

Université de Strasbourg (UdS) Discipline : Physique des Polymères

Thèse de doctorat de l'UdS

Simulations numériques de dynamique moléculaire du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes linéaires : vers une meilleure compréhension de la physique locale du contact

SOLAR Mathieu

Thèse soutenue publiquement, le 31 mai 2010





	Membres du jury
Président du jury :	NAÏT - ABDELAZIZ Moussa
	Professeur Ecole Polytechnique de Lille, LML (UMR 8107)
Rapporteur externe :	RICHETTI Philippe
	Directeur de recherche CNRS, CRPP (UPR 8641), Bordeaux
Rapporteur externe :	BARRAT Jean-Louis
	Professeur Université Claude Bernard Lyon 1, LPMCN (UMR 5586)
Examinateur :	CHARITAT Thierry
	Maître de conférences HDR (UdS), ICS (UPR 22), Strasbourg
Membre invité :	Fond Christophe
	Professeur IUT Robert Schumann, IMFS (FRE 3240), Strasbourg
Directeur de thèse :	GAUTHIER Christian
	Professeur UdS, ICS (UPR 22), Strasbourg
Co-directeur de thèse :	MEYER Hendrik
	Chargé de recherche CNRS, ICS (UPR 22), Strasbourg

"La sagesse est d'avoir des rêves suffisamment grands pour ne pas les perdre de vue lorsqu'on les poursuit."

> <u>OSCAR WILDE</u> Ecrivain irlandais, né à Dublin, le 16 octobre 1854 - mort à Paris, le 30 novembre 1900.

A celle dont les mots ont toujours apaisé mes craintes ...

No celui qui m'a toujours aidé à mener ma barque dans ces eaux bien tourmentées ... Ils se reconnaîtront ...

H Mickery ... H Mitzi ...

Ces quelques lignes qui suivent sont consacrées aux remerciements. Certes ils sont de règle dans un tel projet, part non négligeable d'une tranche de vie. Ils sont surtout le témoignage d'une réelle gratitude, qui va au-delà d'un simple exercice de style. A tous ceux qui ont contribué, chacun à sa manière, à la concrétisation de cette thèse, je tiens à leur adresser mes remerciements sincères et toute ma gratitude pour leur soutien, leur disponibilité et leur engagement. Mon attention se porte alors particulièrement vers les personnes suivantes qui ont largement contribué à ce que je suis devenu aujourd'hui ...

Les membres du jury. Mes remerciements vont d'abord vers tous les membres du jury à savoir Mr. CHARITAT Thierry, Mr. RICHETTI Philippe, Mr. BARRAT Jean-Louis, Mr. FOND Christophe, et enfin Mr. NAÏT ABDELAZIZ Moussa pour avoir accepté d'en faire partie. Tous ont accepté cette tâche difficile de lecture, d'analyse puis d'évaluation. Tous ont donné de leur temps, de leur énergie (certains ont fait un long trajet) et ont mis à profit leurs compétences pour évaluer la pertinence de ce travail. De tout cela je leur suis reconnaissant, et je tiens à les assurer de ma profonde gratitude. La contribution dont ils ont eu la charge, fut pour moi un honneur.

Robert SCHIRRER, Directeur de Recherche (CNRS) et Jörg BASCHNAGEL, Professeur des Universités (UdS). Vers eux va ensuite ma gratitude pour m'avoir permis de vivre ce partenariat entre physique de la matière et mécanique des matériaux. Ainsi, la compétence de Mr. SCHIRRER doublée d'une grande expérience et d'une capacité à transmettre un savoir, ont contribué à m'ouvrir vers la physique des matériaux, moi qui ai plutôt une formation de "mécanique et ingénierie". De lui me restera aussi en mémoire une phrase qu'il avait coutume de prononcer : "Ce n'est pas grave, on reste dans la même décade!". Quant à Mr. BASCHNAGEL, partie prenante dans la concrétisation de ce partenariat franco - allemand, il a su marquer, à maintes reprises et au fil des jours, sa disponibilité et son intérêt pour mes travaux.

Hendrik MEYER, Chargé de Recherche HDR (CNRS). Pragmatique, clairvoyant et patient, il a contribué à sa manière à la réalisation de ce projet, et m'a particulièrement familiarisé avec le monde de la théorie et simulation des polymères. Plus d'une fois, il m'a permis d'éviter bien des "erreurs de jeunesse" en simulations de dynamique moléculaire. Son regard avisé et ses connaissances dans le domaine m'ont donc été d'une aide précieuse.

Christophe FOND, Professeur des Universités (UdS). Son aide et son soutien plus particulier en simulations numériques par éléments finis m'ont été précieux et bien utiles pour me sortir des impasses qu'elles réservent aux novices. C'est à lui que je dois mes connaissances sur le logiciel CAST3M ©, dit aussi parfois CASSE TÊTES. Son savoir transmis avec patience trouvera certainement à s'exprimer dans les années à venir.

Hervé PELLETIER, Maître de Conférences (INSA Strasbourg). Chaleureux et disponible, il m'a permis d'enrichir ma thèse d'un "zest" de données expérimentales. Collègue dans l'élaboration de cette thèse, il fut aussi un de mes professeurs dans ma formation initiale d'ingénierie en génie mécanique. Nos pas se sont ainsi souvent croisés dans les longs couloirs de l'INSA Strasbourg ...

Olivier BENZERARA, Ingénieur de Recherche (CNRS). Disponible et patient face à mon opiniâtreté, ce spécialiste de la programmation sous Linux m'a prêté main forte à maintes reprises, me faisant ainsi épargner bien du temps et de l'énergie, et accroitre mes connaissances en la matière.

Damien FAVIER, Ingénieur d'Etude (CNRS). Sa présence au quotidien, son soutien chaleureux, sa patience et sa gentillesse m'ont été d'un grand recours, surtout quand il s'agissait de faire certaines expériences à ma place ...

Christian GAUTHIER, Professeur des Universités (UdS). Je voudrais enfin conclure ce chapitre des remerciements par quelques lignes particulières à l'attention de Mr. GAUTHIER, mon directeur de thèse. C'est à lui que je dois mon engagement dans la recherche, c'est lui qui m'a ouvert les yeux sur ce monde et ses exigences en avançant l'idée que j'étais "un chercheur qui s'ignore" et m'évitant par la même occasion de me perdre rapidement dans les couloirs parfois étroits de l'ingénierie en entreprise. C'est fort de cette affirmation que je me suis dirigé vers ce domaine, plein d'espérances et d'appréhensions mélangées. Si mon engagement qui s'en est suivi fut entier, le sien le fut tout autant à mon égard. Il a ainsi partagé savoirs, doutes, exigences et risques (calculés?). Sa détermination dans la concrétisation de ce projet fut également la mienne. Je m'y suis appuyé pour conjuguer conviction et volontarisme. Avec lui, j'ai pu passer au fil des années du "chercheur qui s'ignore" au "chercheur convaincu" peut-être en "devenir".

Mes collègues et amis, ma famille. Il y a également tous mes autres collègues de travail, avec qui j'ai partagé de près ou de loin mon quotidien durant ces années.

Je me tourne d'abord vers mon ami <u>Thibaud</u>, pour qui j'ai une pensée particulière : collègue de bureau et pote de "combat" car, sans qu'elle soit une galère, la thèse est quand même une sacrée aventure ... Je le remercie pour m'avoir supporté pendant cinq années, à lui sans qui je n'aurais jamais pu faire ce doctorat. Je le remercie infiniment pour nos échanges studieux, son soutien, sa joie de vivre même dans les moments difficiles et de m'avoir un peu "déridé la couane". Je lui souhaite le meilleur à l'avenir, et j'espère qu'il trouvera sa voie.

Je me tourne ensuite vers mes autres collègues, en mémoire d'excellents moments passés : Vincent (Blind Test Man), Guillaume B. (Mr. Zebulon), Guillaume K. et Frédéric ("Chien Malade Style", ils comprendront), Constantin (dit "Marco") ... J'adresse aussi mes meilleures pensées à mes copines de l'*ICS*, à savoir Adeline, Anne, Audrey, Céline, Christelle, Diana, Elodie, Fouzia, Magali, Nava et toutes celles que j'ai oubliées (ne m'en voulez pas de trop ...). Merci à vous toutes et à vous tous, à qui je souhaite le meilleur pour la suite.

Pour finir, un grand merci à ma famille, surtout à mes parents pour leur soutien chaleureux et irremplaçable dans les nombreux moments de doutes, à mon entraineur de demi - fond Jean - Marc pour ses "agréables" séances d'entrainement (qui m'ont permis d'évacuer mon stress), ainsi qu'à tout l'*ICS*. Longue et belle vie à eux ...

Strasbourg, le 05 juillet 2010

Heredor

Table des matières

Symboles et notations		
Introduction générale et avant-propos	13	
partie 1. Etude bibliographique	19	
 Chapitre 1. Quelques acquis sur le frottement, l'indentation et la rayure 1. Indenteurs, matériau et champs tensoriels sous la pointe 1.1. Etat de sollicitation sous l'indenteur et grandeurs représentatives 1.2. Généralités sur l'indenteur 2. Pilotage de la pointe et réponse du matériau 2.1. Influence du pilotage en indentation 2.2. Influence du pilotage en rayure 3. Phénomènes adhésifs dans le contact 3.1. L'adhérence dans le contact 3.2. L'adhérence dans le contact 4. Acquis sur le frottement dans la rayure 4.1. Définition globale du frottement 4.2. Définition locale du frottement 4.3. Echauffement dans le contact 4.4. Analyses du frottement dans le contact 		
 5. Récapitulatif et dens concernant la physique locale du contact Chapitre 2. Généralités et défis concernant la modélisation de la matière 1. Mécanique des milieux continus - Principes et généralités 1.1. Continuité de la matière 1.2. Limites de l'hypothèse de continuité 1.3. Simulations numériques en MMC 2. Transitions d'échelles, micromécanique et VER 2.1. Le volume élémentaire représentatif 2.2. Le passage "micro - macro" et simulations numériques 3. Simulations numériques moléculaires - Principes et généralités 3.1. Les approches empiriques classiques de simulation 3.2. Les approches quantiques de simulation et restrictions 3.3. Les simulations de dynamique moléculaire 4. Récapitulatif et défis en modélisation numérique 	$\begin{array}{c} 43\\ 45\\ 48\\ 48\\ 49\\ 49\\ 50\\ 50\\ 50\\ 50\\ 51\\ 51\\ 52\\ 53\\ 54\end{array}$	
partie 2. Les simulations de dynamique moléculaire pour une meilleure analyse de la physique locale du contact Chapitre 3. Analyse qualitative de la modélisation du contact normal 1. Simulations de l'indentation et étude de faisabilité	$57 \\ 69 \\ 70$	
	• •	

II ∞ Table des matières

1.1. Indentations à pilotage en déplacement	72
1.2. Indentations à pilotage en force	77
2. Transition vers des systèmes de plus grande taille	82
2.1. Mise en évidence de l'influence du substrat pour les films 64×192	83
2.2. Indentations sur des films 64×1536 de plus grandes dimensions	84
3. Comparaison qualitative avec des résultats expérimentaux	88
3.1. Essais expérimentaux sur des réseaux d'Epoxy	88
3.2. Essais de recouvrance en simulations de DM sur films 64×192	94
4. Récapitulatif et conclusion partielle	97
Chapitre 4. Analyse qualitative de la modélisation du contact tangentiel	99
1. Simulations de la rayure et étude de faisabilité	100
1.1. Choix du thermostat de régulation de la température	102
1.2. Evolution de la température pendant la rayure	103
2. Analyse des conditions de rayure par observations in situ	104
2.1. Rayures avec pointes répulsives de rugosité $1 \times$ et $2 \times$	105
2.2. Rayures avec pointes attractives de rugosité $2\times$	110
3. Analyse du frottement dans la rayure	112
3.1. Estimations du frottement apparent	113
3.2. Analyse inverse et calculs du frottement local	117
4. Récapitulatif et conclusion partielle	119
Chapitre 5. Etude de la physique locale du contact normal et tangentiel	121
1. Etude concernant l'orientation des chaînes de polymère	123
1.1. Analyse de l'orientation concernant le contact normal	124
1.2. Analyse de l'orientation concernant le contact tangentiel	132
2. Etude concernant la configuration des chaînes de polymère	148
2.1. Le tenseur de giration pour l'étude de la configuration des chaînes	149
2.2. Influence de la rayure sur la configuration des chaînes	151
3. Etude sur les contraintes virielles sous l'indenteur	158
3.1. Analyse des différentes composantes du tenseur des contraintes	160
3.2. Analyse de la contrainte hydrostatique et de von Mises	163
4. Récapitulatif et conclusion partielle	166

partie 3. Transition du milieu discret vers le milieu continu : approche mécanique classique pour modéliser le comportement mécanique d'un fondu vitreux

171

Chapitre 6. Comportement $1D$ du polymère : approches type DM et EF	179
1. Essais uniaxiaux sur polymères en simulations de DM	180
1.1. Essais de <i>DMTA</i> : propriétés viscoélastiques	181
1.2. Essais monotones : propriétés viscoplastiques	184
2. Analyse inverse et méthode des Eléments Finis	188
2.1. Identification du comportement viscoélastique	189
2.2. Identification du comportement global	190
3. Récapitulatif et conclusion partielle	192
Chapitre 7. Comportement $3D$ du polymère : approches type DM et EF	193
1. Simulations numériques par EF du contact normal	194
1.1. Modélisation classique de l'essai d'indentation	194
1.2. Prise en compte de l'adhérence dans le contact	195

1.3. Prise en compte de la tension de surface	195
2. Première comparaison entre simulations de DM et par EF	202
2.1. Indentation sans adhérence, sans adhésion ni tension de surface	203
2.2. Indentation avec adhérence, sans adhésion ni tension de surface	205
2.3. Indentation avec tension de surface, sans adhérence ni adhésion	208
3. Récapitulatif et conclusion partielle	210
partie 4. Conclusions et perspectives	213
partie 5. Moyens mis en oeuvre	227
Chapitre 8. Modélisation de la matière - Mécanique des milieux continus	229
1. Description du mouvement et objectivité	230
1.1. Les descriptions du mouvement	230
1.2. Le principe d'objectivité	230
2. Les principaux outils utilisés en MMC	231
2.1. Mesure des contraintes	232
2.2. Mesure des déformations et des vitesses de déformations	234
2.3. La loi de comportement matériau utilisée	235
Chapitre 9. Transition d'échelles - Mécanique des milieux hétérogènes	239
1. Echelles d'observation	240
2. Définition de quelques quantités effectives	241
2.1. Tenseur gradient de la transformation effectif	241
2.2. Tenseur des déformations effectif (en HPP)	241
2.3. Tenseur des contraintes de Cauchy effectif	242
3. Relations micro - macro	243
3.1. Les conditions aux limites homogènes	243
3.2. Reformulation du problème d'homogénéisation	246
3.3. Théorème du viriel "continu"	248
Chapitre 10. Modélisation de la matière - Dynamique moléculaire	251
1. Thermodynamique classique et statistique	252
1.1. Thermodynamique classique	252
1.2. Thermodynamique statistique	253
1.3. Observation d'une variable macroscopique	254
2. Principe des simulations de dynamique moléculaire	256
2.1. Les potentiels d'interactions moléculaires	258
2.2. Les conditions aux limites	268
2.3. Les conditions initiales	271
3. Mécanique statistique	274
3.1. Volume de maille élémentaire	274
3.2. Approche statistique de la température	276
3.3. Approche statistique des contraintes	277
4. Simulations dans différents ensembles	285
4.1. Ensemble microcanonique : système NVE	285
4.2. Ensemble canonique : système NVT	286
4.3. Ensemble isobare - isotherme : système NPT	291
5. Algorithmique et intégration des équations	294
5.1. Algorithme "Basic Verlet"	295
5.2. Algorithme "Velocity Verlet"	296

5.3. Algorithme "Verlet Leap - frog"	297
6. Discussion sur les algorithmes d'intégration	298
6.1. Logiciel Md-Spherical	298
6.2. Logiciel LAMMPS	298
7. Outils d'analyse pour les propriétés des chaînes	301
Table des figures	307
Liste des tableaux	317
Bibliographie	319

Symboles et notations

Nous récapitulons ici la liste des principaux symboles, notations et abréviations utilisés dans ce manuscrit. Les termes et abréviations introduits ont souvent pour origine une dénomination anglosaxone. Les produits scalaires, vectoriels et tensoriels introduits sont expliqués en détail dans les ouvrages classiques sur le sujet [1-4]. Sauf mention particulière, la convention d'Einstein sur les indices muets et répétés sera utilisée. Par exemple, on a :

$$\vec{A}_i = B_{ik} \cdot \vec{e}_k = \sum_{k=1}^3 B_{ik} \cdot \vec{e}_k$$

La nomenclature utilisée pour présenter les résultats d'essais d'indentation ou de rayure est assez riche, ceci pour palier à la redondance de certaines notations. Les différentes notations utilisées sont présentées au tableau ci - après.

Notations possibles :			Désignation		
\swarrow indifféremment \searrow					
P		F, F_n, F_t		Force(s) sur l'indenteur	
P_{ind}		F_{ind}		Force sur l'indenteur au chargement	
$P_{d\acute{e}ch}$		$F_{d\acute{e}ch}$		Force sur l'indenteur au déchargement	
t_{ind}		t_{ind}		Durée de la mise en charge	
t_p	t_p			Durée du palier après chargement	
$t_{d\acute{e}ch}$		$t_{d\acute{e}ch}$		Durée de la décharge	
\swarrow indifféremment	;	\checkmark indifféremment \searrow			
$(dP/dt)_{ind}$	\dot{P}_{ind}	$(dF/dt)_{ind}$	\dot{F}_{ind}	Vitesse de chargement au chargement	
$(dP/dt)_{d\acute{e}ch}$	$\dot{P}_{d\acute{e}ch}$	$(dF/dt)_{d\acute{e}ch}$	$\dot{F}_{d\acute{e}ch}$	Vitesse de chargement au déchargement	
h	h δ		Enfoncement sous la surface		
h_{ind}		δ_{ind}		Enfoncement sous la surface au chargement	
$h_{d\acute{e}ch}$	$h_{d\acute{e}ch}$ $\delta_{d\acute{e}ch}$		$\delta_{d\acute{e}ch}$ Enfoncement sous la surface au déchargement		Enfoncement sous la surface au déchargement
\swarrow indifféremment	;	\checkmark indifféremment \searrow			
$V_{ind} = (dh/dt)_{ind}$	\dot{h}_{ind}	$V_{ind} = (d\delta/dt)_{ind}$	$\dot{\delta}_{ind}$	Vitesse de déplacement au chargement	
$V_{d\acute{e}ch} = (dh/dt)_{d\acute{e}ch}$	$\dot{h}_{d\acute{e}ch}$	$V_{d\acute{e}ch} = (d\delta/dt)_{d\acute{e}ch}$	$\dot{\delta}_{d\acute{e}ch}$	Vitesse de déplacement au déchargement	

Les principales abréviations utilisées sont les suivantes :

Principales abréviations utilisées

Abréviation	Signification	
[A]	Adimensionnée	
AF	Accroissements Finis	
Cast3M ©	Logiciel pour simulations par MEF du CEA (voir [5])	
CM ou CdM	Centre de Masse	
CG	Coarse Grained	
DEM	Discrete Element Method (Mécanique des Eléments Discrets)	

Abréviation	Signification
DM	Dynamique Moléculaire
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
DPD	Dissipativ Particle Dynamics
DZ	Dark Zone (Zone Sombre)
EC	ECart type (défini pour une moyenne)
EF	Elements Finis
FENE	Finitely Extensible Non - linear Elastic
GD	Grandes Déformations
GDe	Grands Déplacements
HPP	Hypothèse des Petites Perturbations
L	Langevin
LAMMPS	Large - scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator (voir $[6]$)
LJ	Lennard - Jones
MEF	Méthode des Elements Finis
MHE	Mécanique Homogène Equivalent
MMH	Mécanique des Milieux Hétérogènes
MMC	Mécanique des Milieux Continus
MSD	Mécanique des Solides Déformables
NEMD	Non Equilibrium Molecular Dynamics
NH	Nosé Hoover
PD	Petites Déformations
SI	Système International (d'unités), dit aussi $MKSA$
TF	Transformation Finie
VER	Volume Elémentaire Représentatif (en anglais RVE : Representative Volume Element)
VE	Volume Elémentaire

Principales abréviations utilisées (suite)

Les principaux symboles grecs utilisés sont les suivants :

		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Notation	Unité SI	Désignation
γ	[N/m]	Tension de surface
γ^*	[A]	Tension de surface en unités LJ
Γ	[A]	Point de l'espace des phases

Principaux symboles grecs utilisés

Notation	Unité SI	Désignation
Γ_T^{cool}	[K/s]	Taux de refroidissement en température
Γ_T^{heat}	[K/s]	Taux de rechauffement en température
δ_{ij}	[A]	Symbole de Kronecker
δ ou δ_{ind}	[m]	Enfoncement de l'indenteur sous la surface
δ_p	[m]	Position du sommet de la pointe (par rapport au fond du film)
δ_p^{recov}	[m]	Position du point en regard du sommet de la pointe (par rapport au fond du film)
δt	[s]	Pas d'intégration / Incrément de temps très petit
$\delta(t-t')$	[A]	Fonction de Dirac.
$\widetilde{\epsilon}, \widetilde{E}$	[A]	Tenseur des déformations
$-\epsilon$	[J]	Minimum du potentiel de Lennard-Jones
ϵ_0	[F/m]	Permittivité diélectrique du vide
ϵ_r	[A]	Permittivité diélectrique relative du milieu
ϵ_r	[A]	Déformation représentative (indentation ou rayure)
$\widetilde{\epsilon}^d$	[A]	Part déviatorique du tenseur des déformations
$\dot{\epsilon}_{eff}$	$[s^{-1}]$	Vitesse de déformation efficace équivalente
$\widetilde{\epsilon}^s$	[A]	Part sphérique du tenseur des déformations
$\dot{\epsilon}_r$	$[s^{-1}]$	Vitesse de déformation représentative (indentation ou rayure)
ϵ_{VM}	[A]	Déformation équivalente de von Mises
ζ	$[s^{-1}]$	Paramètre variable de friction (thermostat ou barostat NH)
ζ	[kg/s]	Paramètre constant de friction (thermostats L ou DPD)
$\zeta_{i/f}$	[A]	Paramètre de friction (amortissement) indenteur $/$ film
heta	[rad]	Demi - angle au sommet de l'indenteur conique
$ heta_i$	[rad]	Angle de valence (entre les vecteurs $\vec{d_i}$ et $\vec{d_{i-1}}$)
$ heta_0$	[rad]	Angle de valence à l'équilibre
$ heta_{ij}$	$\left[1/\sqrt{s}\right]$	Variable gaussienne de bruit blanc
κ	[A]	Taux de confinement vertical
κ'	[A]	Taux de confinement horizontal (au sens de Gacoin)
Λ	[m]	Longueur d'onde moyenne du mouvement d'une particule
μ	[A]	Coefficient de frottement local ou vrai
μ_{app}	[A]	Coefficient de frottement apparent
μ^{ma}	[A]	Coefficient de frottement macroscopique
μ_{ad}	[A]	Part adhésive du coefficient de frottement apparent
μ_{plough}	[A]	Part d'obstacle du coefficient de frottement apparent
ρ	$[kg/m^3]$	Masse volumique ou masse spécifique

Principaux symboles grecs utilisés (suite)

Notation	Unité SI	Désignation
$\rho(Y)$	[A]	Profil de densité d'un film de polymère
$ ho^*$	[A]	Unité de Lennard - Jones pour une masse - volumique
$\widetilde{\sigma},\widetilde{\Sigma}$	[Pa]	Tenseur des contraintes de Cauchy
$\prec \widetilde{\sigma} \succ$	[Pa]	Tenseur des contraintes de Cauchy effectif
σ	[m]	Diamètre moléculaire (distance où le potentiel de Lennard - Jones s'an- nule)
σ_{ij} ou σ_{lpha}	[Pa]	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy
σ_b	$[N.\sqrt{s}]$	Paramètre constant d'intensité du bruit
$\widetilde{\sigma}^d$	[Pa]	Part déviatorique du tenseur des contraintes de Cauchy
σ_{us}	[Pa]	Contrainte limite de décollage (adhérence en simulations par EF)
$\widetilde{\sigma}^s$	[Pa]	Part sphérique du tenseur des contraintes de Cauchy
σ_y	[Pa]	Contrainte limite d'écoulement plastique
σ_{VM}	[Pa]	Contrainte équivalente de von Mises
au	[s]	Constante de temps définissant le temps en unité de Lennard - Jones
$ au_{baro}$	[s]	Constante de temps du barostat NH
$ au_{damp}$	[s]	Constante de temps du thermostat (thermostat ou barostat NH)
$ au_{drag}$	[A]	Constante d'amortissement des oscillations (thermostat ou barostat $NH)$
$ au_{j}$	[s]	Temps de relaxation de la branche j associé au modèle de Cunat
$ u$ ou $ u^u$	[A]	Coefficient de Poisson instantanné
$ u^r$	[A]	Coefficient de Poisson relaxé
φ	[rad]	Déphasage entre excitation et réponse en essai $DMTA$
$arphi_i$	[rad]	Angle de dièdre (entre les plans $(\vec{d_i}; \vec{d_{i-1}})$ et $(\vec{d_{i-1}}; \vec{d_{i-2}})$)
ω	[A]	Mesure de la dissymétrie du contact
ω	[rad/s]	Pulsation des signaux (excitation et réponse) en essai $DMTA$

Principaux symboles grecs utilisés (suite)

Les principales notations utilisées sont les suivantes :

L		
- n		

Principales notations utilisées

Notation	Unité SI	Désignation
A_{inst}	Quelc.	Valeur instantannée de la variable A
A_{obs}	Quelc.	Valeur observée macroscopiquement de la variable A
$\vec{a_p}$	$[m/s^2]$	Vecteur accélaration d'une particule ${\cal P}$ (description la grangienne)
c_k	$[J/rad^k]$	Paramètre du potentiel de torsion
$ec{d_i}$	[m]	Vecteur de liaison entre la particule i et la particule $i-1$
$D,\partial D$		Configuration déformée d'un système et sa frontière
$D_0, \partial D_0$		Configuration initiale d'un système et sa frontière
$d\vec{F}$	[N]	Force infinitésimale
dS	$[m^2]$	Elément de surface infinitésimal dans la configuration déformée
dS_0	$[m^2]$	Elément de surface infinitésimal dans configuration initiale
dV	$[m^3]$	Elément de volume infinitésimal dans la configuration déformée
dV_0	$[m^3]$	Elément de volume infinitésimal dans configuration initiale
e	[C]	Charge d'un électron
E ou E^u	[Pa]	Module d'Young instantanné
E^r	[Pa]	Module d'Young relaxé
E'	[Pa]	Module conservatif
$E^{\prime\prime}$	[Pa]	Module de perte
E^*	[A]	Énergie en unités LJ
E_a^{part}	[J]	Energie d'adhésion entre deux particules
E_a	$[J/m^2]$	Energie d'adhésion entre deux surfaces
E_{act}	[J/mol]	Energie d'activation de la loi d'Eyring
E^c	[J]	Energie cinétique totale (microscopique; système de N particules)
E_i^c	[J]	Energie cinétique de la particule i
E^c_{macro}	[J]	Energie cinétique macroscopique d'un système
E_{eq}	[Pa]	Raideur équivalente de contact (au sens de Hertz)
E^p	[J]	Energie potentielle totale (microscopique; système de N particules)
E_i^p	[J]	Energie potentielle de la particule i
E_{macro}^{pes}	[J]	Energie potentielle macroscopique de pesanteur d'un système
E^{tot}	[J]	Energie totale d'un système
\widetilde{F}	[A]	Tenseur gradient de la transformation
$\prec \widetilde{F} \succ$	[A]	Tenseur gradient de la transformation effectif
F^*	[A]	Force en unités LJ
$\vec{F}_{(ext \to i)}$	[N]	Ensemble des forces extérieures appliquées sur la particule i
$ec{f_i}$	[N]	Force stochastique sur la particule i
$ec{F_i}$	[N]	Ensemble des forces agissant sur la particule i

Principales notations utilisées (suite)

Notation	Unité SI	Désignation
$\vec{F_{ij}}$	[N]	Force de la particule j sur la particule i
$ec{F}_i^D$	[N]	Force dissipative additionnelle sur la particule i
$ec{F}^{D}_{ij}$	[N]	Force dissipative agissant sur les paires de particules
\vec{F}_i^R	[N]	Force stochastique sur la particule i
$ec{F}^R_{ij}$	[N]	Force stochastique agissant sur les paires de particules
$\vec{F}_{(\cup j \to i)}$	[N]	Forces sur la particule i provenant des $N-1$ autres particules
$F_{externe}$	[A]	Force externe de consigne (valeur pilotée)
F_{ind}	[N]	Force sur l'indenteur
F_n	[N]	Force normale sur l'indenteur (rayure)
$F_{polymere}$	[A]	Force de réaction du film sur la pointe
$\vec{F_s}$	$[N/m^2]$	Densité surfacique des forces extérieures de surface
F_t	[N]	Force tangentielle sur l'indenteur (rayure)
$ec{f_v}$	$[N/m^3]$	Densité volumique des forces extérieures
$ec{f}_{vol}$	$[N/m^3]$	Ensemble des forces de volume
G ou G^u	[Pa]	Module de cisaillement instantanné
$G^{r,j}$	[Pa]	Module de cisaillement relaxé de la branche j associé au modèle de Cuna
\vec{g}	$[m/s^2]$	Accélération de la pesanteur
\widetilde{H}_{cell}	[m]	Matrice de cellule associée à la boîte de simulation
H^{cur}	$[m^{-1}]$	Courbure locale moyenne d'une surface en un point
\hbar	[J.s]	Constante de Planck
h	[m]	Epaisseur de la couche cisaillée sous le contact en rayure
$h_{th,f}$	[m]	Epaisseur d'un film de polymère
h_f	[m]	Hauteur moyenne d'un film de polymère
K	[A]	Nombre de système dans un ensemble thermodynamique
K ou K^u	[Pa]	Module de compressibilité instantanné
k_b	[J/K]	Constante de Boltzmann
$k_i^{cou}, k_i^{'cou}, k_i^{''}$	$cou[J/rad^2]$	Constante de raideur pour les potentiels de courbure
$k_i^{\acute{e}lo}$	$[J/m^2]$	Constante de raideur pour les potentiels d'élongation
$L_x; L_y; L_z$	[m]	Dimensions de la boîte de simulation
$L_p; L_{car}$	[m]	Dimensions caractéristiques en homogénéisation (1)
$L_a; L_a^0$	[m]	Dimensions caractéristiques en homogénéisation (2)
m	[kg]	Masse d'un système ou d'une particule
m_i	[kg]	Masse de la particule i
$\vec{M}_0(\vec{F}_i)$	[N.m]	Moment en O de l'ensemble des forces agissant sur la particule i
\vec{n}	[A]	Vecteur normal sortant à une surface dans la CD

Principales notations utilisées (suite)

		Trincipales notations atmisees (suite)
Notation	Unité SI	Désignation
$\vec{n_0}$	[A]	Vecteur normal sortant à une surface dans la CI
N	[A]	Nombre de particules dans un système
N_a	[A]	Nombre d'Avogadro définissant la mole
N_c	[A]	Nombre de chaînes dans un système
N_e	[A]	Longueur d'enchevêtrement d'un polymère
N_p	[A]	Nombre de particules dans une même chaîne
$\overrightarrow{OP}; \vec{r_p}$		Vecteur position d'une particule P (description lagrangienne)
\widetilde{P}	[Pa]	Tenseur de pression (contraintes virielles)
$P_2(X)$	[A]	Second polynôme de Legendre associé à la variable X
P_h^*	[A]	Pression en unités LJ
P_h	[Pa]	Pression hydrostatique
P_h^{cible}	[Pa]	Pression cible (valeur souhaitée)
P_h^{inst}	[Pa]	Pression instantannée
p_0^j	[A]	Part de la branche j associée au modèle de Cunat
Q	[J]	Quantité de chaleur échangée entre un système et le milieu extèrieur
q_i	[C]	Charge partielle de la particule i
$ec{q_m}$	[kg.m/s]	Quantité de mouvement globale du système
S	[N/m]	Raideur de contact à la décharge
R	$[J/(K \cdot mol)]$	Constante molaire des gaz parfaits
R_i^{cur}	[m]	Rayon de courbure d'une surface en un point
\vec{R}_{cm}	[m]	Vecteur position du centre de masse d'une chaîne de polymère
R_g	[m]	Rayon de giration d'une chaîne de polymère
\widetilde{R}_g^2	$[m^2]$	Tenseur de giration d'une chaîne de polymère
R_t	[m]	Rugosité conventionnelle : hauteur maximale du profil (pic à creux)
R_t^{eff}	[m]	Rugosité effective
R_{tip}	[m]	Défaut de pointe de l'indenteur conique
\vec{r}	[m]	Vecteur position d'une particule dans la CD (notation DM)
r^*	[A]	Dimension en unités LJ
r_c	[m]	Rayon de coupure
$ec{r_i}$	[m]	Vecteur position de la particule i dans R_{obs} [coordonnées $(x_{i1}; x_{i2}; x_{i3})$]
$\dot{\vec{r_i}}$	[m/s]	Vecteur vitesse de la particule i
S_f	$[m^2]$	Aire de contact vraie frontale
S_d	$[m^2]$	Aire de contact vraie dorsale
T_g	[K]	Transition vitreuse
$\ddot{\vec{r_i}}$	$[m/s^2]$	Vecteur accélération de la particule i

Principales notations utilisées (suite)

Notation	Unité SI	Désignation
	[<i>m</i>]	Distance entre la particule <i>i</i> et la particule $i = 1$
$r \vec{h}$	[m]	Vectour position au point M (description culérienne)
	[<i>m</i>]	Distance entre deux particules (au minimum du potentiel <i>L I</i>)
min	[<i>m</i>]	Voctour position ou point P (description lograngianna)
<i>1 P</i>	[<i>m</i>]	Longuour de lisison à l'équilibre
T_0	[<i>m</i>]	Longueur de naison à l'équinore
<i>r</i> ₀	[77]	Vecteur position d'une particule dans la CI (notation DM)
R_0	[m]	Longueur de haison a son extension maximale ou limite
R_{obs}	r 91	Repere d'observation d'origine O de base $(e_1; e_2; e_3)$
S_{boite}	[m²]	Surface des contours de la boîte de simulation
t	[<i>s</i>]	Temps
$T \rightarrow$	[K]	Température
T	$[N/m^2]$	Densité surfacique de forces
t^*	[A]	Temps en unités LJ
T^*	[A]	Température en unités LJ
T_{cible}	[K]	Température cible (valeur souhaitée)
T_f	[K]	Température de fusion
T_{inst}	[K]	Température instantannée
T_g	[K]	Température de transition vitreuse
T_r	[K]	Température ambiante (room temperature)
T_w	[K]	Température limite de cohésion des liaisons des chaînes d'un polymère
t_{obs}	[s]	Temps d'observation
\vec{u}	[m]	Vecteur déplacement d'une particule (notation MMC)
$\dot{\vec{u}}$	[m/s]	Vecteur vitesse d'une particule (notation MMC)
$\ddot{\vec{u}}$	$[m/s^2]$	Vecteur accélération d'une particule (notation MMC)
$ec{w}$	[?]	Champ quelconque de vecteurs
\vec{x}	[m]	Vecteur position d'une particule dans la CD (notation MMC)
\vec{x}^m	[m]	Notation échelle microscopique
\vec{X}	[m]	Vecteur position d'une particule dans la CI (notation MMC)
\vec{x}^M	[m]	Notation échelle macroscopique
U	[J]	Energie interne d'un système
U_2	[J]	Energie potentielle due aux interactions de paires
U_{cou}	[J]	Energie potentielle de courbure
U_{Coul}	[J]	Energie potentielle d'interactions de Coulomb
$U_{\acute{e}lo}$	[J]	Energie potentielle d'élongation
U_{ext}	[J]	Energie potentielle de la particule i, due à un champ externe (gravité)

Principales notations utilisées (suite)

Notation	Unité SI	Désignation
U_{intra}	[J]	Energie potentielle des interactions d'origine intramoléculaire
U_{inter}	[J]	Energie potentielle des interactions d'origine intermoléculaire
U_{tor}	[J]	Energie potentielle de torsion
U_{VdW}	[J]	Energie potentielle d'interactions de Van der Waals
V	$[m^3]$	Volume
V_{act}^*	$[m^3/mol]$	Volume d'activation de la loi d'Eyring
V_{box}	$[m^3]$	Volume de la boîte de simulation
V_D	$[m^3]$	Volume de la configuration déformée
V_{D_0}	$[m^3]$	Volume de la configuration initiale
V^{ext}	[J]	Viriel total des forces extérieures
\vec{v}_{ij}	[m/s]	Différence de vitesse entre deux particules voisines
V_{ind}	[A]	Vitesse (verticale) d'indentation
V^{int}	[J]	Viriel total des forces intérieures
V_s	[m/s]	Vitesse de rayure
$\vec{v}(M;t)$	[m/s]	Vecteur vitesse locale d'une particule ${\cal P}$ (description eulérienne)
$\vec{v_p}$	[m/s]	Vecteur vitesse d'une particule P (description lagrangienne)
$w^D(r_{ij})$	$[m^{-2}]$	Fonction de friction
W_{meca}	[J]	Travail mécanique échangé entre un système et le milieu extérieur
$w^R(r_{ij})$	$[m^{-1}]$	Fonction de bruit
Z	[A]	Numéro atomique d'un élément

Principales notations utilisées (suite)

Introduction générale et avant-propos

Les polymères ont pris une place considérable dans notre industrie, depuis leur découverte par les Européens à la fin du $XV^{\grave{e}me}$ siècle avec le Latex, bien qu'utilisé auparavant par les habitants d'Amérique centrale et d'Amérique du Sud. Leur excellent ratio propriétés mécaniques sur masse volumique, en comparaison avec les matériaux métalliques, mais également leur propriétés optiques en font des matériaux incontournables désormais. Le comportement viscoélastique et/ou viscoplastique complexe de ces matériaux organiques ont fait le sujet de bons nombres de travaux actuels de recherche. Le cadre général de ce doctorat s'incrit dans l'amélioration de la compréhension du comportement surfacique des polymères en indentation, rayure et frottement.

Les outils actuels de la mécanique des solides déformables ont permis des réponses aux diverses problématiques rencontrées lors des études expérimentales. Les approches actuelles en mécanique des matériaux conviennent aux échelles macroscopiques, mais trouvent néanmoins leurs limites dans l'étude de phénomènes concernant de faibles volumes de matière, là où typiquement la physique de la matière entre en jeu. En dynamique des milieux confinés (films minces ou zones aux interfaces et interphases entre solides), les phénomènes de surface (souvent à une échelle microscopique) peuvent influencer la réponse globale macroscopique du milieu concernant certains phénomènes, tels que le frottement par exemple. Les questionnements actuels tendent alors à orienter les approches plutôt vers la physique statistique et microscopique de la matière. Le problème s'en trouve alors d'autant plus compliqué que, à la fois la mécanique des milieux continus (macroscopique), et la physique de la matière (statistique et microscopique) sont deux disciplines s'étant développées en parallèle, mais peut - être un peu moins en synergie.

Ce doctorat se situe à la croisée entre la mécanique des matériaux solides, la tribologie sur surfaces de polymères et la physique de la matière, ce qu'illustre la figure 0.i. Il y sera notamment abordé un début de "couplage" entre la mécanique des milieux continus, l'expérimental et les simulations de dynamique moléculaire. La richesse de chacun sera exploitée pour améliorer les faiblesses des autres. Ce doctorat fera donc appel à des notions de simulations numériques par éléments finis, ainsi qu'à des notions de simulations numériques de dynamique moléculaire, tout cela au service d'une meilleure compréhension des problèmes de contact sur surfaces de polymères. Chacune de ces disciplines fait appel à des formalismes complexes, ce qui fait la richesse des problématiques abordées. Ce travail se situant à l'interface entre plusieurs communautés scientifiques, il a été nécessaire d'exposer les bases associées à chacune de ces communautés, ce qui peut en alourdir l'exposé. La longueur de ce mémoire s'en trouve alors peut - être justifiée. Néanmoins, l'agencement de ce dernier a été choisi dans l'optique de simplifier, et d'alléger la tâche du lecteur.

Ce mémoire est scindé en 5 parties bien distinctes. Les 4 premières parties constituent le corps de texte de ce doctorat. La partie 1 concerne l'étude biliographique, exposant entre autre les défis et objectifs initiaux auxquels ce doctorat tentera d'apporter des éléments de réponses. Les principaux acquis actuels en matière de frottement, d'indentation et de rayure, mais aussi en techniques de modélisations numériques de la matière seront abordés. La partie 2 développe les résultats concernant les essais d'indentation et de rayure en simulations de dynamique moléculaire, et traite également de l'analyse de la zone interfaciale entre l'indenteur et le film de polymère pendant l'essai d'indentation ou de rayure. La partie 3 aborde un premier lien entre simulations de dynamique moléculaire et simulations par méthode des éléments finis concernant des essais uniaxiaux (unidimensionnels) et des essais d'indentation (tridimensionnels). La partie 4 clôturera ce mémoire en récapitulant les résultats obtenus, et en proposant des pistes d'améliorations et d'approfondissements pour d'éventuels travaux futurs. Une première lecture de ce mémoire peut donc se résumer à la lecture de ces 4 premières parties. Tout au long de ce mémoire, les outils utilisés seront mentionnés, référencés, et développés plus en détail dans la partie 5. Cette dernière ne nécessite pas une lecture continue de la part du lecteur, et aborde les moyens mis en oeuvre (ou outils) utilisés en mécanique des matériaux solides déformables et en physique de la matière pour ce doctorat. Elles servent de point de référence aux 4 premières parties, et peuvent constituer la deuxième lecture de ce mémoire. Nous espérons avec cette organisation apporter plus d'aisance dans la lecture de ce manuscrit.



FIGURE 0.1. Illustration du cadre général de ce doctorat, situé à la croisée entre la mécanique des matériaux solides, la tribologie sur surfaces de polymères et la physique de la matière. Les échelles pertinentes en simulations numériques de DM et par EF sont présentées, et ce travail se situera dans la zone de recouvrement des deux techniques. L'illustration de l'essai de rayure en simulations par EF provient des travaux de thèse de Chatel et al. à l'aide du logiciel MSC SOFTWARE ©. L'illustration en bas montre une observation "in situ" d'un contact glissant sur surface de polymère.



