. *Brazilian Journal of Physics*, 38 :1, 2007.
- [31] D. P. Landau D. T. Seaton, T. Wüst. Collapse transitions in a flexible homopolymer chain : application of the wang-landau algorithm. *Physical Review E*, 80 :48–53, 2009.
- [32] D.P. Landau D.T. Seaton, T. Wüst. A wang–landau study of the phase transitions in a flexible homopolymer. *Computer Physics Communications*, 180 :587–589, 2009.
- [33] B. A. Berg and T. Neuhaus. Multicanonical algorithms for 1st order phase-transitions. *Phys. Lett. B*, 267 :249, 1991.
- [34] B. A. Berg and T. Neuhaus. Multicanonical ensemble a new approach to simulate 1st order phase-transitions. *Phys. Rev. Lett*, 68 :9, 1992.
- [35] Michael Bachmann and Wolfhard Janke. *Phys. Rev. E*, 73 :041802–1–041802–8, 2006.
- [36] Sid Ahmed Sabeur, Chahrazed Meddah, Sarah Douah, Amine Bouziane Hammou and Nouredine Zekri. *EPJ Web of Conferences*, 44 :04007, 2013.

- [37] F.Wang and D.P.Landau. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2000.
- [38] M.Bachmann, H.Arkin and W.Janke. *Phys. Rev. E.*, 71 :031906, 2005.
- [39] K. Kremer and G. S. Grest. *J. Chem. Phys*, 92 :5057, 1990.
- [40] Monika Möddel, Wolfhard Janke, and Michael Bachmann. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :148303, 2014.
- [41] Edwin Flikkema. Monte carlo simulation of polymer systems with topological constraints, 2002.
- [42] J. M. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press, 1999.
- [43] Thomas Vettorel. Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique, 2005.
- [44] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, and William T. Vetterling. *The Art of Scientific Computing Volume 1, Volume 1 of Fortran Numerical Recipes 2nd Edition*. Cambridge University Press, 1992.
- [45] E. Eisenriegler. Polymers near surfaces. *World Scientific, Singapore*, page 149, 1993.
- [46] A. De Virgiliis, A. Milchev, V. G. Rostiashvili, T. A. Vilgis. *Eur. Phys. J. E*, 35 :97, 2012.
- [47] A. Halperin, J. F. Joanny. *J. Phys. II*, 1 :623, 1991.
- [48] J. Luettmer-Strathmann, F. Rampf, W. Paul, K. Binder. *J. Chem. Phys*, 128 :064903, 2008.
- [49] B. Li, Z. Y. Suna, L. J. An. *J. Chem. Phys*, 143 :024908, 2015.
- [50] A. Sikorski. *Macromol. Theory Simul*, 10 :38, 2001.
- [51] A. Sikorski. *Macromol. Theory Simul*, 11 :359, 2002.
- [52] H. Gao, *Macromol. Rapid Commun*, 33 :722, 2012.
- [53] B. A. Berg, T. Neuhaus. *Phys. Lett. B, Phys. Rev. Lett*, 267, 68 :249, 9, 1991, 1992.

- [54] W. Janke. *Phys. A*, 254 :164, 1998.
- [55] A. Chremos, P. J. Camp, E. Glynos, V. Koutsos. *Soft Matter*, 6 :1483, 2010.
- [56] M. Bachmann. *Phys. Scr*, 87 :058504, 2013.
- [57] G. S. Grest, K. Kremer. *Phys. Rev. A*, 33 :3628, 1986.
- [58] K. Kremer, G. S. Grest. *J. Chem. Phys*, 92 :5057, 1990.
- [59] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen. *J. Chem. Phys.*, 54 :5237, 1971.
- [60] H. Arkin, W. Janke. *Phys. Rev. E*, 85 :051802, 2012.
- [61] D. T. Seaton, T. Wüst, D. P. Landau. *Phys. Rev. E*, 81 :011802, 2010.
- [62] D. T. Seaton, S. J. Mitchell, D. P. Landau. *Braz. J. Phys*, 36 :623, 2006.
- [63] M. Bachmann, W. Janke. *Phys. Rev. E*, 73 :041802, 2006.
- [64] J. Sheng, K. Luo. *RSC Adv*, 5 :2056, 2015.
- [65] T. A. Kampmann, J. Kierfeld. *J. Chem. Phys*, 147 :014901, 2017.



Sarra Douah

Informations personnelles

Prénom **Sarra.**

Nom de famille **Douah.**

Naissance **21. Mai 1987, Oran.**

Address **oran, Algérie.**

Mobile **00 213 794 393493.**

Etat civil **célibataire.**

Education

Depuis 2011 **PhD.**, *Université des Sciences et Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf*, Oran, Algérie.

Doctorat en Science des matériaux

2008–2010 **MSc.**, *Université des Sciences et Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf*, Oran, Algérie.

Master en Science des Matériaux

2005–2008 **Licence.**, *Université des Sciences et Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf*, Oran, Algérie.

Licence en physique fondamentale

Thèse de doctorat

Titre *Calcul des propriétés thermodynamiques d'une chaîne de polymère hors équilibre par simulation Monte Carlo*

oran – Algérie

☎ 00 213 794 393493 • ✉ saphkerah@hotmail.com

1/3

Encadreur Dr Sid Ahmed Sabeur, Université des Sciences et Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie

Description Le but de cette thèse est de construire le diagramme de phase des chaînes de polymères à architecture étoilée en contact avec une surface attractive. Les méthodes de Monte Carlo adaptatives sont utilisées au cours des simulations numériques.

Thèse de master

Titre *Calcul des différences d'énergies libres pour un système hors-équilibre.*

Encadreur Dr Sid Ahmed Sabeur, Université des Sciences et Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie

Description Nous avons parlé des méthodes de Monte Carlo et de la dynamique moléculaire et utilisé une nouvelle méthode adaptative, la Wang-Landau. Nous avons appliqué cette méthode dans le cas de la chaîne polymère.

Travaux Scientifiques

- Article: Phase Behavior of a Flexible Star Polymer Chain in Good Solvent near an Attractive Surface; Sarra Douah, Sid Ahmed Sabeur, Journal of Macromolecular Theory and Simulations, 1700074 (2018).
- Présentation d'un poster lors du 29th Annual Workshop on Recent Developments in Computer Simulations in condensed Matter Physics intitulé: The adsorption of star polymers to a surface using Monte Carlo simulation; organisé par the Center for Simulational Physics du 22 au 26 février 2016 University of Georgia USA.
- Présentation d'un poster lors du 27th Annual Workshop on Recent Developments in Computer Simulations in condensed Matter Physics intitulé: Thermodynamic properties of flexible polymers, Wang-Landau method; organisé par the Center for Simulational Physics du 24 au 28 février 2014 University of Georgia USA.
- Participation à la conférence internationale des énergies renouvelables (CIER'13) organisé de 15 au 17 décembre 2013 à Sousse, Tunisie et présenter un poster intitulé: Application de la méthode de Wang-Landau pour le calcul des propriétés thermodynamiques d'une chaîne de polymère flexible.
- Assisté aux cours de physique expérimentale du ICTP «Physics without Frontiers» organisés par le Centre international Abdus Salam de physique théorique à l'Université des sciences et technologies Mohamed Boudiaf,

Oran le 22 mai 2013.

- Présentation d'un poster intitulé: Thermodynamic properties of flexible polymers using the Wang-Landau method; à l'atelier LAAR tenu à l'USTOMB du 9 au 11 juillet 2012.
- Participé au comité d'organisation de la 1ère Conférence Internationale de Physique Numérique qui s'est tenue à Oran du 13 au 15 octobre 2012.
- Présentation d'un poster intitulé: Study of thermodynamic and structural propertie of a flexible homopolymer; à la 1ère conférence internationale de physique numérique qui s'est tenue à Oran du 13 au 15 octobre 2012.

Stages

- Visite scientifique du Center for Simulational Physics University of Georgia USA du 09 Février au 19 Avril 2016.
- Visite scientifique du Center for Simulational Physics University of Georgia USA du 01 Février au 01 Avril 2014.

Compétences informatiques

FORTRAN	connaissances de base	Plateformes	Linux, Microsoft Windows
C/C++	connaissances de base	Plateformes	Linux

Langues

Français	courant	Anglais	bonne connaissances, séjour de 4 mois aux USA
----------	---------	---------	---



Phase Behavior of a Flexible Star Polymer Chain in Good Solvent near an Attractive Surface

Sarra Douah and Sid Ahmed Sabeur*

The phase behavior of a flexible star polymer chain in good solvent near an attractive surface is investigated by multicanonical Monte Carlo simulations where the specific heat, the parallel and the perpendicular components of the gyration tensor, and the fraction of adsorbed monomers are computed. Temperature–surface attraction strength pseudo-phase diagrams are constructed for three chain lengths ($N = 31, 41, 61$) with three numbers of arms ($f = 3, 4, 6$). The star polymer chain adopts a desorbed expanded conformation for high temperatures and low surface attraction strength. With decreasing temperature and for sufficient surface attraction strength, the star polymer chain undergoes a transition from 3D to a 2D structure. At low temperatures, the chain is mostly adsorbed for low surface attraction strength and adopts a two-layer arrangement at high values of the latter. In this context, it is also found that the phase behavior of flexible star polymer chains in good solvent near an attractive surface is affected by the number of arms f and that a star polymer chain with a high number of arms is necessary for a precise classification of all intermediate pseudo phases.

1. Introduction

The problem of adsorption of polymer chains on attractive surfaces has received considerable attention in the last two decades.^[1–4] Numerous theoretical studies using scaling theory and computer simulations based on Langevin dynamics or Monte Carlo sampling have been conducted to analyze the behavior of polymer chains near attractive surfaces which can lead to an adsorption–desorption transition from the state where the chain is strongly adsorbed to the surface to the desorbed state when the temperature is increased.^[5–10] When a polymer chain is in contact with the surface, its conformational properties are different from those in the bulk. This is due to the competition between the internal energy gained and the loss of entropy due to the stress imposed by the surface on the chain. This competition leads to the possibility of existence of different regimes and multicritical behaviors. The behavior of polymer chains adsorption finds applications in various fields such as adhesion, surface protection, stabilization of colloidal

suspensions, and selective separation of fluids. A lot of studies focused on the role of the polymer chain topology on the adsorption behavior.^[11] The most important architectures studied are linear, star branched, and ring polymers.^[12,13] In our case, we are interested in star polymer chains because of their technological impact such as oriented nanostructured thin films and also for their biomedical applications such as drug delivery.

This special interest in star polymer chains is also attributed to their unique topological structures that represent an intriguing type of platform to be used as unimolecular containers.^[14] The star polymer chains can be designed with a well-defined architecture in the form of regular and symmetric shapes or irregular asymmetric structures called miktoarm star polymers.^[15] The purpose of this work is to study the phase behavior of

flexible star polymer chains in good solvent near an attractive surface for different functionalities f of the polymer chain (number of arms) and different chain lengths N using a generic coarse-grained model and the multicanonical Monte Carlo method.^[16,17]

In previous theoretical and numerical studies on the behavior of star polymer chains near an attractive surface, different structural regimes have been identified,^[5,9,12,13] but our goal in the present work is the construction of the entire conformational phase diagram, parameterized by temperature T and surface potential strength ϵ_{surf} . Our choice of the multicanonical Monte Carlo algorithm is justified by the fact that it is a flat histogram method that effectively enables the system to tunnel through energy barriers and estimates directly the density of states.^[18]

During the simulations, 2D pseudo-phase diagrams are constructed for chain lengths $N = 31$, $N = 41$, and $N = 61$ as a function of the temperature T and the surface potential strength ϵ_{surf} . Statistical averages for the parallel and the perpendicular components of the gyration tensor R^2 , respectively $\langle R_{\parallel}^2 \rangle$ and $\langle R_{\perp}^2 \rangle$ are explored. The mean number of adsorbed monomers $\langle N_s \rangle$ is also estimated. The rest of this paper is organized as follows. In Section 2, we introduce the model used for the star polymer chain/surface interactions. The multicanonical Monte Carlo method and the observables are briefly described in Section 3. The simulation results are presented and discussed in Section 4. Finally, in Section 5, we conclude with few remarks.

S. Douah, Dr. S. A. Sabeur
Laboratoire d'Etude Physique des Matériaux
Faculté de Physique (USTOMB)
BP 1505 El M'naouer, Oran 31000, Algeria
E-mail: sidsabeur@gmail.com

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/mats.201700074>.