Première partie

Etude bibliographique

CHAPITRE 1

Quelques acquis sur le frottement, l'indentation et la rayure

Sommaire

1. Indenteurs, matériau et champs tensoriels sous la pointe	24
1.1. Etat de sollicitation sous l'indenteur et grandeurs représentatives	25
1.2. Généralités sur l'indenteur	27
2. Pilotage de la pointe et réponse du matériau	28
2.1. Influence du pilotage en indentation	28
2.2. Influence du pilotage en rayure	29
3. Phénomènes adhésifs dans le contact	30
3.1. L'adhésion à la création du contact	31
3.2. L'adhérence dans le contact	32
3.3. La tension de surface dans le contact	33
4. Acquis sur le frottement dans la rayure	34
4.1. Définition globale du frottement	34
4.2. Définition locale du frottement	35
4.3. Echauffement dans le contact	37
4.4. Analyses du frottement dans le contact	38
5. Récapitulatif et défis concernant la physique locale du contact	43

D'une façon générale pour les polymères, la résistance à l'essai d'indentation ou de rayure est une propriété mécanique importante des surfaces fonctionnelles de matériaux massifs ou éventuellement revêtus de couches minces¹. L'amélioration de cette tenue face à la rayure passe par la réduction du coefficient de frottement local, par la recherche d'un minimum de déformation plastique et d'une recouvrance après rayure des déformations générées lors du contact. Il se révèle également de plus en plus important de différencier le comportement de surface et celui du volume en étudiant la zone confinée sous le contact, soumise aux contraintes de cisaillement, à l'interface entre l'indenteur et le polymère, en indentation comme en rayure, comme le montrent par exemple les travaux de Briscoe [7], Chen *et al.* [8] ou encore ceux de Léger *et al.* [9]. Du fait de leurs propriétés viscoélastiques / viscoplastiques et de leur comportement en cisaillement confiné (frottement interfacial) complexe, l'amélioration du comportement surfacique des polymères nécessite une meilleure compréhension de la physique locale du frottement, et du processus d'indentation et de rayure.

Les polymères ont un comportement mécanique très sensible à la vitesse de déformation et à la température, contrairement aux métaux, qui présentent en général, à température ambiante, un comportement mécanique très peu dépendant du temps. Les matériaux polymères montrent un comportement viscoélastique et/ou viscoplastique plus ou moins complexe, fonction notamment de la longueur des chaînes de macromolécules, ou encore de leur température de transition vitreuse, notée T_g . L'étude de leurs propriétés mécaniques (module d'Young E, contrainte limite d'écoulement plastique σ_y , fluage, recouvrance après chargement) se fait couramment par des

^{1.} Dans ce travail, seul le cas d'un film mince sur un substrat infiniment rigide sera considéré.

essais uniaxiaux (test de traction, de compression, de cisaillement, de torsion ...), mais aussi par des essais d'indentation tels que l'essai de micro / nano-indentation ou de micro / nano-rayure (cf. Fig 1.0.1), où la réponse du matériau face à la pénétration d'un indenteur rigide est analysée.

Concernant l'essai expérimental d'indentation, les avancées actuelles peuvent permettre notamment de mesurer des aires de contact $\mathbf{A}_{\mathbf{c}}$, des duretés de contact $H = P_{max}/\mathbf{A}_{\mathbf{c}}^{\max}$ et des modules d'Young à partir de la pente à la décharge (ou raideur à la décharge) calculée à l'enfoncement maximum δ_{max} , notée $S = (dP/d\delta)_{max} \propto E_{eq}$ (E_{eq} raideur équivalente de contact). Ces approches expérimentales ont fait leurs preuves concernant les matériaux à comportement élastoplastique pour la détermination de propriétés mécaniques comme E ou σ_y , car elles supposent notamment la décharge purement élastique [10–12]. Pour les matériaux polymères, ces approches fonctionnent nettement moins bien, du fait notamment de la dépendance de la réponse à la vitesse de chargement / déchargement |13, 14| mais aussi du fait que la décharge n'est pas purement élastique [15]. Ces approches ont été néanmoins utilisées avec plus ou moins de pertinance dans les résultats, et ont été enrichies de corrections plus ou moins complexes [15, 16]. D'autres approches, utilisant l'analyse inverse à partir de la réponse "force vs. enfoncement" et des calculs type éléments finis, permettent de remonter aux paramètres d'une loi rhéologique de comportement attribuée au matériau, comme par exemple dans les travaux de Bucaille *et al.* [17]. L'essai d'indentation permet alors de remonter de façon correcte à la rhéologie en écoulement uniaxial d'un matériau.

Concernant l'essai expérimental de rayure, les travaux portent actuellement plus volontier sur la nature de l'écoulement du matériau autour de l'indenteur et la nature du contact, soit par observations post - mortem de l'impact de l'essai de rayure [18, 19], soit à l'aide d'un appareil de visualisation du processus de rayure comme dans les travaux de Gauthier *et al.* [20]. A l'avant du contact, la matière remonte le long de l'indenteur, donnant naissance à des bourrelets ("piling - up"), ou bien s'écoule sous ce dernier ("sinking - in"). A l'arrière du contact, le sillon résiduel peut revenir plus ou moins rapidement, et plus ou moins complètement : c'est le phénomène de **recouvrance**, constitué d'une part structurale (retour élastique différé, car étant bloqué par la plasticité) et d'une part matériau (retour viscoélastique différé, provenant de la rhéologie du matériau). Le contact peut alors passer d'un contact viscoplastique vers un contact viscoélastique en fonction de la vitesse de rayage (à force normale maintenue constante) et de la température [20, 21]. Toutes ces observations donnent alors lieu à des études sur l'influence de la rhéologie du matériau sur le comportement à la rayure, mais aussi des études concernant l'impact des phénomènes adhésifs entre la pointe et le matériau, comme l'adhésion ou encore le frottement, sur le comportement face à ce mode de sollicitation.

La réponse "force vs. enfoncement" d'un polymère au cours d'un essai d'indentation ou de rayure dépend alors tout d'abord de ses **propriétés mécaniques de volume** ("bulk properties"), telles que le module d'Young E, le coefficient de Poisson ν , la température de transition vitreuse de volume, la contrainte limite d'écoulement plastique σ_y , le fluage, la relaxation, ou encore la recouvrance après chargement. Elle dépend ensuite de ses **propriétés physiques de surface** ("surface properties"), telles que la tension de surface γ à l'interface entre le gaz environnant et le polymère, l'affinité avec l'indenteur (interactions de van der Waals, énergie d'adhésion avec l'indenteur, frottement interfacial local), ou encore la température de transition vitreuse de surface. Elle dépend également des **conditions aux limites**, à savoir si le polymère est un massif semi - infini, ou bien s'il est un film mince déposé sur un substrat. Elle dépend par ailleurs de la **géométrie de l'indenteur**, qui va non seulement gouverner la géométrie de la zone sollicitée, mais aussi avec quelle intensité. Elle dépend enfin de la **nature du pilotage** de l'indenteur (en force ou en enfoncement). Ce chapitre propose alors un bref "état de l'art" de l'ensemble des problématiques liées à la mécanique du contact, pour aboutir aux objectifs de ce travail.



FIGURE 1.0.1. Notations utilisées : θ désigne le demi - angle au sommet de l'indenteur conique axisymétrique, R_{tip} désigne le rayon de la partie sphérique en bout de pointe (défaut de pointe). Cette partie sphérique a une hauteur δ^* , et l'écart au cône parfait est matérialisé par la hauteur δ^*_{corr} . Dans les tests d'indentation, on désigne par P la charge appliquée sur l'indenteur, par δ l'enfoncement sous la surface, par δ_c la hauteur de contact réelle, et enfin par a_c le rayon de contact. Dans les tests de rayure, on désigne par F_n la force normale appliquée sur l'indenteur, par F_t la force tangentielle appliquée sur l'indenteur, par V_s la vitesse de rayure de l'indenteur, par a_c le rayon de contact de la zone (dissymétrique) de contact, et enfin par a_s la demi - largeur du sillon post - mortem.

REMARQUE 1.0.1. Dans les problèmes de contact, une raideur équivalente de contact E_{eq} (1.0.1) est souvent introduite [**10**], où $(E_1; \nu_1)$ désignent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur, et $(E_2; \nu_2)$ respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau indenté.

$$\frac{1}{E_{eq}} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \tag{1.0.1}$$

1. Indenteurs, matériau et champs tensoriels sous la pointe

Lors d'un essai d'indentation ou de rayure, l'enfoncement de l'indenteur provoque l'apparition dans la matière d'un champ de contraintes et de déformations triaxiaux et non uniformes sous l'indenteur, et dépendant du point P de l'espace (cf. Fig 1.1.1). Selon le principe de Saint - Venant² (1855, prouvé par Sternberg en 1954), la zone perturbée est de l'ordre de grandeur de la taille de l'objet qui indente ou raye, soit de la taille du rayon de courbure de la sphère R_{tip} ou bien de l'ordre de grandeur du rayon de contact a_c (on reste bien sûr dans la même décade). Actuellement, de nombreux travaux ont permis une meilleure compréhension de l'état de sollicitation de la matière sous l'indenteur, mais la comparaison avec le comportement uniaxial d'un matériau reste délicate. Des grandeurs représentatives (ou moyennes) de contact sont introduites, et sont des moyennes sur un volume V_p perturbé par l'indentation ou la rayure, ce qui peut être mis en relation avec un volume plastifié sous le contact. Il est possible de définir une déformation représentative (1.1.1) et une vitesse de déformation représentative (1.1.2) d'indentation ou de rayure.

$$\epsilon_r = \bar{\epsilon} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_{V_p} \sqrt{\frac{2}{3} \cdot (\tilde{\epsilon} : \tilde{\epsilon})} \cdot dV$$
(1.1.1)

$$\dot{\epsilon}_r = \bar{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_{V_p} \sqrt{\frac{2}{3} \cdot (\dot{\tilde{\epsilon}} : \dot{\tilde{\epsilon}})} \cdot dV$$
(1.1.2)



FIGURE 1.1.1. Analyse qualitative de l'état de sollicitation de la matière sous le contact pendant l'indentation et la rayure. Dans cette illustration schématique, le cas où des déformations irréversibles (le plus fréquent) est représenté, mais l'analyse reste la même dans le cas où le matériau est purement élastique / viscoélastique.

^{2.} Le principe de Saint-Venant dit : "en élasto-statique, si les tractions aux limites sur une partie S_1 d'une frontière S sont remplacées par une distribution statiquement équivalente de tractions (nodales), les effets sur la distribution des contraintes dans le solide sont négligeables aux points dont la distance par rapport à S_1 est large devant la distance maximale entre les points de S_1 ". Ce principe est d'une grande importance en élasticité appliquée, car il permet de remplacer des conditions aux limites en traction réelles (difficiles à connaître, car problèmes de contact, ce qui exige des solutions plus élaborées) par des conditions aux limites en traction (plus simples), qui satisfont la précédente en moyenne (statiquement équivalente). La solution réelle au niveau des limites (là où l'artéfact est utilisé) peut différer considérablement de la solution réelle, mais la solution trouvée sera proche de la réalité, mais assez loin de la perturbation (c'est-à-dire assez loin de là où l'on a simplifié les conditions aux limites en traction).
1.1. Etat de sollicitation sous l'indenteur et grandeurs représentatives

Les travaux de Johnson [10] sur l'indentation d'un matériau à comportement élastique et parfaitement plastique, et plus récemment ceux de Gao [22] concernant un matériau élastoplastique avec écrouissage, proposent le modèle de la cavité sphérique (Expanding Cavity Model ECM) pour décrire l'état des contraintes et déformations sous l'indenteur. Tout d'abord, le modèle suggère que la zone en contact avec l'indenteur est enfermée par une cavité hémi-sphérique, notée "core" sur la figure 1.1.1, où règne un état de contrainte hydrostatique constant. Pour un polymère, cette zone reste normalement inchangée dans le temps, puisqu'il est connu que la partie sphérique (ou hydrostatique) du tenseur des contraintes relaxe peu dans le temps. Ensuite, à l'interface de la cavité sous pression hydrostatique se trouve une zone sollicitée élastoplastiquement, ou plus généralement sollicitée élastoviscoélastoviscoplastiquement pour un polymère, notée "P-VP zone" sur la figure 1.1.1. Egalement, à l'interface de la zone plastique se trouve une zone sollicitée élastiquement, ou plus généralement sollicitée élastoviscoélastiquement pour un polymère, notée "E-VE zone" sur la figure 1.1.1. Enfin, à l'interface de la zone élastique l'influence de l'indentation ne se fait plus sentir sur le matériau. Les travaux de Gauthier et al. sur la rayure des surfaces de *PMMA* confirment ces résultats [23]. Dans toutes ces zones définies précédemment, l'état des contraintes et des déformations dépend du point P de l'espace. Pour un matériau dont le comportement dépend peu du temps, leur frontière reste globalement inchangée dans le temps. Par contre, pour un polymère leur frontière évolue également dans le temps même si l'indenteur reste immobile, ce qui complexifie évidemment le problème. Pour quantifier tout de même la résistance d'un matériau face aux essais de contact normal et tangentiel, on défini alors la dureté de contact³ $H \approx P/\mathbf{A_c}$ en indentation [11], et la dureté de rayure ⁴ $H_s \approx qF_n/(\pi a_s^2)$ [18]. Ces grandeurs conviennent bien pour les matériaux à comportement élastoplastique. D'ailleurs, quelques travaux concernant cette fonction H ont été proposés pour ce type de matériaux (par exemple dans [10]), mais le problème reste globalement plus délicat pour un polymère. En effet, pour les polymères la fonction H ou H_s est généralement une fonction de la géométrie de l'indenteur, des propriétés mécaniques, mais aussi du temps (sous forme explicite, ou sous forme d'une vitesse de déformation équivalente représentative $\dot{\epsilon}_r$), et les définitions couramment admises pour H ou H_s perdent de leur validité [20].

La difficulté majeure réside alors dans la connaissance du champ des déformations sous le contact pour un matériau donné en fonction du temps, et dans la détermination de V_p . Par exemple, à partir des travaux de Gao donnant le champ des déformations dans la zone plastifiée comprise entre le noyau hydrostatique "core" et la zone élastique "E zone", les grandeurs représentatives (1.1.1) et (1.1.2) intégrées sur ce volume plastifié (en forme de calotte sphérique ayant un rayon intérieur et un rayon extérieur) sont en (1.1.3) et en (1.1.4), où X désigne le rapport σ_y/E . Des estimations sont également fournies pour $\theta = 70.3^\circ$ et X = 150/4000 = 0.0375

$$\epsilon_r = \frac{X}{1 - 3X \cdot \tan \theta} \cdot \ln \left(\frac{\cot \theta}{3X}\right) \approx 0.063$$
 (1.1.3)

$$\dot{\epsilon}_r = \frac{3X}{2(1-3X\cdot\tan\theta)} \cdot \ln\left(\frac{\cot\theta}{3X}\right) \cdot \frac{\dot{\delta}}{\delta} \approx 0.095 \cdot \frac{\dot{\delta}}{\delta}$$
(1.1.4)

^{3.} Le terme $\mathbf{A}_{\mathbf{c}}$ désigne l'aire de contact projetée sur un plan perpendiculaire à l'axe d'indentation. La fonction $\mathbf{A}_{\mathbf{c}} = \mathbf{A}_{\mathbf{c}}(\delta)$ ou $\mathbf{A}_{\mathbf{c}} = \mathbf{A}_{\mathbf{c}}(\delta_c)$ est aussi appelée fonction d'aire.

^{4.} Le paramètre q défini la dissymétrie du contact : q = 2 pour un contact parfaitement plastique, et $q \approx 1$ pour un contact viscoélastique.

La relation (1.1.3) montre que pour un cône, la déformation représentative en indentation est indépendante de l'enfoncement, et la relation (1.1.4) montre que la vitesse de déformation représentative en indentation est proportionnelle à $\dot{\delta}/\delta$, résultats bien connus. Cependant, la figure 1.1.2 montre par exemple que ces grandeurs représentatives, toujours dans le cas des travaux de Gao, dépendent non seulement de la géométrie de l'indenteur, mais aussi des propriétés mécaniques du matériau à travers le paramètre X, ce qui complexifie bien évidemment le problème. C'est la raison pour laquelle les grandeurs représentatives présentées précédemment sont souvent données à un facteur multiplicatif près. Pour un cône parfait axisymétrique, les valeurs communément admises pour la déformation représentative (1.1.1) et la vitesse de déformation représentative (1.1.2) sous le contact sont récapitulées dans le tableau 1.1.1 [**10, 13, 24–26**].

Grandeur	Indentation	Cône 70.3°	Rayure	Cône 70.3°
ϵ_r	$\approx 0.2 \cdot \cot \theta$	pprox 0.072	$\approx 1.5 \cdot \cot \theta$	pprox 0.537
$\dot{\epsilon}_r$	$\propto \cot \theta \cdot \frac{\dot{\delta}}{\delta} \propto \frac{\dot{P}}{P}$		$\propto rac{V_s}{a_s}$ ou $\propto rac{V_s}{a_c}$	

TABLEAU 1.1.1. Grandeurs représentatives en déformation et en vitesse de déformation pour l'indentation et la rayure.



FIGURE 1.1.2. Evolution de la déformation représentative ϵ_r en indentation en fonction du demi-angle au sommet θ du cône, et en fonction de plusieurs rapport $X = \sigma_y/E$. La courbe représentant la fonction $0.2 \cdot \cot \theta$ montre bien l'approche moyenne adoptée dans ce type de problème. Elle passe d'ailleurs assez bien entre les courbes pour X = 0.050 et X = 0.10.

Enfin, concernant les conditions aux limites, les règles de contact de Bucaille *et al.* [25-28] préconisent une largeur du specimen (en polymère) de 16 à 20 fois le rayon de contact et une hauteur du specimen de 6 à 10 fois l'enfoncement maximum, pour s'affranchir des effets de bords. Ces conditions de contact permettent globalement de considérer l'indentation comme étant sur un milieu semi-infini. Si elles ne sont pas respectées, les bords et / ou le substrat sur lequel repose l'échantillon auront une influence sur l'état des contraintes et déformations sous l'indenteur, et donc une influence sur la réponse du matériau. Dans le cas de la rayure, une condition supplémentaire sur la distance de rayage est nécessaire. Elle doit être au minimum de 7 fois le rayon de contact, ceci pour étudier le régime permanent, où les grandeurs observées sont stabilisées.

1.2. Généralités sur l'indenteur

L'indenteur est souvent en diamant pour sa grande rigidité par rapport à celle du polymère indenté. On distingue premièrement, les indenteurs sphériques permettant de solliciter la matière de façon symétrique (mais pas de façon homothétique) et à différents niveaux de déformations, et deuxièmement les indenteurs coniques ou homothétiques permettant de solliciter la matière au même niveau de déformation quelque soit l'enfoncement de la pointe. Cette seconde classe d'indenteurs sera particulièrement utilisée dans nos travaux.

1.2.1. Indenteur conique axisymétrique

L'indenteur conique axisymétrique est un cône de révolution de demi - angle au sommet θ . Cet indenteur sollicite la matière de façon axisymétrique, dans le sens que les gradients de contrainte et de déformation entre deux points voisins restent faibles et ont une symétrie de révolution. Le procédé industriel de fabrication d'un tel indenteur (généralement par abrasion) et l'usure due à l'utilisation ne permettent pas d'avoir un cône parfait. L'indenteur est alors entaché en son bout d'un émoussement de pointe (défaut de pointe en forme d'une calotte sphérique) de rayon R_{tip} et de rayon de contact maximal a_c^* , avec :

$$\delta^* = R_{tip} \cdot (1 - \sin \theta) \quad et \quad a_c^* = R_{tip} \cdot \cos \theta \tag{1.1.5}$$

$$\delta_{corr}^* = R_{tip} \cdot (1 - \sin \theta) / \sin \theta \tag{1.1.6}$$

Lorsque $\delta > 4$ à $10 \cdot \delta^*$, l'influence du défaut sur la courbe $(P - \delta)$ est négligeable, sauf dans la zone proche de l'origine de cette dernière. Son influence peut apparaître, parallèlement aux effets matière (hétérogénéités de la matière, adhérence, adhésion, tension de surface, pollution de surface...), au niveau de l'effet d'échelle (Indentation Size Effect *ISE*) [12]. La fonction d'aire $\mathbf{A}_{\mathbf{c}}$, valant ici $\mathbf{A}_{\mathbf{c}} = \pi \cdot a_c^2$, est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{A}_{\mathbf{c}} = \begin{cases} -\pi \cdot \delta_c^2 + 2\pi R_{tip} \cdot \delta_c & si \ \delta_c \le \delta^* \\ \pi \tan^2 \theta \cdot \delta_c^2 + \frac{2\pi R_{tip}(\sin \theta - \sin^2 \theta)}{\cos^2 \theta} \cdot \delta_c + \frac{\pi R_{tip}^2(1 - \sin \theta)^2}{\cos^2 \theta} & si \ \delta_c \ge \delta^* \end{cases}$$
(1.1.7)

1.2.2. Indenteur à facettes

Le plus couramment utilisé est l'indenteur Berkovich (tétraèdre dont la base est un triangle équilatéral). Cet indenteur ne sollicite pas la matière de façon axisymétrique, dans le sens que les gradients de contrainte et de déformation entre deux points voisins peuvent être élevés, notamment aux arrêtes où une plastification prononcée est souvent observée. Le procédé industriel de fabrication d'un tel indenteur (généralement par clivage) et l'usure due à l'utilisation ne permettent pas d'avoir une pyramide parfaite. L'indenteur est alors entaché en son bout d'un émoussement de pointe (défaut de pointe en forme d'une calotte ellipsoïdale). Les indenteurs coniques à facettes sont généralement durs et couteux à modéliser, car ils ne possèdent pas de symétrie axisymétrique. Leur cône axisymétrique équivalent⁵, de demi - angle au sommet θ , leur est souvent préféré, car ce dernier donne globalement la même réponse "force vs. enfoncement" à moindre coût en calcul numérique, même si tous les aspects de plastification aux arrêtes ne sont pas pris en compte. Pour l'indenteur Berkovich, on montre que $\theta = 70.3^{\circ}$.

^{5.} Le cône axisymétrique équivalent est le cône de demi - angle au sommet θ déplaçant le même volume de matière que l'indenteur initial à enfoncement donné.

2. Pilotage de la pointe et réponse du matériau

Le pilotage de l'indenteur a une influence sur la réponse du matériau polymère et donc sur la courbe $(P-\delta)$. On distingue le pilotage en déplacement δ (de la pointe), et le pilotage en force P (sur la pointe). Pour le pilotage en déplacement, la fonction $\delta(t)$ est imposée, et P est mesurée. Pour le pilotage en force, la fonction P(t) est imposée, et $\delta(t)$ est mesuré. Le problème aux limites de Dirichlet (déplacement nodal imposé) correspond au pilotage en déplacement, et est simple à implanter en simulations numériques par éléments finis ou de dynamique moléculaire. Il reste cependant difficile à concevoir d'un point de vue technique. D'ailleurs, peu de micro / nano-indenteurs sont commercialisés avec ce pilotage. Le problème aux limites de Neumann (force nodale imposée) correspond au pilotage en force. Il est beaucoup plus simple à concevoir d'un point de vue technique. En effet, la plupart des indenteurs utilisent une colonne de poids variable, connu à chaque instant. L'évolution de P(t) peut donc être imposée. Du côté des modélisations numériques, ce dernier est plus difficile à implanter puisque la dérivée de la solution (déplacement nodal) est imposée aux limites du domaine déformé, et est donc plus coûteux en temps de calcul. Une fois le mode de pilotage fixé, il existe plusieurs fonctions d'évolution du paramètre de consigne en fonction du temps. La force (respectivement le déplacement) peut varier en loi de puissance, linéairement ou encore exponentiellement, et ceci plus ou moins rapidement, mais peut aussi être maintenue constante en fonction du temps, ce que nous nommons test de "fluage" de contact (respectivement test de "relaxation" de contact). Là aussi, cette vitesse d'évolution de la grandeur controllée a une influence considérable sur la réponse du matériau polymère.

2.1. Influence du pilotage en indentation

Lors d'une indentation avec un indenteur conique sur un matériau homogène à comportement élastoplastique et quelque soit la nature du pilotage (P ou δ), la réponse du matériau au chargement suit la loi de Kick [17], relation (1.2.1) avec B = 2, où A est une constante homogène à une pression. Concernant la décharge, elle est considérée comme purement élastique pour ce type de comportement [11], quelque soit la nature du pilotage.

$$P = A \cdot \delta^B \tag{1.2.1}$$

$$P = A \cdot \delta^2 + C \cdot \delta \tag{1.2.2}$$

Lors d'une indentation à pilotage en force linéaire sur un polymère, dont le comportement dépend de la vitesse de sollicitation, il est possible de montrer que $\dot{\epsilon}_r \propto 1/t$, et donc que le matériau n'est pas sollicité à vitesse de déformation représentative constante. La réponse du matériau au chargement peut alors être ajustée par une loi allométrique⁶ [12, 29], relation (1.2.1) avec $B \neq 2$, où A est une constante, qui n'est plus homogène à une dureté. Cependant, nous avons pu observer que l'évolution de A en fonction de la vitesse de chargement \dot{P} n'était pas évidente. La loi (1.2.2) [12] montre de meilleurs résultats d'après nos essais [30], où A est une constante homogène à une dureté, et C une constante homogène à une raideur. Cette loi met d'ailleurs en évidence que A augmente avec \dot{P} , tendance logiquement attendue. Concernant la décharge, de nombreuses études ont mis en évidence le phénomène du "nez" dans le retour [14, 15], phénomène résultant du fluage du polymère et d'une valeur trop faible de la vitesse de déchargement $\dot{P}_{déch}$. Lors d'une indentation à pilotage en force exponentielle, soit

^{6.} Dans un tel cas, des essais conduit sur différents polymères ont montrés que pour $T < T_g$, alors généralement 1 < B < 2, et que pour $T \approx T_g$, alors généralement 0 < B < 1.

 $\dot{P}/P = Cte$, il est possible de montrer que $\dot{\epsilon}_r \propto Cte$, et donc que le matériau est sollicité à vitesse de déformation représentative constante. La réponse du matériau au chargement suit par conséquent à nouveau la loi de Kick. Concernant la décharge, ce type de pilotage permet aussi de limiter l'effet de "nez".

2.2. Influence du pilotage en rayure

L'étude de la rayure d'un matériau est une tâche assez complexe, car elle exige une vision instantannée du processus rayure, ce qui est techniquement délicat à réaliser. Pour les matériaux à comportement élastoplastique, il est cependant possible d'étudier la rayure post - mortem, puisque le sillon généré par la rayure n'évolue plus dans le temps. Pour les matériaux polymères, le sillon évolue dans le temps, et un système de visualisation "in situ" est à ce moment là nécessaire. C'est en ce sens que les travaux de Gauthier et al. proposent un appareil de rayure avec caméra de vision, le Micro-Visio-Scratch (R), destiné à étudier la rayure sur polymères transparents. La rayure se fait alors à force normale constante imposée $F_n = Cte$ et, à vitesse de rayage V_s pouvant varier par palier [20, 23]. Leurs premiers travaux sur un indenteur sphérique montrent la transition d'un contact viscoplastique (dissymétrique), à faible vitesse de rayage, vers un contact quasiment viscoélastique (symétrique), à forte vitesse de rayage. En effet, à force normale imposée constante et pour une déformation représentative $\epsilon_r \approx 0.2 \cdot a_c/R_{tip}$ de quelques pour-cents, l'augmentation de la vitesse de rayage augmente la vitesse de déformation représentative $\dot{\epsilon}_r \propto V_s/a_c$. La réponse globale du matériau polymère change, les contraintes sous le contact augmentent, et de ce fait le rayon de contact vrai a_c diminue. La déformation représentative diminue dans ce cas également, ce qui explique la transition d'un contact à déformations irréversibles vers un contact à déformations réversibles. Par contre pour un indenteur conique, l'augmentation de la vitesse de rayage fait diminuer le rayon de contact vrai a_c , mais la nature du contact reste globalement inchangée, puisque la déformation représentative ϵ_r est indépendante de l'enfoncement.



FIGURE 1.2.1. Photographies montrant une transition d'un contact viscoplastique vers un contact viscoélastique à mesure que la vitesse de rayage augmente. A faible vitesse de rayage, les bords du sillon restent parallèles, tandis qu'à une vitesse de rayage intermédiaire, le sillon relaxe dans un temps comparable à celui du temps de contact avec le matériau [20]. Sur cette illustration V_{tip} correspond à V_s .

3. Phénomènes adhésifs dans le contact

La réponse d'un matériau à un essai d'indentation ou de rayure est composée d'une réponse en volume, provenant des propriétés mécaniques du matériau (viscoélasticité et / ou viscoplasticité), à laquelle vient se superposer une réponse de surface, ayant pour origine les phénomènes liés aux interfaces, qui sont ici l'interface pointe - matériau, matériau - fluide environnant et matériau - pointe - fluide environnant (point triple). Les phénomènes d'interfaces sont complexes et thermiquement activés [31]. Concernant la mécanique du contact, trois phénomènes majeurs peuvent avoir une influence sur la réponse du matériau : l'adhésion lors de l'approche de l'indenteur vers le matériau (le contact n'a pas encore lieu), la tension de surface lors de l'indentation ou de la rayure (le contact a lieu) et enfin l'adhérence lors du retrait de l'indenteur (le contact est instable, et prêt à être rompu). Dans le cadre de l'hypothèse de la MMC (valide jusqu'à des tailles supérieures à 10[nm]), la réponse en volume (contraintes et déformations sous sollicitations) ne dépend pas du volume de matière sollicité, contrairement aux forces et déplacements en résultant. D'un autre côté, la réponse de surface est souvent modélisée par des forces supplémentaires pour représenter les phénomènes aux interfaces. L'effet de la réponse de surface devient de plus en plus négligeable à mesure que le volume de matière augmente, ce qui a conduit à les négliger dans les travaux sur la modélisation de l'indentation et la rayure. Pour la plupart des matériaux cristallins à température ambiante, les propriétés mécaniques sont très supérieures à ces effets de surface, ce qui justifie d'ignorer ces interactions de surfaces. Par contre pour les polymères, lorsque le volume de matière sollicité devient faible (typiquement $\propto 1000[nm^3]$) et lorsque les propriétés mécaniques chutent (typiquement lorsque $T \approx T_q$), ces phénomènes de surface entrent en jeu, car le ratio "propriétés de surface" - "propriétés de volume" augmente. La réponse à un essai de contact est alors fortement modifiée (cf. Fig 1.3.1).



FIGURE 1.3.1. Les trois phénomènes adhésifs majeurs dans le contact (a), (b), et (c), et illustration schématique de leur influence sur l'indentation d'un matériau élastique (d). Le cadre (e) montre un exemple de test JKR tiré de [10], p. 128, avec une sphère en élastomère.

3.1. L'adhésion à la création du contact

Lors de la phase d'approche de l'indenteur vers le matériau, il apparaît des forces d'attraction à partir d'une certaine distance. Ces forces ont pour origine les interactions attractives de van der Waals entre les différentes particules constituant l'indenteur et le matériau. On parle alors d'affinité pointe - matériau, qui dépend du couple de matériaux utilisés. Cette adhésion est caractérisée en indentation par l'apparition d'une aire de contact non nulle, pour une force nulle appliquée sur l'indenteur. Ceci n'est normalement pas le cas en l'absence de telles forces. Lorsque la pointe est ensuite en contact avec le matériau, les interactions répulsives délimitent la zone interdite de l'indenteur (condition de non - interpénétrabilité). Sur le plan physique et en simulations de DM, ces interactions sont modélisées de façon empirique par l'utilisation d'un potentiel de Lennard - Jones (LJ, relation (10.2.26)), où le terme positif répulsif concerne la non - interpénétrabilité et le terme négatif attractif concerne les interactions de van der Waals. Ce potentiel modélise l'interaction entre deux masses ponctuelles (cf. Fig 1.3.2). Entre deux particules du même type, le paramètre σ désigne le diamètre de la particule (et non une contrainte), le paramètre ϵ définit l'intensité du puit de potentiel, et r_{ij} est la distance entre deux particules. Entre deux particules de type différent, les règles de mixage de Lorentz - Berthe the three thr paramètres d'interaction pour les couples de particules identiques [32]. En simulations type EF, les interactions répulsives sont matérialisées par la zone interdite modélisant l'indenteur, et les interactions attractives sont souvent négligées ou introduites par un potentiel, où r_{ij} devient la distance normale à la surface matérialisant la pointe [33].

La principale difficulté réside dans la connaissance de valeurs expérimentales pour les paramètres σ et ϵ , ainsi que dans l'estimation du nombre de particules en interaction entre les deux solides. Pour palier à ces difficultés, on mesure expérimentalement les forces d'interactions grâce au dispositif expérimental *SFA* (Surface Force Apparatus), développé initialement par Tabor, Winterton puis Israelachvili (1970) [**34**, **35**]. La force de séparation par unité de surface, notée p_{sep} , nécessaire pour séparer d'une distance z deux surfaces idéales planes, initialement séparées par une distance d'équilibre z_{min} , est mesurée. L'allure de l'évolution de p_{sep} en fonction de z est montré à la figure 1.3.3, ce qui permet de quantifier les interactions entre deux surfaces.



FIGURE 1.3.2. Evolution schématique de la force entre deux particules en fonction de la distance les séparant.

FIGURE 1.3.3. Force (par unité de surface) entre deux surfaces planes en fonction de la distance les séparant.

3.2. L'adhérence dans le contact

Lorsque les conditions extérieures tendent à détruire la condition de contact, ou à le rendre instable, il apparaît une force résultante, qui s'oppose à cette action de création de surface. Cette action tend à maintenir le contact jusqu'à une certaine limite. Ce phénomène est le **baiser du contact**, et est lié à la notion d'énergie d'adhésion lors de la création d'une surface. L'énergie d'adhésion entre deux particules i et j, notée E_a^{part} , représente le travail de la force F_{ij} , de la particule j sur la particule i, nécessaire pour séparer les deux particules de leur position d'équilibre r_{min} vers l'infini. Elle est donc l'aire hachurée sur la figure 1.3.2. En prenant la relation (10.2.26) et que $d\vec{r}_{ij} = dr_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}/r_{ij}$, cette énergie vaut :

$$E_a^{part} = \int_{r_{min}}^{+\infty} F_{ij} \cdot dr_{ij} = \epsilon \tag{1.3.1}$$

Une fois de plus, la principale difficulté réside dans la connaissance de valeurs expérimentales pour les paramètres σ et ϵ , ainsi que dans l'estimation du nombre de particules en interaction entre les deux solides. Sous un aspect plus macroscopique ou globale à partir des résultats expérimentaux de SFA, une énergie d'adhésion par unité de surface, notée E_a , est alors définie (aire hachurée sur la figure 1.3.3) :

$$E_a = \int_{z_{min}}^{+\infty} F_{sep} \cdot dz \tag{1.3.2}$$

Le lien entre E_a^{part} et E_a n'est pas du tout évident. L'énergie E_a rend compte d'une réponse globale, et peut être prise en compte en simulations type EF par l'introduction d'une contrainte limite locale au - dessous de laquelle il y a collage des noeuds du maillage sur l'indenteur, et au - dessus de laquelle il y a décollement de ces noeuds [**33**]. Les simulations de DM peuvent apporter des éléments de réponse, car elles prennent naturellement mieux en compte l'interaction entre les particules.

Les théories (macroscopiques) de JKR (1971) et de DMT (1975) permettent de prendre en compte les phénomènes adhésifs dans le contact entre matériaux viscoélastiques, hormis la prise en compte de la tension de surface dont le traitement demeure plus spécifique. L'évolution classique de la réponse force P - enfoncement δ sont étudiées, tout comme l'évolution rayon de contact a_c - force P (qui se révèle particulièrement intéressante). Durant la phase de décharge dans le cas d'un indenteur sphérique sur matériau élastique, les travaux de Johnson permettent de définir une charge critique P_c (1.3.3) et un rayon de contact critique $a_{c,c}$ (1.3.4), à partir desquels le contact est instable (prêt à être rompu) [10], ce que montre la figure 1.3.1 (e) au point B. D'autres travaux complètent actuellement l'analyse JKR du contact, comme ceux de Maugis [36], de Johnson et al. [37], de Greenwood [38], de Barthel et al. [39] ou encore ceux de Charrault et al. [40], mais ceci dépasse largement le cadre de ce travail.

$$P_c = \frac{3\pi}{2} \cdot E_a \cdot R_{tip} \tag{1.3.3}$$

$$a_{c,c} = \left(\frac{9 \cdot E_a \cdot R_{tip}^2}{8 \cdot E_{eq}}\right)^{1/3} \tag{1.3.4}$$

3.3. La tension de surface dans le contact

Lors de la phase d'indentation, la tension de surface à la surface du matériau indenté, à l'interface matériau - fluide environnant (donc en dehors de la zone de contact) influence la forme de la déformée du matériau autour de l'indenteur. Cette tension de surface est matérialisée par des forces de tension superficielles supplémentaires à la surface du matériau (hors zone de contact). Ces dernières trouvent pour origine l'attraction moléculaire de type van der Waals : la résultante globale des interactions exercées par les particules dans le volume sur les particules en surface est dirigée vers l'intérieur du matériau (cf. Fig 1.3.4 a). Il apparaît ainsi en surface une sorte de "précontrainte", qui s'oppose à toute action provoquant une création de surface préexistante. Dans le cas des solides, la tension de surface est alors le travail réversible par unité de surface nécessaire pour déformer / étirer élastiquement une surface préexistante [41]. Dans le cas d'une lame de liquide (cf. Fig 1.3.4 c), le coefficient de tension de surface γ (dit aussi "tension de surface" par abus de langage) lie le travail $dW_s = F du$ de la force \vec{F} nécessaire pour augmenter l'aire d'une quantité dS = 2ldu par la relation $dW_s = \gamma \cdot dS$, le 2 provenant du fait qu'il y a deux interfaces. Pour les solides ou les bulles de savon, la formule de Laplace (1.3.5), qui lie la différence de pression $\Delta p = p_{int} - p_{ext}$, entre les deux interfaces, au double de la courbure locale moyenne de la surface $2H^{cur} = 1/R_1^{cur} + 1/R_2^{cur}$ est plus adaptée (cf. Fig 1.3.4 b), à l'image d'une "peau de tambour" précontrainte à la surface du matériau.

$$\Delta p = \gamma \cdot 2H^{cur} \tag{1.3.5}$$

La tension de surface a une grande influence dans l'estimation de modules Young à partir d'essais avec pointes AFM (indenteurs à faible R_{tip}), ce que montrent par exemple les travaux de Cuenot et al., où les modules d'Young mésurés par AFM sont très supérieurs à celui mesuré dans le volume avec $R_{tip} < 60[nm]$ [41,42] (selon eux cette augmentation ne peut venir d'une pollution de la surface à ces échelles). Pour des nanotubes de polypyrrole, ils trouvent $\gamma = 0.33[J \cdot m^{-2}]$.



FIGURE 1.3.4. La tension de surface (ou tension interfaciale) a pour origine l'attraction moléculaire entre particules (a), et lie le travail dW_s nécessaire pour augmenter l'aire d'une quantité dS (c). La formule de Laplace généralise au cas des surfaces complexes (b).

4. Acquis sur le frottement dans la rayure

Le frottement entre deux solides en mouvement ou l'adhérence entre deux solides immobiles sont des phénomènes très délicats à analyser, ces derniers trouvant essentiellement pour origine à la fois le mouvement entre aspérités provenant des irrégularités de surface des deux solides en contact, mais aussi les interactions entre particules constituant les deux solides comme abordé précédemment. Face à une telle complexité, l'approche phénoménologique est actuellement souvent adoptée, bien qu'une étude plus approfondie de la physique locale du contact reste encore nécessaire. Les lois phénoménologiques concernant le frottement, dans le cadre de l'étude du glissement et des actions de contacts entre solides, ont été proposées dans leur forme la plus utilisée par Coulomb (1779), suite aux acquis des recherches menées par Hooke, Amontons, Desaguliers, Belidor, Euler et Kotel' Nikov à partir du début du $XVII^{ème}$ siècle [43]. Par la suite, les travaux de Stribeck (1902) ont permis de mieux comprendre les différents régimes de frottement pour des contacts lubrifiés ("courbes de Stribeck") [44]. Il existe donc une approche globale et une autre plus locale, mais restant toutes deux une idéalisation du contact entre deux solides.

4.1. Définition globale du frottement

Le problème de base est mathématique, et concerne le contact entre deux solides indéformables S_1 et S_2 . Ces solides sont définissables par des fonctions mathématiques délimitant l'espace occupé par chacun d'eux (cf. Fig 1.4.2). Dans le cas de surfaces non - conformes, il n'existe mathématiquement qu'un seul point de contact P, commun aux deux surfaces délimitant S_1 et S_2 . Il est possible de définir un plan tangent commun Π et un vecteur normal, défini de S_2 vers S_1 . Dans le cas de surfaces conformes, il existe en principe une infinité de points de contact. La résultante globale des actions de contact en chacun de ces points est exprimée en un point P convenable, commun aux deux surfaces délimitant S_1 et S_2 . Il est possible de définir un plan tangent commun Π et un vecteur normal, défini de S_2 vers S_1 . Les actions de contact de S_2 sur S_1 au point P se résument à une résultante de contact $\vec{F}_{S_2 \to S_1} = \vec{F}_n + \vec{F}_t$ et à un moment de contact $\vec{M}_P(S_2 \to S_1) = \vec{M}_{P,n} + \vec{M}_{P,t}$. L'indice n indique que la part est portée par la normale, et l'indice t indique que la part est portée par le plan tangent. Dans la plupart des problèmes de frottement, le moment de contact est négligé, soit $\vec{M}_P(S_2 \to S_1) = \vec{0}$. La réaction normale \vec{F}_n de S_2 sur S_1 est dirigée vers l'intérieur de S_1 , puisqu'elle est une force répulsive empêchant l'interpénétration des deux solides en contact (il est fait ici abstraction d'éventuelles forces attractives apparaissant lorsque les deux solides sont en train d'entrer en contact), et sa norme dépend de la nature du mouvement ou de l'équilibre entre S_1 et S_2 . La réaction tangentielle \vec{F}_t est la force de frottement ou de résistance au glissement ou d'adhérence. Sa direction et sa norme dépendent du vecteur vitesse de glissement de S_1 sur S_2 , noté \vec{v}_{S_1/S_2} . Dans le cas de non - glissement $(\vec{v}_{S_1/S_2} = \vec{0})$, celui persiste tant que $\|\vec{F}_t\|$ vérifie la condition (1.4.1), où μ_s^{ma} est le coefficient de frottement statique macroscopique. Dans le cas de glissement $(\vec{v}_{S_1/S_2} \neq \vec{0})$, la force \vec{F}_t est colinéaire à \vec{v}_{S_1/S_2} $(\vec{F}_t \wedge \vec{v}_{S_1/S_2} = \vec{0})$, et elle s'oppose au glissement de S_1 sur S_2 $(\vec{F_t} \cdot \vec{v_{S_1/S_2}} < 0)$. Cette force vérifie également la condition (1.4.2), où μ^{ma} est le coefficient de frottement dynamique macroscopique. Généralement $\mu^{ma} < \mu_s^{ma}$, mais l'approximation $\mu^{ma} \approx \mu_s^{ma}$ reste convenable.

$$|\vec{F}_t\| \leq \mu_s^{ma} \|\vec{F}_n\| \tag{1.4.1}$$

$$\|\vec{F}_t\| = \mu^{ma} \|\vec{F}_n\| \tag{1.4.2}$$

4.2. Définition locale du frottement

La principale limite de l'approche globale réside dans une vision simpliste de la géométrie du contact. Par ailleurs, les coefficients μ_s^{ma} et μ^{ma} sont empiriques, dépendent du couple de matériaux en contact et de la vitesse de glissement entre les solides. Dans le cas de surfaces non - conformes et pour des solides indéformables, le contact se résume à un point, et la pression de contact est infinie, ce qui est contraire à toute physique. Ceci est illustré à l'encart (a) de la figure 1.4.2.