2. Model

A star polymer is modeled with f linear arms connected to a core monomer (f is called the functionality). Each arm is composed of N_{arm} monomers of equal size and mass, connected by bonds and the total number of monomers in the chain is $N = 1 + fN_{\text{arm}}$.

Bonded interactions are described by a nonlinear finitely extensible (FENE) potential.^[19,20] The sum over all bonded interactions is given by

$$U_{\text{FENE}} = -\sum_{m=1}^f \sum_{i=j}^{i^{(m)}-1} 0.5kR_0^2 \ln[1 - (r_{i+1}^{(m)}/R_0)^2] - \sum_{m=1}^f 0.5kR_0^2 \ln[1 - (r_{j^{(m)}}/R_0)^2] \quad (1)$$

c , j , and l denote the core, the first and the last monomers labels in the m th arm, respectively. $r_{i+1}^{(m)}$ is the monomer–monomer separation in the m th arm. R_0 is the maximum possible (bonded) monomer–monomer separation with $R_0 = 1.5\sigma$, and k is a spring constant with $k = 30\epsilon/\sigma^2$. Nonbonded interactions operate between all pairs of monomers using the purely repulsive Weeks–Chandler–Andersen (WCA) potential,^[21] which is Lennard–Jones potential cut and shifted at the position of the minimum $r_{\text{min}} = 2^{1/6}\sigma$. The sum over all pairwise contributions reads

$$U_{\text{WCA}} = 4\epsilon_{\text{WCA}} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N [(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 + 1] r_{ij} \leq r_{\text{min}} \quad (2)$$

An additional effective monomer–surface potential is used in the z direction. The interaction of the star polymer chain with the surface

$$U_{\text{surf}} = \begin{cases} \infty & z_i < 0 \\ 4\epsilon_{\text{surf}} \sum_{i=1}^N [(\sigma/z_i)^{12} - (\sigma/z_i)^6] + U_{\text{shift}} & 0 < z_i < 2.5\sigma \end{cases} \quad (3)$$

where z_i is the perpendicular distance of monomer i from the surface, and ϵ_{surf} controls the strength of the monomer–surface attraction. In Equation (3), a term U_{shift} is added to the Lennard–Jones potential. U_{shift} is chosen to give $U_{\text{surf}}(2.5\sigma) = 0$. In our simulations, ϵ_{surf} is varied between 0.0 and 5.0. The surface is located at $z = 0$ and is impenetrable, restricting all monomer positions to the half space $z > 0$. Periodic boundary conditions are applied in x and y directions. To prevent the chain escaping from the simulation box, a steric wall is placed at a distance z_{wall} twice the size of the star polymer arm.

The total energy of any star polymer chain conformation is thus composed of the polymer chain intrinsic energy and the polymer chain–attractive surface energy given by $U = U_{\text{FENE}} + U_{\text{WCA}} + U_{\text{surf}}$. During the simulations, all energies are measured in units of ϵ_{WCA} and all lengths in units of σ . A dimensionless temperature $\tilde{T} = k_{\text{B}}T/\epsilon_{\text{WCA}}$ is defined as well. Units are chosen such as σ , ϵ_{WCA} , ϵ , and k_{B} are all set to 1. The initial star polymer chain configuration is randomly generated and equilibrated in the simulation box at the temperature $T = 1.0$ and the monomer–surface attraction $\epsilon_{\text{surf}} = 0.1$ using a standard Metropolis Monte Carlo procedure^[22] for 10^6 sweeps.

3. Experimental Section

We have employed the multicanonical Monte Carlo method in the simulation. Multicanonical sampling can provide the statistics of all temperatures in a single run.^[23] The idea is to multiply a weight function $W_{\text{muca}}(E)$ to the Boltzmann distribution $P_{\text{can}}(E) = g(E)e^{-\beta E}$ so that a flat distribution $P_{\text{muca}}(E) \sim g(E)e^{-\beta E}W_{\text{muca}}(E) \approx \text{const}$ can be acquired. The Boltzmann distribution is deformed artificially in a way to perform a random walk in energy space and produce a flat histogram, here $g(E) = e^{S(E)}$ is the density of states that connects the entropy to the energy, where $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ is the inverse of the temperature.

The canonical partition function of the polymer chain at temperature T is given by $Z = \int_{E_{\text{min}}}^{\infty} dE g(E)e^{-\beta E}$. A detailed analysis of the phase behavior of the polymer chain can be done by precisely estimating the density of states. Thus, the canonical probability is multiplied by a weight factor $W(E)$ which is unknown “a priori” and has to be determined iteratively.

The multicanonical energy distribution will be $P_{\text{muca}}(E) \propto g(E)e^{-\beta E}W(E)$. The iterative procedure starts by setting the weight factors $W^0(E)$ for all energies to unity. In the first run, a simulation is performed at an infinite temperature under canonical distribution.

In each simulation n ($n = 0, 1, 2, \dots$), an estimate of weight $W^n(E)$ is obtained which yields an estimate of histogram $H_{\text{muca}}^n(E)$. The $(n + 1)$ th weight function $W_{\text{muca}}^{n+1}(E)$ can be calculated from the n th weight functions $W_{\text{muca}}^n(E)$ and histograms $H_{\text{muca}}^n(E)$. The weights $W_{\text{muca}}^n(E)$ have to be determined iteratively until the energy distribution $H(E)$ is almost “flat.” The flatness of the histogram is controlled by the minimum histogram entry divided by its average.^[24] After having estimated the appropriate weights $W(E)$, a long production run is performed to determine different thermodynamical quantities $\langle O \rangle_T$ at any temperature T and can be obtained by

$$\langle O \rangle_T = \frac{\sum_E O_E H(E)/W(E)e^{-E/k_{\text{B}}T}}{\sum_E H(E)/W(E)e^{-E/k_{\text{B}}T}} \quad (4)$$

3.1. Simulation Details

We have performed 300 iterations with 3×10^5 sweeps each to obtain the multicanonical weights. The transition from an old to a new conformation X is accepted according to the multicanonical criterion with the probability $\omega(X \rightarrow X') = \min[1, e^{S(E(X')) - S(E(X))}]$, where $S(E(X)) = -\ln(W_{\text{muca}}(E(X)))$.^[25]

The histogram is considered flat if $\min(H(E)) > p\langle H(E) \rangle$, where $\langle H(E) \rangle$ is an average over energies. The flatness criterion is chosen $p = 0.6$ during the simulation. Each Monte Carlo sweep (MCS) consists of N monomer diffusion moves where monomers are randomly selected and then displaced a random distance within a small cubic volume.^[26] Thermodynamic quantities with reasonable statistics based on the Jack-knife technique are estimated in a long production run consisting of 10^8 sweeps.