L'approche locale propose de prendre en compte la déformation des solides, et introduit alors la surface de contact réelle suite à la déformation des solides. Cette surface reste toutefois apparente au niveau du contact entre aspérités, et est illustrée à l'encart (b) de la figure 1.4.2. Elle sera qualifiée d'"apparente", car les études actuelles se situent plutôt au niveau du contact entre aspérités. Cette surface est régulière (le plan Π et un vecteur normal sont définissables en chaque point), lisse (de classe C^{∞}) et plane.

Cette surface de contact apparente, notée A_{app} , ne prend pas en compte les irrégularités de surface, ce qu'illustre les encarts (c) et (d) de la figure 1.4.2. En effet, si on défini une pression moyenne de contact $p_m = F_n/A_{app}$, cette dernière augmente inexorablement avec F_n , ce qui n'a pas de sens physique. En fait, le contact est en réalité un contact entre aspérités de surface, et l'aire réelle, notée A_{real} , mesure en fait le nombre d'aspérités en contact. Lorsque F_n augmente, A_{real} augmente car le nombre d'aspérités en contact augmente : la pression $p_0 = F_n/A_{real}$ reste alors quasiment indépendante de F_n . Néanmoins, la détermination de A_{real} est un problème délicat. La différence entre A_{app} et A_{real} est illustrée à la figure 1.4.1.



FIGURE 1.4.1. Différence entre aire apparente de contact, qui est la surface projetée de contact, et aire réelle de contact, qui est la somme de l'aire de contact de chaque aspérité touchant la surface adverse.

Le frottement concernant des volumes de l'ordre du VER du matériau, un coefficient de frottement μ en chaque point M de la surface A_{app} est défini. Dans le cas de non - glissement, ce coefficient de frottement lie le cisaillement interfacial τ (local) à la pression de contact p (locale) par la relation $\tau \leq \mu p$, à l'image de la relation (1.4.1). Dans le cas de glissement, ce coefficient de frottement lie le cisaillement interfacial τ (local et colinéaire à la vitesse de glissement locale $\vec{v}_{g,S_1/S_2}$) à la pression de contact p (locale) par la relation $\tau = \mu p$, à l'image de la relation (1.4.2). L'expérience montre que les coefficients μ_s ou μ sont indépendants de l'aire apparente de contact et de $\|\vec{F}_n\|$ ou p. Le lien avec l'approche globale se fait par la relation (1.4.3).

$$\|\vec{F}_t\| = \int_{A_{app}} \tau \cdot dS \quad et \quad \|\vec{F}_n\| = \int_{A_{app}} p \cdot dS \tag{1.4.3}$$

L'approche proposée précédemment convient pour les surfaces planes, mais aussi à l'analyse locale du contact pour les surfaces de contact non - plane. Cependant dans ce dernier cas, il est nécessaire d'introduire une base locale en chaque point de la surface de contact. Dans les travaux de Lafaye *et al.* [45], cette approche est d'ailleurs introduite à un niveau d'échelle inférieur dans l'étude du contact avec une aspérité. Le coefficient μ est qualifié de coefficient de frottement "vrai" ou "local", et cette approche est décrite en 4.4.



FIGURE 1.4.2. Les différentes visions du frottement dans le contact entre deux solides.

4.3. Echauffement dans le contact

Lorsque deux solides déformables sont en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre, la puissance de la résultante normale de contact $\vec{F_n}$ est nulle $(\vec{F_n} \cdot \vec{v}_{S_1/S_2} = \vec{0})$. Par contre, la puissance de la résultante tangentielle de contact $\vec{F_t}$ ne l'est pas $(\vec{F_n} \cdot \vec{v}_{S_1/S_2} \neq \vec{0})$. Par conséquent, le mouvement de glissement apporte de l'énergie aux deux solides en mouvement, et un échauffement apparaît au niveau de la zone de contact. Cet échauffement peut avoir plus ou moins d'importance, et peut modifier les propriétés mécaniques du matériau dans la zone du contact. On introduit alors le nombre de Peclet du solide i (1.4.4), noté Pe_i , qui est adimensionné et qui compare l'énergie thermique transportée par le mouvement, à l'énergie thermique dissipée par conduction (dissipée au loin de la zone où l'énergie de friction prend naissance) [46] :

$$Pe_{i} = \frac{\rho_{i} \cdot c_{p,i} \cdot \|\vec{v}_{S_{1}/S_{2}}\| \cdot L_{c}}{\lambda_{i}} = \frac{\|\vec{v}_{S_{1}/S_{2}}\| \cdot L_{c}}{D_{i}} \quad avec \quad D_{i} = \frac{\lambda_{i}}{\rho_{i} \cdot c_{p,i}},$$
(1.4.4)

où L_c désigne une longueur caractéristique (= a_c), D_i désigne la diffusivité thermique du solide i, λ_i désigne sa conductivité thermique, ρ_i désigne sa masse volumique et $c_{p,i}$ désigne sa chaleur massique à pression constante. Par exemple pour le PMMA, on trouve que $D_i =$ $1.04 \cdot 10^{-7} [m^2/s]$. La gamme de vitesses de rayure de la machine de rayure Micro-Visio-Scratch (R) vérifie que $10^{-3} [mm/s] < ||\vec{v}_{S_1/S_2}|| < 1.5 \cdot 10 [mm/s]$, avec en fait $||\vec{v}_{S_1/S_2}|| = V_s$. Lorsque Pe < 2, l'expérience montre que l'échauffement est de l'ordre de 1 ou 2 degrés, ce qui est négligeable lorsque la température est inférieure à la T_g . Le tableau 1.4.1 récapitule ainsi quelques conditions de rayure pour différentes longueurs caractéristiques L_c . Dans le cas de contacts à l'échelle **micrométrique**, il vient que Pe < 14.4 dans le pire des cas. Dans de tels contacts, un échauffement peut alors apparaître. Dans le cas de contacts à l'échelle **nanométrique**, il vient que Pe < 0.0144 dans le pire des cas. Dans de tels contacts, l'échauffement éventuel est négligeable. Pour les simulations de DM, un thermostat régulant la température est utilisé, et réglé de sorte à dissiper très rapidement tout échauffement dû au mouvement de l'indenteur.

Contact	$L_c[m]$	$\ \vec{v}_{S_1/S_2}\ [m/s]$	Pe
	1 00 10-09	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-09}$
	1.00 · 10	$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{-04}$
Nanomátrique	1.00 10-08	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-08}$
Nanometrique	1.00 · 10	$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{-03}$
	$1.00 \cdot 10^{-07}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-07}$
		$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{-02}$
	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-06}$
		$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{-01}$
Micromótriquo	$1.00 \cdot 10^{-05}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-05}$
meromenique		$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{+00}$
	$1.00 \cdot 10^{-04}$	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-04}$
		$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{+01}$
Millimátrique	1 00 10-03	$1.00 \cdot 10^{-06}$	$9.62 \cdot 10^{-03}$
minimetrique	1.00 · 10	$1.50 \cdot 10^{-02}$	$1.44 \cdot 10^{+02}$

TABLEAU 1.4.1. Nombres de Peclet pour quelques valeurs de L_c et de $\|\vec{v}_{S_1/S_2}\|$.

4.4. Analyses du frottement dans le contact

L'étude de la dureté des surfaces de matériaux (essai d'indentation) et de leur sensibilité à la rayure (essai de rayure) s'incrit dans une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagements des surfaces. Parmis ces endommagements de surfaces, on distingue essentiellement le **labourage ductile** caractérisé par l'apparition de déformations irreversibles par plastification (ce qui sera l'objet de notre étude), l'**usinage** caractérisé par un enlèvement de matière, et enfin l'**usure par fatigue** caractérisée par de la fissuration pouvant provenir de la cavitation et du craquelage dans le cas des polymères. La réponse à de tels essais normaux ou tangentiels dépend notamment du comportement mécanique du matériau (E, σ_y , viscolasticité et / ou viscoplasticité), de la géométrie de l'indenteur, mais aussi du comportement en frottement à l'interface entre le matériaux et l'indenteur.

Les travaux de modélisation numérique de l'indentation de Bucaille *et al.* sur un alliage d'alluminium montrent que la valeur du frottement local μ influencie le comportement rhéologique du matériau autour de l'indenteur : la matière monte le long de l'indenteur (bourrelets) pour $\mu = 0$, ou plonge quasiment sous l'indenteur lorsque $\mu = 0.3$ [47]. Concernant la rayure ductile sur matériaux métalliques, la plupart des études proposent des analyses "post - mortem" du sillon consécutif à la rayure, et peuvent se baser sur des approches concernant un contact élastoplastique, où les déformations irréversibles sont stabilisées dans le temps et bien supérieures aux déformations réversibles instantannées [23]. Dans le cas de la rayure ductile des polymères, les phénomènes sont plus complexes, ceci étant du notamment à leurs propriétés viscoélastiques et viscoplastiques. Les travaux de Gauthier *et al.* mettent par exemple en évidence la transition d'un contact viscoplastique vers un contact quasiment viscoélastique lorsque V_s augmente, où la diminution de la déformation représentative de contact et l'augmentation de la vitesse de déformation représentative de contact se conjuguent pour donner un tel effet [20].

Historiquement après les travaux de Coulomb (1779), Bowden et Tabor ont proposé un premier lien entre deux approches, pour expliquer le frottement entre deux surfaces. Les modèles en résultant permettaient difficilement de prévoir des valeurs de coefficient de frottement, mais proposaient une analyse intéressante des mécanismes responsables du frottement entre solides. La première approche concernait une analyse mécanique statistique du contact entre une "infinité" d'aspérités constituant deux surfaces en contact, à l'échelle microscopique, et la seconde approche concernait plutôt le concept d'adhésion entre deux surfaces plus ou moins rugueuses [48]. Le coefficient de frottement macroscopique μ^{ma} de la relation (1.4.2) est alors la somme des interactions entre un grand nombre de contacts élémentaires microscopiques voire nanométriques. Le coefficient de frottement apparent (1.4.5), noté μ_{app} , au niveau d'une aspérité est alors introduit, et est scindé en une part adhésive notée $\mu_{ad} = \mu$, modélisant le frottement local à l'interface, et une part d'obstacle notée μ_{plough} , due à la déformation du matériau autour de l'indenteur (la matière s'écoule à l'avant comme à l'arrière).

Des études mécaniques de la rayure, notamment l'influence de l'écrouissage à la déformation, ont été réalisées par simulations numériques par EF dans [25, 27, 28], et expérimentalement dans [28]. Cependant, elles ne permettent pas d'étudier les évolutions expérimentales du frottement en fonction de T, de F_n ou encore de V_s . Les travaux de Gauthier *et al.* [20, 49] sur les polymères idéalisent alors l'analyse d'un contact élémentaire d'une aspérité à travers l'étude de la rayure d'un indenteur sur une surface (de polymère) à des échelles microscopiques [20] (cf. Fig 1.4.4). La géométrie du contact au cours de la rayure, à savoir l'aire de contact réelle est mesurée grâce à un système de visualisation optique "in situ", ce qui évite de connaître le champ des contraintes et des déformations sous le contact pour l'analyse du frottement (cf. Fig 1.4.3). Grâce à cette visualisation instantannée du contact, les travaux de Lafaye *et al.* [20, 49] proposent un modèle de frottement, basé sur des lignes d'écoulement 3D de la matière autour de l'indenteur, permettant de scinder la part adhésive μ et la part d'obstacle μ_{plough} dans μ_{app} , par la relation (1.4.5).

$$\mu_{app} = \frac{F_t}{F_n} = \frac{C + D \cdot \mu}{A + B \cdot \mu} \approx \mu_{ad} + \mu_{plough} \quad avec \quad \mu_{ad} \approx \mu = \frac{\tau}{p}$$
(1.4.5)

Ce modèle nécessite le calcul de 4 intégrales, notées A, B, C et D, définies sur l'aire de contact totale vraie notée $S_f \cup S_d$, et fonction de la géométrie de l'indenteur, ainsi que de l'aire de contact vraie projetée $S_n = S_n(a_f; a_r; \omega)$. L'aire de contact totale vraie $S_f \cup S_d$ est constituée d'une part frontale à l'avant de l'indenteur notée S_f , et d'une part dorsale à l'arrière de l'indenteur notée S_d , ce qu'illustre la figure 1.4.4.



FIGURE 1.4.3. Photographie du contact pendant la rayure. L'aire de contact S_n (hachurée) est caractérisée à l'avant par la longueur $a_f = a_c$, et à l'arrière par la longueur a_r et le paramètre ω .



FIGURE 1.4.4. Illustration schématique sur le principe du modèle développé par Lafaye *et al.* concernant le contact sans adhésion et sans adhérence d'une aspérité.

Grâce à l'appareil de rayure (Micro-Visio-Scratch (\mathbb{R})), il est alors possible d'étudier les propriétés mécaniques de rayure des polymères en fonction de la température T et d'une vitesse de déformation représentative de rayure, qui sera par définition $\dot{\epsilon}_r = V_s/a_c$. Pour les polymères, l'hypothèse de base considère que les propriétés étudiées suivent un processus thermiquement activé. La loi d'Eyring, basée sur le formalisme d'Arrhenius, est appliquée dans le cas de l'écoulement des polymères sous sollicitations mécaniques. Elle permet de lier une vitesse de déformation à une propriété mécanique étudiée, par les relations (1.4.6) ou (1.4.7), où le paramètre $\dot{\epsilon}_{r,0}$ est une constante ($[s^{-1}]$), E_{act} est une énergie d'activation ($[J \cdot mol^{-1}]$), R désigne la constante molaire des gazs parfaits ($[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$)⁷, ψ est la propriété mécanique étudiée ([Pa]) (contrainte de pression, contrainte de cisaillement ou encore module d'Young E), et enfin V_{act}^* est un volume d'activation relatif à ψ ($[m^3 \cdot mol^{-1}]$) [50, 51]. Cette loi d'Eyring établit ainsi une équivalence temps - température pour les polymères : une faible vitesse $\dot{\epsilon}_r$ équivaut à une forte température T, et vice versa.

^{7.} La constante $R = 8.314 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ est liée à la constante de Boltzmann $k_b = 1.38066 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}]$ par la relation $R = k_b \cdot N_a$, où $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro.

$$\dot{\epsilon}_r = \dot{\epsilon}_{r,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{V_{act}^* \cdot \psi}{RT}\right)$$
(1.4.6)

$$\psi = \ln 10 \cdot \frac{RT}{V_{act}^*} \cdot \log\left(\frac{\dot{\epsilon}_r}{\dot{\epsilon}_{r,0}}\right) + \frac{E_{act}}{V_{act}^*}$$
(1.4.7)

A partir des résultats expérimentaux réalisés à différentes températures T et différentes vitesses V_s , Gauthier et al. [23,45] peuvent identifier les paramètres V_{act}^* , E_{act} et $\dot{\epsilon}_{r,0}$ de la loi d'Eyring. D'abord à température constante, la pente de la courbe $(\psi - \log \dot{\epsilon}_r)$ donne accès à $\ln(10) \cdot RT/V_{act}^*$. Puis à ψ/T constante, la pente de la courbe $(\log \dot{\epsilon}_r - 1/T)$ donne accès à $-E_{act}/(\ln 10 \cdot R)$. Enfin, le paramètre $\dot{\epsilon}_{r,0}$ est contenu dans l'ordonnée à l'origine de l'une ou l'autre des deux courbes précédentes. A partir de ces paramètres identifiés, la valeur de la vitesse de déformation est recalculée pour chaque valeur de $\psi(T)$, mais pour une unique valeur de T. Ceci permet de construire des courbes maîtresses, ramenées à la température T de référence, de la variable ψ . Une courbe maîtresse permet de mieux mettre en évidence les changements de régime dans l'évolution de la fonction $\psi(\dot{\epsilon}_r; T)$, dont les grandeurs possibles sont au tableau 1.4.2.

Grandeur	Définition	
Pression locale (ou vrai) de contact	p	
Pression (moyenne) de contact	$p_m = F_n / S_n \approx p$	
Cisaillement interfacial local (ou vrai) de contact	au	
Cisaillement apparent (moyen) de contact	$\tau_{app} = F_t / S_n$	
Cisaillement d'obstacle	$\tau_{plough} = \tau_{app} - \tau$	
TABLEAU 1.4.2. Grandeurs introduites dans l'étude de la rayure [45].		

Des essais réalisés sur PMMA montrent alors une première divergence entre le changement de régime, attribué au passage de la transition vitreuse T_g , pour la pression de contact p et le cisaillement interfacial τ , ce que montre la figure figure 1.4.5.



FIGURE 1.4.5. Courbes maîtresses, ramenées à $20^{\circ}C$, pour un PMMA, concernant la pression moyenne de contact $(p_m = F_n/S_n)$ et le cisaillement vrai (τ) [45].

Le coefficient de frottement vrai μ sur un polymère dépend ainsi de la température, de la pression de contact et de la vitesse de glissement. Les travaux de Charrault *et al.* montrent alors l'influence de l'état structural (au sens thermodynamique) et du vieillissement physique des polymères sur le frottement, puisque celui - ci implique de fortes contraintes et déformations comparativement à des essais classiques de DMTA [52]. Tout d'abord, à partir d'une modélisation de l'essai de rayure (avec le logiciel CAST3M C) par un champ de pression (et non de déplacement) ayant la forme $p(r) = p_0 \cdot [1 - (r/a_c)^2]^{\alpha}$, dans un premier temps elliptique (cas parfaitement élastique avec $\alpha = 0.5$), et dans un deuxième temps constant (cas parfaitement plastique avec $\alpha \to 0.0$)⁸, auquel est superposé un champ de cisaillement ayant la forme $\tau(r) = \mu \cdot p(r)$, la figure 1.4.6 montre, d'une part que pour les faibles valeurs de frottement la plasticité apparaît sous la surface (et non à la surface) pour remonter à la surface lorsque le rapport p/σ_y augmente, d'autre part que pour les fortes valeurs de frottement la plasticité prend naissance à l'interface entre l'indenteur et la surface [53].



FIGURE 1.4.6. Plasticité sous le contact et images représentatives du volume plastifié sous le contact. Les transitions entre contact élastique, élastoplastique et plastique ont été identifiées par simulations par EF (CAST3M (\mathbb{C})) [52].

FIGURE 1.4.7. Comparaison des propriétés de frottement à $30[^{\circ}C]$ d'une surface rajeunie ayant un état structural d'équilibre à $110[^{\circ}C]$ ou $100[^{\circ}C]$ $(V_s = 30[\mu m/s])$. L'état structural contrôle le frottement aux faibles pressions de contact.

Ensuite, la figure 1.4.7 compare le coefficient de frottement à $30[^{\circ}C]$ (sans vieillissement) pour un échantillon de PMMA sous des états d'équilibre ⁹ à $100[^{\circ}C]$ et $110[^{\circ}C]$. Le frottement est bien plus faible pour l'échantillon ayant une structure figée à $100[^{\circ}C]$, ce qui démontre clairement que l'état structural au niveau moléculaire a une forte influence sur le frottement, surtout aux basses pressions. En effet aux fortes pressions, le coefficient de frottement tend vers une valeur quasiment constante (≈ 0.45) pour un PMMA à $30[^{\circ}C]$, et indépendante de l'histoire (au sens "thermique" et "mécanique" du terme) de la surface et de son vieillissement physique. Ce phénomène de réinitialisation de la mémoire de l'histoire du matériau peut être alors associé à un rajeunissement de la surface du polymère, sous l'effet de fortes contraintes mécaniques.

^{8.} Ceci permet d'encadrer, par deux cas extrêmes, la solution réelle obtenue en modélisant l'essai de rayure par un champ de déplacement. La modélisation avec un champ de déplacement a été écartée pour des raisons de mise en oeuvre dans les travaux de thèse de Demirci [53].

^{9.} L'échantillon est recuit à une température de $100[^{\circ}C]$ (resp. $110[^{\circ}C]$) pendant trois mois, puis refroidi très rapidement sur un temps très court (typiquement quelques minutes). Les résultats ont alors montré que la structure de la surface a été figée à $100[^{\circ}C]$ (resp. $110[^{\circ}C]$).

Aux pressions intermédiaires $(p/\sigma_y < 1)$ et aux faibles pressions $(p/\sigma_y \rightarrow 0)$, l'étude devient plus complexe et dépend surtout du vieillissement physique de la surface mais aussi de la valeur initiale du frottement. Ces deux derniers paramètres pilotent alors des mécanismes moléculaires inconnus, liés à l'état structural de la surface, à l'interface entre l'indenteur et le polymère.

Par ailleurs, des essais de Charrault *et al.* [54] sur des réseaux d'époxy de $T_g = 50^{\circ}C$ ont montrés une différence de deux décades entre d'une part le pic du tangente de perte (courbe maîtresse de tan δ en fonction de la fréquence du signal d'excitation), correspondant au passage de la transition vitreuse associée au volume, et d'autre part le pic du frottement (courbe maîtresse de μ en fonction de V_s/a_c), correspondant au passage de la transition vitreuse associée à la surface, ce qu'illustre la figure 1.4.8 à travers des courbes maîtresses ramenées à $50^{\circ}C$.



FIGURE 1.4.8. Courbes maîtresses de frottement local (μ) et de la tangente de perte (tan δ) pour un époxy ($T_g = 50^{\circ}C$) [54].



FIGURE 1.4.9. Illustration schématique concernant les longueurs caractéristiques adéquates dans l'étude de la rayure.

Tous ces résultats corroborent l'hypothèse de l'existence d'une fine couche cisaillée sous l'indenteur, d'épaisseur h, soumise à de forts taux de cisaillements, où il est possible d'imaginer que les molécules sont orientées sous l'effet de fortes pressions ou de forts cisaillements. Ceci renforce les suppositions de Briscoe (1980) sur l'existence de deux zones où l'énergie est dissipée en rayure : la première à l'interface, où de forts gradients de contraintes et de déformations ont lieu et sont couplés à des phénomènes adhésifs, et la seconde en volume, où apparaissent la viscoplasticité et/ou la viscoélasticité à une échelle macroscopique [7]. Ainsi, il est possible d'emmettre le fait que la pression interfaciale, grandeur en volume, serait correlée à la vitesse de déformation représentative $\dot{\epsilon}_r = V_s/a_c$, alors que le cisaillement interfacial, grandeur de surface, serait correlé à une vitesse de cisaillement représentative $\dot{\gamma}_r = V_s/h$. Le décalage observé à la figure 1.4.8 pourrait alors être expliqué par un mauvais choix de la longueur caractéristique pour expliquer le frottement vrai μ : h serait plus appropriée que a_c , avec $h \ll a_c$ (cf. Fig. 1.4.9).

5. Récapitulatif et défis concernant la physique locale du contact

Ces dernières années, la MMC a permis de mieux identifier les sollicitations mécaniques subies par la matière sous le contact pendant les essais d'indentation et de rayure (champ de déformation, de contrainte...) comme par exemple dans [17, 27, 28], à travers les simulations par MEF. Néanmoins par l'utilisation généralisée d'une formulation thermodynamique macroscopique [24], par l'utilisation de lois de comportement matériaux souvent à caractère phénoménologique, comme par exemple les lois sur le frottement local, et enfin par sa vision continue de la matière, la MMC reste tributaire d'une formulation globale et macroscopique, mais aussi des possibilités instrumentales d'observation des phénomènes. Ces dernières trouvent leurs limites dans l'analyse de phénomènes à l'échelle microscopique voire nanométrique, échelle typique des mécanismes physiques des comportements de surface.

Les travaux actuels sur le frottement aux interfaces, avec notamment l'étude de la rayure d'une aspérité sur une surface polymère, ont révélé que même si la plupart des phénomènes aux interfaces, tels que l'adhésion, l'adhérence ou encore la tension de surface, sont compris à un niveau microscopique, il s'avère encore délicat de prédire leur impact sur une réponse globale à une échelle macroscopique. Par ailleurs, les travaux actuels ont soulevé l'existence très probable d'une zone cisaillée à l'interface entre l'indenteur et le matériau, qui conditionnerait le frottement local. Cette hypothèse corrobore les travaux de Briscoe datant de 1980. Néanmoins, l'existence d'une telle couche cisaillée (d'épaisseur h) reste encore à démontrer. Si cela était le cas, quel serait l'ordre de grandeur de h, quels seraient les paramètres influençant l'ordre de grandeur de h, et enfin quel serait la loi de comportement mécanique de cette couche cisaillée par rapport à celle rencontrée en volume, sachant que les effets thermiques interfaciaux du contact piloteraient en plus les propriétés mécaniques de cette couche (comme par exemple $\sigma_y = \sigma_y(T)$). Si on considère que $10[\mu m] < a_c < 100[\mu m]$, aurait - on par exemple que $h \propto a_c/100$, soit $0.1[\mu m] < h < 1[\mu m]$?

La MMC et les dispositifs expérimentaux actuels ne sont malheureusement pas en mesure d'apporter des éléments de réponse à de tels objectifs, et il est nécessaire d'invoquer un nouveau moyen de modélisation de la matière pour palier aux faiblesses de la MMC et des modélisations numériques par EF. Ce nouveau moyen doit être en mesure de mieux prendre en compte les mécanismes internes de la matière à un niveau microscopique voire nanométrique, mais doit aussi permettre d'étudier une réponse globale, qui sera comparable qualitativement ou quantitativement à celle obtenue par l'expérimental et/ou des modélisations numériques par EF. En d'autres termes, il s'agira de trouver un compromis entre le degré de détails dans la modélisation de la matière et le temps de calcul, lié à la taille du système simulé. Il existe actuellement de nombreuses techniques alternatives à la MMC pour modéliser la matière. Le choix de la technique la plus judicieuse possible fait alors l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 2

Généralités et défis concernant la modélisation de la matière

Sommaire

1. Mécanique des milieux continus - Principes et généralités	48
1.1. Continuité de la matière	48
1.2. Limites de l'hypothèse de continuité	49
1.3. Simulations numériques en MMC	49
2. Transitions d'échelles, micromécanique et VER	50
2.1. Le volume élémentaire représentatif	50
2.2. Le passage "micro - macro" et simulations numériques	50
3. Simulations numériques moléculaires - Principes et généralités	51
3.1. Les approches empiriques classiques de simulation	51
3.2. Les approches quantiques de simulation et restrictions	52
3.3. Les simulations de dynamique moléculaire	53
4. Récapitulatif et défis en modélisation numérique	54

Une modélisation appropriée de la matière est devenue une étape incontournable dans l'approche numérique prédictive de certains phénomènes qui lui sont liés. Le degré de complexité du problème initial, habile compromis entre degrés de détail dans la modélisation de la matière et taille du système simulé, conditionne alors l'approche utilisée pour modéliser la matière. La modélisation de systèmes de grandes tailles se fera au dépend de la précision du modèle matière, alors qu'un haut degré de détail dans la modélisation de la matière limitera l'étude aux systèmes de plus petites tailles ou à des évolutions temporelles très courtes.

Ainsi, la mécanique des structures sera plus volontiers intéressée par des problèmes de tenue d'une structure face à des sollicitations mécaniques extérieures. La matière n'a besoin d'être modélisée qu'à une échelle macroscopique moyenne (ou globale), et est considérée dans ce cas comme un milieu continu homogène. Le comportement mécanique d'un matériau est caractérisé par des essais mécaniques à l'échelle macroscopique rendant compte d'une réponse moyenne du matériau. Ce point de vue néglige les hétérogénéités de la matière, mais permet de simuler des systèmes de très grandes tailles (typiquement de l'ordre du mètre).

La mécanique des matériaux hétérogènes s'attardera plus volontier sur la prédiction de propriétés mécaniques moyennes d'un matériau à partir de ses hétérogénéités de structure. La matière est modélisée à une échelle microscopique, et est considérée dans ce cas comme un milieu continu, mais cette fois ci hétérogène. Le comportement mécanique d'un matériau est caractérisé à l'échelle locale de façon moyenne sur un **Volume Elémentaire Représentatif** (VER). Ce VER, judicieusement choisi, rend compte d'une réponse globale prenant en compte les effets des hétérogénéités du matériau réel. Ensuite, la matière est idéalisée en milieu continu homogène, à partir de la réponse de ce VER, et viendra enrichir les modèles matériau en mécanique des structures. Ce point de vue prend en compte les hétérogénéités de la matière, mais permet de simuler des systèmes de plus petites tailles (typiquement de l'ordre du millimètre voir jusqu'au micromètre, mais à la limite de la continuité de la matière).

Enfin, la mécanique physique des matériaux étudie plus volontiers les hétérogénéités de la matière. Elle se trouve actuellement à la limite de la continuité de la matière, et de ce fait se trouve bloquée par tout un héritage de formalismes basés sur la mécanique des milieux continus. D'un autre côté, la physique des matériaux étudie les constituants fondamentaux de la matière. Les études peuvent porter actuellement sur l'étude du mouvement des électrons autour du noyau, jusqu'à l'étude du mouvement des vibrations du réseau cristallin dans un métal, ou bien l'étude du mouvement des macromolécules (ou chaînes) d'un polymère.

Suivant la longueur caractéristique du problème, la matière peut être vue de deux façons différentes : d'un point de vue continu, où la matière est considérée comme un milieux continu ; d'un point de vue discret, où la matière est considérée sous son véritable aspect, c'est à dire un milieu fait de vide et de particules plus ou moins complexes. En effet, si l'on isole un volume élémentaire δV , de masse élémentaire δm , autour d'un point P dans un volume V, alors la masse spécifique locale du matériau est le rapport $\bar{\rho} = \delta m/\delta V$ (cf. Fig 2.0.1). Si on diminue le volume δV , on constate que $\bar{\rho}$ diminue légèrement, puis passe par un palier constant, pour lequel le matériau contenu dans δV est quasiment homogène. Lorsque le volume δV devient inférieur à un volume limite δV_l de l'ordre de quelques libres parcours moyens, le rapport $\bar{\rho} = \delta m/\delta V$ se met à fluctuer. Pour un tel niveau d'échelle, le volume δV ne contient que quelques molécules et du "vide", ce qui explique les fluctuations.



FIGURE 2.0.1. Evolution de la masse spécifique [55]. Lorsque l'on diminue le volume d'étude δV , le rapport $\delta m/\delta V$ passe par un palier constant. Ceci défini la masse spécifique locale $\rho : \frac{\delta m}{\delta V} \stackrel{\delta V \to \delta V_l}{\longrightarrow} \rho$.

Ces deux considérations différentes de la matière sont alors à l'origine de deux grandes familles de modélisation et simulation de la matière : la **mécanique des milieux continus**, pour les tailles supérieures au VER, et la **simulation moléculaire**, pour les tailles inférieures au VER. La zone de recouvrement, ou plutôt de transition d'échelle, c'est à dire la zone où les systèmes deviennent trop petits pour la MMC et trop gros pour la simulation moléculaire, est assurée par la **mécanique des milieux hétérogènes** (comprenant l'homogénisation), où l'on se place généralement à des tailles similaires au VER. Ce chapitre propose alors un bref "panorama" sur les techniques de modélisation de la matière (cf. Fig 2.0.2), ceci pour orienter nos choix au regard des objectifs de ce travail.



FIGURE 2.0.2. Illustration schématique sur les différentes techniques de simulation numériques de la matière avec leur échelle spatiale correspondante.
Les illustrations sur les modèles tout - atome, atome - unifié et coarse - grained proviennent de [56].

1. Mécanique des milieux continus - Principes et généralités

La mécanique traite de l'étude des solides ou fluides soumis à des mouvements ou des sollicitations extérieures. La mécanique des solides rigides ou non - déformables en est une discipline généralement appelée mécanique générale, et la mécanique des milieux continus (MMC) en est une autre.

La mécanique des solides non - déformables s'attache à étudier le mouvement des solides massifs (non réductibles à une masse concentrée en un point), qui ne peuvent se déformer sous l'action d'une densité de forces de contact.

La mécanique des milieux continus a pour but d'étudier l'évolution spatiale et temporelle de certaines propriétés caractéristiques au sein d'un solide déformable soumis à diverses conditions aux limites et diverses conditions initiales. Elle comprend la mécanique des fluides (newtoniens et non-newtoniens), et la mécanique des solides déformables MSD. Dans un sens plus général, la MSD comprend la quasi-statique (les forces d'inertie sont négligeables), et la dynamique (propagation d'ondes dans un milieu continu). La MSD a pour but d'étudier le mouvement en général (déplacements, vitesses, accélérations), les états de contraintes et de déformations, réversibles (élasticité, viscoélasticité) et irréversibles (plasticité, viscoplasticité), au sein d'un solide déformable soumis à diverses conditions aux limites (efforts, déplacements, température) et diverses conditions initiales. Enfin, la rhéologie est une discipline assez récente à l'interface entre la mécanique des fluides non-newtoniens et la plasticité des solides. Seule la MSD en quasi-statique est considérée dans ce travail.

1.1. Continuité de la matière

Pour étudier le mouvement d'un solide déformable, la MMC s'appuie sur une vision continue de la matière, c'est à dire qu'elle suppose que les propriétés caractéristiques des matériaux sont continues (ou par morceaux), ce qui permet d'utiliser des outils mathématiques reposant sur des fonctions continues et dérivables. Cette branche de la mécanique, appelée encore **macromécanique**, comporte deux aspects de base dans sa formulation.

D'abord, elle comporte un aspect **phénoménologique**, où des lois provenant directement de l'expérimental sont utilisées. Ces lois permettent de lier plusieurs grandeurs étudiées entre elles, mais ignorent à priori la structure particulaire ou granulaire de la matière. C'est ainsi par exemple, que sont utilisées en MSD des lois de comportement matériau pour lier les contraintes aux déformations. Il est tout de même important de signaler que ces lois sont de moins en moins utilisées, au profit de lois ayant une approche plus thermodynamique [24]. Egalement, les lois de frottement implentées dans les codes éléments finis modélisant la rayure ou l'indentation sont encore largement phénoménologiques.

Ensuite, elle comporte un aspect **thermodynamique**, où les fondements de la thermodynamique macroscopique (1^{er} et 2nd principe de la thermodynamique) sont utilisés. La matière est considérée comme un système macroscopique auquel sont affectées des variables internes macroscopiques (énergie interne, entropie...), ne tenant pas compte des fluctuations microscopiques de la matière¹, mais vérifiant les principes de la thermodynamique macroscopique. Par exemple, des lois de comportements matériau sont alors introduites, utilisant notamment des potentiels thermodynamiques [24, 57, 58].

^{1.} La matière est vue un peu comme un gros "chaudron", dont on peut observer des grandeurs moyennes sur son ensemble, mais à l'intérieur duquel on ignore ce qui se passe.

1.2. Limites de l'hypothèse de continuité

Pour que l'hypothèse de continuité de la matière soit valide, il faut tout d'abord que le concept d'élément de longueur infinitésimal dL ait un sens physique : dL devient alors un infiniment petit mesurable ΔL . Il s'agira alors de pouvoir quantifier l'inégalité $\Delta L \ll L_p$, où L_p est une longueur caractéristique (phénoménologique ou macroscopique) du corps étudié², ce qu'illustre la figure 2.1.1. Ensuite, il faudra vérifier si la structure microscopique de la matière au niveau des éléments ΔL apparaît comme soit homogène (avec des propriétés constantes), soit assez régulière (avec des propriétés graduellement variables), soit régulière par morceaux [59]. Malgrés tout, il existe bien souvent des cas où ces hypothèses ne peuvent pas être remplies. L'approche du milieu continu peut alors être utilisée comme une approximation d'un milieu discontinu ou hétérogène, permettant alors d'obtenir des informations sur le comportement moyen du matériau face aux conditions appliquées. A ce moment là, une meilleure prise en compte de la compléxité de la matière à l'échelle microscopique nécessite l'utilisation de la **micromécanique**.

1.3. Simulations numériques en MMC

En supposant qu'il y a continuité de la matière à l'échelle du système et des conditions extérieures appliquées, c'est à dire que $\delta V > \delta V_l$, la méthode la plus connue est la **Méthode des Eléments Finis** (*MEF*), qui consiste à discrétiser le milieu continu, puis à résoudre les équations d'équilibre local numériquement. Cette technique permet d'étudier les propriétés macroscopiques des matériaux soumis à des chargement macroscopiques. Par contre, elle ne permet pas de comprendre le comportement des matériaux à l'échelle microscopique ou mésoscopique. Par ailleurs, le développement des différentes techniques d'observation a montré que la matière pouvait être vue sous différents niveaux d'organisation : il est alors nécessaire de spécifier l'échelle spatiale à laquelle on se situe dans l'observation de phénomènes. Du fait de la complexité croissante des phénomènes macroscopiques étudiés, il apparaît comme inévitable de remonter d'un niveau inférieur d'organisation de la matière à un niveau supérieur, afin d'expliquer ce dernier.



FIGURE 2.1.1. La MMC idéalise un matériau hétérogène de longueur macroscopique L_p en matériau continu, dès lors que la taille des systèmes étudiés est très supérieure à la taille du VER. Au niveau de la définition du VER, il existe une taille critique L_a^0 en dessous de laquelle la mécanique classique devient inopérante. Il faut donc que $L_a > L_a^0$. Cette notion est illustrée à la relation (2.3.1).

^{2.} Généralement, on admet l'estimation suivante $\Delta L \approx L_p/100$ au minimum [59].

2. Transitions d'échelles, micromécanique et VER

La prise en compte de toutes les hétérogénéités de la matière s'avère insurmontable tant cette tâche sera gourmande en temps de calcul. C'est en ce sens qu'a été développée la micromécanique, pour l'étude de la déformation de milieux hétérogènes déformables : à partir de l'étude de la structure microscopique de la matière, elle va permettre de déterminer des propriétés globales ou moyennes du matériau étudié à l'échelle macroscopique.

2.1. Le volume élémentaire représentatif

D'un point de vue théorique en MMC, les contraintes / déformations sont définies en un point matériel, auquel il est associé un élément de surface (resp. de volume) imaginaire "infiniment petit" dS (resp. dV), c'est à dire mathématiquement "aussi petit que l'on souhaite". Cependant, un matériau réel n'est plus continu dès lors que l'on approche une échelle "suffisamment petite". Pour utiliser la MMC, le matériau est idéalisé en le supposant continu ou homogène jusqu'à une certaine échelle limite L_{car} , dépendant de la microstructure du matériau et de l'objectif fixé. Ses propriétés locales macroscopiques sont alors une moyenne de celles observées à des échelles inférieures à L_{car} . Le volume sur lequel les propriétés sont moyennées, s'appelle le Volume Elémentaire Représentatif (VER) de dimensions caractéristiques $\propto L_{car}^3$. Supposons connue la taille caractéristique des hétérogénéités considérées (la taille des particules par exemple), et notons L_a cette longueur (on rappelle la condition $L_a > L_a^0$). A ce moment là, L_{car} doit vérifier deux conditions (cf. Fig 2.1.1). Pour la première, il doit être suffisamment petit $(L_{car} \ll L_p)$, ceci pour prendre en compte la structure microscopique du matériau, mais de sorte que les gradients macroscopiques soient négligeables à l'intérieur du VER. Le matériau peut être assimilé à un milieu continu, et il est possible de déterminer des champs continus macroscopiques de contraintes et de déformations. Pour la seconde, il doit être suffisamment grand $(L_{car} \gg L_a)$, ceci pour pouvoir décrire le comportement global du matériau, sans que ce dernier ne fluctue trop d'une particule macroscopique à l'autre. Les fluctuations des variables internes (position, vitesse à t d'une particule i) sont alors négligeables [60]. D'après les conditions précédentes, le VER est assimilable à un "macropoint" en MMC, et ses propriétés sont indépendantes de sa position au sein du matériau. Son comportement global, une fois affecté à chaques particules macroscopiques, permet de définir un milieu homogène équivalent (MHE)remplaçant le milieu hétérogène réel : c'est l'homogénéisation. Les champs de contraintes / déformations macroscopiques seront alors des moyennes sur le VER des champs de contraintes / déformations microscopiques.

2.2. Le passage "micro - macro" et simulations numériques

L'objectif du passage "micro - macro" est de remonter d'un niveau inférieur d'organisation de la matière à un niveau supérieur, afin d'enrichir les modélisations éléments finis (EF), de disposer ainsi d'une approche plus locale que globale, mais également de pouvoir justifier une meilleure compréhension des mécanismes. Les simulations numériques les plus couramment utilisées en mécanique des milieux hétérogènes (MMH) consistent toujours en une approche de continuité de la matière, mais en considérant cette fois - ci comme système un VER constitué de différentes hétérogénéités de propriétés mécaniques différentes [61]. Ce système sera ensuite le macropoint de la structure complète étudiée en MMC classique. Dans ce travail, le cas d'un Volume Elémentaire (VE), supposé suffisamment représentatif, constitué de particules et étant donc un milieu discret, sera considéré.

3. Simulations numériques moléculaires - Principes et généralités

Lorsque les phénomènes étudiés mettent en jeu des mouvements locaux à des échelles inférieures à celle de l'hypothèse de continuité de la matière (domaine $\delta V < \delta V_l$), la *MMC* perd complètement de son sens, et d'autres techniques de simulation de la matière sont invoquées. La micromécanique, s'attachant plutôt aux transitions d'échelles, reste valable, mais devra utiliser d'autres outils pour le passage "micro - macro". Ces nouvelles techniques de simulations proposent de modéliser la matière par ces constituants élémentaires ou par des approximations plus ou moins grossières de ces constituants élémentaires, à savoir par ordre croissant les électrons, les atomes, des groupements d'atomes ou encore des "grains". Les interactions entre électrons, atomes, groupements d'atomes ou grains sont également modélisées de façon plus ou moins empirique. Suivant le degré de détails nécessaire, deux grandes classes sont distinguées par ordre croissant de détails dans la modélisation de la matière. Plus le niveau de détail est élevé, plus la taille du système étudié devient petite, à temps de calculs informatiques identiques (*CPU* time).