3.2. Observables

To gain detailed structural properties of the star polymer in the different phases because of the interaction with the attractive surface, the gyration tensor is calculated.^[27] For a polymer chain of N monomers, the gyration tensor is defined by

$$R_{ij}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_i^{(n)} - x_i^{\text{CM}})(x_j^{(n)} - x_j^{\text{CM}}) \quad (5)$$

where $x_i^{(n)}$ is the i th Cartesian coordinate of the n th monomer and $x_i^{\text{CM}} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_i^{(n)}$ is the center of mass with respect to the i th coordinate (i and j correspond to x , y or z directions). The adsorption process occurs when the strength of the surface potential is sufficient; the star polymer makes a transition from a 3D structure to a 2D one. The star polymer chain shape anisotropy can be described by measuring the parallel component of the gyration tensor (in x and y directions) and perpendicular component (in z direction) to the surface

$$R_{\parallel}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [(x^{(n)} - x^{\text{CM}})^2 + (y^{(n)} - y^{\text{CM}})^2] \quad (6)$$

and

$$R_{\perp}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (z^{(n)} - z^{\text{CM}})^2 \quad (7)$$

The gyration radius can also be calculated from the trace of the gyration tensor $R_g^2 = \text{Tr}R^2 = \sum_{i=1}^3 R_{ii}^2 = R_{\parallel}^2 + R_{\perp}^2$. The calculation of statistical averages for structural quantities $\langle R_{\parallel}^2 \rangle$ and $\langle R_{\perp}^2 \rangle$ over all polymer conformations is performed via Equation (4).

In order to distinguish monomers adsorbed to the surface from those desorbed in the solvent, we have introduced a cutoff distance $z_d \equiv 2^{1/6}\sigma$. All monomers in the neighborhood of this minimum point are considered adsorbed.

The adsorption rate can be estimated by measuring the average ratio of adsorbed monomers $\langle n_s \rangle$. The ratio of adsorbed monomers can be expressed as $n_s = N_s/N$ with $N_s = \sum_{i=1}^N \Theta(z_d - z_i)$, where $\Theta(z)$ is the Heaviside step function and N is the total number of monomers.

4. Results and Discussion

In the following, we describe the main conformational phases shown in Figure 1. In the pseudo-phase diagram, the temperature increases from left to right and the attraction strength of the surface from bottom to top. The color in Figure 1 represents the height of the specific heat C_v as a function of temperature T and attraction strength ϵ_{surf} ; the color map at right shows the highest value of C_v in each region.

The pseudo phases labeled with “A/D” correspond to adsorbed and desorbed structures. Eight different regimes have been identified from the results of our simulations.

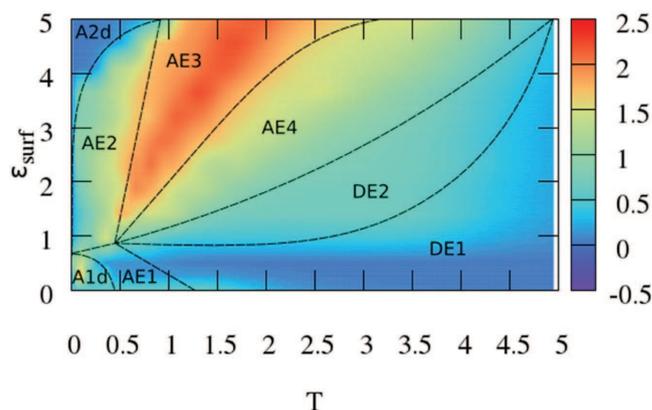


Figure 1. Pseudo-phase diagram of a six-arm star polymer chain with ten monomers per arm, parameterized by the surface strength ϵ_{surf} and the temperature T . Dashed lines separate the individual conformation phases and should be considered as an approximate guide for the location of the phases boundaries (see text and Figure 2).

A1d and A2d label the pseudo phases of adsorbed conformations at very low temperatures. AE1, AE2, AE3, and AE4 denote adsorbed expanded phases with different topological structures. AE1 correspond to a mushroom shape star

pseudophase	representative conformation	ϵ_{surf}	T
A1d (one layer)		0.1	0.05
A2d (two layers)		5.0	0.05
AE1 (mushroom)		0.1	1.0
AE2 (core)		2.0	1.0
AE3 (2D star)		5.0	1.0
AE4 (sombbrero star)		5.0	3.0
DE1		0.1	3.0
DE2		2.0	3.0

Figure 2. Visual representation of star polymer chain conformations ($f = 3$, $N_{\text{arm}} = 10$) being thermodynamically relevant in the respective pseudo-phase regions shown in Figure 1. In regions A1d, A2d, AE1, AE2, AE3, and AE4, conformations are adsorbed. DE1 and DE2 represent “pseudo phases,” where the star polymer chain is desorbed.

polymer chain adsorbed from one arm, AE2 labels conformations with an adsorbed core. AE3 stands for an adsorbed 2D star polymer chain. AE4 denotes sombrero shape conformations adsorbed from extremities. DE1 and DE2 correspond to pseudo phases for desorbed expanded conformations. Representative star polymer conformations are shown for all pseudo phases in Figure 2.

At very low temperatures, below $T = 0.5$, a large part of the star polymer chain is adsorbed to the surface. The monomer–monomer interactions are dominating the monomer–surface interactions for low values of the attraction strength (A1d) forming a one-layer adsorbed conformation. For higher values of the attraction strength, one can observe a lift off the core from the surface and a construction of a two layers structure (A2d).

At temperatures between $T = 0.5$ and $T = 2.0$, different adsorbed expanded regimes can occur depending on the strength of the surface attraction. At low attraction values, the star polymer chain is adsorbed to the surface from one arm and the rest of the chain is free. The global shape of the star polymer chain resembles a mushroom (AE1). For intermediate values of the attraction strength, a different situation occurs; the chain is adsorbed from the core (AE2). The higher the value of the attraction strength, the higher number of adsorbed monomers corresponding to a 2D star regime (AE3).

At intermediate temperatures and high attraction strength, the star polymer chain is in expanded state but is strongly anchored to the surface by adsorbed arms and resembles a sombrero structure (AE4). At high temperatures and low

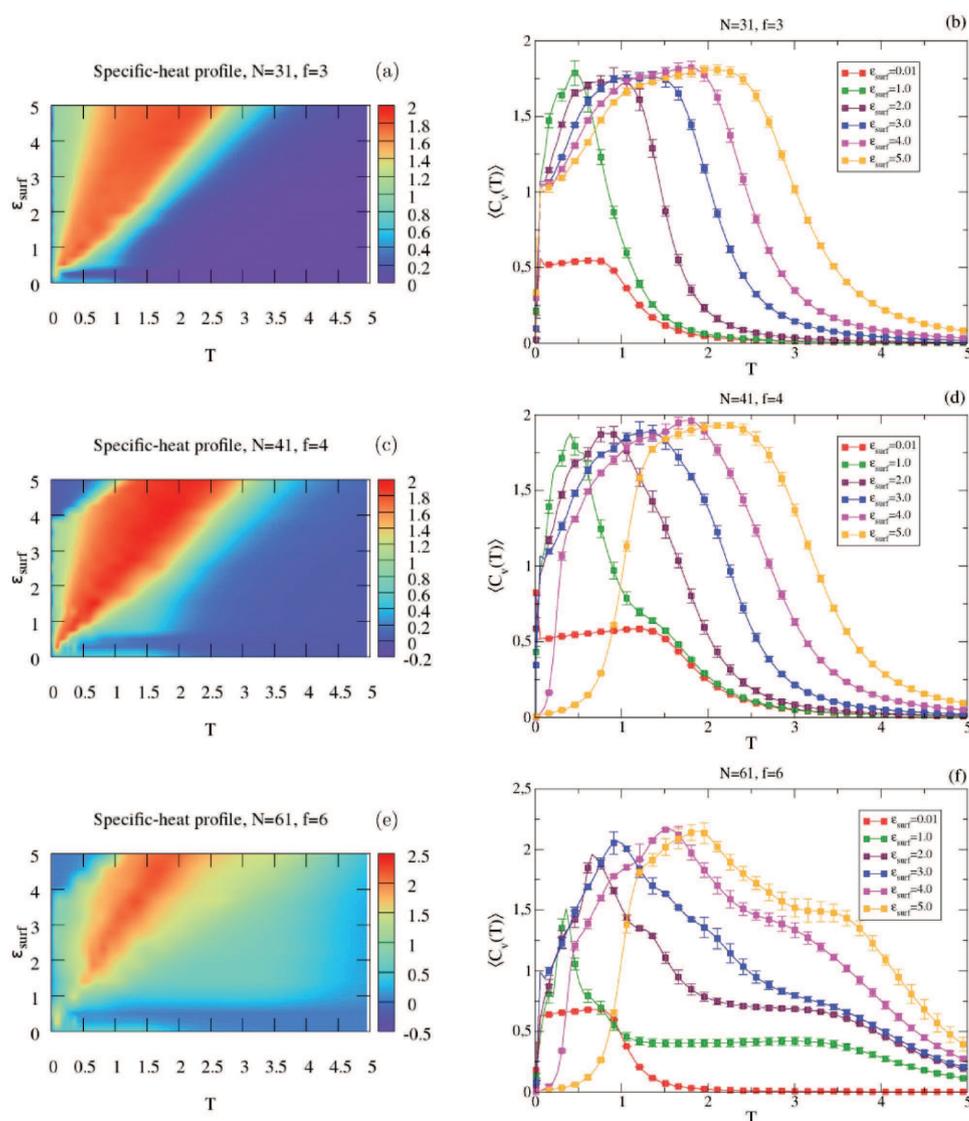


Figure 3. a) Specific heat profile for a three-arm star polymer chain of length $N = 31$ as a function of temperature T and monomer–surface attraction strength ϵ_{surf} . b) Specific heat curves for different values of ϵ_{surf} for a three-arm star polymer. c) Same as (a), but for the case of a four-arm star polymer chain of length $N = 41$. d) Same as (b), but for the case of a four-arm star polymer. e) Same as (a), but for the case of a six-arm star polymer chain of length $N = 61$. f) Same as (b), but for the case of a six-arm star polymer. The error bars of the specific heat are explicitly displayed in the plots (b), (d), and (f). In all cases, $N_{\text{arm}} = 10$.

attraction strength, the star polymer chain adopts an expanded coil structure with no surface contact (DE1).

For higher values of the attraction strength, expanded coil structures are partially affected by the attractive surface (DE2).

Figure 3 shows the specific heat profiles for three different values of the functionality, respectively, $f = 3$, $f = 4$, and $f = 6$. The number of monomers per arm is maintained constant $N_{\text{arm}} = 10$ for the three simulations. The specific heat curves as a function of temperature T for different values of the monomer–surface attraction strength ϵ_{surf} are also displayed.

It is clear that the phase behavior of star polymer chains is affected by the functionality. For chains with low number of arms $f = 3$ and $f = 4$, a precise classification of all the pseudo phases is difficult. From the specific heat profiles, one can

distinguish only three regimes, one layer adsorbed conformations (A1d) at low temperatures, 2D star regime (AE3) at intermediate temperatures and desorbed expanded (DE1) at high temperatures (Figure 3a,c). This can also be confirmed by the smooth change in the monotonic behavior of the specific heat for star polymers chains with low number of arms (Figure 3b,d). For low values of the surface attraction strength ($\epsilon_{\text{surf}} = 0.01$ and $\epsilon_{\text{surf}} = 1.0$), the structural change within the star polymer chain occurs at low temperatures below $T = 1.0$. For higher values of the surface attraction strength, this behavior appears at temperatures between $T = 1.0$ and $T = 4.0$.