3.1. Les approches empiriques classiques de simulation

Dans ces modèles, on traite du mouvement des particules par la mécanique classique, sans prendre en compte les effets quantiques. La matière est vue alors comme un milieu granulaire pouvant être cohésif, c'est à dire qu'il existe des forces d'interaction fortes entre les particules comme les liaisons covalentes par exemple, ou alors pouvant être par opposition non cohésif, c'est à dire sans forces attractives fortes entre particules comme le sable par exemple. Les propriétés des matériaux granulaires non cohésifs sont souvent étudiées par la Méthode des Eléments Discrets (DEM pour Discrete Element Method), où la matière est constituée de particules ellipsoïdales de taille variable. Les interactions entre ces particules sont globalement régies par des lois phénoménologiques mécaniques de contact de type "ressort - amortisseur", comme par exemple dans les travaux de Nouari *et al.* [62]. Les propriétés des matériaux granulaires cohésifs sont plus volontier étudiées par simulations moléculaires, où les intéractions moléculaires entre atomes, molécules ou encore particules sont modélisées par des champs ou potentiels empiriques. Ces potentiels ne représentent qu'un environnement électronique moyen sur chaque atomes du système. Ce travail se limitera uniquement aux simulations moléculaires.

Dans les simulations moléculaires, des techniques déterministes utilisant la dynamique newtonienne (simulations de dynamique moléculaire) sont utilisées, mais il est aussi possible d'avoir recours à des techniques stochastiques (simulations Monte - Carlo). On distingue différents niveaux de modélisation, à savoir les modèles tout - atome, où tous les atomes sont pris en compte (utilisés pour étudier les mouvements internes d'une molécule), et les modèles mésoscopiques, où l'on ne prend en considération que des groupements d'atomes. Ces derniers permettent d'étudier des phénomènes à plus grande échelle dans la matière. Les modèles mésoscopiques contiennent encore les modèles atomes unifiés, où les atomes sont regroupés en molécules ou groupements, comme par exemple CH, CH_2 ou encore CH_3 (seul ces groupements ou molécules sont considérés comme centre d'interaction), et enfin les modèles "coarse - grained", dit encore "gros grains" ou "granulation de la matière" ou encore éventuellement "grains grossiers", où le détail chimique d'une chaîne spécifique de polymère est négligé. Dans les modèles "coarse - grained", il n'est gardé que la forme globale de la chaîne. Concrètement pour un polymère, plusieurs monomères sont regroupés en une seule particule ou encore en batonnets déformables, ce que nous adopterons comme point de vue dans nos travaux.

3.2. Les approches quantiques de simulation et restrictions

Basées sur la résolution de l'équation de Scrödinger, elles permettent de décrire plus précisément les intéractions électron - électron, électron - noyau et noyau - noyau au sein de la matière, sans faire appel aux propriétés du matériau. Seuls les caractéristiques physiques des éléments sont utilisées : le nombre d'électrons de charge -e et la charge Ze des noyaux, modélisés par des masses ponctuelles (Z est le numéro atomique de l'élément). Aucune donnée expérimentale supplémentaire n'est nécessaire, d'où le nom de **modèles ab - initio**. Il existe des **modèles semi - empiriques** restant basés sur les méthodes précédentes, mais s'appuyant aussi sur des approximations plus ou moins complexes.

La matière et plus particulièrement les polymères, objets de notre étude, sont constitués d'atomes. Ces atomes contiennent eux - mêmes un noyau, chargé positivement, autour duquel gravitent des éléctrons chargés négativement. La modélisation de la matière peut alors se faire suivant deux approches [63]. Premièrement une approche quantique, qui utilise les concepts de la mécanique quantique (principe d'exclusion de Pauli, principe d'incertitude d'Heisenberg, dualité onde - corpuscule, équation de Schrödinger ...). Les variations d'énergie des particules ne se font, dans cette approche, que par des sauts d'énergie quantifiés. On y étudie entre autres les orbitales des électrons et les intéractions noyaux - noyaux, électrons - électrons et électrons - noyaux. Deuxièmement une approche classique, qui repose sur l'hypothèse que les variations d'énergie des particules sont continues. Dans ce cas, la mécanique classique peut être utilisée pour décrire le mouvement des particules. Il existe un critère pour déterminer si une particule sera qualifiée de quantique ou de classique [63]. Il est basé sur la quantité suivante :

$$\frac{\Lambda}{a_{moy}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi k_b}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{a_{moy}\sqrt{m}},\tag{2.3.1}$$

où m est la masse de la particule, $\hbar = 6.626076 \cdot 10^{-34} [J \cdot s]$ est la constante de Planck, $k_b = 1.38066 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}]$ est la constante de Boltzmann, T est la température d'étude en [K], Λ est la longueur d'onde moyenne du mouvement de la particule liée à son agitation thermique, et enfin a_{moy} est la distance moyenne entre la particule et son plus proche voisin. Si la quantité (2.3.1) vérifie $\Lambda/a_{moy} \ll 1$, alors la particule est considérée comme une particule classique. Pour $T \sim 400[K] \sim 127[^{\circ}C]$, valeur moyenne des températures explorées, dans (2.3.1), et en prenant $\hbar/\sqrt{2\pi k_b} \approx 7.11415 \cdot 10^{-23}$, il vient que :

$$\frac{\Lambda}{a_{moy}} \sim 3.55708 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{1}{a_{moy}\sqrt{m}}$$
 (2.3.2)

En prenant dans l'équation (2.3.2) les valeurs moyennes $a_{moy} \sim 1.5 \cdot 10^{-10} [m]$ (la valeur de a_{moy} est l'ordre de grandeur de la liaison Carbone - Carbone dans une chaîne de polymère) et $m \sim 2.49045 \cdot 10^{-26} [kg]$ (la valeur de m correspond à la masse d'un groupe CH_3 , soit $15 \cdot 10^{-3}/(6.023 \cdot 10^{23})[kg]$), ce qui correspondont à la limite inférieure en taille des objectifs futurs de nos simulations numériques, il vient finalement que $\Lambda/a_{moy} \sim 0.15 \ll 1$. Comme nos simulations se limiteront à l'étude de la trajectoire de groupes CH_3 ou CH_2 , ces particules pourront être considérées comme des particules classiques, où nous pouvons justifier le choix d'une méthode classique de simulation. Ceci n'aurait été sûrement pas le cas, si l'étude de la trajectoire d'électrons avait été envisagée par exemple. L'intérêt de pouvoir modéliser des particules sous l'aspect classique réside dans le fait que l'on pourra s'affranchir d'un certain nombre de problématiques liées à la mécanique quantique.

3.3. Les simulations de dynamique moléculaire

Le chapitre précédent avait laissé présagé que l'objectif de nos travaux était de proposer une analyse de la physique locale du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes, c'est à dire une analyse du mouvement global des chaînes de polymères. Une telle étude nécessite d'analyser les mouvements des particules consécutivement à une perturbation extérieure, pour des systèmes ayant des tailles proche du VER d'un polymère amorphe. C'est pour cela que nous choisissons d'utiliser l'approche des **simulations de dynamique moléculaire** DM, avec un niveau de détail type "coarse - grained". En effet, seules les simulations de DM sont capables d'étudier les mouvements internes de la matière, et fournir des propriétés dynamiques.

En simulations de DM, un atome est considéré comme étant la particule de base la plus petite, et il est fait abstraction des électrons qui gravitent autour. La particule est considérée comme une "sphère dure". Cette particule possède théoriquement six degrés de liberté, à savoir 3 degrés en translation repérés par les coordonnées cartésiennes, et 3 degrés en rotation repérés par les coordonnées angulaires. Les quantités classiques de la mécanique newtonienne lui sont associées à savoir la position, la quantité de mouvement, le moment cinématique, la quantité d'accélération et le moment dynamique. Néanmoins la particule étant sphérique, les quantités angulaires sont écartées et sa trajectoire est caractérisée par 3 translations, 3 vitesses, et par intégration des équations de la dynamique de Newton à partir des forces agissant sur chaque particule. Les forces agissant sur chaque particule dérivent de potentiels d'interaction empiriques, mais proviennent aussi de systèmes de régulation externes de certains paramètres thermodynamiques, comme la température ou la pression.

La seule différence entre les différents degrés de détails résidera sur ce que représentera le mot **particule** : pour les modèles tout - atome, il représentera un **atome**; pour les modèles mesoscopiques, il représentera un **groupe** CH, CH_2 ou CH_3 pour les modèles atomes - unifiés, ou bien **un ou plusieurs monomère(s)** pour les modèles "coarse - grained". Une particule "coarse - grained" (CG) se réfère alors à un ou plusieurs monomères appartenant à une macrochaîne, et est regardée comme une sphère quasi - impénétrable de diamètre σ et de masse m, notée aussi m_i lorsqu'il s'agit d'une particule i.

Malgrès leur approche déterministe classique, les simulations de DM utilisent également une formulation **thermodynamique microscopique**, et donc statistique, permettant de réguler les paramètres thermodynamiques classiques, tels que la température cinétique, la pression, l'énergie interne... Ces paramètres sont définis à partir des quantités classiques (de la mécanique newtonienne) relatives à chaque particule. Dans le cadre de ce travail, nous étudierons des simulations de DM appliquées à des **films amorphes de polymères linéaires**, donc sans ramifications de nature chimique entre les chaînes macromoléculaires. Les noeuds sont de nature physique uniquement.

4. Récapitulatif et défis en modélisation numérique

La MMC permet difficilement de prévoir certains phénomènes, comme un changement local d'une propriété mécanique, sauf si cette possibilité de changement est explicitement incluse dans le modèle. Par exemple, les simulations par MEF sont capables de prévoir la propagation d'une fissure, mais restent incapables de prédir la cavitation, l'apparition d'une fissure ou encore le mouvement des chaînes de polymères par exemple. Pour donner un ordre de grandeur, le VERpour un polymère amorphe est compris entre $\approx 10^3[nm^3]$ et $\approx 10^6[nm^3]$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la pelote statistique (entre $\approx 10[nm]$ et $\approx 100[nm]$). Pour les polymères semi - cristallins, il peut être beaucoup plus grand, jusqu'à $\approx 1[mm^3]$. On s'aperçoit alors que les essais de nano-indentation et de nano-rayure sollicitent le polymère à une échelle de plus en plus locale, là où justement la physique locale de la matière va contribuer à la réponse du matériau.

Le besoin d'étudier la physique locale du contact reste entier, ce qu'avait laissé présagé le chapitre précédent. Le recours aux simulations de DM trouve ici pleinement son sens. En effet, cette technique de simulation permet de modéliser la matière avec des détails moléculaires, et de par sa formulation thermodynamique microscopique et statistique, elle permet d'observer d'éventuels changements fondamentaux dans les propriétés de la matière. Elle reste très consommatrice en temps de calcul, et les échelles de temps et d'espace simulées restent encore petites par rapport à celles de la MMC. Néanmoins au regard des autres techniques alternatives présentées dans ce chapitre, elle reste celle qui est la plus intéressante et celle qui potentiellement est la plus proche de la MMC concernant les échelles de temps et d'espace simulées. C'est pour ces raisons que ce travail s'oriente naturellement vers elle.

L'objectif dans ce travail est alors de présenter une comparaison entre des résultats expérimentaux, de simulations de DM et de modélisations par méthode des éléments finis (MEF), dans le cas du contact normal (indentation) et tangentiel (rayure) sur surfaces de polymères amorphes linéaires. Ceci permettra de présenter la richesse proposée par une modélisation thermodynamique microscopique sous-jacente, comme par exemple la prise en compte naturelle de l'adhésion, l'adhérence ainsi que de la tension de surface à des niveaux d'échelles microscopiques. L'étude de la couche cisaillée à l'interface entre l'indenteur et le polymère en sera aussi un autre objectif. Ces objectifs feront l'objet de la partie 2.

Un autre défi viendra aussi ponctuer ce travail à la partie 3. Ce dernier sera de proposer une équivalence entre milieux discret et milieu continu, en utilisant des outils appropriés de transition d'échelles développés pour les simulations de dynamique moléculaire. Ceci consolidera notre approche, mais ouvrira aussi vers des pistes d'améliorations futures.



Deuxième partie

Les simulations de dynamique moléculaire pour une meilleure analyse de la physique locale du contact

Dans cette partie 2 constituée de 3 chapitres, nous proposons une première étude de faisabilité concernant la modélisation du contact normal et tangentiel en simulations de dynamique moléculaire DM. Les chapitres 3 et 4 constituent l'étude de faisabilité à proprement parler, où il est montré que l'approche des simulations de DM peut donner des résultats intéressants et comparables qualitativement à ce qu'il est possible d'observer expérimentalement, aussi bien concernant l'essai d'indentation que l'essai de rayure, avec le bénéfice d'une formulation thermodynamique microscopique permettant d'étudier des changements locaux plus fondamentaux dans la structure de la matière, chose que l'approche de la MMC peut proposer difficilement avec sa formulation thermodynamique macroscopique plus globale. Ensuite, le chapitre 5 propose une analyse de la physique locale du contact, en apportant des éléments de réponse aux phénomènes apparaissant à l'interface entre l'indenteur et le matériau en contact. L'objectif de ce chapitre est de suggérer des pistes d'amélioration possibles pour enrichir les modélisations par EF sur le même sujet.

Dans nos travaux concernant l'étude d'un film de polymère reposant sur un substrat infiniment rigide (ou "mur"), la boîte de simulation, contenant le film de polymère, représente un volume élémentaire VE. Les dimensions de ce volume élémentaire sont supposées suffisamment proche du volume élémentaire représentatif (VER) de notre polymère linéaire amorphe numérique. Ceci nous permettra d'obtenir une réponse de notre système suffisamment représentative, mais aussi de nous situer dans une zone où le recouvrement entre les simulations de DM et les simulations numériques par EF est possible, ce qu'illustre la figure 2.1. A ce sujet, la partie 3 abordera plus en détail le concept de VER lié à notre modèle de polymère, en envisageant notamment une comparaison originale entre simulations par EF et simulations de DM. Cette partie 3 donnera d'ailleurs tout son sens à cette présente partie 2, puisqu'elle assure la représentativité des résultats.



FIGURE 2.1. Echelles pertinentes en simulations numériques de DM et par EF. Ce travail se situera dans la zone de recouvrement des deux techniques.

Note sur la présentation des résultats en simulations de DM. En simulations de DM, il est rappelé que les résultats sont présentés en unités adimensionnées de LJ (Lennard Jones), récapitulées au tableau 2.1. Nous insistons sur le fait que l'unité de temps de LJ est $\tau = \sqrt{(m \cdot \sigma^2)/\epsilon}$, et ne doit pas être confondu avec le pas d'intégration des équations du mouvement, noté δt .

Unité de Lennard - Jones	Désignation	Unités
$r^* = (1/\sigma) \cdot r$	Dimension	[A]
$T^* = (k_b/\epsilon) \cdot T$	Température	[A]
$E^* = (1/\epsilon) \cdot E$	Energie	[A]
$P_h^* = (\sigma^3/\epsilon) \cdot P_h$	Pression	[A]
$t^* = \sqrt{\epsilon/(m\cdot\sigma^2)}\cdot t$	Temps	[A]
$F^* = (\sigma/\epsilon) \cdot F$	Force	[A]
$\rho^* = (\sigma^3/m) \cdot \rho$	Masse volumique	[A]
$\gamma^* = (\sigma^2/\epsilon) \cdot \gamma$	Tension de surface	[A]

TABLEAU 2.1.	Unités LJ utilisées dans les simulations. Les trois pa-
	ramètres de bases sont σ , ϵ et $\tau=\sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\epsilon}.$ Il se
	peut qu'ils soient aussi notés σ_{LJ} , ϵ_{LJ} et τ_{LJ} .

Afin d'alléger la présentation des résultats entre une grandeur quelconque X en unités SI (Système International MKSA), et cette même grandeur X^* en unité adimensionnée de LJ, il sera adopté la convention suivante :

- (1) si l'unité n'est pas mentionnée, il est fait référence à l'unité adimensionnée de LJ, et l'exposant * sur le nom de la grandeur est sous entendu,
- (2) si l'unité n'est pas mentionnée, mais qu'une expression est indiquée entre crochets, il est fait référence à l'unité SI, et l'expression entre crochets représente le facteur de proportionnalité pour passer de l'unité adimensionnée de LJ à l'unité SI (cf. Tab 2.ii),
- (3) si l'unité est mentionnée, il est fait référence à l'unité SI (présentation classique).

Grandeur	Représentation	Valeur	Correspondance	Unités SI
		lue $[A]$	en $[SI]$	
Dimension	$r[\sigma]$	x	$x \times \sigma$	[m]
Température	$T[\epsilon/k_b]$	x	$x imes \epsilon/k_b$	[K]
Energie	$E[\epsilon]$	x	$x imes \epsilon$	[J]
Pression	$P_h[\epsilon/\sigma^3]$	x	$x imes \epsilon / \sigma^3$	[Pa]
Temps	$t[\sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\epsilon}]$	x	$x\times \sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\epsilon}$	[s]
Force	$F[\epsilon/\sigma]$	x	$x imes \epsilon / \sigma$	[N]
Masse volumique	$ ho[m/\sigma^3]$	x	$x \times m/\sigma^3$	$[kg \cdot m^{-3}]$
Tension de surface	$\gamma[\epsilon/\sigma^2]$	x	$x \times \epsilon/\sigma^2$	$[N \cdot m]$

TABLEAU 2.11. Tableau expliquant la correspondance entre les différents systèmes d'unités.
Le modèle utilisé pour les films de polymère. Les simulations de DM permettent de prédire le mouvement des particules à l'intérieur de la matière par intégration numérique des équations du Principe Fondamental de la Dynamique. Dans ce travail, les forces de gravité ne sont pas prises en compte, c'est à dire que $\vec{g} = \vec{0}$. Le pas d'intégration δt intervenant dans les algorithmes d'intégration des équations, basés sur la formule de développement limité de Taylor (théorème 10.5.1), sera de $\delta t = 0.01\tau$ sous le logiciel Md-Spherical et de $\delta t = 0.005\tau$ sous LAMMPS. Plus de détails sur l'intégration des équations du mouvement sont au chapitre 10. Ces deux valeurs de pas d'intégration sont couramment admises et validées comme étant suffisamment précises, et nos premières comparaisons entre des résultats obtenus sous LAMMPS et sous Md-Spherical n'ont pas révélé de différence notable. Néanmoins par précaution, nous avons choisi un pas d'intégration plus faible pour gagner en précision pour nos futures simulations de rayure, car les forces agissant sur les particules y seront plus grandes qu'en indentation. Les tests de nano-indentation et de nano-rayure sollicitant des volumes de matière se rapprochant du VER d'un polymère amorphe, les simulations de DM deviennent alors pertinentes.

Dans toute cette partie, nous étudierons l'indentation et la rayure avec une pointe parfaitement conique sur un film de polymère amorphe linéaire. Les polymères réticulés avec liaisons chimiques fortes entre les macrochaînes seront exclus dans cette étude. Le modèle de polymère n'autorise que les noeuds physiques entre les chaînes. Nos films de polymère seront constitués de chaînes de longueur $N_p = 64$ particules. Pour l'étude de l'indentation, des films de polymère contenant $N_c = 192$ chaînes et $N_c = 1536$ chaînes seront utilisés. Pour l'étude de la rayure, des films de polymère contenant $N_c = 576$ chaînes seront utilisés. Le film 64×576 est le film 64×192 dupliqué trois fois selon Z, alors que le film 64×1536 est le film 64×192 dupliqué deux fois selon X, Y et Z.



FIGURE 2.11. Illustration de la modélisation du contact en simulations de DM. Les chaînes de polymère sont modélisées avec un modèle de chaînes flexibles. La pointe est parfaitement lisse, ou est modélisée avec des particules. Les dimensions de la boîte de simulation sont indiquées sur le schéma, et les différents cas étudiés sont au tableau 2.iii.

Il est important de noter que la longueur de nos chaînes est proche de la longueur d'enchevêtrement, notée N_e , pour les fondus vitreux "bead-spring melts". Cette longueur d'enchevêtrement N_e est le nombre de monomères entre enchevêtrements, et est donnée par le nombre de monomères par segments de Kuhn du chemin primitif [64]. On rapelle que la longueur de Kuhn caractérise la rigidité locale d'une chaîne de polymère, et est égale au double de la longueur de persistence [65]. Cette longueur d'enchevêtrement a été calculée à $N_e \approx 65$ entre autre dans les travaux de Everaers *et al.* [64]. De ce fait nous pensons que les enchevêtrements auront une faible influence sur les propriétés mécaniques de notre polymère numérique.

Les chaînes linéaires de polymère seront simulées à l'aide d'un modèle mathématique de chaînes flexibles (flexible chain model for generic bead-spring model). Une **configuration** désigne la position de toutes les particules contenues dans une boîte de simulation à un instant t. Premièrement, la connectivité des chaînes est assurée par un potentiel harmonique d'élongation comme à la relation (10.2.19), noté $U_{\acute{e}lo}$ ou U_{bond} , avec une raideur de liaison $k_i^{\acute{e}lo} = k_{bond} = 1111\epsilon/\sigma^2$ et une longueur de liaison à l'équilibre $r_0 = 0.967\sigma$. La longueur R_i est la longueur de liaison entre deux particules (ou monomères) consécutives dans une chaîne. Les travaux de Peter et al. [66] ont montré que ce potentiel harmonique était très similaire au modèle de Bennemann, utilisant le potentiel FENE de la relation (10.2.32) couplé au potentiel LJ. Deuxièmement, les particules de la même chaîne, n'étant pas directement liées, ainsi que les particules n'appartenant pas à la même chaîne interagissent via un potentiel LJ [12-6], à la relation (10.2.29), tronqué à $r_c = 2.3\sigma$, et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.02684\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel, comme l'explique la relation (10.2.34). La distance r_{ij} est la distance entre deux monomères. Une caractérisation complète de ce modèle a été développée dans les travaux de Peter et al. [66]. Le cas des modèles de chaînes semi-flexibles ne sera pas étudié, car ces modèles peuvent introduire des zones où le polymère cristallise, ce qui exige d'étudier des volumes élémentaires beaucoup plus grand pour atteindre le VER d'un polymère semi-cristallin : les polymères étudiés seront alors strictement **amorphe**.

Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les directions X et Z de la boîte de simulation. La taille des différentes boîtes de simulation sont récapitulées au tableau 2.iii. Les films de polymère reposeront sur un substrat infiniment rigide, que nous nommerons aussi "mur". Leur surface supérieure sera laissée libre, de sorte que la pression hydrostatique P_h en surface soit nulle : $P_h = 0$. L'interaction entre le film et le mur sera modélisée par un potentiel $LJ \lceil 12 - 6 \rceil$, noté $U_{wall} = U_{LJ}(y)$ à partir de l'équation (10.2.29), où y désigne la distance normale entre une particule et le mur, donc dans la direction Y. Dans le cas des simulations sous **LAMMPS** sur les films 64×576 et 64×1536 , les particules au fond du film, comprises dans un volume de dimension L_x , 1.5σ et L_z suivant X, Y et Z respectivement, sont attachées au fond du film à l'aide de ressorts de raideur identique $k_{spring}^{attach} = 10\epsilon/\sigma^2$ (commande "fix **spring/self**"). Ainsi à chaque pas d'intégration, une particule i est soumise à une force de rappel $\vec{F}_{spring \to i}$ à la relation (2.i),

$$\vec{F}_{spring \to i} = k_{spring}^{attach} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{init})^2, \qquad (2.i)$$

où $\vec{r_i}$ est le vecteur position de la particule *i* à *t*, et $\vec{r_{init}}$ est le vecteur position de la particule *i* au début de la simulation numérique. Cet attachement évite que le film se déplace avec la pointe lors de la rayure (son centre de masse bouge peu dans le temps), ou encore qu'il s'accroche complètement à la pointe lors de l'indentation avec de l'adhésion.

Les simulations numériques de DM seront réalisées dans l'ensemble canonique, auquel correspond le système NVT. Le nombre $N = N_c N_p$ de particules dans la boîte de simulation reste constant au cours de la simulation. Le volume de la boîte parallélépipédique de simulation, défini à la relation (10.3.3), est maintenu constant pendant la simulation. Enfin, la température cinétique T moyenne du film, défini à la relation (10.3.8), est régulée autour de la valeur de consigne à l'aide d'un thermostat, qui sera présenté plus en détail lors de la présentation des résultats. Par ailleurs, chaque film de polymère étudié est préalablement préparé, puis équilibré sur une durée minimum de 10 000 τ comme illustré à la figure 10.2.13 et à la partie s'y réferrant : tous les films étudiés sont initialement dans un état d'équilibre sous une température stable.

La température cinétique quantifie l'énergie cinétique de l'ensemble des particules, et de ce fait mesure l'agitation thermique des particules du système. L'association d'un modèle de chaîne de polymère et d'une température cinétique imposée permet de modéliser un matériau polymère visqueux, contrairement au cas d'un matériau purement cristallin où certes la température cinétique est imposée, mais l'interaction entre les particules, agencées suivant un réseau cristallin bien précis, se limitent le plus souvent à un potentiel LJ. L'influence indirecte du thermostat sur les phénomènes dissipatifs au sein du matériau numérique se traduit alors par l'agitation thermique défini par la température cinétique de consigne. Une influence secondaire du thermostat sur la dissipation d'énergie est la vitesse à laquelle l'énergie, apportée par une perturbation, est évacuée par le thermostat. La formulation associée au thermostat n'est alors pas majoritairement responsable de la viscosité du modèle numérique de polymère. C'est plutôt l'agitation thermique et la longueur des chaînes qui jouent majoritairement un rôle dans la viscosité du polymère.

Films de polymère	L_x	L_y	L_z
64×192	$30[\sigma]$	$30[\sigma]$	$30[\sigma]$
64×1536	$60[\sigma]$	$60[\sigma]$	$60[\sigma]$
64×576	$30[\sigma]$	$30[\sigma]$	$90[\sigma]$

TABLEAU 2.111. Taille des boîtes de simulation (les contours sont en gris sur la figure 2.11).

Modélisation du contact en simulation de DM. L'indenteur conique à base circulaire (demi - angle au sommet θ) est choisit pour ses propriétés d'homotéthie. Le pilotage de l'indenteur se fera soit en déplacement (enfoncement sous la surface controllé), soit en force (force sur l'indenteur controllée). La pointe est modélisée de plusieurs façons.

Dans le premier cas (cf. Fig 2.ii), l'indenteur sera modélisé par une zone interdite parfaitement conique et parfaitement lisse : nous parlerons alors de pointe lisse et indéformable. Pour le pilotage en déplacement, la zone interdite parfaitement conique se déplace dans l'espace en gardant sa forme initiale. Pour le pilotage en force, la résultante totale appliquée sur zone interdite parfaitement conique est pilotée, mais cette dernière garde également sa forme initiale. Concernant l'interaction entre les particules de la pointe et celles du film de polymère, un potentiel $LJ \lceil 12 - 6 \rceil$ est utilisé, relation (10.2.29), et tronqué à $r_c = 1.12\sigma$, et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.99982\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel. La distance r_{ij} devient r, et désigne la distance normale entre une particule et la surface du cône. Les conditions introduites assurent une interaction purement répulsive, ce qui occasionne un contact parfaitement glissant (la pointe est parfaitement lisse).

Dans le deuxième cas (cf. Fig 2.ii), l'indenteur sera modélisé avec des particules, dont la masse

est 10 fois plus grande que celle des particules du film de polymère³. Pour le pilotage en déplacement, la pointe est un système NVE sans réactualisation des vitesses (fix NVE/noforce), car les forces sur les particules de la pointe ne sont pas prises en compte. Ainsi, la position de la pointe dans le temps est fixée, et seul un mouvement d'ensemble est possible. L'indenteur est aussi indéformable dans ce cas. Pour le pilotage en force, la pointe est un système NVE (fix NVE) avec réactualisation des vitesses. A chaque pas de calcul, chaque particule subit la même force imposée (fix aveforce), si bien que la force totale sur le système est controlée, tout en assurant le fait que l'indenteur soit indéformable. La pointe est générée à partir d'un ensemble de particules arrangées selon une structure cristallographique cubique centrée, et évidé par exclusion à partir d'un volume virtuel en forme de cône parfait. Les particules de la pointe ont le même diamètre σ que celles du film. Deux pointes de rugosités différentes ont été étudiées (cf. Fig $_{2,iv}$) : la première, notée "Tip $1 \times$ ", où les particules se touchent sans s'interpénétrer; la seconde, notée "Tip $2\times$ ", contenant deux fois plus de particules que la pointe "Tip $1\times$ ", et où sont autorisés les recouvrements entre particules ⁴. La rugosité conventionnelle ⁵ R_t des pointes "Tip 1×" ou "Tip 2×" dépend de l'interpénétrabilité ou non des particules, mais aussi du motif cristallographique choisi : son estimation est délicate, et elle convient à des échelles macroscopiques. On introduit alors la rugosité effective R_t^{eff} , ayant plus de sens physique, car elle tient compte de l'emboîtement limite entre particules. Pour simplifier le problème, nous considérons le motif à partir d'une coupe transversale (suivant l'axe du cône) de chacune des pointes. On obtient alors un motif de longueur d'onde σ (resp. $\sigma/2$), une rugosité conventionnelle $R_t = \sigma/2$ (resp. $R_t \approx 0.07\sigma$) pour la pointe "Tip 1×" (resp. "Tip 2×"), et une rugosité effective $R_t^{eff} \approx 0.13\sigma$ (resp. $R_t^{eff} \approx 0.03\sigma$) pour la pointe "Tip 1×" (resp. "Tip 2×"), ce que montre la figure 2.iii. Concernant l'interaction entre les particules de la pointe et celles du film de polymère, un potentiel LJ [12-6] est utilisé, relation (10.2.29). Dans un premier choix, il sera tronqué à $r_c = 1.12\sigma$, et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.99982\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel. La distance r_{ij} est la distance entre une particule du film et une particule de la pointe. Les conditions introduites ici assurent une interaction purement répulsive. Dans un second choix, il sera tronqué à $r_c = 2.30\sigma$, et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.02684\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel. Les conditions introduites ici assurent une interaction répulsive attractive.



FIGURE 2.111. Estimation de la rugosité conventionnelle et effective des pointes utilisées.

^{3.} Ceci permet de diminuer les oscillations observées lors du pilotage en force.

^{4.} Il n'y a pas d'interaction entre les particules de la pointe. Ce recouvrement ne pose pas problème.

^{5.} La rugosité conventionnelle R_t est la hauteur maximale du profil d'un pic à un creux.



FIGURE 2.1V. Illustration schématique sur la génération des pointes constituées à base de particules de même taille que celles du film de polymère. Deux pointes de rugosités différentes ont été étudiées : la première, notée "Tip $1 \times$ ", où les particules se touchent sans s'interpénétrer; la seconde, notée "Tip $2 \times$ ", contenant deux fois plus de particules que la pointe "Tip $1 \times$ ", et où sont autorisés les recouvrements entre particules. Le motif de surface à une longueur d'onde σ (resp. $\sigma/2$) et une rugosité $R_t = \sigma/2$ (resp. $R_t = (2 - \sqrt{3}) \cdot \sigma/4 \approx 0.07\sigma$) pour la pointe "Tip $1 \times$ " (resp. "Tip $2 \times$ ").

Estimation de la T_q des films de polymère. Il existe de nombreux moyens pour estimer la transition vitreuse T_a moyenne d'un film de polymère en simulations de DM, dont notamment la méthode de dilatométrie. Celle ci consiste à étudier l'épaisseur du film ⁶ $h_{th,f}$ en fonction de la température T au cours d'un refroidissement avec un taux de $\Gamma_T^{cool} = 2 \cdot 10^{-5}$. Ce taux de refroidissement Γ_{T}^{cool} spécifique a été jugé comme suffisamment lent dans des études antérieures, bien que le polymère soit dans un état hors - équilibre au franchissement vers le bas de la T_q (par exemple les temps de relaxation monomériques tendent vers l'infini dans ce cas). L'épaisseur du film $h_{th,f}$ est calculée à l'aide du profil de densité $\rho(Y)$ du film le long de l'axe Y et de la méthode GDS (Gibbs Dividing Surface) [66]. Le film part d'un état fondu $(T \gg T_g)$ puis est refroidi vers l'état vitreux $(T \ll T_q)$. La transition vitreuse est déterminée par l'intersection des regressions linéaires de la branche liquide et de la branche vitreuse. Les travaux de Peter etal. [66] ont notamment montré que pour un film libre - supporté, la température de transition vitreuse dépend de l'épaisseur du film dans la direction Y ici. Les films 64×192 et 64×576 auront la même transition vitreuse T_q , puisqu'ils ont la même dimension suivant la direction Y, par contre le film 64×1536 aura une transition vitreuse différente. Cependant au regard des figures 2.v et 2.vi, il est possible de retenir une température de transition vitreuse moyenne de $T_q = 0.40$ pour tous nos films de polymère.



FIGURE 2.v. Dilatométrie appliquée au film 64×192 : $T_g = 0.39$.

FIGURE 2.VI. Dilatométrie appliquée au film 64×1536 : $T_g = 0.41$.

Estimation de la hauteur d'un film. La hauteur du film h_f est la hauteur moyenne du profil en surface, contrairement à l'épaisseur du film $h_{th,f}$, qui mesure plutôt l'épaisseur où les particules sont rassemblées, ce qu'illustre la figure 2.vii. Pour l'indentation ou la rayure, l'épaisseur moyenne du film $h_{th,f}$ n'est pas vraiment utile, mais il faut plutôt connaître la hauteur du film h_f sous la pointe. L'épaisseur moyenne du film $h_{th,f}$ est calculée à partir du profil de densité $\rho(Y)$, défini dans sa version continue⁷ à la relation (2.ii) avec $m_i = 1$, et de la méthode GDS (Gibbs Dividing Surface). Pour cela, le film est coupé suivant la direction Y en tranches d'épaisseur ΔY de coordonnée moyenne Y_{moy} , et les particules vérifiant $y_i \in [Y_{moy} - \Delta Y/2; Y_{moy} + \Delta Y/2]$ y sont comptabilisées $(m_i = 1)$, où y_i est la coordonnée de chaque particule suivant la direction Y. Ceci constitue la version discrète du profil de densité à la relation (2.111) à partir de la version continue et en utilisant la définition (2.v). Plus de détails sur cette méthode sont dans les travaux de Peter *et al.* [66].

^{6.} L'épaisseur $h_{th,f}$ ne doit pas être confondue avec la dimension L_y de la boîte de simulation 7. La relation (2.ii) vient de l'égalité $\int_0^{+\infty} L_x L_z \rho(Y) dY = \int_0^{+\infty} \sum_{i=1}^N m_i \delta(Y - y_i) dY$.

$$\rho(Y) = \frac{1}{L_x L_z} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \cdot \delta(Y - y_i) \right\rangle$$
(2.ii)

$$\rho(Y_{moy}) = \frac{1}{L_x L_z \cdot \Delta Y} \cdot \left\langle \sum_{y_i \in tranche} m_i \right\rangle$$
(2.iii)

REMARQUE 2.i. L'image de x par la fonction de Dirac, notée $\delta(x)$, est défini comme étant la limite de l'image de la fonction f à la relation (2.v), lorsque ΔL tend vers 0.

$$\delta(x) = \lim_{\Delta L \to 0} f(x) \tag{2.iv}$$

$$f(x) = \begin{cases} 1/\Delta L & \text{si } x \in [-\Delta L/2; +\Delta L/2] \\ 0 & \text{si } x \notin [-\Delta L/2; +\Delta L/2] \end{cases} \quad et \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1 \qquad (2.v)$$



FIGURE 2.VII. Différence entre épaisseur et hauteur du film de polymère à partir du profil de densité $\rho(Y)$.

A la hauteur de film h_f correspond généralement une force sur la pointe de l'ordre de la décade ($0.0 < P \leq 10.0$), ce qui peut être considéré comme étant la zone moyenne où la force sur la pointe devient signicativement non nulle, et donc la hauteur pour laquelle la pointe commence à entrer en "contact" avec le film. A partir de mesures de profils réalisées à différentes températures sur des films 64×192 et 64×576 , nous obtenons les valeurs récapitulées au tableau 2.iv et illustrées à la figure 2.viii. Cette précédente technique de calcul de h_f est néanmoins assez lourde en calcul. Pour le film 64×1536 , nous avons préféré mesurer l'épaisseur du film à l'aide du profil de densité du film le long de l'axe Y, mais sans la méthode GDS. Ceci conduit également à un bon résultat pour estimer la zone où la pointe commence à entrer en "contact" avec le film, et les valeurs sont récapitulées au tableau 2.iv. Généralement, une différence de l'ordre de 10[%] a été observée entre h_f et $h_{th,f}$, avec $h_{th,f} < h_f$.



FIGURE 2.VIII. Hauteur moyenne du profil du film en fonction de T.



FIGURE 2.1X. Profil de densité pour différentes températures (film 64×192).



FIGURE 2.x. Profil de densité pour différentes températures (film 64×576).

FIGURE 2.XI. Profil de densité pour différentes températures (film 64×1536).

Les figures 2.ix, 2.x et 2.xi montrent les profils de densité $\rho(Y)$ des films le long de l'axe Y, et permettent d'estimer leur hauteur. La figure 2.ix montre que les profils de densité sont identiques quelque soit le logiciel de simulation utilisé (MdS ou LAMMPS), ce qui montre une reproductibilité entre les deux logiciels. Ensuite, la figure 2.x montre que la hauteur du film 64×576 est la même que celle du film 64×192 . Enfin, la figure 2.xi montre que la hauteur du film 64×1536 est quasiment le double de celle du film 64×192 . Ces résultats confirment ce qui était attendu au départ.

Films	64×192	2	64×576	64×1536
Т	h_f mesurée	h_f fitée	h_f	h_{f}
0.20	$14.07\sigma\pm0.03\sigma$	14.04σ	14.00σ	27.55σ
0.30	$14.24\sigma\pm0.02\sigma$	14.27σ		
0.35	$14.33\sigma\pm0.03\sigma$	14.38σ		
0.38	$14.50\sigma\pm0.02\sigma$	14.45σ		
0.40	$14.46\sigma\pm0.04\sigma$	14.50σ	14.50σ	28.00σ

TABLEAU 2.IV. Hauteurs moyennes des films étudiés.

CHAPITRE 3

Analyse qualitative de la modélisation du contact normal

Sommaire

1.	Simulations de l'indentation et étude de faisabilité	70
1.1.	Indentations à pilotage en déplacement	72
1.2.	Indentations à pilotage en force	77
2.	Transition vers des systèmes de plus grande taille	82
2.1.	Mise en évidence de l'influence du substrat pour les films 64×192	83
2.2.	Indentations sur des films 64×1536 de plus grandes dimensions	84
3.	Comparaison qualitative avec des résultats expérimentaux	88
3.1.	Essais expérimentaux sur des réseaux d'Epoxy	88
3.2.	Essais de recouvrance en simulations de DM sur films $64 imes 192$	94
4.	Récapitulatif et conclusion partielle	97

Les simulations de DM sont un outil intéressant permettant d'apporter des éléments de réponses aux mécanismes de déformations nanoscopiques apparaissant lors de l'essai de nanoindentation. Quelques travaux préalables de modélisation de cet essai de nano-indentation existent, comme ceux de Pätzold *et al.* sur des films de polymères amorphes [67,68]. Ils traitent du problème de l'indentation avec un couteau, et se limitent ainsi à un problème en déformations planes. Leurs travaux montrent notamment que l'approche des simulations de DM permet de calculer des champs locaux de déformations, de contraintes (virielles) et d'énergies. Les travaux de Yashiro *et al.*, sur l'indentation d'un film de polyethylène amorphe ou cristallin |69| avec un indenteur sphérique, révèlent l'apparition de déformations locales sous l'indenteur. Dans le cas d'un film amorphe, les chaînes sont localement orientées pendant l'indentation, ce qui est caractérisé par une diminution de l'entropie du système. Plus récemment, les travaux de Lee et al., sur l'indentation d'un film de Methyl Methacrylate reposant sur un substrat constitué d'or (Au(111)), accentuent le fait que les simulations de DM permettent d'étudier de façon appropriée les propriétés mécaniques de films en prenant en compte les problèmes d'interfaces, qui ne sont plus négligeables à ces échelles [70]. Dans ce chapitre 3, nous allons montrer que nos simulations de DM de l'essai de nano-indentation donnent des résultats d'expériences "numériques" similaires à ce qu'il est possible d'observer expérimentalement. Ceci nous permettra de justifier la faisabilité et l'originalité de notre approche. Il sera montré qu'il est envisageable d'estimer des propriétés mécaniques à partir des essais de nano-indentation en simulations de DM de la même façon que dans les essais de nano-indentation expérimentaux, en analysant la raideur de contact à la décharge sur la courbe force - enfoncement ($P vs \delta$). Enfin, nous étudierons la rhéologie du film de polymère en fonction du temps et de la température à travers des essais de recouvrance. Cette étude confortera l'intérêt fondamental de la formulation thermodynamique statistique des simulations de DM. Nous arriverons d'ailleurs à la conclusion que cette formulation permet d'étudier des changements micro / nano-structuraux dans la structure de la matière, puisqu'elle adapte naturellement la rhéologie du film de polymère, ce qui sera d'une grande utilité pour les futurs chapitres.

1. Simulations de l'indentation et étude de faisabilité

Pour étudier qualitativement la rhéologie des films de polymères, des indentations à vitesse de déplacement constante $(d\delta/dt = Cte)$ et à vitesse de chargement / déchargement constante (dP/dt = Cte) sont réalisées, ceci pour mettre en évidence la viscoélasticité et/ou la viscoplasticité des polymères ainsi que l'équivalence temps - température (une augmentation de $\dot{\epsilon}$ correspond à une diminution de T, et vice versa) d'un point de vue des simulations numériques de DM. Nos premières simulations utilisent le logiciel **Md-Spherical**, où les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme de "Velocity Verlet" (10.5.2), décrit au chapitre 10, avec un pas de temps (ou d'intégration) $\delta t = 0.01\tau$. La période d'écriture des configurations est de 50τ , et la période d'écriture des grandeurs instantanées thermodynamiques (pression, température, volume, etc...) ou mécaniques (forces, déplacements, vitesses, etc...) est de 0.05τ , soit tous les 5 pas d'intégration. La régulation de la température instantanée cinétique autour de la température cible $T_{cible} = T$ se fait grâce à un thermostat DPD (10.4.11) avec un paramètre de friction $\zeta = 0.5\tau^{-1}$. Pour ce thermostat, les équations du mouvement des particules sont un mélange de dynamique newtonnienne, provenant des forces dérivant des potentiels d'interactions entre les particules, de dynamique brownienne, caractérisée par des forces stochastiques agissant sur les particules, et enfin de dynamique de Stockes, modélisant le mouvement des particules dans un "bain fluide". La dynamique brownienne et de Stokes sont liées, et dépendent de la température par le biais du théorème de fluctuation - dissipation, présenté aux relations (10.4.18) et (10.4.19) pour ce thermostat¹. Ces deux modes de dynamique des particules permettent de modéliser les phénomènes de dissipation de la chaleur au sein du modèle de polymère numérique, suite à une perturbation tendant à écarter le système de la température cinétique de consigne. La viscosité du polymère est par contre prise en compte par l'agitation thermique des particules et par le modèle mathématique de chaînes (chaînes flexibles). Le thermostat ne représente qu'une petite perturbation.