For higher number of arms ($f = 6$), the adsorbed regimes A1d and A2d, as well as the adsorbed expanded regimes AE1, AE2, and AE4 survive (Figure 3c). As an indicator of the appearance of those new subphases are the sharp peaks and shoulders

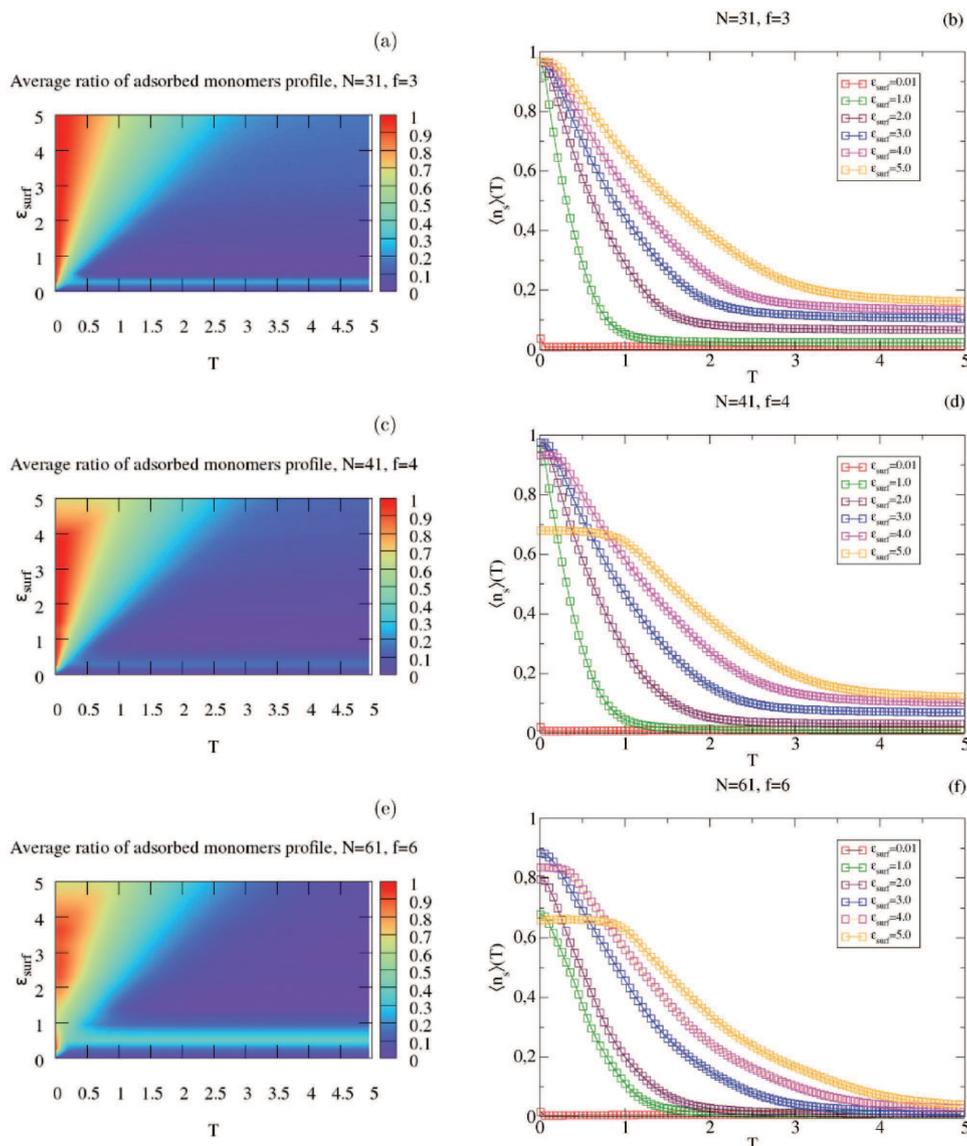


Figure 4. a) Average ratio of adsorbed monomers profile for a three-arm star polymer chain of length $N = 31$ as a function of temperature T and surface attraction strength ϵ_{surf} . b) The average ratio of adsorbed monomers curves for different values of ϵ_{surf} for a three-arm star polymer. c) Same as (a), but for the case of a four-arm star polymer chain of length $N = 41$. d) Same as (b), but for the case of a four-arm star polymer. e) Same as (a), but for the case of a six-arm star polymer chain of length $N = 61$. f) Same as (b), but for the case of a six-arm star polymer. In all cases, $N_{\text{arm}} = 10$.

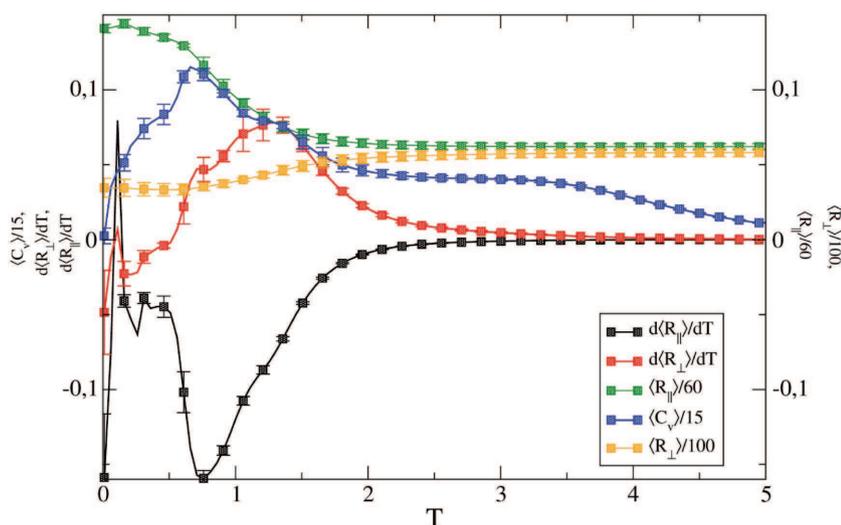


Figure 5. Anisotropic behavior of gyration tensor components parallel and perpendicular to the surface and their fluctuations as functions of temperature T for a six-arm star polymer chain of size $N = 61$ at $\epsilon_{\text{surf}} = 2$. For comparison, we have also plotted the associated specific heat curve.

in the specific heat curve along the temperature interval (Figure 3f).