Dans ce chapitre, nous étudierons essentiellement les courbes "force vs. enfoncement" des polymères, notées $(P \ vs \ \delta)$ et présentées à la figure 3.1.1. Premièrement, la courbe de chargement donne des informations sur la dureté du film $H = P/\mathbf{A_c}$. Dans le cas de pilotages en déplacement ou en force exponentiels, où le polymère est sollicité à $\dot{\epsilon}_r = Cte$, elle est bien ajustée par la loi présentée à la relation (3.1.1) avec $C \to 0$. La dureté H est indépendante de l'enfoncement, car $H = A \cdot \delta_c^2/(\pi \tan^2 \theta \cdot \delta_c^2) = Cte$. Dans le cas de pilotages en déplacement ou en force linéaires, où le polymère n'est pas sollicité à $\dot{\epsilon}_r = Cte$, elle est généralement bien ajustée par la loi présentée à la relation (3.1.1) avec $C \neq 0$. La dureté H dépend en quelque sorte de l'enfoncement.

$$P = A \cdot \delta^2 + C \cdot \delta = (A + C/\delta) \cdot \delta^2$$
(3.1.1)

$$P = A \cdot (\delta - \delta_f)^m \tag{3.1.2}$$

$$S = (dP/d\delta)_{max} = Am \cdot (\delta_{max} - \delta_f)^{m-1}$$
(3.1.3)

Deuxièmement, la courbe de déchargement donne plutôt des informations sur la raideur ou la rigidité du film. Dans le cas d'une décharge purement élastique, généralement obtenue sur les matériaux à comportement élastoplastique, les travaux d'Oliver *et al.* ont montré que cette courbe au déchargement est bien ajustée par la loi présentée à la relation (3.1.2) **[11]**. La raideur

^{1.} Le théorème de fluctuation - dissipation est un théorème de la thermodynamique statistique. Il relie les fluctuations internes dans un système à la partie dissipative de sa réponse à une excitation extérieure. Il a été démontré par Callen et Welton en 1951, mais nous ne détaillons pas plus.

initiale à la décharge S s'exprime dans un tel cas comme à la relation (3.1.3). Pour les polymères, la raideur S peut devenir négative, car la décharge n'est plus purement élastique. Il est possible de s'approcher d'une décharge purement élastique en augmentant la vitesse de déchargement $\dot{P}_{déch}$ dans le cas d'un pilotage en force, ou encore en augmentant la vitesse de déchargement $V_{déch}$ dans le cas d'un pilotage en déplacement. Néanmoins, la raideur S peut encore être fonction de ces paramètres.



FIGURE 3.1.1. Illustration schématique sur la courbe "force vs. enfoncement" et sur les paramètres importants. Nous différencions qualitativement le cas où la décharge est purement élastique et celui où elle ne l'est plus.

L'étude qualitative du comportement mécanique du film de polymère face à l'essai d'indentation requiert une stabilité de la température d'étude au cours de l'essai, ceci afin que le film ait une rhéologie moyenne correspondant à la température cible. Cette tâche est attribuée au thermostat, mais un échauffement peut apparaître et provoquer des gradients dans le comportement mécanique. La figure 3.1.2 montre que pour les 4 vitesses étudiées, la température fluctue faiblement autour de T = 0.2 et T = 0.4 (températures d'étude) au cours du temps : l'échauffement au cours de l'indentation est négligeable. Pour les vitesses les plus rapides ($V = \{10^{-1}; 10^{-2}\}$), dont la gamme de temps correspondante sur la figure 3.1.2 est entre 10 000[τ] et 12 000[τ], les fluctuations sont les plus élevées mais restent faibles. La vitesse $V = 10^{-3}$ offre un meilleur compromis entre stabilité des grandeurs étudiées et temps de calculs.



FIGURE 3.1.2. Evolution de la température pour les vitesses d'indentation étudiées. La vitesse $V = 10^{-1}$ s'étend de $10\ 000[\tau]$ à $10\ 200[\tau]$, $V = 10^{-2}$ s'étend de $10\ 000[\tau]$ à $12\ 000[\tau]$, $V = 10^{-3}$ s'étend de $10\ 000[\tau]$ à $26\ 000[\tau]$, et enfin $V = 10^{-4}$ s'étend de $10\ 000[\tau]$ à $170\ 000[\tau]$.

1.1. Indentations à pilotage en déplacement

Pour trois géométries de cônes $\theta = 30^{\circ}$, $\theta = 45^{\circ}$ et $\theta = 60^{\circ}$, des indentations sur des films 64×192 ont été réalisées. Le pilotage est en déplacement avec vitesses de chargement / déchargement linéaires, soit $V_{ind} = Cte$ et $V_{d\acute{e}ch} = Cte$. Le cas le plus étudié sera celui où $V_{ind} = V_{dech} = V = Cte$. La pointe est modélisée par un potentiel lisse mobile purement répulsif : le contact est pour l'instant parfaitement glissant. Les enfoncements sont de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, et donc proportionnels au diamètre σ d'une particule. Nous analyserons le cas classique des indentations chargement - déchargement, mais aussi celui des tests de relaxation de contact, qui consistent en un chargement à une vitesse V_{ind} , puis en un maintien du déplacement final. Ce dernier test permet de mettre en évidence la relaxation des contraintes internes dans le matériau.

1.1.1. Indentations classiques chargement - déchargement

Les courbes "brutes" issues de simulations de DM sont toujours entachées de fluctuations, provenant de l'aspect statistique dans l'approche de la thermodynamique microscopique. Pour étudier des grandeurs transitoires, telle que la courbe d'indentation (P vs δ), il faut théoriquement procéder à des tests de répétabilité, afin de valider le **postulat de répétabilité** décrit au chapitre 10. Nous avons alors réalisé des indentations à différents endroits du film de polymère. Les résultats sont aux figures 3.1.3 et 3.1.4, où chaque courbe présentée est un lissage de la courbe "brute" (données "brutes" avec un point tous les 0.05τ) avec une moyenne par paquets (10.1.10), dont la fenêtre est de N = 1000 points. Pour le cône de 30° , des fluctuations plus prononcées que pour le cône de 60° sont observées entre les différents essais. Ceci provient du fait que l'aire de contact est beaucoup plus faible pour le cône de 30° que pour le cône de 60°, ceci entrainant un nombre de particules en interaction plus faible et donc une part plus importante des fluctuations par rapport à la réponse moyenne. Néanmoins, les figures 3.1.3 et 3.1.4 révèlent que les réponses $(P vs \delta)$ pour chaque test restent identiques aux fluctuations près, et les fluctuations sur la réponse moyenne sont naturellement "gommées" pour les tests de répétabilité. A la vue de ces résulats, nous pouvons justifier de la répétabilité de nos simulations, et la supposer acquise en première approche pour de futures simulations.



FIGURE 3.1.3. Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 30^{\circ}$. La courbe en trait plein est la moyenne des autres courbes.



FIGURE 3.1.4. Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 60^{\circ}$. La courbe en trait plein est la moyenne des autres courbes.

Cependant, la réalisation de tests de répétabilité est très coûteuse en temps de calculs. A partir d'une courbe "brute" et du postulat de répétabilité (démontré précédemment pour l'indentation), la courbe "brute" est lissée à l'aide d'une moyenne par paquets comme à la relation (10.1.10), dont la fenêtre de points N est fonction de la vitesse de déplacement de l'indenteur et de la période d'écriture des données (un point tous les 0.05τ). Les paramètres les plus fréquemment utilisés pour la taille de la fenêtre de points N sont récapitulés au tableau 3.1.1, et sont à considérer comme étant des paramètres empiriques donnant des courbes suffisamment lissées suivant un critère visuel. Désormais, tous les résultats présentés dans ce chapitre 3 seront implicitement un lissage de la courbe "brute" (un point tous les 0.05τ) par un procédé de moyenne par paquets.

V_{ind}	N
10^{-4}	entre 1000 et 10000
10^{-3}	1000
10^{-2}	100
10^{-1}	entre 10 et 100

TABLEAU 3.1.1.	Taille des fenêtres de moyenne par paquets utilisées
	dans ce chapitre 3 pour les indentations à $V = Cte$.

Pour mieux illustrer les tendances observées, nous juxtaposons à la courbe $(P \ vs \ \delta)$ au chargement, un ajustement de cette phase à l'aide de la loi $P = A\delta^2 + C\delta$ à la relation (3.1.1) sur la plage $\delta \in [0; 5]$. Le paramètre A est homogène à une pression (dureté), et permet de comparer qualitativement les différentes conditions d'essais, même si l'influence du substrat se fait sentir pour $\delta > 5$. Tout d'abord, nous observons une diminution de la charge sur l'indenteur, à enfoncement sous la surface égal, à mesure que l'angle θ diminue, ce que montrent les figures 3.1.5 et 3.1.6. Elles montrent notamment une diminution du paramètre A, qui passe d'une valeur de 43.33 (resp. 27.68) pour le cône de 60° à une valeur de 4.68 (resp. 1.34) pour le cône de 30° à T = 0.2 (resp. à T = 0.4). Ces résultats étaient attendus : pour un même enfoncement l'aire de contact et P diminuent avec θ , et la dureté en fait de même. Des essais expérimentaux à température ambiante sur PMMA coulé avec deux indenteurs classiques Berkovich ($\theta = 70.3^{\circ}$) et Cube Corner ($\theta = 42.3^{\circ}$) viennent confirmer cette tendance, comme le montre la figure 3.1.7.



FIGURE 3.1.5. Essais (T = 0.2) pour différents angles θ , montrant une diminution de A avec θ .



FIGURE 3.1.6. Essais (T = 0.4) pour différents angles θ , montrant une diminution de A avec θ .

La figure 3.1.8 récapitule les valeurs des paramètres A et C pour les trois cônes, les deux températures de T = 0.2 et T = 0.4, et une vitesse d'indentation de $V = 10^{-3}$. Elle montre bien que A augmente avec θ et diminue avec T. Par régressions des valeurs numériques de A avec une loi du type $A(\theta) = e^{a \cdot \theta + b}$, il est possible d'estimer la valeur de A pour $\theta = 70.3^{\circ}$ (A = 102.46 à T = 0.2, et A = 88.92 à T = 0.4), ce qui servira par la suite.



diminution de A avec θ .

les trois cônes (DM), les deux températures et $V = 10^{-3}$.

Les figures 3.1.9 et 3.1.10 montrent également la dépendance de la force P en fonction de la vitesse $V = d\delta/dt$: lorsque V augmente, la force sur l'indenteur et la dureté du film augmentent, puisqu'à T = 0.2, A vaut 42.02 à $V = 10^{-4}$ et 55.02 à $V = 10^{-2}$, et à T = 0.4, A vaut 8.89 à $V = 10^{-4}$ et 35.94 à $V = 10^{-2}$. Ceci est une conséquence typique de la viscosité des polymères (viscoélasticité et/ou viscoplasticité). En effet lorsque le mouvement de l'indenteur est plus rapide, les chaînes de polymère ont nettement moins le temps de relaxer suite à la perturbation, c'est à dire moins de temps pour évoluer vers une nouvelle configuration "naturelle" d'équilibre à énergie interne minimale. Les chaînes sont alors déformées vers une configuration non - relaxée qui demande une plus grande force sur l'indenteur pour être atteinte. Il est possible de remarquer également que cette tendance est beaucoup plus marquée à une température de T = 0.4 au niveau de la transition vitreuse du film de polymère, qu'à une température de T = 0.2 bien en dessous de la transition vitreuse.



FIGURE 3.1.9. Indentation à T = 0.2pour deux vitesses de chargement V(a just ements sur $\delta \in [0; 5]$).



FIGURE 3.1.10. Indentation à T = 0.4pour deux vitesses de chargement V(a just ements sur $\delta \in [0; 5]$).

La figure 3.1.11 montre qu'une augmentation de la température T provoque une diminution de la dureté du film, pour une même vitesse de déplacement V. En effet, le paramètre A passe d'une valeur² de 43.33, pour T = 0.2, à 22.76, pour T = 0.4, et ceci pour une vitesse $V = 10^{-3}$. Ceci s'explique par le fait que l'agitation thermique des particules est beaucoup plus élevée à T = 0.4 qu'à T = 0.2. Les chaînes de polymère relaxent plus rapidement à température plus élevée, car leur énergie cinétique plus élevée autorise des sauts plus fréquents d'un puit de potentiel LJ vers un autre. Cette relaxation plus rapide des chaînes demande alors une force sur l'indenteur plus faible pour les déformer. La figure 3.1.12 compare la force maximale sur l'indenteur P_{max} ($\delta = Cte$) en fonction de V_{ind} pour $\theta = \{30^{\circ}; 45^{\circ}; 60^{\circ}\}$ et $T = \{0.2; 0.4\}$. Elle récapitule les tendances précédentes, et l'équivalence temps - température pour les polymères est retrouvée.



températures différentes.

FIGURE 3.1.12. Comparaison entre le forces pour $\delta = Cte$.

Enfin, nous avons réalisé des indentations pour une vitesse de chargement de $V_{ind} = 10^{-3}$, en faisant varier la vitesse de décharge $V_{déch}$. Les résultats sont aux figures 3.1.13 et 3.1.14, et montrent que la relaxation de la force sur l'indenteur est beaucoup plus prononcée à mesure que $V_{déch}$ diminue. La courbe de décharge se déplace alors progressivement vers le cas limite où la raideur initiale à la décharge S tend vers $+\infty$.



FIGURE 3.1.13. Influence de la vitesse de décharge à T = 0.2.

FIGURE 3.1.14. Influence de la vites se de décharge à T = 0.4.

^{2.} Les ajustements sont sur $\delta \in [0; 5]$ et l'influence du substrat apparaît pour $\delta > 5$.

1.1.2. Test de relaxation de contact

L'évolution de la force sur la pointe P dans le temps est à présent observée. Les tests pour différentes V_{ind} permettent de mettre en évidence une éventuelle influence de l'histoire du chargement. Les figures 3.1.15 et 3.1.16 montrent des tests de relaxation pour deux températures, différentes vitesses d'indentation et un cône avec $\theta = 60^{\circ}$. Il est possible d'observer que la force P relaxe vers un palier en force, qui est atteint après une durée de 2 $000[\tau]$ pour les deux températures d'essai à $V_{ind} = 10^{-3}$, ce que met en évidence la figure 3.1.17. Ce phénomène de relaxation est une fois de plus typique de la viscosité des polymères, mais il ne nous est pas encore possible d'attribuer ce phénomène de relaxation des contraintes à la viscoélasticité ou à la viscoplasticité. Nos résultats révèlent néanmoins que le modèle de polymère en simulations de DM prend en compte les phénomènes visqueux thermiquement activés au sein des polymères.



FIGURE 3.1.15. Test de relaxation à T = 0.2 pour $\delta = 6.04\sigma$.

FIGURE 3.1.16. Test de relaxation à T = 0.4 pour $\delta = 6.50\sigma$.

Les figures 3.1.15 et 3.1.16 montrent également que peu importe la valeur de V_{ind} (si $V_{ind} \nearrow$, alors P en début de relaxation \nearrow), la force P converge vers la même valeur asymptotique notée P_{relax}^m , et ceci pour une même température. La figure 3.1.18 montre que ce palier diminue lorsque la température augmente, et diminue avec θ .



FIGURE 3.1.17. Tests de relaxation pour une même vitesse d'indentation et pour deux températures.



FIGURE 3.1.18. Récapitulatif des P_{relax}^m pour les trois angles de cônes et les deux températures.

1.2. Indentations à pilotage en force

Pour trois géométries de cônes $\theta = 30^{\circ}$, $\theta = 45^{\circ}$ et $\theta = 60^{\circ}$, des indentations sur des films 64×192 ont été réalisées. Le pilotage est en force avec vitesses de chargement / déchargement linéaires, soit $\dot{P}_{ind} = Cte$ et $\dot{P}_{d\acute{e}ch} = Cte$. Le cas étudié sera celui où $\dot{P}_{ind} = \dot{P}_{d\acute{e}ch} = \dot{P}$. La pointe est modélisée par un potentiel lisse mobile purement répulsif : le contact est pour l'instant parfaitement glissant. Les enfoncements sont toujours de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, et donc proportionnels au diamètre σ d'une particule. Nous analysons le cas classique des indentations chargement - déchargement, mais aussi celui des tests de fluage de contact, qui consistent en un chargement à une vitesse \dot{P}_{ind} , puis en un maintien de la force finale. Ce dernier test permet lui aussi de mettre en évidence la relaxation des contraintes internes dans le matériau. Pour le mouvement de la pointe pilotée en force, le coefficient de friction (ou d'amortissement) $\zeta_{i/f}$ à la relation (3.1.4) vaut $\zeta_{i/f} = 100[LJ]$ pour nos simulations de DM.

Les tests de reproductibilité présentés sur les figures 3.1.19 et 3.1.20 montrent une fois de plus que ces tests permettent de lisser les inconditionnelles fluctuations incombant aux simulations de DM, mais également que nos simulations sont répétables en donnant des résultats proches, même si les conditions initiales sont différentes pour chaque test. Néanmoins, ces tests sont très nécessiteux en temps de calcul, et nous n'aurons pas la possibilité d'en réaliser à chaque simulation numérique.



FIGURE 3.1.19. Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 30^{\circ}$, à T = 0.2. La courbe en trait plein est la moyenne des autres courbes.

FIGURE 3.1.20. Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 30^{\circ}$, à T = 0.4. La courbe en trait plein est la moyenne des autres courbes.

De la même façon que pour le pilotage en déplacement à partir d'une courbe "brute" et du postulat de répétabilité, la courbe "brute" est lissée à l'aide d'une moyenne par paquets comme à la relation (10.1.10), dont la fenêtre de points N est fonction de la vitesse de chargement de l'indenteur et de la période d'écriture des données (un point tous les 0.05τ). Les paramètres utilisés pour la taille de la fenêtre de points N sont récapitulés au tableau 3.1.2. Tous les résultats présentés dans ce chapitre 3 seront implicitement un lissage de la courbe "brute" (un point tous les 0.05τ) par un procédé de moyenne par paquets. Pour ce type de pilotage en force, nos résultats montrent également que la température fluctue faiblement au cours du temps autour des deux températures d'étude T = 0.2 et T = 0.4, ce qui nous conduit à négliger l'échauffement au cours de l'indentation. Nous avions déjà signalé ce résultat pour les indentations à pilotage en déplacement.

dP/dt	N
10^{-3}	5000
10^{-2}	1000
10^{-1}	500

TABLEAU 3.1.2. Taille des fenêtres de moyenne par paquets utilisées dans ce chapitre 3 pour les indentations à $\dot{P} = Cte$.

REMARQUE 3.1.1. Dans le logiciel MdS, il est introduit un coefficient de friction $\zeta_{i/f}$ entre l'indenteur i et le film f, qui modélise la dynamique en régime sur - amorti ("overdamped dynamics"). Ce coefficient est en fait un coefficient d'amortissement n'ayant strictement rien à voir avec un coefficient de frottement (dit aussi souvent de friction). Selon Pätzold et al. l'utilisation de cet artifice (dynamique de 1^{er} ordre), plutôt que la dynamique de Newton (dynamique de 2^{ème} ordre), permet d'éviter les phénomènes transitoires, car des études antérieures avec la dynamique de Newton ont montrées que l'indenteur subit des oscillations amorties après impact avec le film. Nous observons également ce phénomène en utilisant le logiciel LAMMPS, où ce coefficient n'est pas introduit pour le pilotage en force, ce que montre la figure 3.1.21. Ce coefficient de friction permet alors d'éviter cet effet, qui dépend de la masse de l'indenteur. Ainsi, ce coefficient modélise simplement l'échelle temporelle du process de nano-indentation. Pätzold et al. pensent d'ailleurs qu'il y a un régime en nano-indentation, qui n'est pas gouverné par l'inertie de l'indenteur, et que donc la condition d'équilibre (la force sur la pointe est nulle) est la même aussi bien en dynamique de 1^{er} ordre qu'en dynamique 2^{em} ordre [67]. Il est défini par la relation (3.1.4), où F_{externe} est la force externe de consigne (valeur pilotée), F_{polymère} désigne la force de réaction du film sur la pointe, et enfin V_{ind} est la vitesse (verticale) d'indentation.



$$\zeta_{i/f} = \frac{F_{externe} - F_{polymère}}{V_{ind}} \tag{3.1.4}$$

FIGURE 3.1.21. Oscillations observées lorsque la pointe "fleurte" avec la surface du film. Ces oscillations peuvent être gênante pour lancer l'indentation sans que la pointe percute le film de polymère.

15000

t

20000

25000

30000

0

5000

10000

1.2.1. Indentations classiques chargement - déchargement

Comme en indentation à pilotage en déplacement, un ajustement à l'aide de la loi $P = A\delta^2 + C\delta$ à la relation (3.1.1) est juxtaposé à la courbe ($P vs \delta$) au chargement, pour mieux illustrer les tendances observées (ajustements sur pleine échelle de δ).



FIGURE 3.1.22. Indentations à T = 0.2pour le cône $\theta = 30^{\circ}$.

FIGURE 3.1.23. Indentations à T = 0.4pour le cône $\theta = 30^{\circ}$.

Pour une température de T = 0.2, les figures 3.1.22, 3.1.24 et 3.1.26 révèlent que A augmente lorsque \dot{P} augmente, même si la figure 3.1.22 permet difficilement de conclure. En effet lorsque l'indenteur charge le film plus rapidement, les chaînes de polymère ont nettement moins le temps de relaxer suite à la perturbation. Les chaînes sont alors déformées vers une configuration non - relaxée qui demande une plus grande force sur l'indenteur pour être atteinte, d'où un enfoncement moins important, et donc un coefficient A plus grand, par rapport à une vitesse de chargement plus lente. Nous notons également la présence de paliers, laissant à penser qu'à une telle température la pointe doit franchir des "barrières d'énergie" pour s'enfoncer dans la matière. Ces paliers sont beaucoup plus marqués pour les cônes $\theta = 30^{\circ}$ et $\theta = 45^{\circ}$ que pour le cône $\theta = 60^{\circ}$, ceci étant du au fait que l'aire de contact, et donc le nombre de particules en contact, pour les deux premiers cônes est beaucoup plus faible que pour le dernier.



FIGURE 3.1.24. Indentations à T = 0.2pour le cône $\theta = 45^{\circ}$.

FIGURE 3.1.25. Indentations à T = 0.4pour le cône $\theta = 45^{\circ}$.

Ces paliers sont selon nous une conséquence du mode de pilotage : le déplacement des chaînes est causé par une force imposée, et non par un déplacement imposé. Ainsi pour une agitation thermique basse à T = 0.2, le déplacement des chaînes, nécessitant généralement des sauts d'un puit de potentiel à un autre, demande plus d'efforts car l'énergie cinétique totale des particules est faible. Tant que la force P sur l'indenteur n'a pas atteint un niveau suffisant, peu de mouvements de chaînes apparaissent. Lorsque cette dernière atteint la valeur nécessaire pour sortir les particules d'un puit de potentiel, un mouvement brusque apparaît, et correspond à un saut d'un puit de potentiel vers un autre.



FIGURE 3.1.26. Indentations à T = 0.2pour le cône $\theta = 60^{\circ}$.

FIGURE 3.1.27. Indentations à T = 0.4pour le cône $\theta = 60^{\circ}$.

Par contre pour une température de T = 0.4, la présence de ces paliers disparaît presque totalement. Pour une agitation thermique plus élevée à T = 0.4, le déplacement des chaînes, nécessitant généralement des sauts d'un puit de potentiel à un autre, demande beaucoup moins d'effort puisque l'énergie cinétique totale des particules est tout de même deux fois plus grande qu'à une température de T = 0.2, en considérant la relation (10.3.8). La force P sur l'indenteur possède alors un niveau suffisant pour sortir les particules d'un puit de potentiel à chaque instant. Le mouvement correspondant à un saut d'un puit de potentiel vers un autre est alors beaucoup moins saccadé. Enfin, nous observons une plus forte composante de fluage à T = 0.4qu'à T = 0.2, lors de la phase de déchargement, ce qui est caractérisé par le "nez" dans le retour. Ce phénomène, illustré à la figure 3.1.28, résulte de la capacité d'un polymère à fluer, mais aussi du pilotage linéaire en force. Il est d'autant plus marqué à température élevée, mais aussi pour des vitesses de déchargement plus lentes, ce que révèlent également les figures 3.1.23, 3.1.25 et 3.1.27 par exemple.



FIGURE 3.1.28. Phénomène du "nez" durant la phase de déchargement, souvent observé dans les essais sur polymères à pilotage linéaire en force.

1.2.2. Test de fluage de contact

L'évolution de l'enfoncement δ dans le temps est à présent observé. Les différents tests présentés se font à $\dot{P}_{ind} = Cte = 10^{-2}$. La figure 3.1.29 montre deux tests de fluage pour deux températures, un cône avec $\theta = 60^{\circ}$ et une même force de maintien en palier. Il est alors possible d'observer qu'à une température de T = 0.2 ($\ll T_g$) la part de fluage est très faible. Cette constatation est également montrée par la figure 3.1.30 à une température de T = 0.2 pour le cône $\theta = 30^{\circ}$, mais aussi par la figure 3.1.31 à une température de T = 0.2 ou de T = 0.3pour le cône $\theta = 45^{\circ}$. Par contre, pour une température de T = 0.4 ($\approx T_g$) la part de fluage est plus prononcée. La figure 3.1.29 montre par exemple un déplacement de fluage supplémentaire de 1.2σ sur une durée de 89 750[τ].



FIGURE 3.1.29. Tests de fluage pour deux températures et un cône avec $\theta = 60^{\circ}$.

Ce phénomène de fluage est typique de la viscosité des polymères, mais les tests réalisés ici ne permettent pas d'attribuer ce phénomène à la viscoélasticité ou à la viscoplasticité. Pour cela, il faudrait observer le comportement du film après l'essai d'indentation sur une durée suffisante. Tous nos résultats révèlent néanmoins que le modèle numérique de polymère en simulations de DM rend une fois de plus compte naturellement des phénomènes visqueux thermiquement activés au sein des polymères.



FIGURE 3.1.30. Tests de fluage avec un cône ($\theta = 30^{\circ}$).



FIGURE 3.1.31. Tests de fluage avec un cône ($\theta = 45^{\circ}$).

2. Transition vers des systèmes de plus grande taille

Les films 64×192 étudiés précédemment sont de petite taille comparée aux grandeurs caractéristiques en indentation (enfoncement sous la surface δ ; rayon de contact apparent $a_{app} = \delta \cdot \tan \theta$). Nous verrons d'ailleurs plus loin qu'une influence du substrat infiniment rigide sur la courbe $(P vs \delta)$ est à observer. Pour étudier des films plus larges et plus épais (ici les films 64×1536), nous utilisons le logiciel **LAMMPS** permettant de paralléliser les calculs. Les équations du mouvement sont toujours intégrées avec l'algorithme de "Velocity Verlet" munis de quelques variantes, et avec un pas d'intégration de $\delta t = 0.005\tau$. Nous avons choisi un pas d'intégration plus faible dans l'optique de gagner en précision pour nos futures simulations de rayure. Cependant nos premières comparaisons entre des résultats obtenus sous LAMMPS et sous Md-Spherical n'ont pas révélé de différence notable. Ces deux valeurs sont d'ailleurs couramment admises et validées comme étant suffisamment précises. Plus de détails figurent au chapitre 10, à partir de l'équation (10.6.2). La période d'écriture des configurations est de 50τ . Comme précédemment, les grandeurs instantanées thermodynamiques ou mécaniques sont écrites tous les 5τ , et sont une moyenne des 500 valeurs intermédiaires précédentes prises tous les 2 pas d'intégration. La régulation de la température instantanée cinétique autour de la température cible $T_{cible} = T$ se fait grâce à un thermostat Nosé - Hoover (NH) (10.4.4) avec les paramètres de régulation $\tau_{damp} = 1.0\tau$ et $\tau_{drag} = 0.02$. Dans le cadre de ce thermostat, les équations du mouvement des particules sont modifiées avec un terme de friction modélisant le couplage avec un fondu chaud. Ce thermostat agit globalement sur le système thermostaté, contrairement au thermostat DPD qui agit localement entre les particules. Ce thermostat modélise aussi les phénomènes de dissipation de la chaleur au sein du modèle numérique de polymère. Son action à l'échelle locale des particules est différente de celle du thermostat DPD, mais les mêmes résultats à l'échelle globale doivent être observés. Les figures 3.2.1 et 3.2.2 comparent des essais d'indentation sous les mêmes conditions entre les deux logiciels. Sous Md-Spherical, la pointe est répulsive parfaitement lisse, alors que sous **LAMMPS** la pointe est répulsive et rugueuse ("Tip $1 \times$ "). Pour le pilotage en déplacement, la figure 3.2.1 montre une irréprochable concordance entre les deux logiciels. Pour le pilotage en force, la figure 3.2.2 exhibe une bonne concordance. Les écarts observés sont attribués à l'absence de paramètre de friction $\zeta_{i/f}$ (remarque 3.1.1) dans le pilotage de la pointe sous LAMMPS. A la vue de ces résultats, nous pouvons raisonnablement affirmer que le thermostat n'a pas d'influence sur la réponse $(P vs \delta)$ en indentation.



FIGURE 3.2.1. Comparison entre des indentations à $d\delta/dt = Cte$ pour **MdS** et **LAMMPS**.



FIGURE 3.2.2. Comparaison entre des indentations à dP/dt = Cte pour **MdS** et **LAMMPS**.

2.1. Mise en évidence de l'influence du substrat pour les films 64×192

Nous reprenons les résultats précédents de simulations de DM utilisant **Md-Spherical** sur des films 64 × 192. La courbe durant la phase de déchargement est ajustée à l'aide de la loi (3.1.2), où la profondeur résiduelle ou non recouvrée à la fin de l'indentation, notée δ_f , est fixée à la vue de la courbe ($P vs \delta$), et où A et m sont les paramètres d'ajustement. Les figures 3.2.3 et 3.2.4 montrent les résultats de tels ajustements de la courbe de décharge à une température de T = 0.2, pour deux géométries de cône et pour différentes profondeurs d'enfoncement.



FIGURE 3.2.3. Ajustements des courbes de décharge pour le cône 45° à T = 0.2 (film 64×192).

FIGURE 3.2.4. Ajustements des courbes de décharge pour le cône 60° à T = 0.2 (film 64×192).

Nous considérons à présent les travaux de Oliver *et al.* donnant une relation liant la raideur S à la décharge, relation (3.1.3), et la raideur équivalente de contact E_{eq} [11]. En prenant dans cette relation comme approximation grossière $\beta = 1$ et $\mathbf{A}_{\mathbf{c}} = \pi \tan^2 \theta \cdot \delta^2$ (aire apparente de contact), il vient l'approximation à la relation (3.2.1) :

$$E_{eq} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta \cdot \sqrt{\mathbf{A_c}}} \cdot S \approx \frac{1}{2\delta \cdot \tan \theta} \cdot S \quad avec \quad S = \left(\frac{dP}{d\delta}\right)_{max}$$
(3.2.1)

A partir des résultats aux figures 3.2.3 et 3.2.4, et de la relation (3.2.1), la raideur équivalente de contact E_{eq} peut être estimée. Les résultats sont récapitulés au tableau 3.2.1, et montrent une forte augmentation de E_{eq} avec la profondeur. Ceci révèle une influence du substrat lorsque δ augmente. Par exemple pour le cône $\theta = 60^{\circ}$, E_{eq} augmente de 264% entre la décharge 1 et la décharge 6. Pour le cône $\theta = 45^{\circ}$, la décharge 1 donne une valeur délicate à exploiter, mais E_{eq} augmente de 54% entre la décharge 2 et la décharge 6.

θ	T = 0.2	1	2	3	4	5	6	$\leftarrow n^{\circ} d\acute{e} charge$
45°	S	129.19	199.23	325.46	492.09	603.06	921.39	•
	δ	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	
	E_{eq}	64.6	49.8	54.2	61.5	60.3	76.8	
60°	S	211.72	561.34	862.81	1868.0	2546.4	4616.9	
	δ	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	
	E_{eq}	61.1	81.0	83.0	134.8	147.0	222.1	

TABLEAU 3.2.1. Récapitulatif des grandeurs calculées à la décharge pour les films 64×192 .

2.2. Indentations sur des films 64×1536 de plus grandes dimensions

Les règles définies par Bucaille et al. [25–28] préconisent (1) une largeur de boîte de 20 fois le rayon de contact a_c , et (2) une hauteur de film de 6 fois l'enfoncement δ , pour s'affranchir des effets de bords. Les films 64×192 utilisés en simulations de DM sont de taille $30[\sigma], \approx 14[\sigma]$ et $30[\sigma]$, soit en première approximation 15[nm], 7[nm] et 15[nm] pour un PMMA, suivant respectivement X, Y et Z (résultats de "Mapping" des travaux de thèse de Schnell B. [71]). Par ailleurs, une valeur de l'ordre de $\delta = 6[\sigma]$ a été choisie pour atteindre des enfoncements jugés significatifs, typiquement de quelques diamètres moléculaires. La condition (2) n'est alors pas respectée, puisque la hauteur de film est à peine deux fois plus grande que l'enfoncement maximal de $6[\sigma]$. Une influence du substrat infiniment rigide sur la pente à la décharge est à attendre sur les courbes (P vs. δ), ce qu'ont montré nos résultats au tableau 3.2.1. Egalement, le diamètre de contact apparent à un tel enfoncement de $6[\sigma]$ pour un cône $\theta = 70.3^{\circ}$ serait de $33.5[\sigma]$, ce qui est trop comparé aux $30[\sigma]$ de largeur de boîte (condition (1)). Pour rester proche de ce cône, et afin d'éviter les fluctuations numériques observées pour les faibles angles de cônes ($\theta = 30^{\circ}$ et $\theta = 45^{\circ}$) en simulations de DM, le cône $\theta = 60^{\circ}$ a été choisi ($2a_c$ sera alors de l'ordre de 20.8[σ]). Ces choix paraissent arbitraires, mais sont en fait imposés par les limites actuelles concernant le nombre de chaînes et la taille des systèmes simulés. Pour approcher le cas d'une indentation où l'on s'affranchit des effets de bords, nous considérons le cas de résultats de simulations numériques de DM utilisant **LAMMPS** sur des films 64×1536 . Les pointes sont toujours répulsives, mais rugueuses ("Tip $1\times$ " et "Tip $2\times$ "). Deux géométries de cône sont testées avec $\theta = 45^{\circ}$ et $\theta = 70.3^{\circ}$. Chaque courbe présentée dans cette partie provient de la courbe brute lissée avec une moyenne par paquets de 10 points. Les films 64×1536 utilisés sont de taille $60[\sigma]$, $\approx 28[\sigma]$ et $60[\sigma]$, soit en première approximation 30[nm], 14[nm] et 30[nm]pour un PMMA, suivant respectivement X, Y et Z (travaux de thèse de Schnell B. [71]). Par ailleurs, une valeur de l'ordre de $\delta = 5[\sigma]$ a été choisie pour atteindre des enfoncements jugés significatifs. La condition (2) est alors tout juste respectée, puisque la hauteur de film est presque six fois (5.6 pour être plus précis) plus grande que l'enfoncement maximal de $5[\sigma]$. Egalement, le diamètre de contact apparent à un tel enfoncement de 5[σ] pour un cône $\theta = 70.3^{\circ}$ serait de 27.9[σ]. La règle (1) de Bucaille préconise alors une largeur de boîte de l'ordre de 280[σ]. De telles tailles ne pourront être atteintes dans ce travail, même avec le cône $\theta = 45^{\circ}$ (une largeur de boîte de l'ordre de $100[\sigma]$ est préconisée). Au final pour les films 64×1536 , le taux de confinement $\kappa = \delta/h_f$ sera faible, tout comme l'influence du substrat infiniment rigide sur la pente à la décharge sur les courbes $(P vs. \delta)$, mais l'image périodique de l'indenteur risque d'avoir de surcroît une influence, ce qu'illustre la figure 3.2.5.



FIGURE 3.2.5. Illustration sur les conséquences des conditions périodiques sur l'indentation.

Les figures 3.2.6 et 3.2.7 pour le cône $\theta = 45^{\circ}$ montrent que les courbes (*P vs.* δ) restent globalement dans la même gamme aussi bien pour le film confiné 64×192 , que pour le film plus épais 64×1536 . Cependant nous n'analysons pas d'avantage ces courbes, du fait des fluctuations qui gènent toute comparaison plus approfondie.



FIGURE 3.2.6. Comparaisons d'indentations entre les deux films 64×192 et 64×1536 à T = 0.2.

FIGURE 3.2.7. Comparaisons d'indentations entre les deux films 64×192 et 64×1536 à T = 0.4.

Les figures 3.2.8 et 3.2.9 pour le cône $\theta = 70.3^{\circ}$ sont par contre beaucoup plus intéressantes. Comme précédemment, la courbe durant la phase de chargement est ajustée à l'aide de la loi (3.1.1). Pour une vitesse d'indentation de $V = 10^{-3}$, une diminution du coefficient A de 67.2 à 44.4 est observable, traduisant une diminution de la dureté du film avec la température, ce que nous avions déjà mis en évidence dans nos précédents résultats. En reprenant les prédictions pour le cône $\theta = 70.3^{\circ}$ présentées à la figure 3.1.8, nous trouvons une valeur prédite (et non simulée) de A = 102.5 à T = 0.2 pour le film confiné 64×192 , contre A = 67.2 pour le film 64×1536 . De même, nous trouvons une valeur prédite (et non simulée) de A = 88.9 à T = 0.4 pour le film confiné 64×192 , contre A = 44.4 pour le film 64×1536 . Ces valeurs plus fortes pour le film confiné 64×192 (sous - section 2.1) sont encore une conséquence de l'influence du substrat, qui "rigidifie" le film (de façon apparente) au niveau de la courbe ($P vs \delta$) (indentation).



FIGURE 3.2.8. Ajustements des courbes de décharge pour le cône 70.3° à T = 0.2 (film 64×1536).

FIGURE 3.2.9. Ajustements des courbes de décharge pour le cône 70.3° à T = 0.4 (film 64×1536).

La courbe durant la phase de déchargement est également ajustée à l'aide de la loi (3.1.2), où la profondeur résiduelle ou non recouvrée à la fin de l'indentation, est fixée à la vue de la courbe $(P \ vs \ \delta)$, et où A et m sont les paramètres d'ajustement. Il est rappelé que le cône avec $\theta = 70.3^{\circ}$ est le cône équivalent à la pointe Berkovich en approximation axisymétrique. L'appellation "profondeur résiduelle", respectivement "non recouvrée", concerne selon nous le cas d'un matériau viscoplastique, respectivement viscoélastique. Les figures 3.2.8 et 3.2.9 montrent les résultats de tels ajustements de la courbe de décharge aux deux températures T = 0.2 et T = 0.4, pour un cône avec $\theta = 70.3^{\circ}$, et pour différentes profondeurs d'enfoncement. A partir des résultats aux figures 3.2.8 et 3.2.9, et de la relation (3.2.1), la raideur équivalente de contact E_{eq} est estimée. Les résultats sont récapitulés au tableau 3.2.2, et montrent une augmentation de E_{eq} avec la profondeur, mais néanmoins beaucoup moins conséquente que pour le film confiné 64×192 , ce que révélait le tableau 3.2.1 avec une augmentation de l'ordre de 264% pour le cône $\theta = 60^{\circ}$. L'influence du substrat, lorsque δ augmente, est alors beaucoup moins prononcée. A $T = 0.2, E_{eq}$ augmente de 62% entre la décharge 1 et la décharge 4. A $T = 0.4, E_{eq}$ augmente de 45% entre la décharge 1 et la décharge 4. Le film 64×1536 permet alors de s'approcher des conditions où les effets de bord sont beaucoup moins prononcés que pour le film 64×192 . D'ailleurs, on peut remarquer que E_{eq} reste quasiment constant pour les décharges 1 et 2.

Т	$\theta = 70.3^{\circ}$	1	2	3	4	$\leftarrow n^{\circ}$ décharge
0.2	S	548.90	949.45	1575.3	2598.6	
	δ	1.55	2.55	3.55	4.55	
	E_{eq}	63.4	66.7	79.4	102.2	-
0.4	S	572.39	872.89	1486.9	2115.5	•
	δ	1.95	2.95	3.95	4.95	
	E_{eq}	52.6	53.0	67.4	76.5	-

TABLEAU 3.2.2. Récapitulatif des grandeurs calculées à la décharge pour les films 64×1536 .

La figure 3.2.10 récapitule alors l'ensemble des valeurs trouvées pour E_{eq} en fonction du confinement $\kappa = \delta/h_f$ pour les deux films 64×192 et 64×1536 , et montre que l'augmentation de E_{eq} est liée à l'augmentation du confinement. L'influence des bords entre aussi en jeu, et accentue selon nous l'effet de compression oedométrique déjà introduit par le confinement. Ces résultats renforcent les travaux de thèse de E. Gacoin concernant des essais d'indentation sur des couches vitreuses d'acrylate d'épaisseur variable reposant sur un substrat en verre [72]. Les essais se limitant au domaine élastique avec un indenteur sphérique, la solution de Hertz pour cet indenteur s'écrit comme à la relation (3.2.2) [10] :

$$a_c = \left(\frac{3PR_{tip}}{4E_{eq}}\right)^{1/3} \tag{3.2.2}$$

$$\Rightarrow E_{eq} = \frac{3}{4} \cdot \frac{PR_{tip}}{a_c^3} \approx \frac{PR_{tip}}{a_c^3} \tag{3.2.3}$$

La figure 3.2.11 montre alors l'évolution de E_{eq} de la relation (3.2.3) en fonction du confinement géométrique $\kappa' = a_c/h_f$ introduit par Gacoin, différent du confinement introduit dans nos travaux (mais traduisant aussi le taux d'enfoncement de la sphère par rapport à l'épaisseur de la couche). Néanmoins, il est clairement possible d'observer que E_{eq} augmente avec le confinement κ' . Par ailleurs, les calculs de Gacoin confrontés à ses données expérimentales rendent compte du comportement oedométrique de la couche de polymère vitreux (p. 26 – 27 de [72]). Nos résultats de simulations de DM rendent alors compte du comportement d'un film de polymère de façon similaire à celui d'une couche mince sur un substrat rigide (résultats expérimentaux).



FIGURE 3.2.10. Raideur équivalente de contact E_{eq} en fonction du confinement en simulations de DM.



FIGURE 3.2.11. Raideur équivalente de contact E_{eq} en fonction du confinement (travaux de E. Gacoin [72]).

3. Comparaison qualitative avec des résultats expérimentaux

L'essai d'indentation est un test très commode et très utilisé pour sonder les propriétés mécaniques de surfaces, en dépit de nombreuses difficultés dans l'interprétation des résultats dues aux propriétés viscoélastique et/ou viscoplastiques des matériaux polymères, comme le montrent par exemple les travaux de Ngan *et al.* [15]. Afin de valider de façon qualitative notre modèle d'indentation en simulations de DM et de disposer ainsi d'un premier point de comparaison, des essais classiques de nano-indentation à pilotage en force ont été réalisés à température ambiante (T_r pour "Room Temperature", $T_r \approx 22^{\circ}C$), en utilisant un Nano Indenter XP (R) commercialisé par MTS. Ce nano-indenteur est muni d'une tête Nano DCM (Nano Dynamic Contact Module) également commercialisé par MTS, qui permet de réaliser des essais à faibles charges avec de fortes résolutions (10[mN]) de charge maximale P, avec une résolution en charge de 0.1[nN]). Des essais complémentaires à pilotage en déplacement seront présentés en utilisant cette fois - ci un Ultra Nano Hardness Tester (\mathbb{R}) (UNHT) commercialisé par CSM. L'étude du comportement mécanique d'un polymère face à l'essai de nano-indentation à différentes températures se révèle très pertinente, mais reste un défi technologique que nous ne sommes pas en mesure de réaliser actuellement. C'est pour cela que nous avons décidé de tester trois réseaux d'époxy de différentes transitions vitreuses à température ambiante. Nous sommes tout à fait conscients que nous comparerons la rhéologie d'un polymère amorphe lineaire thermoplastique en simulations DM, à celle de trois polymères amorphes thermodurcissables réticulés, tout comme du fait que les enfoncements en simulation de DM de l'essai de nano-indentation, typiquement quelques diamètres moléculaires, ne sont pas comparables au sens strict du terme avec les enfoncements atteints en nano-indentation expérimentale. Nous cherchons en fait à faire une comparaison qualitative entre la rhéologie du modèle numérique de polymère et la rhéologie des polymères testés.

L'indenteur est une pointe Berkovich en diamant (le cône équivalent en approximation axisymétrique vérifie $\theta = 70.3^{\circ}$). Il est supposé que le défaut de pointe équivalent (ou rayon de pointe), noté R_{tip} , du cône équivalent est suffisamment petit pour considérer que $\delta_{corr}^* \approx 0.062 \cdot R_{tip}$ est négligeable en comparaison avec δ (cf. Fig 1.0.1). L'indenteur est considéré comme parfaitement homothétique dans nos essais. Dans ce cas, la déformation représentative ou moyenne est donnée par $\epsilon_r \propto \cot \theta$, et la vitesse de déformation représentative ou moyenne est donnée par $\dot{\epsilon}_r \propto \dot{P}/P$. Si l'on considère l'indentation sur surfaces de polymères avec un pilotage linéaire en force (très couramment employé), le matériau n'est pas sollicité à vitesse de déformation représentative constante. Le pilotage en exponentiel est beaucoup plus approprié [13], mais ne fera pas l'objet de ce travail. La fonction de chargement a été choisi lineaire, soit dP/dt = Cteavec $\dot{P}_{ind} = \dot{P}_{déch} = \dot{P}$.

3.1. Essais expérimentaux sur des réseaux d'Epoxy

Les essais de nano-indentation ont été réalisés sur trois réseaux d'époxy, notés E_{00} , E_{30} et E_{50} . Ces échantillons contiennent une résine de base DER300 commercialisée par DOW Chemical, et sont réticulés à chaud par différents agents réticulants commercialisés par DOW Chemical (Jeffamine ED600, $T_g \approx 30^{\circ}C$; Jeffamine D400, $T_g \approx 50^{\circ}C$; Jeffamine ED2003, $T_g \approx -34^{\circ}C$). Chaque réseau d'époxy est constitué d'un mélange bien précis de la résine avec un ou plusieurs agent(s) réticulant(s), afin d'ajuster la transition vitreuse T_g entre $-30^{\circ}C$ and $50^{\circ}C$. La taille variable de ces agents réticulants permet d'ajuster la température de transition vitreuse des réseaux d'époxy. Une description plus détaillée de leur mode de préparation est présentée dans les travaux de thèse de Charrault [54]. Ces trois réseaux d'époxy ont été caractérisés par des

essais DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). Leur transition vitreuse T_g a été estimée à $T_g \approx 0^{\circ}C$ pour E_{00} ($T_g \ll T_r$), $T_g \approx 30^{\circ}C$ for E_{30} ($T_g \approx T_r$), et $T_g \approx 50^{\circ}C$ pour E_{50} ($T_g \gg T_r$).

3.1.1. Indentations classiques chargement - déchargement

Les polymères amorphes thermoplastiques ou amorphes réticulés³ ont un comportement élastoviscoplastique à une température bien en - dessous de leur transition vitreuse, c'est à dire dans la zone vitreuse $(T \ll T_g)$, et un comportement caoutchoutique (comme un élastomère⁴) plus ou moins viscoélastique à une température supérieure à sa transition vitreuse, c'est à dire dans la zone caoutchoutique ($T_g \approx T$ ou $T_g < T$, mais aussi $T \ll T_w$, où T_w est la température limite de cohésion des liaisons des chaînes du polymère ; voir aussi la remarque 3.3.1). Les figures 3.3.1, 3.3.3 et 3.3.5 présentent des résultats de nano-indentation obtenus sur les trois réseaux d'époxy pour différentes vitesses de chargement, et où les effets des bords ou du substrat sont inexistants (pas de confinement). L'effet du confinement n'a pu être examiné, du fait d'importants problèmes de mouillabilité lors du dépot et de la réticulation de films sur des lames de waffer de Silicium.

Tout d'abord, l'époxy E_{00} exhibe un comportement quasiment élastique, puisque la courbe de déchargement est superposée à la courbe de chargement, ce que montre la figure 3.3.1. Ce qui est néanmoins surprenant est que la charge P est linéairement dépendante de l'enfoncement δ sans dépendance à dP/dt, alors qu'une loi du type $P = A\delta^2$ (loi de Kick) était attendue dans le cas de l'indentation d'un indenteur conique sur un métariau élastique [29]. L'ajustement des courbes pendant la phase de chargement, avec une loi du type $P = A\delta^2 + C\delta$, révèle que $A \approx 0$ et que C = Cte, ce que montre la figure 3.3.2. Le comportement de cet époxy est un cas extrême que nous n'avons pas modélisé en simulations de DM. Il correspond au cas d'un élastomère réticulé et sollicité bien au dessus de sa transition vitreuse.



FIGURE3.3.1. Essaisde nano-FIGURE3.3.2. Evolution du paramètreindentation avec tête DCM surC pour ajuster les courbes de charge-
ment $(E_{00}).$

^{3.} Les polymères semi-cristallins ne font pas partie de ce travail. Nous ne nous hasarderons pas à énoncer des généralités sur leur comportement mécanique.

^{4.} Un élastomère est un polymère réticulé, mais n'est pas un polymère thermoplastique.

L'époxy E_{30} présente ensuite un comportement "à priori" élastoviscoélastoviscoplastique avec une forte dépendance de la réponse ($P vs. \delta$) au taux dP/dt, montrée à la figure 3.3.3. L'ajustement des courbes pendant la phase de chargement, avec une loi du type $P = A\delta^2 + C\delta$, révèle que A augmente avec \dot{P} , ce que nous avions déjà observé en simulations de DM lors des essais à pilotage en force. Cependant, A peut devenir négatif, et perd de son sens physique : la loi $P = A\delta^2 + C\delta$ devient délicate d'utilisation dans le cas de polymères réticulés lorsque $T_g \approx T_r$. Toutes ces tendances sont récapitulées dans l'encart de la figure 3.3.4. La loi $P = A\delta^b$ (avec A > 0 et b > 0) semble plus appropriée, mais A n'est plus homogène à une pression. La figure 3.3.4 montre encore que A augmente avec \dot{P} , et que b devient progressivement inférieur à 1 à mesure que \dot{P} augmente, ce qui montre une forte déviation par rapport à la loi de Kick ($P = A\delta^2$). Malgrés tout, l'évolution des paramètres d'ajustement des lois utilisées vont dans le sens d'une augmentation de la dureté du film avec \dot{P} , conclusion à laquelle nous étions arrivé à l'analyse de nos simulations de DM. Egalement, il peut être observé une part importante de fluage dans la courbe de déchargement, caractérisée par le nez dans la décharge. Ce phénomène était observé dans nos simulations de DM, par exemple à la figure 3.1.27.



FIGURE 3.3.3. Essais de nanoindentation avec tête DCM sur E_{30} .

FIGURE 3.3.4. Evolution des paramètres pour ajuster les courbes de chargement (E_{30}) .

Enfin, l'époxy E_{50} présente un comportement "à priori" élastovisco élastovisco plastique avec une faible dépendance de la réponse $(P \ vs. \ \delta)$ au taux dP/dt, ce que montre la figure 3.3.5. L'ajustement des courbes pendant la phase de chargement avec une loi du type $P = A\delta^2 + C\delta$ convient pour tous les essais. Les résultats à la figure 3.3.6 révèlent que A augmente avec \dot{P} , ce que nous avions déjà observé en simulations de DM lors des essais à pilotage en force. L'évolution des paramètres d'ajustement vont dans le sens d'une augmentation de la dureté du film avec P, conclusion à laquelle nous étions arrivé à l'analyse de nos simulations de DM. Egalement, une faible part de fluage dans la courbe de déchargement peut être observée, caractérisée par l'absence de nez dans la décharge. Nous observions ce même phénomène dans nos simulations de DM, par exemple à la figure 3.1.26. Nous insistons également sur l'existence d'une profondeur résiduelle δ_f pour les deux époxy E_{30} et E_{50} , ce qui oriente naturellement vers un comportement "à priori" élastoviscoélastoviscoplastique. Le terme utilisé "à priori" se justifie par le fait que le test de nano-indentation ne peut montrer si cette profondeur résiduelle le reste après l'indentation, ou bien si elle recouvre partiellement ou totalement sur une durée "raisonnable". Une détermination qualitative plus précise de la rhéologie du polymère exige alors des essais de recouvrance après le contact.



FIGURE3.3.5.Essaisde nano-FIGURE3.3.6.EvindentationavectêteDCMsurmètres pour ajus $E_{50}.$ chargement $(E_{50}).$



Les simulations de DM de l'essai de nano-indentation ont révélées que le pilotage en déplacement permettait de s'affranchir du phénomène de nez dans la courbe de déchargement, ce qui nous a permis d'estimer des raideurs S à la décharge. Ce phénomène de nez altère l'estimation de E à partir de la raideur à la décharge S, puisque la décharge n'est plus élastique. De nombreuses études proposent des corrections à la mesure de raideur à la décharge, comme par exemple les travaux de Ngan *et al.* [15], mais ceci dépasse largement le cadre de ce travail. La figure 3.3.7 concernant l'époxy E_{50} (uniquement pour des raisons techniques) révèle l'intérêt du pilotage en déplacement, où l'on peut observer l'absence de fluage dans la courbe de déchargement. En supposant que les trois réseaux d'époxy ont les mêmes propriétés mécaniques pour un même écart relatif à la transition vitreuse, noté $\Delta_g = (T - T_g)/T_g$, ce qui peut être justifié par le fait que les trois réseaux d'époxy contiennent la même résine de base (DER300), les résultats présentés à la figure 3.3.8 peuvent être assimilés à des essais sur un même matériau avec un balayage en température, et montrent une diminution de la dureté du film avec la température, ce qui a aussi été mis en évidence en simulations de DM.



FIGURE 3.3.7. Comparaison entre pilotage à $\dot{P} = Cte$ et à $\dot{\delta} = Cte$.

FIGURE 3.3.8. Comparaison d'essais entre les trois réseaux d'époxy.

3.1.2. Etude de la recouvrance après indentation

L'essai d'indentation a été initialement introduit pour sonder les propriétés mécaniques de matériaux, dont le comportement est supposé au départ comme élastoplastique, où la décharge est supposée parfaitement élastique, ce qui est la base des travaux d'Oliver *et al.* [11]. Cette hypothèse convient pour des essais sur matériaux métalliques à température ambiante, ou pour des essais sur polymères avec un fort taux de vitesse de déchargement, qui vont à ce moment là présenter une faible part de fluage (dû à la viscoélasticité et/ou la viscoplasticité) au cours de la phase de décharge. Cependant, nous sommes convaincu que l'essai d'indentation n'est plus suffisamment approprié pour étudier la rhéologie des polymères à des températures proches ou supérieures à leur transition vitreuse, car cet essai de structure ne permet pas d'observer le contact à chaque instant. Ainsi à la fin de l'essai d'indentation, quand P tend vers 0, la profondeur résiduelle δ_f peut être attribuée à la viscoélasticité, dans le cas d'une recouvrance partielle qui evoluera dans le temps, ou à la viscoplasticité, dans le cas d'une empreinte résiduelle non recouvrable. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser des profilométries AFM sur les réseaux d'époxy E_{30} et E_{50} , afin de mieux identifier la rhéologie de ces polymères. Le réseau d'époxy E_{00} est mis à l'écart, car il est de toute façon quasi - élastique. Pour l'époxy E_{50} , un essai de nano-indentation à une charge maximale de P = 1[mN] laisse une empreinte résiduelle ayant une profondeur de $\approx 350[nm]$ à la fin de l'essai.



FIGURE 3.3.9. Profilométrie AFM sur E_{50} après $\approx 13[min]$ que l'indentation ait été faite. La recouvrance est partielle dans la zone ayant été en contact avec les faces de l'indenteur, et est bloquée dans la zone ayant été en contact avec les arêtes de l'indenteur (plastification plus prononcée).

Un premier profil AFM est ensuite réalisé après une durée de $\approx 13[min]$ au plus court (pour des raisons techniques), ce que montre la figure 3.3.9. La figure 3.3.10 montre trois profils de coupes montrant une profondeur résiduelle de $\approx 350[nm]$ après $\approx 13[min]$. Chaque profil est en fait une coupe de l'empreinte d'un coin (à gauche) vers le milieu de la face opposée (à droite). Un second profil AFM est réalisé après une durée de $\approx 65[min]$. La figure 3.3.11 montre trois profils de coupes montrant une profondeur résiduelle de $\approx 300[nm]$ après $\approx 65[min]$, ce qui révèle une très faible recouvrance après indentation, voire quasiment négligeable. Ces résultats prouvent que E_{50} présente un comportement mécanique élastoviscoplastique, avec une très faible viscoélasticité. Un tel comportement pouvait être prédit à la vue des essais de nano-indentation à la figure 3.3.5.



FIGURE 3.3.10. Profilométrie AFM sur E_{50} après $\approx 13[min]$ que l'indentation ait été réalisée. Chaque profil est une coupe de l'empreinte d'un coin (à gauche) vers le milieu de la face opposée (à droite). Les trois profils correspondent alors aux coupes Cut 1, Cut 2et Cut 3 illustrées à la figure 3.3.9.

FIGURE 3.3.11. Profilométrie AFM sur E_{50} après $\approx 65[min]$ que l'indentation ait été réalisée. Chaque profil est une coupe de l'empreinte d'un coin (à gauche) vers le milieu de la face opposée (à droite). Les trois profils correspondent alors aux coupes Cut 1, Cut 2 et Cut 3 illustrées à la figure 3.3.9.

Considérons à present l'époxy E_{30} , pour lequel un essai de nano-indentation à une charge maximale de P = 1[mN] est aussi réalisé. La courbe $(P vs. \delta)$ présente une profondeur résiduelle en fin d'indentation. Par contre, un profil AFM réalisé après une durée de $\approx 13[min]$ ne montre aucune empreinte résiduelle, ce qui révèle une recouvrance totale après $\approx 13[min]$. Ces résultats prouvent que E_{30} présente un comportement mécanique élastoviscoélastique. Un tel comportement ne pouvait pas être prédit à la vue des essais de nano-indentation de la figure 3.3.3.

REMARQUE 3.3.1. La **fusion** (cristalline) est une transformation thermodynamique de l'état solide, caractérisé par un ordre à courte et longue distance, vers l'état liquide, caractérisé par un ordre à courte distance et un désordre à longue distance. Elle se fait à la température T_f , dite de fusion (ou de solidification, suivant le sens de la transformation). La matière change de structure au cours de la fusion.

Pour les polymères amorphes thermoplastiques ou amorphes réticulés, il est défini une température de transition vitreuse T_g , marquant la transition entre deux régimes de comportement mécanique. Pour $T < T_g$, le polymère amorphe est dans le domaine vitreux (par analogie avec le verre), et son comportement mécanique est celui d'un solide, c'est à dire ayant un module de cisaillement non nul. Par chauffage à température croissante, le polymère amorphe perd progressivement de sa rigidité, ce qui se traduit par la notion de **ramollissement** plutôt que de fusion. Lorsque $T > T_g$, le polymère amorphe est dans le domaine caoutchoutique, et devient déformable comme un élastomère : le module de cisaillement devient faible voire nul. Le passage à l'état fluide se fait ensuite de façon progressive, à mesure que la température augmente. La matière ne change pas de structure au cours de la transition vitreuse, mais certains mouvements internes sont activés.

Pour les polymères semi - cristallins, il est alors défini une température de transition vitreuse T_q pour la phase amorphe, et une température de fusion T_f pour la phase cristalline.

3.2. Essais de recouvrance en simulations de DM sur films 64×192

Des essais de recouvrance sont simulés (sous Md-Spherical) pour des températures allant de $T = 0.2 \ (< T_g)$ à $T = 0.4 \ (\approx T_g)$. Le pilotage est linéaire en déplacement avec $V = 10^{-3}$, et l'indentation se fait avec un cône $\theta = 45^{\circ}$ parfaitement lisse et répulsif. Pour mettre en évidence le retour élastoviscoélastique, le profil radial de surface⁵ est extrait en fonction de la distance R à l'axe d'indentation. Ce profil est capturé à une configuration donnée du système, c'est à dire à un temps $t \propto \tau$, où τ est l'unité de LJ pour le temps au tableau 10.2.1. La figure 3.3.13 montre le profil lorsque la pointe est enfoncée : elle part d'une hauteur de 15σ (à $t = 10\ 000[\tau]$) et descend à une hauteur de 8σ (à $t = 17\ 000[\tau]$).



FIGURE 3.3.12. Profil de surface étudié (résolution radiale).

FIGURE 3.3.13. Profil radial lorsque la pointe est enfoncée.



FIGURE 3.3.14. Profil radial lorsque la pointe est retirée.



La figure 3.3.14 montre le profil lorsque la pointe est retirée du film : elle remonte à une hauteur de 15σ (à $t = 24\ 000[\tau]$). Le retour élastique est alors graduellement plus prononcé à mesure que T augmente de T = 0.2 vers T = 0.4. La figure 3.3.15 montre le film évoluer librement sur une durée de $t = 55\ 000[\tau]$ (jusqu'à $t = 79\ 000[\tau]$). La recouvrance après contact est quasiment inexistente à T = 0.2, et devient quasiment complète à T = 0.4.

5. Particule la plus haute dans des cylindres creux d'épaisseur $1[\sigma]$ situés au rayon moyen R_{moy} ; δ_p^{recov} correspond au cylindre juste sous le bout de la pointe (cf. Fig. 3.3.12 $[\delta_p = |h_{ind}|, \text{ figure 2.iv}]$).

Pour mieux représenter l'évolution de la recouvrance dans le temps, les figures 3.3.16 et 3.3.17 montrent l'évolution du point O'_1 de la surface du film en contact avec le sommet de l'indenteur conique en fonction du temps, et pour différentes températures allant de T = 0.2 à T = 0.4, ce qu'illuste la figure 3.3.12. La figure 3.3.16 montre l'évolution de δ_p^{recov} pour un enfoncement initial de la pointe de $\delta_p = 9[\sigma]$, alors que la figure 3.3.17 montre l'évolution de δ_p^{recov} pour un enfoncement initial de la pointe de $\delta_p = 11[\sigma]$ ($\delta_p \neq \delta$, figure 3.3.12). Ces deux figures montrent que pour une température de T = 0.2, la recouvrance se limite au seul retour élastique au moment du déchargement (la pointe remonte). Pour une température de T = 0.4, la recouvrance est composée d'une part élastique au moment du déchargement et d'une part élastique différée après l'indentation, où l'empreinte disparaît complètement, contrairement à T = 0.2 où il y a existence d'une empreinte résiduelle.



FIGURE 3.3.16. Evolution de $\delta_p^{recov}(t)$ pour un δ_p initial de $9[\sigma]$.

FIGURE 3.3.17. Evolution de $\delta_p^{recov}(t)$ pour un δ_p initial de $11[\sigma]$.

La figure 3.3.18 montre les mêmes essais de recouvrance, mais avec un palier en fin de chargement où T varie. Le cas où la température passe de T = 0.2 à T = 0.4 et de T = 0.4 à T = 0.2 sont étudiés, puis comparés aux cas à température constante. Lors du refroidissêment " $0.4 \rightarrow 0.2$ ", là où l'agitation thermique diminue, la recouvrance est complètement bloquée, et est beaucoup moins prononcée que la recouvrance observée quand le polymère est toujours à T = 0.2. Lors de l'échauffement " $0.2 \rightarrow 0.4$ ", la recouvrance est complète, et est identique à celle où le polymère est toujours à T = 0.4, ce qui révèle un "rajeunissement thermique" du polymère.



FIGURE 3.3.18. Essais de recouvrance avec palier de changement de la température.

Des essais de recouvrance après fluage de contact ont été simulés (sous Md-Spherical) pour les deux températures T = 0.2 ($< T_g$) et T = 0.4 ($\approx T_g$) sur des films 64×192 . Le pilotage est linéaire en force avec $dP/dt = 10^{-2}$, et l'indentation se fait avec un cône $\theta = 45^{\circ}$ parfaitement lisse et répulsif. La recouvrance est étudiée, sur une durée de 60 000[τ], après avoir maintenu la force finale en fin de chargement (ici P = 100) pendant un certain palier, dont les différentes durées sont récapitulées au tableau 3.3.1.

n° décharge	durée du palier de fluage
1	10000[au]
2	30000[au]
3	50000[au]
4	70000[au]
5	90000[au]

TABLEAU 3.3.1. Durée de fluage correspondant aux différentes décharges (cf. Fig 3.3.19 et 3.3.20).

La figure 3.3.19 montre qu'à T = 0.2, mis à part le retour élastique instantané apparaissant lors de la décharge, la recouvrance n'évolue pas dans le temps, et δ_p^{recov} revient à une même valeur pour les cinq décharges. Ceci révèle un comportement essentiellement élastoviscoplastique du polymère, avec une viscoélasticité négligeable et une très faible aptitude au fluage sous contrainte. A l'opposé, la figure 3.3.20 montre une forte aptitude du polymère au fluage sous contrainte à T = 0.4. Le retour élastique instantané, apparaissant lors de la décharge, est suivi par une recouvrance importante dans le temps, et révèle une cicatrisation quasi - complète de l'empreinte. Le déplacement δ_p^{recov} revient cependant à une valeur plus élevée pour la première décharge que pour la dernière, ce qui révèle l'apparition d'une faible part de déformations irréversibles lors du fluage sous contrainte. A une telle température, le comportement du polymère est alors essentiellement élastoviscoélastique, avec une viscoplasticité très faible. Ainsi à la vue de nos essais de nano-indentation expérimentale avec profilométrie AFM, et de nos simulations de DM d'indentation, nous avons pu **qualitativement** mettre en évidence que la rhéologie du modèle numérique de polymère à T = 0.4 ($\Delta_q = 0.0$) est similaire à celle du réseau d'époxy E_{30} $(\Delta_q = -0.026)$, et que la rhéologie du modèle numérique de polymère à T = 0.2 $(\Delta_q = -0.5)$ est similaire à celle du réseau d'époxy E_{50} ($\Delta_q = -0.087$), et ceci avec une unique formulation microscopique constituant notre modèle de polymère.



FIGURE 3.3.19. Recouvrance après fluage pour T = 0.2.

FIGURE 3.3.20. Recouvrance après fluage pour T = 0.4.
4. Récapitulatif et conclusion partielle

Dans ce chapitre, une validation de notre modèle de contact normal a été proposée en ce qui concerne les simulations de DM. Cette validation s'inscrit dans la lignée de travaux déjà réalisés sur le même sujet, et les résultats proposés à l'issue de ce chapitre 3 viennent d'ailleurs compléter ces travaux antérieurs, avec notamment un premier modèle d'indentation sur surfaces de polymères linéaires amorphes avec un indenteur de géométrie conique. Nos résultats de simulations de DM ont alors révélés de fortes similitudes avec des essais de nano-indentation conduits expérimentalements sur trois réseaux d'époxy de rhéologies différentes. En effet, nous avons pu mettre en évidence la sensibilité de notre modèle mathématique de polymère au temps de façon explicite, par l'intermédiaire d'essais de relaxation et de fluage de contact, au temps de façon implicite, par l'intermédiaire d'essais d'indentation à différentes vitesses de pilotage Vou \dot{P} , et enfin à la température. Cette sensibilité a été quantifiée par la mesure de paramètres homogènes à des duretés de contact H et des raideurs de contact S, ce qui nous a permis d'en tirer des conclusions similaires à ce qui est observé expérimentalement. Néanmoins, une comparaison stricte entre grandeurs n'est pas possible, du fait des approximations du modèle générique utilisé. Une comparaison des ordres de grandeurs reste possible par une correspondance entre unités de simulation (unités LJ) et expérimentales (unités SI), comme proposé dans la thèse de B. Schnell [71].

Grâce à l'analyse des essais d'indentation et de recouvrance en simulations de DM, nous avons pu étudier la rhéologie de nos films de polymères. Il se trouve qu'à une température de T = 0.2 $(< T_g)$, le film a un comportement élastoviscoplastique, avec une dépendance au taux de déformation, mais une faible aptitude à fluer. Par contre à une température de T = 0.4 ($\approx T_g$), le film a plutôt un comportement élastoviscoélastique, avec une forte dépendance au taux de déformation, et aussi une forte aptitude à fluer. Ainsi, la formulation thermodynamique microscopique utilisée en simulations de DM adapte naturellement le comportement mécanique du polymère à des grandeurs mécaniques telles que T ou $\dot{\epsilon}$, ce qui constitue l'intérêt majeur de l'approche par rapport à celle adoptée par la MMC. Une telle formulation sera alors plus appropriée pour étudier des changements locaux dans la structure de la matière lors de l'indentation ou de la rayure.

CHAPITRE 4

Analyse qualitative de la modélisation du contact tangentiel

Sommaire

1.	Simulations de la rayure et étude de faisabilité	100
1.1.	Choix du thermostat de régulation de la température	102
1.2.	Evolution de la température pendant la rayure	103
2.	Analyse des conditions de rayure par observations in situ	104
2.1.	Rayures avec pointes répulsives de rugosité $1 \times$ et $2 \times$	105
2.2.	Rayures avec pointes attractives de rugosité $2\times$	110
3.	Analyse du frottement dans la rayure	112
3.1.	Estimations du frottement apparent	113
3.2.	Analyse inverse et calculs du frottement local	117
4.	Récapitulatif et conclusion partielle	119

Au chapitre 3, les simulations de DM se sont révélées intéressantes dans l'étude de la rhéologie des polymères lors d'un essai de nano-indentation, grâce notamment à leur formulation thermodynamique statistique. Nous abordons à présent la notion d'essai de nano-rayure, qui permet non seulement de mesurer des propriétés de dureté dynamique d'un polymère face à un tel essai, mais aussi permet d'étudier des propriétés de frottement entre un indenteur et le polymère rayé. Quelques travaux préalables de modélisation de l'essai de nano-rayure sur matériaux cristallins existent, comme ceux de Zhang *et al.* sur la rayure d'un substrat en cuivre avec un indenteur cylindrique en diamant puis en cuivre [73]. Dans leurs travaux, ils proposent notamment une étude sur la nature du glissement de l'indenteur sur le substrat, à savoir l'apparition ou non de "stick - slip", en fonction de l'affinité entre l'indenteur et le substrat, ainsi que du rayon de courbure de l'indenteur. Leur étude laisse d'ailleurs présager que les simulations DM sont à même capables de proposer des explications concernant les origines du frottement entre deux solides déformables.

Dans ce chapitre 4, nous présentons des simulations de DM de l'essai de nano-rayure montrant qu'il est envisageable d'estimer des propriétés de frottement. Les premiers résultats d'observations *in situ* du profil de la surface rayée confirmeront ce qui a déjà été établi concernant la rhéologie du film de polymère en fonction du temps et de la température. Une analyse du frottement apparent sera associée à nos simulations en utilisant les travaux de Lafaye *et al.* sur les polymères, en scindant le frottement apparent en une part d'obstacle et une part locale [20,49]. Les résultats exhiberont une fois de plus des similitudes avec ce qui est possible de réaliser en essais de micro-rayure expérimentaux. Finalement face aux résultats observés et face à notre incompréhension des mécanismes pilotant le frottement sur surfaces de polymères, nous aboutirons à la nécessité d'étudier plus précisemment les propriétés des chaînes de polymère au voisinage de l'interface entre l'indenteur et le film de polymère, ce qui constitue justement l'atout majeur des simulations de DM.

1. Simulations de la rayure et étude de faisabilité

Pour étudier la physique de la rayure, comme par exemple le frottement, en fonction de la rugosité de la pointe, du taux de confinement $\kappa = \delta/h_f$, du type d'interaction entre l'indenteur et les particules du film de polymère, mais aussi en fonction de la rhéologie du film de polymère à différentes températures, des rayures à vitesse de rayure constante ($V_s = Cte$) sont réalisées en simulations numériques de DM à l'aide du logiciel **LAMMPS** sur des films 64×576 de polymère (cf. Fig. 4.1.1 et Tab. 2.ii). L'indenteur reste fixe suivant la direction X et se déplace horizontalement suivant la direction Z. Afin de controller le taux de confinement $\kappa = \delta/h_f$, les rayures se font à enfoncement sous la surface δ constant, et non à force normale F_n constante¹.



FIGURE 4.1.1. Illustration de la modélisation de l'essai de rayure en simulations de DM. L'influence du déplacement de la pointe dans le film, en fonction des différentes conditions de rayures étudiées, sera notamment évaluée par des profilométries de la surface.

Les phases du processus de rayure sont les suivantes : une phase d'indentation (chargement) suivant la direction Y, qui se fait à V = Cte jusqu'à un enfoncement prédéfini ; une phase

^{1.} Des problèmes de convergence apparaissent dans le cas de la rayure avec $V_s = Cte$ et $F_n = Cte$.

d'accélération de la pointe suivant la direction Z, qui se fait à $dV_s/dt = Cte$; une phase de rayure suivant la direction Z, qui se fait à $V_s = Cte$ sur 55σ , de sorte à étudier un régime permanent pour la rayure; une phase de décélération de la pointe suivant la direction Z, qui se fait à $dV_s/dt = Cte$; une phase de retrait de la pointe suivant la direction Y, qui se fait à V = Cte jusqu'à ce que l'indenteur soit complètement en dehors du film. Une fois de plus les équations du mouvement sont intégrées avec l'algorithme de "Velocity Verlet" (10.5.2), décrit au chapitre 10, avec un pas de temps $\delta t = 0.005\tau$. La période d'écriture des configurations est de 25τ . Les grandeurs instantanées thermodynamiques ou mécaniques sont écrites tous les 5τ , et sont une moyenne des 500 valeurs intermédiaires précédentes prises tous les 2 pas d'intégration. La régulation de la température instantanée cinétique autour de la température cible $T_{cible} = T$ est un problème plus délicat en simulations numériques de DM de la rayure, du fait de l'apparition d'un taux de cisaillement, à l'interface entre l'indenteur et le film, plus important qu'en indentation. Ce cisaillement peut être à l'origine d'un échauffement important rendant instable l'intégration des équations. Nous utilisons un thermostat NH (10.4.4) avec les paramètres de régulation $\tau_{damp} = 1.0\tau$ et $\tau_{drag} = 0.02$, mais une étude comparative entre trois thermostats est présentée par après. Enfin, l'étude qualitative de la rhéologie des films de polymères face à la rayure est observée par des profilométrie de la surface, c'est à dire les points P(X; Z), au cours de l'essai de rayure, ce que montre la figure 4.1.1. Nous distinguons les profils longitudinaux (ou de profil) à X = Cte, et les profils transversaux à Z = Cte.



FIGURE 4.1.2. Allures des différents potentiels LJ attractifs utilisés.

	Pa	ramèt	Interaction					
			pointe / film					
Т	V_s	Tip	$\kappa = \delta/h_f$	R	A	A	A	A
					d1	d2	d4	d8
0.2	10^{-2}	$2 \times$	0.35 - 0.37	•				
		$1 \times$	0.14 - 0.17	٠				
\mathbf{ou}	10^{-3}		0.35 - 0.37	٠				
	10	$2 \times$	0.12 - 0.14	٠	٠			
0.4		2 ^	0.33 - 0.35	٠	٠	٠	٠	٠

FIGURE 4.1.3. Conditions de rayures étudiées dans le chapitre 4.

Pour l'interaction entre les particules de la pointe et les particules du film, nous analyserons deux cas extrêmes : l'un répulsif noté R et l'autre attractif noté A. Pour le premier cas répulsif (*Repulsive*), les particules interagissent via un potentiel $LJ \lceil 12 - 6 \rceil$, relation (10.2.29), tronqué à $r_c = 1.12\sigma$ (donc répulsif), et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.99982\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel. Pour le second cas attractif noté Attractive d1, les particules interagissent via un potentiel $LJ \lceil 12 - 6 \rceil$, à la relation (10.2.29), tronqué à $r_c = 2.3\sigma$ (donc attractif), et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.02684\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel. La distance r_{ij} est la distance entre deux particules. Comme le second cas est un cas sévère pour les chaînes du film de polymère, nous étudions aussi trois autres cas intermédiaires, notés respectivement Attractive d2, Attractive d4 et Attractive d8, et illustrés à la figure 4.1.2. Ces cas intermédiaires correspondent au potentiel $LJ \lceil 12 - 6 \rceil$, à la relation (10.2.29), divisés respectivement par un facteur 2, 4 et 8. Les conditions de rayures abordées dans ce chapitre 4 sont récapitulées à la figure 4.1.3.

1.1. Choix du thermostat de régulation de la température

Pour différencier trois thermostats (les plus utilisés), un essai de rayure avec $V = 10^{-2}$, $dV_s/dt = 10^{-3}$ et à $V_s = 10^{-2}$ sur $55[\sigma]$ est réalisé avec ces derniers et une pointe "Tip 2×" répulsive. Les rayures se font sur $55[\sigma]$ (supérieur aux $35[\sigma]$ minimum imposés par les règles de Bucaille au chapitre 1 en prenant $a_c \approx 5[\sigma]$). Le thermostat DPD (10.4.11) utilise un paramètre de friction $\zeta = 0.5\tau^{-1}$, le thermostat NH (10.4.4) utilise les paramètres de régulation $\tau_{damp} = 1.0\tau$ et $\tau_{drag} = 0.02$, et enfin le thermostat L (10.4.8) utilise un paramètre de friction $\tau_{damp} = 2.0\tau$. La figure 4.1.4, respectivement 4.1.5, montre l'évolution de la force normale F_n , respectivement le coefficient de frottement apparent μ_{app} , en fonction du temps t à T = 0.2 (moyennées par paquets de 30 points). Ces figures montrent des résultats identiques, aux fluctuations près, peu importe le thermostat. Les mêmes résultats sont observés à T = 0.4, mais pas montrés.



FIGURE 4.1.4. Evolution de F_n en fonction de t à T = 0.2.

FIGURE 4.1.5. Evolution de μ_{app} en fonction de t à T = 0.2.

Les profils de rayure ² aux figures 4.1.6 et 4.1.7 viennent également confirmer l'indépendance de nos grandeurs étudiées face au thermostat. Nous choisissons alors de conserver l'utilisation du thermostat NH, d'autant plus que le thermostat DPD introduit une "friction" entre la pointe et le film, dont nous ignorons les effets pour l'instant.



FIGURE 4.1.6. Profil longitudinal du sillon à T = 0.2.

FIGURE 4.1.7. Profil transversal du sillon à T = 0.2.

^{2.} Les profils sont relevés à partir de la position du centre de masse des particules (film et pointe).

1.2. Evolution de la température pendant la rayure

L'étude qualitative du comportement mécanique du film de polymère, ainsi que l'analyse des propriétés interfaciales d'adhésion au cours de l'essai de rayure requièrent une stabilité de la température d'étude au cours de l'essai, ceci afin que le film ait une rhéologie moyenne correspondant à la température cible, mais aussi afin que les phénomènes adhésifs aient la bonne importance par rapport à l'agitation thermique des particules du film. Cette tâche est bien sûr attribuée au thermostat, mais un échauffement peut apparaître et provoquer des gradients dans le comportement mécanique, surtout dans le cas de la rayure. Cet échauffement est essentiellement gouverné par la vitesse V_s de l'indenteur. Dans ce chapitre 4, deux vitesses seront testées : une première série d'essais de rayure avec $V = 10^{-2}$, $dV_s/dt = 10^{-3}$ et à $V_s = 10^{-2}$ sur $55[\sigma]$; une deuxième série d'essais de rayure avec $V = 10^{-3}$, $dV_s/dt = 10^{-5}$ et à $V_s = 10^{-3}$ sur $55[\sigma]$. La figure 4.1.8 montre l'évolution non lissée (brute) de la température T du film en fonction du temps t pendant la phase de rayure à $V_s = 10^{-2}$, et pour les trois thermostats présentés précédemment. On observe alors que la température est complètement régulée autour des deux températures d'essai de T = 0.2 et de T = 0.4, puisque les évolutions se superposent. Enfin, la figure 4.1.9 montre l'évolution (non lissée ou brute) de la température T du film en fonction du temps t pendant la phase de rayure à $V_s = 10^{-3}$, avec un thermostat NH pour la régulation. Les deux cas extrêmes de pointe répulsive et adhésive sont présentés, et nous observons une fois de plus que la température est complètement régulée autour des valeurs de consigne. Notre étude de la rayure se fera alors à rhéologie du film de polymère contrôlée, ce qui est d'un intérêt considérable. Nous rappelons que pour la suite de ce chapitre 4, un thermostat NH (10.4.4) avec les paramètres de régulation $\tau_{damp} = 1.0\tau$ et $\tau_{drag} = 0.02$ est utilisé.



FIGURE 4.1.8. Courbes brutes d'évolution de T en fonction de t dans le cas de rayures à $V_s = 10^{-2}$.

FIGURE 4.1.9. Courbes brutes d'évolution de T en fonction de t dans le cas de rayures à $V_s = 10^{-3}$.

REMARQUE 4.1.1. Par abus de langage, le mot "température" désigne la température moyenne du film de polymère. La pointe, constituée de particules ayant un mouvement d'ensemble mais dont les positions relatives restent inchangées (elles ne vibrent pas autour d'une position d'équilibre), est à une température de 0 [K]. Il n'y a cependant aucun transfert de chaleur, dans le sens transfert de quantité de mouvement lorsque deux particules se touchent. Par contre, il y a bien un apport d'énergie au film de polymère, provenant du travail (mouvement de la pointe) fourni à l'indenteur. Ce travail se transforme en chaleur dans le film, et cette chaleur est évacuée par le thermostat.

2. Analyse des conditions de rayure par observations in situ

Pour analyser des propriétés de frottement entre l'indenteur et le film au cours de l'essai de rayure, les travaux de Gauthier *et al.* ont montré qu'il était nécessaire de connaître la géométrie du contact, notamment le ratio entre la partie frontale et la partie à l'arrière de l'indenteur³, ce que met en évidence la figure 4.2.1 **[74]**.



FIGURE 4.2.1. Photographie du contact pendant la rayure. La dissymétrie de contact est caractérisée à l'avant par la longueur a_c , et à l'arrière par la longueur a_r et le paramètre ω .

L'indenteur conique $\theta = 45^{\circ}$, qui est modélisé avec des particules, a un défaut de pointe $R_{tip} = \sigma/2$ de rayon de contact maximal $a_c^* = 0.35\sigma$ et de hauteur $\delta^* = 0.15\sigma$, provenant de la particule en bout de pointe. Deux confinements sont envisagés pour nos essais de rayure, et sont illustrés à la figure 4.2.2 : le premier confinement de valeur moyenne $\kappa = 0.35$, pour lequel l'indenteur pourra être considéré comme conique ($\delta > 4$ à $10 \cdot \delta^*$), mais entaché d'un motif de longueur d'onde σ (resp. $\sigma/2$) et d'une rugosité $R_t = \sigma/2$ (resp. $R_t = (2 - \sqrt{3}) \cdot \sigma/4 \approx 0.07\sigma$) pour la pointe "Tip $1 \times$ " (resp. "Tip $2 \times$ ") [rugosité R_t : hauteur maximale du profil (pic à creux)]; le second confinement de valeur moyenne $\kappa = 0.14$, pour lequel l'indenteur est proche d'un indenteur sphérique compte tenu du défaut de pointe. Si le premier cas de confinement aborde plutôt la notion de glissement tangentiel, où la pointe vient en quelque sorte "caresser" la surface.



FIGURE 4.2.2. Vue de profil d'un essai de rayure avec un faible confinement et un fort confinement $(Tip: R \rightarrow L)$.

^{3.} Nous noterons $Tip: R \to L$ (resp. $Tip: L \to R$) pour dire que la pointe va / est allée de la droite vers la gauche (resp. de la gauche vers la droite).

2.1. Rayures avec pointes répulsives de rugosité $1 \times$ et $2 \times$

Les pointes répulsives de différentes rugosités permettent de mettre en évidence l'influence de cette dernière sur le frottement. En effet, la partie répulsive du potentiel d'interaction ne modélise que la zone interdite par l'indenteur : aucune force d'adhésion entre l'indenteur et le film n'apparaît. Dans cette section, nous analyserons uniquement les profils de rayure dans le cas des **forts** confinements à un **instant** t **figé**, la dissymétrie du contact étant analysable dans de tels cas. Le cas des faibles confinements est malheureusement beaucoup plus délicat à étudier, car les rayons de contact mis en jeu sont de l'ordre des oscillations de surfaces, ce que montrent les figures 4.2.3 et 4.2.4.



FIGURE 4.2.3. Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$ (*Tip* : $L \rightarrow R$; faibles confinements).

FIGURE 4.2.4. Profils de rayure transversaux pour $V_s = 10^{-3}$ ($Tip: L \rightarrow R$; faibles confinements).

La figure 4.2.5 montre le profil de rayure longitudinal X = 0 pour les deux températures T = 0.2et T = 0.4, à $V_s = 10^{-3}$ et avec une pointe "Tip 1×". A T = 0.4, le retour viscoélastique au niveau du sillon résiduel à l'arrière de l'indenteur est beaucoup plus prononcé qu'à T = 0.2. La figure 4.2.6 (recouvrance du sillon après une durée de 6 025[τ] par rapport à la fin de la rayure), révèle aussi une recouvrance presque totale à T = 0.4 et l'absence de recouvrance à T = 0.2.