Next, we discuss how the behavior of the average ratio of adsorbed monomers. **Figure 4** shows the average ratio of adsorbed monomers profiles for three different star polymer chains functionalities ($f = 3, f = 4$, and $f = 6$). The average ratio of adsorbed monomers curves as a function of the temperature for different values of the surface attraction strength are also plotted. In all cases, the ratio of adsorbed monomers show a maximum at low temperatures (around $\langle n_s \rangle = 1.0$ for $f = 3$, around $\langle n_s \rangle = 0.9$ for $f = 4$, and around $\langle n_s \rangle = 0.8$ for $f = 6$). For a high value of the surface attraction strength $\epsilon_{\text{surf}} = 5.0$ and a low to intermediate temperature, the maximum of the average ratio of adsorbed monomers persists around $\langle n_s \rangle = 0.6$. This behavior can be explained by the formation of two layers in the adsorbed regime (A2d) and the partial fraction of adsorbed monomers in the AE3 and AE4 regimes.

In **Figure 5**, we have plotted for the 61-mer star polymer chain the expectation values $\langle R_{||,\perp} \rangle$ and their fluctuations $d\langle R_{||,\perp} \rangle/dT$, where the surface–monomer attractive strength was fixed $\epsilon_{\text{surf}} = 2$. For interpreting the peaks of the fluctuations, we have also included the specific heat curve for comparison. At very low temperatures close to $T = 0$. The star polymer chain adopts a one-layer adsorbed structure (A1d). This is confirmed by the behavior of $\langle R_{||} \rangle$ and $\langle R_{\perp} \rangle$ where the latter being at its lowest value. As a result, the fluctuations of those two quantities show pronounced peaks in this phase. Near $T = 0.75$, $d\langle R_{\perp} \rangle/dT$ exhibits a sharp minimum which coincides with the peak in the specific heat. This transition separates the adsorbed phase (A1d) from the adsorbed expanded phase where the star polymer chain is adsorbed from the core (AE2). For temperatures around $T = 1.5$, a peak in $d\langle R_{||} \rangle/dT$ coincides with a shoulder in the specific heat curve. In this region, adsorbed expanded 2D star polymer conformations (AE3) are adopted. For higher temperatures, $\langle R_{||} \rangle$ and $\langle R_{\perp} \rangle$ are quite equal which corresponds to desorbed, expanded conformations DE1 and DE2. The small shoulder in $\langle C_v \rangle(T)$ near $T = 3.5$ indicates a possible formation

of sombrero shape star polymer conformations (AE4) which require stronger values of the surface–monomer attractive strength.

4.1. Critical Adsorption Point

Here, we want to find the critical temperature $T_c(N_{\text{arm}} \rightarrow \infty)$ independent of arm length for a three-arm star polymer chain ($f = 3$) at the CAP. We have used a method described in ref. [28] for finding the critical temperature $T_c(N_{\text{arm}} \rightarrow \infty)$. The method consists of plotting the ratio of adsorbed monomers $\langle n_s \rangle$ against temperature T for a particular arm length N_{arm} and then retrieving the CAP where the tangent at the point of inflexion on the curve meets the abscissa. Similarly, one can get values of $T_c(N_{\text{arm}})$ for different arm lengths. Finally, the critical temperature $T_c(N_{\text{arm}} \rightarrow \infty)$ is extrapolated from the plot of $T_c(N_{\text{arm}})$ versus $\frac{1}{N_{\text{arm}}}$.

Figure 6 shows that $T_c(N_{\text{arm}} \rightarrow \infty) = 1.31 \pm 0.01$. In the inset of **Figure 6**, the tangent at the point of inflexion on the curve meets the abscissa at $T_c = 0.72$ for $N_{\text{arm}} = 10$. Other values of $T_c(N_{\text{arm}})$ have been calculated for different arm lengths ($N_{\text{arm}} = 13, 20, 31, 61$) and a surface potential strength $\epsilon_{\text{surf}} = 1$.

5. Conclusions

Using multicanonical Monte Carlo simulations, we studied the phase behavior of a flexible star polymer chain near an attractive surface in good solvent. The pseudo-phase diagrams obtained are based on the specific heat profiles as a function of the temperature and the surface attraction strength. We explored the influence of the star polymer chain functionality

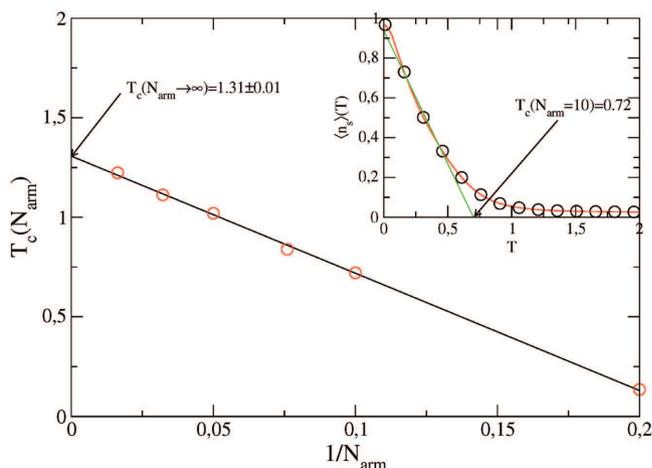


Figure 6. The $T_c(\infty)$ is extrapolated from the plot of $T_c(N_{\text{arm}})$ versus $1/N_{\text{arm}}$ which is about 1.31 for a three-arm star polymer chain. The average ratio of adsorbed monomers $\langle n_s \rangle$ is plotted against T for a three-arm star polymer chain with $N_{\text{arm}} = 10$ as shown in the inset. The point where the tangent at the point of inflection on the curve meets the abscissa is the CAP.