FIGURE 4.2.5. Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3} (Tip : L \to R)$ en fin de rayure.



FIGURE 4.2.6. Profils résiduel longitudinal après recouvrance $(Tip: L \rightarrow R)$.

Dans un même ordre d'idée qu'au chapitre 3, nous attribuons la recouvrance presque totale à T = 0.4 à une élasticité retardée permise par une forte agitation thermique des particules, et l'absence de recouvrance à T = 0.2 à l'apparition de déformations irréversibles générées par une agitation thermique basse. Par ailleurs, la figure 4.2.7 montre différents profils transversaux pour différentes coupes à Z = Cte dans l'exemple de la rayure à T = 0.2. Il est alors possible d'observer l'apparition d'un sillon résiduel à l'arrière de l'indenteur pour les Z négatifs, mais aussi de voir le profil autour de l'indenteur pour Z = 25, où on discerne une faible apparition de bourrelets, ce qui justifie l'introduction raisonnable d'un rayon de contact apparent $a_{app} = \delta \cdot \tan \theta$. Le même résultat est observé à T = 0.4, à la différence près que le sillon résiduel disparaît beaucoup plus rapidement à l'arrière de l'indenteur, ce que révélait déjà la figure 4.2.5.



FIGURE 4.2.7. Profils transversaux de rayure : quasiment aucun bourrelet latéral n'est à observer (même système qu'à la figure 4.2.5, T = 0.2).

La figure 4.2.8 compare les mêmes profils, mais pour deux vitesses⁴ de rayure $V_s = 10^{-3}$ et $V_s = 10^{-2}$ avec une pointe "Tip 2×". Les tendances décrites précédemment sont retrouvées, avec la nuance qu'à $V_s = 10^{-2}$ et T = 0.4, le retour viscoélastique au niveau du sillon résiduel à l'arrière de l'indenteur est moins prononcé qu'à $V_s = 10^{-3}$, car il en a moins le temps (l'indenteur est plus rapide).



FIGURE 4.2.8. Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$, $V_s = 10^{-2}$ et $V_s = 10^{-1}$ (*Tip* : $L \rightarrow R$).

FIGURE 4.2.9. Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = \{10^{-3}; 10^{-2}; 10^{-1}\}$ en fonction du temps t_{sh} .

4. La vitesse $V_s = 10^{-1}$ est proposée à titre indicatif, mais ne sera pas étudiée, car jugée trop rapide.

A partir de la figure 4.2.8, nous introduisons un temps homothétique fictif de recouvrance, noté $t_{sh} = |z - z_0|/V_s$ (sh pour "self healing") où z_0 est la position de la pointe (ici $z_0 = 25[\sigma]$). Il permet de comparer l'état d'avancement de la recouvrance entre plusieurs vitesses de rayure V_s différentes. La figure 4.2.9 montre l'évolution du profil longitudinal en fonction de ce temps t_{sh} à l'arrière de l'indenteur (z < 0) pour deux températures et trois vitesses. Il en ressort que les courbes se superposent, révélant un comportement visqueux plutôt linéaire du film de polymère. Ces premiers résultats confortent les résultats finaux du chapitre 3 concernant la rhéologie du film de polymère, à savoir qu'il a un comportement plutôt élastoviscoplastique à une température de T = 0.2 ($< T_g$), et plutôt un comportement élastoviscoélastique à une température de T = 0.4 ($\approx T_g$).

Dans l'optique d'analyser des propriétés de frottement local pour nos simulations de DM de la rayure, il est nécessaire d'estimer les paramètres relatifs à la dissymétrie du contact au cours d'un essai de rayure. Ces paramètres sont illustrés à la figure 4.2.1 et introduits par Gauthier *et al.* [20,45,49,74]. La longueur a_c à l'avant de l'indenteur est assez simple à estimer visuellement à l'aide du sommet du bourrelet. Ensuite, la longueur a_r à l'arrière de l'indenteur est calculée à partir de profils longitudinaux à différentes côtes X = Cte, ce qui permet d'estimer la profondeur du sillon après retour élastique de la matière, suffisamment en aval de l'indenteur. Ceci est possible puisque la longueur de rayure de $55[\sigma]$ est suffisamment grande. Enfin, le paramètre ω est défini par sin $\omega = a_r/a_c$. Etant compris entre 0 et $\pi/2[rad]$, il vient que $\omega = \sin^{-1}(a_r/a_c)$. Les figures 4.2.10, 4.2.11, 4.2.12, 4.2.13, 4.2.14, et 4.2.15 montrent les profils longitudinaux, obtenus à différentes côtes X = Cte du film de polymère. A chaque courbe montrant le profil longitudinal du film à une côte X est associée une hyperbole à la côte X, représentant l'intersection d'un cône parfait (matérialisant l'indenteur) avec un plan parallèle à un plan passant par son axe de révolution et à la côte X. Les résultats sont au tableau 4.2.1.

]	Param	nètres		Pointe répulsive							
V_s	Tip	T	κ	$a_c [\sigma]$	$\Delta a_c [\sigma]$	$a_r [\sigma]$	$\Delta a_r [\sigma]$	ω [°]	$\Delta \omega$ [°]		
10^{-2}	$2 \times$	0.2	0.33	6.0	0.1	0.7	0.1	7	1		
10		0.4	0.35	6.0	0.1	2.0	0.1	19	1		
10-3	$2 \times$	0.2	0.33	6.0	0.1	0.6	0.1	6	1		
10		0.4	0.35	7.0	0.1	3.0	0.1	25	1		
10 ⁻³	$1 \times$	0.2	0.35	7.0	0.1	1.2	0.1	10	1		
		0.4	0.37	7.0	0.1	2.9	0.1	24	1		

TABLEAU 4.2.1. Paramètres quantifiant la dissymétrie du contact lors

des essais de rayure avec une pointe répulsive.

Dans le tableau 4.2.1, l'estimation de a_c se fait visuellement, et nous prenons la même erreur absolue que pour a_r , soit $\Delta a_c = \Delta a_r$. L'estimation de a_r se fait par une régression avec une fonction type Y = Cte sur une plage s'étendant de la position initiale de la pointe (Z = -30)jusqu'à Z = 0, abscisse jugée suffisamment en aval de l'indenteur. L'erreur absolue Δa_r a été prise égale à l'erreur asymptotique standard ("Asymptotic Standard Error") donnée par la regression. Enfin, l'erreur absolue⁵ $\Delta \omega$ en radians sur l'angle ω est donnée à la relation (4.2.1), et se calcule comme à la relation (4.2.2).

$$\Delta\omega = \frac{1}{a_c \cos\omega} \cdot \Delta a_r + \frac{a_r}{a_c^2 \cos\omega} \cdot \Delta a_c \tag{4.2.1}$$

^{5.} Le calcul de l'erreur absolue sur le paramètre ω est intéressant dans la mesure où il montrera ultérieurement son influence sur la mesure de frottement vrai.

Nous rappelons qu'en indentation, le niveau de déformation représentative est $\epsilon_r \approx 0.2 \cdot \cot \theta$, soit environ 0.2 pour un cône $\theta = 45^{\circ}$. Par contre en rayure, le niveau de déformation représentative est $\epsilon_r \approx 1.5 \cdot \cot \theta$, soit environ 1.5 pour ce même cône, ce qui constitue des conditions de déformation assez sévères. Plus récemment, les travaux de Pelletier *et al.* suggèrent d'introduire une part géométrique et une part liée au frottement local dans l'expression de ϵ_r , qui devient $\epsilon_r = f(\cot \theta) \cdot g(\mu)$ [75]. Dans notre cas, ϵ_r est suffisamment grand pour que l'augmentation du frottement ne joue pas sur la valeur de $\omega \pm \Delta \omega^6$.



FIGURE 4.2.12. Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à T = 0.2 et avec "Tip $2 \times$ ".

FIGURE 4.2.13. Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à T = 0.4 et avec "Tip $2 \times$ ".

$$f = f(x_1; x_2; ...; x_n) \xrightarrow{AF} \Delta f = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i$$
(4.2.2)

^{6.} Le calcul de l'erreur absolue (et non d'incertitude) Δf , ou de l'erreur relative $\Delta f/f$, d'une fonction f des variables $(x_1; x_2; ...; x_n)$ se fait par le passage classique aux accroissements finis $(AF) \Delta x_i$ associé à chaque variable x_i , et est présenté à la relation (4.2.2). La valeur de la fonction f au "point" $(x_1; x_2; ...; x_n)$ sera alors notée $f \pm \Delta f$. Ce formalisme est utilisé pour les résultats présentés aux tableaux 4.2.1 et 4.3.4.



FIGURE 4.2.14. Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-2}$, à T = 0.2 et avec "Tip $2 \times$ ".



A la vue du tableau 4.2.1 et de la figure 4.2.16, le paramètre ω (quantifiant la dissymétrie du contact) augmente avec la température T. Ceci est attendu puisque le retour viscoélastique est beaucoup plus prononcé à forte température. Par contre, il diminue lorsque V_s augmente, mais uniquement à T = 0.4 car le film de polymère a un comportement viscoélastique très sensible à la vitesse de sollicitation, et donc à V_s , à cette température. A une température de T = 0.2, le film de polymère ayant un comportement élastoviscoplastique et les conditions de rayure étants sévères, le retour à l'arrière de l'indenteur est faible et n'est quasiment que d'origine élastique. Ceci explique que ω reste quasiment constant avec la vitesse de rayure V_s . La rugosité de la pointe n'a en revanche quasiment pas d'influence sur la valeur de ω , ce qui peut s'expliquer par le fait que le paramètre ω n'est fonction que de la rhéologie du film de polymère.



FIGURE 4.2.16. Illustration sur les valeurs trouvées pour le paramètre ω en fonction de nos différentes conditions de rayure récapitulées au tableau 4.2.1.

2.2. Rayures avec pointes attractives de rugosité $2\times$

Les pointes de type "Tip 2×" ont l'avantage d'être les plus proches du cas idéal d'un indenteur parfaitement lisse, car elles ont une rugosité plus faible que les pointes de type "Tip 1×". Ceci permet alors en première approximation de n'observer que l'influence d'une interaction attractive. Les pointes attractives, proposées à la figure 4.1.2, permettent de mettre en évidence l'influence de l'adhésion entre particules sur le frottement, cette adhésion provenant de la partie attractive introduite au niveau du potentiel d'interaction entre la pointe et le film de polymère. Seul l'influence de l'intensité de l'adhésion entre particules de même taille est investiguée, à travers l'utilisation d'un potentiel d'interaction du type $U_{LJ}^{12-6} = K\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6]$, où Kvaut 4, 2, 1 et 0.5 pour les pointes Attractive d1, Attractive d2, Attractive d4 et Attractive d8. L'adhésion entre particules de tailles différentes, invoquant notamment les règles de mixage de Lorentz - Berthelot présentées au chapitre 1, a été écartée de ce travail. Dans cette section, nous analyserons uniquement les profils de rayure dans le cas des **forts** confinements. La dissymétrie du contact n'est pas analysée pour l'instant pour des raisons présentées ultérieurement.

L'observation des deux figures 4.2.17 et 4.2.18 montre que l'introduction progressive de l'attraction entraine une augmentation du rapport a_r/a_c , et donc une augmentation de la symétrie du contact quelque soit la température. Néanmoins, cette augmentation du rapport a_r/a_c n'est en aucun cas dûe à une augmentation du retour viscoélastique à l'arrière de l'indenteur, mais à l'apparition de forces d'adhésion qui tirent les particules du film de polymère vers l'indenteur, et ceci à l'arrière de celui - ci.



FIGURE 4.2.17. Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$ à T = 0.2 et pour les différentes pointes attractives $(Tip: L \rightarrow R)$.

FIGURE 4.2.18. Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$ à T = 0.4 et pour les différentes pointes attractives $(Tip: L \rightarrow R)$.

Nous constatons également que les cas d'adhésion Attractive d4 et Attractive d8 sont "réalistes", c'est à dire que les chaînes du film de polymère sont raisonnablement attirées par la pointe, ce que nous estimons par le fait que la surface du film de polymère est peu déformée. Dans ces deux cas, l'étude du frottement apparent est possible, et ce dernier se stabilise convenablement autour d'une valeur moyenne sur la durée de la rayure. Par contre, les cas d'adhésion Attractive d1 et Attractive d2 sont très sévères, car nous observons des déformations prononcées de la surface du film de polymère. Dans de tels cas, les chaînes sont littéralement tirées par la pointe, car accrochées à cette dernière, ce que met par ailleurs en évidence la figure 4.2.19. Dans ces deux derniers cas, des difficultés dans l'étude du frottement apparent prennent naissance, et le frottement apparent n'est d'ailleurs pas stabilisé sur la durée de la rayure.



FIGURE 4.2.19. Illustration de l'étirement et de l'alignement des chaînes de polymère dans la direction du mouvement de rayure, à l'arrière de l'indenteur et dans le cas d'un essai de rayure avec une pointe Attractive d1.

L'analyse des propriétés de frottement local à travers les paramètres relatifs à la dissymétrie du contact devient caduque dans ces cas de pointes attractives, car les forces attractives de la pointe sur les particules, à l'arrière de l'indenteur, nous éloignent des hypothèses de départ du modèle introduit par Gauthier *et al.* [20, 45, 49, 74], où la pression de contact est toujours supposée être orientée de la matière vers l'indenteur. La figure 4.2.20 vient illustrer ces propos.



FIGURE 4.2.20. Dans le modèle de contact proposé par Gauthier *et al.* sans forces adhésives entre la pointe et le polymère, la pression de contact est toujours orientée vers l'indenteur (illustration de gauche). Par contre lorsque des forces attractives apparaissent entre la pointe et le polymère, la matière peut tirer sur l'indenteur à l'arrière de celui - ci, et le modèle ne s'applique plus (illustration de droite).

3. Analyse du frottement dans la rayure

Les travaux de Lafaye *et al.* [20, 49], exposés au chapitre 1, donnent la possibilité de décorréler la part adhésive $\mu_{ad} \approx \mu$ de la part d'obstacle μ_{plough} dans l'expression du frottement apparent $\mu_{app} = F_t/F_n$. Dans ce modèle, la pression de contact est orientée de la matière vers l'indenteur, correspondant au cas des pointes répulsives. Plus récemment, les travaux de Lafaye *et al.* permettent d'estimer la part d'obstacle dans le frottement apparent par la relation (4.3.1), à partir du paramètre ω [74] :

$$\mu \approx \mu_{ad} = \mu_{app} - \mu_{plough} \quad avec \quad \mu_{plough} = \frac{2}{\pi} \cdot \cot\theta \cdot \left(\frac{\pi \cos\omega \cdot (1 - \sin\omega)}{\pi + 2\omega + \sin(2\omega)}\right) \tag{4.3.1}$$

Dans le cas limite d'un contact plastique sur matériau rigide parfaitement plastique, où le contact est parfaitement dissymétrique avec $\omega = 0$ dans la relation (4.3.1), la part d'obstacle tend vers une valeur maximale $\mu_{plough}^{max} = 2 \cot \theta / \pi$, dont l'évolution est présentée à la figure 4.3.1. Dans le cas limite d'un contact parfaitement élastique, où le contact est parfaitement symétrique avec $\omega = \pi/2$ dans la relation (4.3.1), la part d'obstacle tend vers zéro et le frottement apparent se résume à la part adhésive du frottement. Concernant nos simulations de DM, les grandeurs F_x , F_y et F_z sont les composantes algébriques selon les trois directions X, Y et Z de la force totale appliquée par le film de polymère sur la pointe⁷. Ainsi, la force F_x fluctue autour de la valeur nulle. La force F_{y} est positive, donc orientée vers le haut car l'indenteur se déplace suivant le sens négatif de la direction Y. Enfin la force F_z est négative, et donc orientée vers l'arrière par rapport au sens de rayure car l'indenteur se déplace suivant le sens positif de la direction Z. Le coefficient de frottement apparent vaut par définition $\mu_{app} = F_t/F_n = -F_z/F_y$. La principale difficulté pour estimer μ_{app} provient des fluctuations thermodynamiques des variables F_y et F_z : le rapport F_z/F_y est encore plus sujet à des fluctuations, rendant délicat le calcul d'une valeur moyenne (surtout pour les pointes attractives). Nous lissons alors les variables F_u et F_z à l'aide d'un lissage de Savitzky - Golay utilisant un polynôme d'ordre 2 et avec une fenêtre de 5000 points (resp. 500 points) pour les essais de rayure à $V_s = 10^{-3}$ (resp. $V_s = 10^{-2}$) [76]. Ensuite, le coefficient μ_{app} lissé est calculé par le rapport des évolutions lissées, ce qu'illustre par exemple la figure 4.3.2 dans le cas d'une pointe répulsive.



FIGURE 4.3.1. Coefficient μ_{plough}^{max} en fonction de l'angle θ du cône.

FIGURE 4.3.2. L'issage des données optimisant l'estimation de μ_{app} .

^{7.} Elle correspond à la somme par composante des forces appliquées sur chaque particule de la pointe.

3.1. Estimations du frottement apparent

Le lissage introduit précédemment permet de s'affranchir des fluctuations en gardant les tendances des grandeurs observées, et constitue une étape raccourcie du postulat de répétabilité. Pour quantifier un frottement apparent μ_{app} pour les différents essais de rayure simulés, il sera calculé une valeur moyenne de μ_{app} , un écart type EC, un minimum (Mini.) et un maximum (Maxi.) pour les valeurs prises par μ_{app} sur la durée de la rayure.

3.1.1. Frottement apparent avec pointes répulsives

Pour la pointe répulsive, les forces F_y (positive), F_z (négative) et le coefficient μ_{app} sont correctement stabilisés sur la durée de l'essai de rayure. Le tableau 4.3.1 consigne les valeurs moyennes du frottement apparent μ_{app} en fonction des différentes conditions de rayure, et montre que l'écart type EC est faible. Il reste dans les 10[%] de la valeur moyenne associée. Le premier résultat intéressant est que les valeurs de μ_{app} sont comprises entre 0.43 et 0.70 avec une valeur moyenne globale de 0.56, toutes conditions de rayure confondues. Ces valeurs de frottement sont très similaires à celles observées dans des essais de rayure expérimentaux sur PMMA dans les travaux de Gauthier *et al.*, où des valeurs de 0.5 à 1.1 sont observées [23]. Egalement, les valeurs de μ_{app} pour T = 0.2, cas où $\omega \to 0$, sont proches de la valeur limite de 0.64 (avec $\mu = 0$) à la figure 4.3.1.

]	Param	nètres		Interaction pointe / film						
V	Tin	T	r	R						
Vs	тр	1	n	μ_{app}	$\pm EC$	Mini.	Maxi.			
10^{-2}	$2 \times$	0.2	0.33	0.609	0.025	0.492	0.645			
10	2×	0.4	0.35	0.609	0.038	0.444	0.654			
		0.2	0.33	0.576	0.030	0.436	0.620			
10^{-3}	$2 \times$	0.2	0.12	0.431	0.041	0.262	0.486			
10	2 ^	0.4	0.35	0.564	0.032	0.445	0.593			
		0.4	0.14	0.401	0.037	0.334	0.460			
		0.2	0.35	0.680	0.050	0.527	0.742			
10^{-3}	1.~		0.14	0.604	0.071	0.415	0.705			
10	1 🔨	0.4	0.37	0.633	0.047	0.442	0.698			
		0.4	0.17	0.460	0.071	0.300	0.570			

TABLEAU 4.3.1. Valeurs moyennes du coefficient μ_{app} pour les différentes conditions de rayure avec un indenteur répulsif.

Des tendances entre les différentes conditions de rayure présentées au tableau 4.3.1 sont encore délicates à extirper à ce stade, car le coefficient de frottement apparent μ_{app} contient une part géométrique ou d'obstacle, conditionnée par la géométrie de l'écoulement des chaînes de polymère autour de l'indenteur, et une part **dite** "locale" / "vraie" (parfois abusivement "adhésive"), qui est dûe dans ce cas à un effet, visco - dépendant à priori, de la rugosité de la pointe. Il est tout de même possible d'observer que pour une même vitesse de rayure, une même température et une même rugosité de la pointe, le frottement apparent μ_{app} est toujours plus petit pour le faible confinement que pour le fort confinement. Il est alors possible d'avancer que d'un côté pour le fort confinement (pointe conique) la dissymétrie du contact est conséquente, ce qui augmente le frottement apparent, et de l'autre côté pour le faible confinement (glissement tangentiel avec pointe plutôt sphérico - conique, figure 4.2.2) le contact est plus élastique (la dissymétrie du contact diminue), ce qui diminue le frottement apparent.

3.1.2. Frottement apparent avec pointes attractives

Pour les pointes adhésives, l'évolution des forces F_y , F_z et donc du coefficient μ_{app} deviennent plus délicates à exploiter. Les figures 4.3.3 et 4.3.4 montrent que la force F_z reste toujours négative comme dans le cas d'une pointe répulsive, et augmente en valeur absolue pendant la durée de l'essai de rayure (sauf pour les pointes attractives $A \ d4$ et $A \ d8$ où cette force est relativement bien stabilisée).



FIGURE 4.3.3. Evolution de F_z (F_t) pour des rayures à $V_s = 10^{-3}$ (1).

FIGURE 4.3.4. Evolution de F_z (F_t) pour des rayures à $V_s = 10^{-3}$ (2).

En observant les figures 4.3.5 et 4.3.6, il est possible de constater que la force F_y peut être positive comme dans le cas d'une pointe répulsive, ou être négative ou encore changer de signe pendant la durée de l'essai de rayure. Ceci est dû aux "fibrilles" en traction à l'arrière du contact, du fait des forces attractives. Seul le cas de la pointe A d8 reste similaire au cas de la pointe répulsive.



FIGURE 4.3.5. Evolution de F_y (F_n) FIGURE 4.3.6. Evolution de F_y (F_n) pour des rayures à $V_s = 10^{-3}$ (1). pour des rayures à $V_s = 10^{-3}$ (2).

Le signe de la force F_z reste toujours négatif, ce qui s'explique bien par le fait que cette force s'oppose au mouvement de l'indenteur dans la direction de rayure. Le signe de F_y a par contre une importance majeure pour le calcul numérique de μ_{app} , et pose de sérieux problèmes de sens physique. L'utilisation du modèle des travaux de Lafaye *et al.* devient alors délicate [20,49], car le cas abordé ici invoque une autre physique du contact. En effet, l'apparition d'une inversion de signe au cours de l'essai de rayure, illustrée pour une pointe A d1 à la figure 4.3.7 (comparant le cas d'une pointe A d8 à celui d'une pointe A d1), provoque une instabilité dans le calcul du frottement μ_{app} , illustrée à la figure 4.3.8. Cette instabilité rend délicat le calcul d'une valeur moyenne pour le frottement apparent.



FIGURE 4.3.7. Phénomène d'inversion possible du signe de F_y .

FIGURE 4.3.8. Instabilité possible dans le calcul de μ_{app} .

Le fait que F_y soit **négative** révèle que la pointe est attirée par le film dans la direction Y. Ce phénomène trouve pour origine le collage des chaînes de polymère (tirant sur la pointe lors de l'essai) à l'arrière de l'indenteur, et apparaît dans le cas de frottement sur surfaces avec des attractions fortes et très fortes (pointes $A \ d2$ et $A \ d1$). Par ailleurs, le fait que F_y soit **positive** révèle que le film s'oppose naturellement à l'enfoncement de l'indenteur. Ceci apparaît dans le cas de frottement sur surfaces avec des attractions faibles ou nulles (pointes $A \ d8$ et répulsive). D'après la figure 4.3.6, la frontière entre les deux régimes de frottement semble être pour le cas de la pointe $A \ d4$. Toutes ces considérations sont illustrées à la figure 4.3.9 dans le cas de la rayure en 2D, où les grandeurs interfaciales p_i et τ_i , définis à l'avant et à l'arrière, sont orientées sur la figure selon le sens défini positif. Décorréler le frottement vrai du frottement apparent (pointes attractives) est une tâche complexe, ne pouvant se résumer à la seule connaissance de la dissymétrie du contact, puisque les couples p_i et τ_i sont à priori différents et inconnus.



FIGURE 4.3.9. Modèle 2D de frottement apparent μ_{app} avec présence de forces attractives à l'interface entre l'indenteur et le film de polymère.

Les valeurs moyennes du frottement apparent μ_{app} en fonction des différentes conditions de rayure sont aux tableaux 4.3.2 et 4.3.3. Le frottement apparent μ_{app} augmente considérablement en valeur absolue à mesure que la pointe devient de plus en plus attractive, puisque les chaînes de polymères "s'accrochent" de plus en plus fortement à la pointe à l'arrière du contact. Cet effet est d'autant plus marqué car les particules de la pointe sont de même taille que celles du film de polymère, ce qui ressemble au cas d'une rayure avec une pointe infiniment rigide mais étant constituée du même matériau que le substrat. Néanmoins pour les pointes A d4, A d2 et A d1, le frottement apparent change de signe (traction dûe aux chaînes de polymère à l'arrière du contact) et est beaucoup trop dispersé autour de sa valeur moyenne, ce qui rend les résultats inexploitables qualitativement. Seul le cas de la faible attraction pour la pointe A d8est intéressant.

Paramètres				Interaction pointe / film								
V	Tin	Т	ĸ	A d4				A d8				
V_{S}	тр		n	μ_{app}	$\pm EC$	Mini.	Maxi.	μ_{app}	$\pm EC$	Mini.	Maxi.	
10-3	$2 \times$	0.2	0.33	3.092	0.703	1.877	4.821	0.902	0.036	0.825	0.947	
10		0.4	0.35	-20.8	11.6	-65.7	-5.45	1.458	0.128	1.288	1.772	

TABLEAU 4.3.2. Valeurs moyennes de μ_{app} (rayures) avec un indenteur attractif (1^{ère} série).

]	Param	lètres		Interaction pointe / film								
V	Tin	T	ĸ			A d1		A d2				
V_{S}	тъ	1	n	μ_{app}	$\pm EC$	Mini.	Maxi.	μ_{app}	$\pm EC$	Mini.	Maxi.	
10^{-3}	$2 \times$	0.2	0.33	12	1421	$-123\ 647$	$36 \ 353$	-6.480	1.618	-9.707	-3.974	
10	2~		0.12	-2.23	0.72	-3.37	-0.21					
		0.4	0.35	3	252	$-15\ 700$	$17\ 227$	-2	589	$-60\ 418$	7561	
			0.14	-5.28	3.68	-11.62	-0.19					

TABLEAU 4.3.3. Valeurs moyennes de μ_{app} (rayures) avec un indenteur attractif (2^{eme} série).

Pour le cas de la pointe attractive la plus faible (A d8, proche du cas répulsif), la dissymétrie du contact est analysable, et les résulats sont aux figures 4.3.10 et 4.3.11.



FIGURE 4.3.10. Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à T = 0.2 et avec "Tip $2 \times$ " attractive d8.



FIGURE 4.3.11. Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à T = 0.4 et avec "Tip $2 \times$ " attractive d8.

3.2. Analyse inverse et calculs du frottement local

Grâce à nos travaux ultérieurs, nous sommes à présent en mesure d'avoir premièrement des mesures de frottement apparent μ_{app} avec $\Delta\mu_{app} = EC$ (cf. Tab 4.3.1 et 4.3.2), et deuxièmement des parts de frottement d'obstacle μ_{plough} à partir des résultats trouvés au tableau 4.2.1, aux figures 4.3.10 et 4.3.11, et de la relation (4.3.1), et ceci avec $\Delta\mu_{plough}$ calculé à l'aide de l'équation (4.3.2). A la lueur de ces résultats, il est possible d'estimer le frottement vrai interfacial équivalent au modèle discret de contact pointe / polymère par la relation $\mu \approx \mu_{ad} = \mu_{app} - \mu_{plough}$ avec une erreur absolue donnée à la relation (4.3.3).

$$\frac{\Delta\mu_{plough}}{\mu_{plough}} = \left(\tan\omega + \frac{\cos\omega}{(1-\sin\omega)} + \frac{2(1+\cos2\omega)}{(\pi+2\omega+\sin2\omega)}\right) \cdot \Delta\omega \tag{4.3.2}$$

$$\Delta \mu_{ad} = \Delta \mu_{app} + \Delta \mu_{plough} \tag{4.3.3}$$

Les résultats sont alors présentés au tableau 4.3.4 pour la pointe répulsive et la pointe faiblement attractive $A \ d8$, et ceci dans le cas des forts confinements uniquement.

	Pa	aramètres		Parts du "frottement"							
V_s	Tip	Interaction	Т	κ	μ_{app}	$\Delta \mu_{app}$	μ_{plough}	$\Delta \mu_{plough}$	μ_{ad}	$\Delta \mu_{ad}$	
10^{-2}	$2 \times$	Repulsi f	0.2	0.33	0.61	0.03	0.49	0.02	0.12	0.05	
10	4	nepuisij	0.4	0.35	0.61	0.04	0.28	0.02	0.33	0.06	
10-3	2~	Repulsif	0.2	0.33	0.58	0.03	0.51	0.02	0.07	0.05	
10	2~		0.4	0.35	0.56	0.03	0.22	0.01	0.34	0.04	
10^{-3}	$2 \times$	Attractif d8	0.2	0.33	0.90	0.04	0.40	0.02	0.50	0.06	
10	2 ^		0.4	0.35	1.46	0.13	0.22	0.01	1.24	0.14	
10^{-3}	1~	Romulaif	0.2	0.35	0.68	0.05	0.43	0.02	0.25	0.07	
10 °	ТХ	nepulsif	0.4	0.37	0.63	0.05	0.22	0.01	0.41	0.06	

TABLEAU 4.3.4. Récapitulatif des différentes parts du "frottement" dans le cas d'une pointe **répulsive** R et d'une pointe **faiblement attractive** A d8.

Les tendances suivantes peuvent être tirées du tableau 4.3.4 et de la figure associée 4.3.12 :

- (1) tout d'abord, pour les deux vitesses étudiées le frottement local est constant à rugosité de la pointe et à température constantes, la pointe étant **répulsive** et **assez lisse** ("Tip 2×"). Sur la gamme de valeurs testées, la vitesse de rayure V_s ne semble alors pas le paramètre majeur pilotant le frottement local. Une plus large gamme de valeur de V_s devrait être testée pour confirmer ou infirmer cette tendance (pour $V_s < 10^{-3}$ les temps de calcul s'accentuent);
- (2) ensuite lorsque la rugosité augmente (pointe répulsive), passant de "Tip 2×" à "Tip 1×", une augmentation du frottement local apparaît à température et à V_s constantes. Ainsi, il est possible d'affirmer que la rugosité, liée ici à la taille et à l'agencement des particules dans l'espace, est un des paramètres dominant pilotant le frottement local (ou interfacial). Un essai intéressant serait de rayer avec une pointe parfaitement lisse et répulsive, et d'observer si le frottement local devient bien nul. Malgrès tout, nous observons que les frottements locaux calculés pour la pointe la moins rugueuse "Tip

 $2 \times$ " répulsive sont parmis les plus faibles ;

- (3) également, lorsque des forces **attractives** entre la pointe et l'indenteur apparaissent, ce qui est le cas pour la pointe $A \ d8$, le frottement local augmente. En effet, les forces attractives s'opposent par nature à l'éloignement des couples de particules, et donc aussi au glissement de la pointe. Le frottement μ_{app} tend même vers des valeurs considérables, dans les cas sévères d'attraction (cf. Tab 4.3.3);
- (4) enfin, nous observons que le frottement local augmente avec la **température**, à rugosité de la pointe et à V_s constantes avec une pointe répulsive ou faiblement attractive. Cette tendance est assez délicate à expliquer. Nous soupçonnons alors qu'à une température de T = 0.2, là où les chaînes sont finalement peu mobiles (agitation thermique faible) comparé à une température de T = 0.4, la pointe rugueuse "glisse" sur les chaînes de polymère sans trop les déplacer et n'est génée que par la rugosité et éventuellement la faible attraction, si l'on envisage le cas de la pointe faiblement attractive. Ce glissement entre particules de même taille dissiperait assez peu d'énergie, d'où un coefficient de frottement local plus bas. Par contre à une température de T = 0.4, là où les chaînes sont beaucoup plus mobiles (agitation thermique plus élevée) qu'à T = 0.2, il est possible d'imaginer que la pointe rugueuse "glisse" sur une "petite couche" de chaînes de polymère. Le déplacement de cette petite couche, cumulé à la rugosité due à la taille des particules, serait beaucoup dissipatif d'énergie, ce qui expliquerait un coefficient de frottement local plus haut aux fortes températures qu'aux faibles températures.

Pour récapituler, à T = 0.2 la pointe peut moins cisailler localement les chaînes, et donc moins dissiper l'énergie, à cause de la faible agitation thermique, alors qu'à T = 0.4 la pointe peut beaucoup plus cisailler localement les chaînes, et donc dissiper plus l'énergie, puisque l'agitation thermique est plus forte. Notons au passage que cette "petite couche" peut être plus ou moins épaisse suivant que la pointe est répulsive ou faiblement attractive. La figure 4.3.13 vient illustrer ces propos, mais il se révèle nécessaire d'aborder une étude plus poussée sur les propriétés des chaînes de polymère au voisinage de l'indenteur.



FIGURE 4.3.12. Valeurs trouvées pour le frottement local μ en fonction de nos différentes conditions de rayure récapitulées au tableau 4.3.4.

FIGURE 4.3.13. Le frottement local est probablement piloté par une zone cisaillée à l'interface indenteur/film. Une étude de cette zone sur le plan structural et mécanique est alors nécessaire.

4. Récapitulatif et conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons proposé une validation de notre modèle de contact tangentiel en simulations de DM, avec un essai de rayure sur surfaces de polymères linéaires amorphes avec un indenteur conique. Ce modèle s'inscrit dans la lignée des travaux déjà réalisés proposant d'apporter des explications quant aux origines du frottement entre surfaces, à l'aide de l'outil numérique que sont les simulations de DM. Après avoir confirmé les précédents résultats du chapitre 3 concernant la rhéologie de nos films de polymère, nos simulations de DM ont révélé qu'il était possible d'estimer des propriétés de frottement entre une aspérité conique rugueuse rayant une surface de polymère. D'ailleurs, les coefficients de frottement estimés, grandeurs adimensionnées, sont très similaires à ceux trouvés expérimentalement sur surfaces de polymère, et ceci peu importe le système d'unités LJ ou SI (valeurs à la figure 4.4.1). Grâce à cette analyse des essais de rayure en simulations de DM, nous avons mis en évidence des origines moléculaires probables du frottement local sur surfaces de polymère à travers des mesures de dissymétrie de contact (ω) dans le cas de forts confinements⁸, dans la mesure des conditions de rayure testées. Dans le cas de la rayure d'une pointe rugueuse répulsive, il se trouve alors que le frottement local est essentiellement piloté par l'effet de rugosité entre l'indenteur et le film de polymère, mais aussi par la température à travers l'agitation thermique. La présence éventuelle d'interactions attractives entre l'indenteur et le film de polymère vient bien évidemment accentuer le frottement local. L'influence du confinement sur le frottement apparent a pu être également sondée. Notre étude rappelle alors celles des temps anciens du frottement sur surfaces incommensurables, comme les suggestions de Belidor (1727).



FIGURE 4.4.1. Histogramme montrant les évolutions de μ (tableau 4.3.4).

Au final, nous avons émis l'existence d'une zone interfaciale entre l'indenteur et le film de polymère, dont la nature serait fonction de la rugosité de l'indenteur, de l'affinité répulsive ou attractive entre l'indenteur et le film, mais aussi de l'agitation thermique. Une étude de cette zone interfaciale se révèle nécessaire, et passe par l'investigation des propriétés des chaînes de polymère, notamment de leurs propriétés d'orientation ou encore de leur état de sollicitation (contraintes virielles). La formulation thermodynamique microscopique associée aux simulations de DM adaptant naturellement le comportement mécanique du polymère à des grandeurs thermodynamiques, cette dernière sera alors plus appropriée pour étudier ces éventuels changements locaux des propriétés des chaînes du film de polymère au voisinage de l'indenteur lors d'un essai de rayure.

^{8.} Cette tâche est délicate pour les faibles confinements (glissement tangentiel sur le bout de la pointe).

CHAPITRE 5

Etude de la physique locale du contact normal et tangentiel

Sommaire

1.	Etude concernant l'orientation des chaînes de polymère	123
1.1.	Analyse de l'orientation concernant le contact normal	124
1.2.	Analyse de l'orientation concernant le contact tangentiel	132
2.	Etude concernant la configuration des chaînes de polymère	148
2.1.	Le tenseur de giration pour l'étude de la configuration des chaînes	149
2.2.	Influence de la rayure sur la configuration des chaînes	151
3.	Etude sur les contraintes virielles sous l'indenteur	158
3.1.	Analyse des différentes composantes du tenseur des contraintes	160
3.2.	Analyse de la contrainte hydrostatique et de von Mises	163
4.	Récapitulatif et conclusion partielle	166

Le chapitre 3 montrait que nos simulations de DM de l'essai de nano - indentation donnaient des résultats similaires à ce qu'il est possible d'observer expérimentalement, justifiant par la même occasion la faisabilité et l'originalité de notre approche. Le chapitre 4 proposait une validation de notre modèle de contact tangentiel en simulations de DM, à travers l'essai classique de rayure avec un indenteur conique. Ceci a permis de retrouver les origines moléculaires possibles du frottement local sur surfaces de polymère (les résultats restant dans la mesure des conditions de rayure testées). Nous avons observé que le frottement local augmente avec la température, à rugosité de la pointe et à V_s constantes avec une pointe répulsive. Cette tendance reste assez délicate à expliquer, et son origine laisse encore de nombreuses questions sans réponses. L'hypothèse de l'existence d'une zone interfaciale entre l'indenteur et le film de polymère, dont la nature serait fonction de la rugosité de l'indenteur, de l'affinité répulsive ou attractive entre l'indenteur et le film, mais aussi de l'agitation thermique, a été rappelée à cette occasion.

Ces résultats viennent renforcer les hypothèses formulées par Briscoe (1980) sur l'existence de deux zones où l'énergie est dissipée pendant un essai de rayure : la première à l'interface, où de forts gradients de contraintes et de déformations ont lieu et sont couplés à des phénomènes adhésifs, et la seconde en volume, où apparaissent la viscoplasticité et/ou la viscoélasticité à une échelle macroscopique [7]. Les travaux de Yashiro *et al.*, sur l'indentation d'un film de polyethylène amorphe [69] avec un indenteur sphérique, révélaient l'apparition d'une orientation locale des chaînes pendant l'indentation, ce qu'ils caractérisaient par une diminution de l'entropie du système. Par ailleurs, il existe dans la littérature de nombreux travaux expérimentaux traitant des propriétés de frottement entre surfaces complexes de polymères lubrifiées sous cisaillement. On peut citer par exemple les travaux de Drummond *et al.* sur des mesures de cisaillement interfacial entre surfaces de polymère en mouvement grâce à un nano-tribomètre *SFA* (Surface Forces Apparatus) [77–79]. A la figure 5.0.1, ils présentent l'évolution de la force de friction F_f (similaire à ce que nous notons F_t) en fonction du temps, entre deux surfaces sur lesquelles reposent deux couples de triblocs de copolymère polylysine - polydimethylsiloxane - polylysine (Plys - PDMS - Plys) de structures moléculaires différentes. Ils montrent ainsi l'influence de la morphologie des couches déposées sur le comportement en cisaillement interfacial.



FIGURE 5.0.1. Force de friction entre surfaces de mica recouvertes de films de $Plys_{40} - PDMS_{40}$ - $Plys_{40}$ (TB40, cercles creux) et de $Plys_8 - PDMS_{40} - Plys_8$ (TB8, trait continu) absorbés à pH = 3, après rinçage de la surface avec une solution aqueuse à pH = 3.5. La morphologie des films déposés produit une modification considérable dans les propriétés de lubrification des films. Pour le copolymère à grande longueur de chaîne, la résistance à la friction est à peine au - dessus du niveau de bruit minimal détectable par l'appareil de mesure, ce qui révèle une faible opposition à la friction. Pour le copolymère à petite longueur de chaîne, la résistance à la friction est considérable et bruitée (présence de stick - slip), même si la charge normale appliquée est plus faible pour ce second cas [77].

Une étude de cette zone interfaciale sous une approche numérique se révèle par conséquent nécessaire. Ce chapitre sera exempt de tout aspect expérimental, et considèrera les cas de l'essai d'indentation (contact normal) et de rayure (contact tangentiel). L'étude proposée dans ce chapitre, visant à mettre en évidence l'existence d'une couche cisaillée sous l'indenteur, passe par l'investigation des propriétés des chaînes de polymère, notamment de leurs propriétés d'orientation ou encore de leur état de sollicitation.

La géométrie des chaînes adoptée consécutivement à l'essai d'indentation ou de rayure va alors être analysée à travers notamment : (1), l'orientation des vecteurs de liaison des chaînes de polymère, à l'aide du 2^{nd} polynôme de Legendre appliqué au produit scalaire entre un vecteur de liaison et un vecteur de référence bien défini ; (2), la configuration des chaînes, c'est à dire leur répartition autour de leur centre de masse, en utilisant le tenseur de giration des chaînes de polymère ; (3), leur état de sollicitation, à travers une mesure des contraintes mécaniques dans le film de polymère, par l'intermédiaire du tenseur des contraintes virielles calculé sur des sous - boîtes à l'intérieur de la boîte de simulation contenant le film de polymère. Par ailleurs, même si le facteur de structure reste un paramètre intéressant pour ce genre d'étude sur la structure d'un matériau sous sollicitation(s), son utilisation sera écartée, car il sert à mettre en évidence un ordre à grande distance, ce qui est ni notre cas ni notre préoccupation. Les conventions de repère du chapitre 4 sont différentes de celles employées dans ce chapitre 5, et seront détaillées ci - après.