(number of arms) on the conformational changes. For a low number of arms ($f = 3$ and $f = 4$), the main thermodynamic phases observed during the simulations are one-layer adsorbed conformations (A1d), 2D star adsorbed expanded regime (AE3), and desorbed expanded coil regime (DE1). For star polymer chains with a higher number of arms ($f = 6$) and depending on the surface attraction strength, more specific pseudo phases in the adsorbed regime and in the desorbed regime appear. For low temperatures, the main regimes are one-layer adsorbed conformations for low surface attraction strength values (A1d) and adsorbed with two layers for high surface attraction strength (A2d). For intermediate temperatures and as the surface attraction strength increases, new adsorbed expanded regimes survive and can be listed as the mushroom (AE1), core (AE2), and 2D star (AE3). For high temperatures, the structure of the star polymer chain is a desorbed expanded coil for low surface attraction strength (DE1). When the surface attraction strength increases the star polymer chain shows some contacts with the surface within the desorbed regime (DE2). For higher values of the surface attraction strength, the chain is adsorbed by the extremities of the arms and resembles a sombrero (AE4). These subphases are expected to be stable for a higher number of arms in the thermodynamic limit $N \rightarrow \infty$. In their theoretical work on the adsorption of star polymers,^[5] Halperin and Joanny predicted that a strongly adsorbed star polymer chain is characterized by the full adsorption of all arms, a partially adsorbed chain is identified by “sombrero” like structure and a weakly adsorbed chain retains the structure of a free star polymer chain. For this case, they also claim that the structure may be metastable. The results obtained in this study are in good agreement with those theoretical predictions. In a future investigation, we will check how T_c changes with f , verify the effect of stiffness on star polymer chains adsorption, and gather statistics on loops and trains distributions within adsorbed chains.^[29]

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

A large part of the present calculations was conducted on USTOMB IBN BAJA Supercomputer. The authors would like to thank the DG-RSDT for providing high-performance computing facilities. The star polymer chain conformations were visualized using the open-source package VMD.^[30]

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

adsorption, Monte Carlo simulations, phase behavior, star polymers, surfaces

Received: September 23, 2017

Revised: December 22, 2017

Published online:

- [1] E. Eisenriegler, *Polymers near Surfaces*, World Scientific, Singapore **1993**, p. 149.
- [2] H. E. Johnson, J. F. Douglas, S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 3267.
- [3] A. Milchev, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6852.
- [4] A. De Virgiliis, A. Milchev, V. G. Rostiashvili, T. A. Vilgis, *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35*, 97.
- [5] A. Halperin, J. F. Joanny, *J. Phys. II* **1991**, *1*, 623.
- [6] M. Moeddel, M. Bachmann, W. Janke, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3314.
- [7] M. Moeddel, M. Bachmann, W. Janke, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9013.
- [8] L. Wang, T. Chen, X. Lin, Y. Liu, H. Liang, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244902.
- [9] A. Chremos, P. J. Camp, E. Glynos, V. Koutsos, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1483.
- [10] J. Luettmer-Strathmann, F. Rampf, W. Paul, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 064903.
- [11] B. Li, Z. Y. Suna, L. J. An, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 024908.
- [12] A. Sikorski, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 38.
- [13] A. Sikorski, *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11*, 359.
- [14] H. Gao, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 722.
- [15] W. Wu, W. Wang, J. Li, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *46*, 55.
- [16] a) B. A. Berg, T. Neuhaus, *Phys. Lett. B* **1991**, *267*, 249; b) B. A. Berg, T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 9.
- [17] W. Janke, *Phys. A* **1998**, *254*, 164.
- [18] M. Bachmann, *Phys. Scr.* **2013**, *87*, 058504.
- [19] G. S. Grest, K. Kremer, *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3628.
- [20] K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5057.
- [21] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5237.
- [22] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [23] H. Arkin, W. Janke, *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 051802.
- [24] D. T. Seaton, T. Wüst, D. P. Landau, *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 011802.
- [25] M. Bachmann, *Thermodynamics and Statistical Mechanics of Macromolecular Systems*, Cambridge University Press, Cambridge **2014**, p. 109.
- [26] D. T. Seaton, S. J. Mitchell, D. P. Landau, *Braz. J. Phys.* **2006**, *36*, 623.
- [27] M. Bachmann, W. Janke, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 041802.
- [28] J. Sheng, K. Luo, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2056.
- [29] T. A. Kampmann, J. Kierfeld, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 014901.
- [30] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33.

Résumé

Les transitions de phase d'une chaîne de polymère de topologie étoile dans un bon solvant et en contact avec une surface attractive sont étudiées par échantillonnage multi canonique. Au cours des simulations numériques, la chaleur spécifique, les composantes parallèles et perpendiculaires du tenseur de giration et la fraction des monomères adsorbés par la surface sont calculées. Les diagrammes de phase en fonction de la température et de l'intensité d'attraction de la surface sont construits pour trois longueurs de chaîne ($N = 31, 41, 61$) et trois nombres de bras ($f = 3, 4, 6$). La chaîne de polymère en étoile adopte une conformation étirée et désorbée pour des températures élevées et une faible force d'attraction de surface. Avec une température décroissante et une force d'attraction de surface suffisante, la chaîne polymère en étoile subit une transition d'une structure tridimensionnelle à une structure bidimensionnelle. A basse température, la chaîne est principalement adsorbée par la surface pour une faible intensité d'attraction et adopte une structure compacte à deux couches pour des valeurs élevées de cette dernière. Dans ce contexte, nous constatons également que le comportement thermodynamique des chaînes de polymères en étoile flexibles dans un bon solvant et en contact avec une surface attractive est affecté par le nombre de bras f . Une chaîne polymère en étoile avec un nombre élevé de bras est nécessaire pour une classification précise des toutes les phases thermodynamiques intermédiaires.

Mots-Clés

Polymères en étoile ; transitions de phases ; Adsorption ; Surfaces ; Simulations Monte Carlo.

Abstract

The phase behavior of a flexible star polymer chain in good solvent near an attractive surface is investigated by multicanonical Monte Carlo simulations where the specific heat, the parallel and the perpendicular components of the gyration tensor and the fraction of adsorbed monomers are computed. Temperature-surface attraction strength pseudo-phase diagrams are constructed for three chain lengths ($N = 31, 41, 61$) with three numbers of arms ($f = 3, 4, 6$). The star polymer chain adopts a desorbed expanded conformation for high temperatures and low surface attraction strength. With decreasing temperature and for a sufficient surface attraction strength, the star polymer chain undergoes a transition from a $3D$ to a $2D$ structure. At low temperatures, the chain is mostly adsorbed for a low surface attraction strength and adopts a two layers arrangement at high values of the later. In this context, we find also that the phase behavior of flexible star polymer chains in good solvent near an attractive surface is affected by the number of arms f and that a star polymer chain with a high number of arms is necessary for a precise classification of all intermediate pseudo phases.

Keywords

Star polymers ; Phase behavior ; Adsorption ; Surfaces ; Monte Carlo simulations.