1. Etude concernant l'orientation des chaînes de polymère

La structure initiale du film de polymère est **amorphe**, c'est à dire que les particules ne sont pas arrangées de manière régulière à grande distance, par opposition à une structure cristalline. Lorsque la pointe s'enfonce dans le film ou raye ce dernier, l'orientation des chaînes est modifiée à plus ou moins longue distance. Plus particulièrement, l'orientation des vecteurs de liaisons s'en trouve modifiée : on peut alors éventuellement parler d'un état nématique local, où les vecteurs de liaison sont orientés malgrès que les centres de masse (de ces derniers) restent disposés aléatoirement. Pour analyser l'influence de l'enfoncement de l'indenteur sur l'orientation des liaisons au cours de l'essai d'indentation ou de rayure, le polynôme de Legendre d'ordre 2 est introduit. En effet, les polynômes de Legendre, notés $P_n(X)$ (plus de détails au théorème 10.7.1 du chapitre 10), servent notamment au développement d'une fonction en harmoniques circulaires (cas particulier en 2D des harmoniques sphériques). Dans le cadre de l'étude des harmoniques circulaires, la variable d'étude X devient alors une fonction angulaire, telle que le cosinus d'un angle particulier avec $X = \cos \alpha$. Le polynôme d'ordre 2 recherche particulièrement une symétrie à 180° sans distinction du sens entre les vecteurs observés. Pour quantifier l'influence de l'enfoncement de la pointe, une moyenne est réalisée sur toutes les valeurs prises par $P_2(X)$ dans un sous - domaine du film, où la moyenne en volume est définie à la relation (10.1.7). Le film est alors discrétisé de façon appropriée en fonction de la géométrie du problème pour calculer les valeurs $P_2(X)(t)$. Puis, une moyenne en temps est réalisée sur plusieurs configurations successives du système étudié, pour obtenir une meilleure statistique dans les résultats. Cette moyenne en temps est définie à la relation (10.1.5). Finalement, l'orientation des liaisons est analysée par les variations de $\langle P_2(X) \rangle^1$, avec :

$$\langle \overline{P_2(X)} \rangle = \langle \overline{1.5 \cdot X^2 - 0.5} \rangle = 1.5 \cdot \langle \overline{X^2} \rangle - 0.5$$
(5.1.1)

La variable X représente le produit scalaire entre un vecteur de liaison \vec{u}_i normalisé, qui lie la particule *i* à la particule *i* + 1 comme à la figure 5.1.1, et un vecteur de référence de la base locale reliée aux génératrices de la pointe ou au sillon laissé par la rayure. Ainsi, la valeur du second polynôme, à la relation (5.1.1), varie de -0.5 lorsque tous les vecteurs sont perpendiculaires au vecteur de référence, à 1 lorsque tous les vecteurs sont parallèles au vecteur de référence, en passant par 0 lorsqu'il n'y a pas d'orientation préférentielle, ce qui correspond à une orientation **isotrope** par rapport au vecteur de référence. Ainsi on parlerait plutôt d'une structure **amorphe isotrope** dans les cas où $\langle \overline{P_2(X)} \rangle = 0$, et plutôt d'une structure **amorphe anisotrope** dans les cas où $\langle \overline{P_2(X)} \rangle \neq 0$.



FIGURE 5.1.1. Vecteur position et vecteur de liaison. Un vecteur de liaison $\vec{u_i}$ est repéré par son vecteur position $\overrightarrow{OX}_i = \vec{X}_i$.

1. Il se peut que $\langle \overline{P_2(X)} \rangle$ soit aussi noté $\langle P_2(X) \rangle$ pour plus de légèreté dans les notations.

1.1. Analyse de l'orientation concernant le contact normal

A la surface du cône (cf. Fig. 5.1.2), une base locale en chaque point de la surface est définie, et est calculée avec les coordonnées cylindriques 2 [3]. Néanmoins, il est important de remarquer que la base locale n'est pas définie à la pointe du cône, car une singularité est présente. Une "zone sombre" existe, illustrée à la figure 5.1.3. Le film est alors scindé en deux zones : premièrement dans la zone sombre, où la base locale n'est pas définie, et son équation est (5.1.2); deuxièmement en dehors de la zone sombre, où la base locale est définie, et son équation est (5.1.3).

$$Y[i] < -\tan\theta \cdot r[i] + \delta_p \tag{5.1.2}$$

$$Y[i] \geq -\tan\theta \cdot r[i] + \delta_p \tag{5.1.3}$$

Les calculs sont spécifiques dans chacune de ces zones, et décrits ci - après.



FIGURE 5.1.2. Pour le contact normal, l'orientation des liaisons de chaînes est traitée en axisymétrique.



FIGURE 5.1.3. Définition des vecteurs de référence introduits.

FIGURE 5.1.4. Discrétisation spatiale du film pour l'étude de l'orientation des liaisons.

^{2.} Définition d'un plan tangent et d'une normale. Plus de détails sont dans [1-4].

1.1.1. Calculs et discrétisation en dehors de la zone sombre

Les calculs utilisent la base locale à la surface de l'indenteur parfaitement conique (à base circulaire). Le point A_i (5.1.5) est la projection orthogonale du point X_i (5.1.4) sur le cône, de sorte que les points A_i et X_i soient dans le même plan radial, avec $X[A_i] = k \cdot X[i]$ et $Z[A_i] = k \cdot Z[i]$, où k est donné par la relation (5.1.8). Il vient que $Z[A_i]/X[A_i] = Z[i]/X[i]$. Le rayon position est noté r[i], et est donné à la relation (5.1.7). La grandeur δ_p est la distance suivant Y séparant les points O et O_1 .

$$\overrightarrow{OX}_i = X[i] \cdot \vec{X} + Y[i] \cdot \vec{Y} + Z[i] \cdot \vec{Z}$$
(5.1.4)

$$\overrightarrow{OA}_i = X[A_i] \cdot \vec{X} + Y[A_i] \cdot \vec{Y} + Z[A_i] \cdot \vec{Z}$$
(5.1.5)

$$\vec{u}_i = UX[i] \cdot \vec{X} + UY[i] \cdot \vec{Y} + UZ[i] \cdot \vec{Z}$$
(5.1.6)

$$r[i] = \sqrt{(X[i])^2 + (Z[i])^2}$$

$$V[i] \quad \tan \theta \quad \sin \theta \quad \sin \theta \quad \sin^2 \theta \quad (5.1.7)$$

$$k = \frac{Y[i] \cdot \tan \theta - \tan \theta \cdot \delta_p}{r[i] \cdot (1 + \tan^2 \theta)} + \frac{\tan^2 \theta}{1 + \tan^2 \theta}$$
(5.1.8)

Les vecteurs de référence sont ceux de la base locale à la surface du cône. Elle est composée de deux vecteurs $\vec{U_g}$ et $\vec{U_t}$, constituants le plan tangent, et d'un troisième vecteur $\vec{U_n}$ normal à la surface, à savoir $\vec{U_n}$ (5.1.9), $\vec{U_g}$ (5.1.10) et $\vec{U_t}$ (5.1.11). Cette base est représentée à la figure 5.1.3. L'étude de l'orientation des liaisons sous la pointe repose sur les produits scalaires $X = \cos \alpha^{gen}$, $X = \cos \alpha^{nor}$ et $X = \cos \alpha^{tan}$.

$$\vec{U}_n = \frac{X[i]}{r[i] \cdot \Theta} \cdot \vec{X} - \frac{\tan \theta}{\Theta} \cdot \vec{Y} + \frac{Z[i]}{r[i] \cdot \Theta} \cdot \vec{Z} \quad \to \quad \cos \alpha^{nor} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{U}_n \tag{5.1.9}$$

$$\vec{U}_g = \frac{X[i] \cdot \tan \theta}{r[i] \cdot \Theta} \cdot \vec{X} + \frac{1}{\Theta} \cdot \vec{Y} + \frac{Z[i] \cdot \tan \theta}{r[i] \cdot \Theta} \cdot \vec{Z} \quad \to \quad \cos \alpha^{gen} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{U}_g \tag{5.1.10}$$

$$\vec{U}_t = \vec{U}_n \wedge \vec{U}_g = -\frac{Z[i]}{r[i]} \cdot \vec{X} + \frac{X[i]}{r[i]} \cdot \vec{Z} \quad \to \quad \cos\alpha^{tan} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{U}_t \tag{5.1.11}$$

$$avec \quad \Theta = \sqrt{1 + \tan^2 \theta}$$
 (5.1.12)

La discrétisation et le repérage des vecteurs de liaison se feront suivant les vecteurs de la base locale. Les coordonnées $Y_{bl} = ||\overrightarrow{O_1A_i}||$, équation (5.1.14), et $R_{bl} = ||\overrightarrow{A_iX_i}||$, équation (5.1.13), sont introduites. La variable R_{bl} est le rayon dans le plan $(\vec{U_n}, \vec{U_t})$ compté à partir du point A_i , et la variable Y_{bl} est la norme de $\overrightarrow{O_1A_i}$, colinéaire au vecteur $\vec{U_g}$.

$$R_{bl} = |1 - k| \cdot r[i] \cdot \sqrt{1 + \tan^2 \theta}$$
(5.1.13)

$$Y_{bl} = |k| \cdot r[i] \cdot \frac{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}}{\tan \theta}$$
(5.1.14)

L'espace est ensuite scindé en cônes évidés de rayon ΔR_{bl} emboîtés les uns dans les autres, dont les hauteurs respectives sont suffisamment grandes pour englober toute la hauteur du film (cf. Fig. 5.1.4). Pour chacun de ces cônes évidés et à chaque configuration, la valeur de $\overline{P_2(X)}(t)$ est calculée pour chaque vecteur de liaison concerné par le volume analysé. La fonction $\overline{P_2(X)}(t)$ est ainsi une fonction des variables d'espace et du temps, $f = f(R_{bl})(Y_{bl})(t)$, qui est moyennée sur un cône évidé défini autour de chaque coordonnée moyenne $R_{bl} = (k_1 + 0.5) \cdot \Delta R_{bl}$ et $Y_{bl} = (k_2 + 0.5) \cdot \Delta Y_{bl}$, où k_1 est un entier variant de 0 à une valeur suffisante pour couvrir toute la largeur du film, et où k_2 est un entier variant de 0 à une valeur suffisante pour couvrir toute la hauteur du film. L'analyse portant sur des cônes évidés, il n'y a pas de résolution en fonction de la profondeur suivant Y_{bl} (ΔY_{bl} est pris suffisamment grand pour englober toute la hauteur du film). La résolution suivant R_{bl} se fera par pas de $\Delta R_{bl} = 1\sigma$.

1.1.2. Calculs et discrétisation dans la zone sombre

Les calculs dans la zone sombre utilisent le repère d'observation, constitué des vecteurs \vec{X} , \vec{Y} et \vec{Z} . L'étude de l'orientation des liaisons sous la pointe sera jugée par les produits scalaires suivants : $X = \cos \alpha^{par}$ et $X = \cos \alpha^{per}$ aux relations (5.1.15) et (5.1.16). Le traitement de cette zone est délicat, car la statistique des moyennes calculées est mauvaise au sommet de la pointe, là où se trouve la singularité géométrique.

$$\cos \alpha^{par} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \frac{\vec{X} + \vec{Z}}{\sqrt{2}}$$
(5.1.15)

$$\cos \alpha^{per} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{Y}$$
(5.1.16)

La discrétisation et le repérage des vecteurs de liaison se faisant suivant les vecteurs de la base d'observation, on utilise les coordonnées Y et R = r[i], défini à l'équation (5.1.7). L'espace est ensuite scindé en cylindres évidés de rayon ΔR emboîtés les uns dans les autres, dont les hauteurs respectives sont suffisamment grandes pour englober toute la hauteur de la zone sombre, ce que montre la figure 5.1.4. Ces cylindres évidés sont donc coupés par la forme de la zone sombre. Pour chacun de ces cylindres évidés et à chaque configuration, la valeur de $\overline{P_2(X)}(t)$ est calculée pour chaque vecteur de liaison concerné par le volume analysé. La fonction $\overline{P_2(X)}(t)$ est ainsi une fonction des variables d'espace et du temps, f = f(R)(Y)(t), qui est moyennée sur un cylindre évidé défini autour de chaque coordonnée moyenne $R = (k_1 + 0.5) \cdot \Delta R$ et $Y = (k_2 + 0.5) \cdot \Delta Y$, où k_1 est un entier variant de 0 à une valeur suffisante pour couvrir toute la largeur de la zone sombre. Il n'y a pas de résolution suivant Y, car ΔY est pris suffisamment grand pour englober toute la hauteur de la zone sombre. La résolution suivant R se fera par pas de $\Delta R = 1\sigma$.

1.1.3. Moyennes sur les configurations

Pour une meilleure statistique, la moyenne en temps définie à la relation (10.1.5) est réalisée sur plusieurs configurations successives du système étudié, écrites avec une période de 50τ . L'orientation des vecteurs de liaison est toujours calculée par rapport au cas où la pointe est à une position fixe dans le temps et enfoncée à une profondeur δ dans le film. Cette profondeur δ est notée sur les graphes présentés ci - après. Ceci permet de juger de l'orientation des chaînes lorsque la pointe est effectivement enfoncée dans le film, et aussi de juger de l'évolution de l'orientation des chaînes lorsque la pointe est retirée du film, mais par rapport cette fois - ci à une position virtuelle de la pointe pour un même enfoncement δ dans le film, ce qui selon nous à plus de sens physique. Nous rappelons que $\langle P_2(X) \rangle$ remplace en fait $\langle \overline{P_2(X)} \rangle$, qui est une fonction de la coordonnée locale R_{bl} .

1.1.4. Analyse des résultats au cours d'un essai d'indentation

L'orientation des vecteurs de liaison de chaînes de polymère présentée ici concerne les essais d'indentation réalisés avec le logiciel **Md-Spherical** sur films de polymère 64×192 avec une pointe parfaitement lisse avec $\theta = 30^{\circ}$, $\theta = 45^{\circ}$ et $\theta = 60^{\circ}$ (chapitre 3). Le pilotage est en déplacement, avec une vitesse d'indentation au chargement / déchargement de $V = 10^{-3}$. Cette vitesse semble le meilleur compromis entre la durée de simulation et une durée suffisante pour permettre la dynamique du système. L'étude **dans la zone sombre** (resp. **hors de la zone sombre**) sera notée <u>In DZ</u> (resp. <u>Out DZ</u>). Les températures d'expérience numérique sont $T = 0.2 (< T_g)$ et $T = 0.4 (\approx T_g)$.

1.1.4.1. Orientation des liaisons dans la zone sombre

La moyenne en temps se fait sur 80 configurations lorsque la pointe est maintenue enfoncée pendant 4 000[τ]. Avant tout enfoncement réel de la pointe, la figure 5.1.5 montre bien que l'orientation des vecteurs de liaison est amorphe et isotrope ($\langle P_2(X) \rangle \approx 0$).



FIGURE 5.1.5. Orientation des liaisons avant l'indentation ($X = \cos \alpha^{par, per}$, et zone In DZ).

FIGURE 5.1.6. Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{par}$ et zone In DZ).



FIGURE 5.1.7. Orientation des liaisons pour les deux températures $(X = \cos \alpha^{per} \text{ et zone } In DZ).$

Les figures 5.1.6 et 5.1.7 montrent que pour la pointe enfoncée, la structure du film reste globalement amorphe et isotrope peu importe la variable d'orientation X étudiée ($\langle P_2(X) \rangle$ fluctue autour de 0). La singularité en bout de pointe a donc une influence très localisée, qui n'est pas perçue ici. Nous pensons que ceci provient de la difficulté de discrétiser spatialement la zone au bout de l'indenteur (pointe parfaitement conique et lisse).

1.1.4.2. Orientation des liaisons en dehors de la zone sombre

La moyenne en temps se fait toujours sur 80 configurations lorsque la pointe est maintenue enfoncée pendant 4 000[τ]. Avant tout enfoncement réel de la pointe, la figure 5.1.8 montre que l'orientation des vecteurs de liaison est bien isotrope en dehors de la zone sombre, quelque soit la variable d'orientation X étudiée, car $\langle P_2(X) \rangle$ fluctue³ autour de 0 ± 0.05 .

Lorsque la pointe est enfoncée, un ordre apparaît localement au voisinage de la pointe. Les figures 5.1.9 5.1.10, et 5.1.11 montrent qu'il existe une zone épaisse de $\Delta R_{bl} = 3 - 4[\sigma]$ (donc de 3 à 4 diamètres moléculaires), où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus isotrope : un léger ordre apparaît, mais n'est pas à comparer à une éventuelle cristallisation, qui est plutôt un ordre à grande distance. L'épaisseur de cette couche "cisaillée" est indépendante de la température et de l'angle θ du cône. Sur une zone épaisse de $\Delta R_{bl} = 1[\sigma]$, l'orientation des liaisons tend à être normale au vecteur \vec{U}_n . En effet, $\langle P_2(\cos \alpha^{nor}) \rangle$ tend vers -0.5, ce que montre la figure 5.1.9 pour toutes les géométries de cône étudiées, et pour les deux températures. En dehors de la zone morte, les vecteurs de liaison ont donc tendance à être plaqués par la pointe, donc à être dans le plan tangent au cône, qui est le plan $(\vec{U}_g; \vec{U}_t)$.



FIGURE 5.1.8. Orientation des liaisons avant l'indentation ($X = \cos \alpha^{tan \ gen}$ ^{nor} et zone *Out DZ*).

FIGURE 5.1.9. Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{nor}$ et zone *Out DZ*).

Par ailleurs, pour les cônes $\theta = 30^{\circ}$, $\theta = 45^{\circ}$, la figure 5.1.10 montre que les vecteurs de liaison sont quasiment parallèles au vecteur $\vec{U_t}$ sur cette même zone épaisse de $\Delta R_{bl} = 1[\sigma]$, quelque soit la température. En contre partie, il est logique que de ce fait la figure 5.1.11 montre que les vecteurs de liaison sont quasiment normaux au vecteur $\vec{U_g}$ sur cette même zone, puisque nous avions montré précédemment qu'ils étaient aussi normaux au vecteur $\vec{U_n}$. Par contre pour le cône $\theta = 60^{\circ}$, il ne semble pas y avoir d'orientation préférentielle pour l'un ou l'autre des

^{3.} Les deux traits parallèles de part et d'autre de zéro (aux altitudes +0.05 et -0.05) sur les graphiques, sont choisis comme **bornes limites** définissant une orientation isotrope (structure initiale amorphe).

vecteurs du plan tangent au cône. En effet, $\langle P_2(\cos \alpha^{tan}) \rangle$ tend vers 0.3 et $\langle P_2(\cos \alpha^{gen}) \rangle$ tend vers 0.2 (cf. Fig 5.1.11), ceci révélant une position intermédiaire des vecteurs de liaison entre les deux vecteurs \vec{U}_q et \vec{U}_t du plan tangent.



FIGURE 5.1.10. Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{tan}$ et zone *Out DZ*).

FIGURE 5.1.11. Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{gen}$ et zone *Out DZ*).

A la vue des résultats observés précédemment, il semblerait alors que l'apparition d'une orientation avec le vecteur \vec{U}_n soit plutôt un effet de géométrie de l'indenteur : l'orientation par rapport à ce vecteur définit alors la portée de l'orientation dûe à un mur d'obstacle mobile (la pointe). Ceci expliquerait que l'on observe le même résultat pour les trois cônes, puisque \vec{U}_n est défini justement par rapport à la géométrie de l'indenteur. D'un autre côté, l'orientation par rapport au plan tangent serait plus indicative du niveau de déformation de la matière, et donc de la "sévérité" de l'orientation ou de l'étirement des chaînes. En effet pour les cônes $\theta = 30^{\circ}$ et $\theta = 45^{\circ}$, là où le niveau de déformation représentatif est fort ($\epsilon_r \approx 0.35$ et $\epsilon_r \approx 0.20$), les vecteurs de chaîne tendent à être parallèles à \vec{U}_t , ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les chaînes de polymère sont étirées ortho - radialement (circonférentiellement) par la pointe. Pour le cône $\theta = 60^{\circ}$, là où le niveau de déformation représentatif est faible ($\epsilon_r \approx 0.12$), les chaînes sont à notre avis moins étirées mais plus volontier chassées sous la pointe, et de ce fait plus libres dans le plan tangent.

Evolution dans le temps, pointe enfoncée. L'évolution de l'orientation des chaînes dans le temps lorsque l'indenteur reste enfoncé est à présent observée à différents instants t, et moyennée sur une durée Δt , ce qui correspond à $\Delta t/50$ configurations. Les figures 5.1.12 et 5.1.13 pour un cône $\theta = 60^{\circ}$ montrent alors que l'orientation des vecteurs de chaîne $X = \cos \alpha^{nor}$ reste inchangée dans le temps, peu importe la température. Le même résultat est observé pour les deux autres cônes.

Concernant les orientations des vecteurs de chaîne $X = \cos \alpha^{tan}$ et $X = \cos \alpha^{gen}$, les figures 5.1.14, 5.1.15, 5.1.16 et 5.1.17 pour un cône $\theta = 60^{\circ}$ ne montrent pas de tendance particulière, mais plutôt l'apparition d'une mobilité des chaînes dans le temps et dans le plan tangent à la surface du cône, peu importe la température. Pour les deux autres cônes, cette mobilité des chaînes est inexistante à T = 0.2, et est observée à T = 0.4 seulement. L'apparition d'un alignement partiel par rapport au vecteur $\vec{U_t}$ confirme alors bien un étirement ortho - radial plus ou mois prononcé des chaînes au cours du temps. Par contre, on observe toujours que l'épaisseur de la zone, où l'orientation des vecteurs de liaisons n'est plus amorphe, reste de $\Delta R_{bl} = 3 - 4[\sigma]$ (donc s'étend sur 3 à 4 diamètres moléculaires).



FIGURE 5.1.12. Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{nor}$ dans le temps à T = 0.2 (zone *Out DZ*).

FIGURE 5.1.13. Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{nor}$ dans le temps à T = 0.4 (zone *Out DZ*).



FIGURE 5.1.14. Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{tan}$ dans le temps à T = 0.2 (zone *Out DZ*).

FIGURE 5.1.15. Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{tan}$ dans le temps à T = 0.4 (zone *Out DZ*).

Evolution dans le temps, pointe retirée. Enfin, l'orientation des liaisons au cours d'un essai de recouvrance après un essai d'indentation classique chargement / déchargement a été étudiée sur une durée de $55\ 000[\tau]$ (après l'essai d'indentation) par paquets de moyenne de $5\ 000[\tau]$ (100 configurations). Les résultats (non présentés sous forme graphique) ont montré que l'orientation des chaînes redevient quasiment instantanément isotrope par rapport aux trois vecteurs \vec{U}_t , \vec{U}_g et \vec{U}_n (pour les deux températures), ce qui révèle que l'orientation locale des chaînes au voisinage de la pointe est dûe à un effet d'"interaction" avec la surface de la pointe, et non à l'apparition d'une éventuelle plasticité locale lors de l'essai d'indentation. Ce résultat ne dépend donc pas de la présence ou non d'une empreinte résiduelle.



FIGURE 5.1.16. Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{gen}$ dans le temps à T = 0.2 (zone *Out DZ*).

FIGURE 5.1.17. Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{gen}$ dans le temps à T = 0.4 (zone *Out DZ*).

1.2. Analyse de l'orientation concernant le contact tangentiel

L'analyse de l'orientation des liaisons dans le cas de l'indentation bénéficiait d'une symétrie axisymétrique autour de l'axe de révolution de l'indenteur. Le repère principal d'observation était le repère fixe $(O; \vec{X}; \vec{Y}; \vec{Z})$, où le point O désignait la projection du sommet O_1 de l'indenteur sur le plan horizontal constitué par les vecteurs \vec{X} et \vec{Z} . Dans le cas de la ravure, cette symétrie disparaît du fait du mouvement de l'indenteur suivant l'axe Z. Le repère d'observation cartésien reste le repère $(O; \vec{X}; \vec{Y}; \vec{Z})$, où le point O est toujours la projection du sommet O_1 de l'indenteur sur le plan horizontal constitué par les vecteurs \vec{X} et \vec{Z} . Ce repère d'observation **suit** la pointe dans son mouvement, et correspond donc au repère d'origine O_{init} que l'on translate au bout de la pointe (illustré à la figure 5.1.19). Le repère $(O_{init}; X; Y; Z)$ correspond au repère dans lequel sont donnés les coordonnées des particules et des vecteurs de liaison, et était le repère nommé $(O; \vec{X}; \vec{Y}; \vec{Z})$ dans le cas de l'étude du contact normal. De ce fait pour chaque coordonnée, un décalage est appliqué pour les transformer dans le repère associé à la pointe, par les relations (5.1.17), (5.1.18) et (5.1.19), où $X_0 = L_x/2$ désigne la position initiale suivant X de la pointe à $t = t_0, Y_0 = 0$ désigne la position initiale suivant Y du point O à $t = t_0, Z_0 = L_z/6$ désigne la position initiale suivant Z de la pointe à $t = t_0$, $V_x = 0$ désigne la vitesse de la pointe suivant X, $V_y = 0$ désigne la vitesse de la pointe suivant Y (rayure à enfoncement constant), et enfin V_s désigne la vitesse de rayage de la pointe suivant Z.

$$X[...] \leftarrow X[...] - X_0 - V_x \cdot (t - t_0)$$
(5.1.17)

$$Y[...] \leftarrow Y[...] - Y_0 - V_y \cdot (t - t_0)$$
(5.1.18)
$$Z[...] \leftarrow Z[...] - Z - V_y \cdot (t - t_0)$$
(5.1.18)

$$Z[...] \leftarrow Z[...] - Z_0 - V_s \cdot (t - t_0)$$
 (5.1.19)

Ce décalage correspond à un changement d'origine, mais les vecteurs de base restent les mêmes. Les produits scalaires restent bien sûr invariants par changement de repère. L'étude de l'orientation des liaisons se fera dans deux domaines distincts : le domaine frontal à l'avant de l'indenteur et le domaine latéral à l'arrière de l'indenteur. Les figures 5.1.18 et 5.1.19 viennent illustrer les notions introduites ici.



FIGURE 5.1.18. L'étude de l'orientation des liaisons se fera dans deux domaines distincts : le domaine frontal à l'avant de l'indenteur et le domaine latéral à l'arrière de l'indenteur.


FIGURE 5.1.19. Illustration des vecteurs de référence introduits pour l'étude de l'orientation des vecteurs de liaison dans le domaine frontal, et dans le domaine latéral à l'arrière de l'indenteur : vue de profil, de dessous et de face, pour illustrer les repères locaux introduits dans ce chapitre. Le principe de la discrétisation spatiale du film est présenté. Le problème est traité en axisymétrique à l'avant de l'indenteur, et se place dans la base locale définie en chaque point de la surface du cône. A l'arrière de l'indenteur, le problème est traité en cartésien, avec la base locale définie en chaque point du dièdre (surface associée à un prisme) engendré par le déplacement de l'indenteur. **Seul les vecteurs de liaison à l'extérieur du prisme sont étudiés** $(X_{bl} > 0)$. Ceux situés dans le sillon sont écartés, et leur traitement demeure délicat pour l'instant.

1.2.1. Le domaine frontal à l'avant de l'indenteur

Les calculs sont réalisés dans la base locale définie en tout point de la surface de l'indenteur parfaitement conique (à base circulaire), et se calcule avec les coordonnées cylindriques. Comme pour l'indentation, il existe une singularité à la pointe du cône (la base locale n'est pas définie) engendrant une "zone sombre". L'étude de l'orientation des liaisons est alors dans ce cas identique à celle pour le cas de l'indentation, ce que montre la vue de profil à la figure 5.1.19. Le film est scindé en deux zones : (1), dans la zone sombre, dont l'équation est (5.1.2); (2), en dehors de la zone sombre, dont l'équation est (5.1.3). Le point A_i (5.1.5) est à nouveau la projection orthogonale du point X_i (5.1.4) sur le cône, et le rayon position est noté r[i] (relation (5.1.7)).

1.2.1.1. Calculs et discrétisation en dehors de la zone sombre

Les vecteurs de référence sont toujours ceux de la base locale à la surface du cône, à savoir U_n (5.1.9), \vec{U}_g (5.1.10) et \vec{U}_t (5.1.11). L'alignement plus ou moins prononcé des vecteurs de liaison avec le vecteur \vec{U}_t peut servir à quantifier si les chaînes s'écoulent suivant une ligne d'écoulement horizontale, à l'avant de l'indenteur. L'étude de l'orientation des liaisons sous la pointe sera jugée par les mêmes produits scalaires (5.1.9), (5.1.10) et (5.1.11). La discrétisation du film adoptée se fait avec Y_{bl} et R_{bl} de la même façon qu'en indentation, sauf que les calculs sont limités aux vecteurs de liaisons vérifiant $Z[i] \ge 0$, donc ceux à l'avant de l'indenteur. L'espace est donc scindé en demi - cônes évidés de rayon ΔR_{bl} emboîtés les uns dans les autres, dont les hauteurs respectives sont suffisamment grandes pour englober toute la hauteur du film (cf. Fig 5.1.19). La résolution suivant Y_{bl} ne se fera pas, ΔY_{bl} étant pris suffisamment grand pour englober toute la hauteur du film. La résolution suivant R_{bl} se fera par pas de $\Delta R_{bl} = 1\sigma$.

1.2.1.2. Calculs et discrétisation dans la zone sombre

Les calculs s'effectuent dans le repère d'observation, constitué des vecteurs \vec{X} , \vec{Y} et \vec{Z} , pour rechercher un alignement éventuel avec l'une de ces trois directions. L'étude de l'orientation des liaisons sous la pointe sera jugée à partir des produits scalaires $X = \cos \alpha^x$, $X = \cos \alpha^y$ et $X = \cos \alpha^z$, relations (5.1.20), (5.1.21) et (5.1.22).

$$\cos \alpha^x = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{X}$$
(5.1.20)

$$\cos \alpha^y = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{Y}$$
(5.1.21)

$$\cos \alpha^z = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{Z} \tag{5.1.22}$$

La discrétisation du film adoptée se fait avec Y et R comme en indentation, sauf que les calculs sont limités aux vecteurs de liaisons <u>vérifiant</u> $Z[i] \ge 0$. Le film est découpé en hauteur suivant Y uniquement, car nous pensons que cette résolution est plus adaptée au cas de l'essai de rayure (cisaillement entre la pointe et le film de polymère). L'espace est à présent scindé en couches d'épaisseur ΔY posées les unes sur les autres. Il n'y aura pas de résolution suivant R, car ΔR est pris suffisamment grand pour englober toute la largeur de la zone sombre. La résolution suivant Y se fera par pas de $\Delta Y = 3\sigma$.

1.2.2. Le domaine latéral à l'arrière

Lorsque l'indenteur conique se déplace, il engendre un dièdre primitif (associé à un prisme de rayure théorique) illustré figure 5.1.18, et constitué de deux plans inclinés d'un angle θ et $-\theta$ par rapport au plan vertical. Le problème possède une symétrie orthogonale suivant le plan constitué par les vecteurs \vec{Z} et \vec{Y} : le côté droit avec X[i] > 0, et le côté gauche avec X[i] < 0. Les calculs s'effectuent dans la base locale en chaque point du dièdre (surface du prisme) engendré par le déplacement de l'indenteur. Cette base locale est définie en chaque point de la surface avec les coordonnées cartésiennes. La base locale n'est pas définie sur l'arête du dièdre, et une "zone sombre" existe montrée vue de face à la figure 5.1.19. Le film est alors scindé en deux zones : (1), dans la zone sombre, dont l'équation est (5.1.23); (2), en dehors de la zone sombre, dont l'équation est (5.1.24).

Dans zone sombre
$$\begin{cases} Y[i] < \delta_p - \tan \theta \cdot X[i] & si \quad X[i] \ge 0\\ Y[i] < \delta_p + \tan \theta \cdot X[i] & si \quad X[i] \le 0 \end{cases}$$
(5.1.23)

Hors zone sombre
$$\begin{cases} Y[i] \ge \delta_p - \tan \theta \cdot X[i] & si \quad X[i] \ge 0\\ Y[i] \ge \delta_p + \tan \theta \cdot X[i] & si \quad X[i] \le 0 \end{cases}$$
(5.1.24)

Le point A_i est maintenant la projection orthogonale du point X_i (5.1.4) sur la face du prisme en regard avec ce dernier. Les calculs seront spécifiques dans chacune de ces zones, et sont décrits ci - après. Ils se limitent aux vecteurs de liaisons vérifiant $Z[i] \leq 0$ (arrière de l'indenteur), mais également vérifiant $X_{bl} \geq 0$ (restant à l'extérieur du prisme⁴).

1.2.2.1. Calculs et discrétisation en dehors de la zone sombre

Les vecteurs de référence sont ceux de la base locale définie en tout point du dièdre généré par la rayure. Cette base locale est composée de deux vecteurs \vec{U}_g et \vec{U}_t , constituants le plan tangent, et d'un troisième vecteur \vec{U}_n normal à la surface, à savoir \vec{U}_n (5.1.25), \vec{U}_g (5.1.26) et \vec{U}_t (5.1.27). Elle est représentée figure 5.1.19 vue de face. L'alignement plus ou moins prononcé des vecteurs de liaison avec le vecteur \vec{U}_t peut servir à quantifier si les chaînes sont alignées dans la direction du mouvement de rayure, à l'arrière de l'indenteur. L'orientation des liaisons sous la pointe sera analysée à partir des produits scalaires $X = \cos \alpha^{gen}$, $X = \cos \alpha^{nor}$ et $X = \cos \alpha^{tan}$. La grandeur δ_p désigne toujours la distance suivant Y séparant les points O et O_1 . Le signe \pm résume la symétrie orthogonale suivant le plan des vecteurs \vec{Z} et \vec{Y} ("+" si X[i] > 0, et "-" si X[i] < 0).

$$\vec{U}_n = \frac{\pm \vec{X} - \tan \theta \cdot \vec{Y}}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} \quad \to \quad \cos \alpha^{nor} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{U}_n \tag{5.1.25}$$

$$\vec{U}_g = \frac{\pm \tan \theta \cdot \vec{X} + \vec{Y}}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} \quad \to \quad \cos \alpha^{gen} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{U}_g \tag{5.1.26}$$

$$\vec{U}_t = \vec{U}_n \wedge \vec{U}_g = \pm \vec{Z} \quad \to \quad \cos \alpha^{tan} = \frac{\vec{u}_i}{\|\vec{u}_i\|} \cdot \vec{U}_t \tag{5.1.27}$$

La discrétisation et le repérage des vecteurs de liaison se feront suivant les vecteurs de la base locale. Les coordonnées $X_{bl} = \overrightarrow{O_1 X_i} \cdot \vec{U_n}$, équation (5.1.28), $Y_{bl} = ||\overrightarrow{O_1 X_i} \cdot \vec{U_g}||$, équation (5.1.29),

^{4.} Selon nous, l'étude pour $X_{bl} \ge 0$ convient pour l'étude de la couche cisaillée sous le contact.

et $Z_{bl} = ||\overrightarrow{O_1X_i} \cdot \vec{U_t}||$, équation (5.1.30), sont introduites, et présentées vue de face et de dessous figure 5.1.19. Elles représentent les projections du vecteur position d'un vecteur liaison dans la base locale calculée à la surface du prisme.

$$X_{bl} = \frac{|X[i]| - Y[i] \cdot \tan \theta + \delta_p \cdot \tan \theta}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} \qquad (!! > 0 \ ou < 0 \ !!) \tag{5.1.28}$$

$$Y_{bl} = \frac{|Y[i] - \delta_p + |X[i]| \cdot \tan \theta|}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} \qquad (!! > 0 !!) \tag{5.1.29}$$

$$Z_{bl} = |Z[i]| \qquad (!! > 0 !!) \tag{5.1.30}$$

L'espace est ensuite scindé en prismes évidés (tronqués par la zone sombre), d'épaisseur transversale ΔX_{bl} et d'épaisseur longitudinale ΔZ_{bl} , emboîtés les uns dans les autres. Leurs hauteurs respectives sont suffisamment grandes pour englober toute la hauteur du film, comme illustré figure 5.1.19 sur les trois vues. Pour chacun de ces prismes évidés et à chaque configuration, il sera calculé la valeur de $\overline{P_2(X)}(t)$ pour chaque vecteur de liaison concerné par le volume analysé. La fonction $\overline{P_2(X)}(t)$ est ainsi une fonction des variables d'espace et du temps, $f = f(X_{bl})(Y_{bl})(Z_{bl})(t)$, qui est moyennée sur un prisme évidé défini autour de chaque coordonnée moyenne⁵ $X_{bl} = (k_1 + 0.5) \cdot \Delta X_{bl}$ et $Y_{bl} = (k_2 + 0.5) \cdot \Delta Y_{bl}$ et $Z_{bl} = (k_3 + 0.5) \cdot \Delta Z_{bl}$, où k_1 est un entier variant de 0 à une valeur imposée pour couvrir toute la largeur du film, où k_2 est un entier variant de 0 à une valeur imposée pour couvrir toute la longueur du film, et où k_3 est un entier variant de 0 à une valeur imposée pour couvrir toute la longueur du film. La résolution suivant Y_{bl} ne se fera pas, car ΔY_{bl} est suffisamment grand pour englober toute la hauteur du film. La résolution suivant X_{bl} se fera par pas de $\Delta X_{bl} = 1\sigma$, et celle suivant Z_{bl} se fera par pas de $\Delta Z_{bl} = 2\sigma$.

1.2.2.2. Calculs et discrétisation dans la zone sombre

Dans le repère d'observation (vecteurs \vec{X} , \vec{Y} et \vec{Z}) et pour voir un alignement éventuel avec l'une de ces trois directions, l'orientation des liaisons sous la pointe sera estimée par les produits scalaires $X = \cos \alpha^x$, $X = \cos \alpha^y$ et $X = \cos \alpha^z$, relations (5.1.20), (5.1.21) et (5.1.22). La discrétisation du film est réalisée en coordonnées cartésiennes avec X, Y et Z. Le film est découpé en hauteur suivant Y et en longueur suivant Z. L'espace est à présent scindé en couches d'épaisseur ΔY , empilées les unes sur les autres, et de longueur ΔZ , les unes derrières les autres. Il n'y a pas de résolution suivant X, car ΔX est suffisamment grand pour englober toute la largeur de la zone sombre. La résolution suivant Y se fera par pas de $\Delta Y = 6\sigma$, et celle suivant Z se fera par pas de $\Delta Z = 6\sigma$.

1.2.3. Moyennes sur les configurations

La moyenne en temps définie à la relation (10.1.5) est réalisée sur plusieurs configurations successives du système étudié, écrites avec une période de 25τ . L'orientation des vecteurs de liaison est calculée par rapport aux positions successives de la pointe dans le temps au cours de la rayure, et enfoncée à une profondeur δ (notée sur les graphes présentés par après) fixe dans le film. Pour la rayure à $V_s = 10^{-3}$ (resp. $V_s = 10^{-2}$), les moyennes se font alors sur 2 200 (resp. 220) configurations. Ceci permet de voir l'orientation des chaînes au voisinage direct de l'indenteur rayant le film de polymère. Nous rappelons que $\langle P_2(X) \rangle$ remplace en fait $\langle \overline{P_2(X)} \rangle$ (fonction des coordonnées locales X_{bl} , Y_{bl} et Z_{bl}).

^{5.} Un vecteur de liaison a des coordonnées locales X_{bl} , Y_{bl} et Z_{bl} , et appartient à un prisme évidé situé aux coordonnées moyennes $\overline{X_{bl}}$, $\overline{Y_{bl}}$ et $\overline{Z_{bl}}$ (en toute rigueur), mais aussi notées X_{bl} , Y_{bl} et Z_{bl} .

1.2.4. Analyse des résultats en dehors de la zone sombre

L'orientation des liaisons en dehors de la zone sombre est intéressante, car normalement c'est dans cette zone que l'orientation des vecteurs de liaison est influencée directement par le passage de l'indenteur conique. La zone sombre est plus délicate à cerner, car elle est une conséquence directe de la géométrie d'un indenteur conique. Les mêmes conditions de rayure que dans le chapitre 4 et récapitulées à la figure 4.1.3 sont analysées sur des films 64×576 de polymère. Le cas des <u>forts confinements</u> (resp. <u>faibles confinements</u>) sera noté <u>SC</u> pour "Strong Confinement" (resp. noté <u>WC</u> pour "Weak Confinement").

1.2.4.1. Orientation dans le domaine frontal pendant la rayure

L'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale radiale R_{bl} et pour les trois variables d'orientations X (par rapport aux trois vecteurs \vec{U}_g , \vec{U}_n et \vec{U}_t) est présentée pour le domaine frontal (traité en coordonnées cylindriques). Les graphes présentés par après seront comme à la figure 5.1.20, qui récapitule les résultats pour une température T (parmis 0.2 ou 0.4), une orientation X (parmis $X = \cos \alpha^{gen}$, $X = \cos \alpha^{nor}$ ou $X = \cos \alpha^{tan}$) et un certain confinement (faible WC ou fort SC), et ceci pour toutes les conditions de rayures du chapitre 4. La plage " 0 ± 0.05 " permet d'estimer l'épaisseur moyenne d'une couche ⁶ autour de l'indenteur, où l'orientation des vecteurs de liaison est jugée comme n'étant plus isotrope, l'amorphe étant la structure de départ du film de polymère. Les "traits tirés" verticaux aident à la lecture de l'épaisseur de cette couche : dans l'exemple de la figure 5.1.20, l'épaisseur est de $7[\sigma]$.



FIGURE 5.1.20. Présentation générale des graphes pour l'orientation des vecteurs de liaison à l'avant de l'indenteur, pour une température T, une orientation X et à un certain enfoncement δ indiqués sur le graphique.

Constatations générales. A l'observation des figures 5.1.21, 5.1.22, 5.1.23, 5.1.24, 5.1.25 et 5.1.26 pour les forts confinements, il existe une couche (zone à l'avant de l'indenteur) d'épaisseur h_{nor} (resp. h_{gen} et h_{tan}) associée à l'orientation $X = \cos \alpha^{nor}$ (resp. $X = \cos \alpha^{gen}$ et $X = \cos \alpha^{tan}$), où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus isotrope par rapport à cette orientation en question. Cette constatation reste valable pour le cas des faibles confinements. Il est généralement observé que h_{nor} est supérieure à h_{gen} ou h_{tan} . L'épaisseur $h_{nor} = h$ sera alors la mesure retenue pour quantifier la zone influencée (l'orientation des vecteurs de liaison y est modifiée) par le passage de l'indenteur.

^{6.} Vue la taille de nos systèmes, nous nous bornerons à estimer l'épaisseur de cette couche au diamètre moléculaire (σ) près : seules des valeurs entières seront données.

Cas des forts confinements (SC). Pour toutes les conditions de rayure confondues, la zone d'épaisseur h s'étend sur approximativement $R_{bl} \approx 6 - 14[\sigma]$, donc de 6 à 14 diamètres moléculaires, ce qu'illustrent les figures 5.1.21 et 5.1.22. Ces figures montrent par ailleurs que l'épaisseur h semble influencée ni par la vitesse de rayure V_s ni par la rugosité de la pointe, mais augmente avec la température T, tout comme elle augmente avec l'intensité de l'interaction entre la pointe et le film de polymère, ce que récapitule le tableau 5.1.1. Enfin, ces deux figures montrent aussi que l'orientation des vecteurs de liaison dans le domaine frontal tend à être normale au vecteur \vec{U}_n . En effet, $\langle P_2(\cos \alpha^{nor}) \rangle$ tend vers -0.5, ce qui corrobore le fait que les vecteurs de liaison ont tendance à être dans le plan tangent au cône à l'avant. Cette orientation $(X = \cos \alpha^{nor})$ des vecteurs de chaîne autour de l'indenteur semble être indépendante de la nature de l'interaction entre la pointe et le film de polymère. Elle est dûe selon nous à la géométrie de l'indenteur et à un écrasement des chaînes de polymère à l'avant de la pointe.



FIGURE 5.1.21. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.2 et pour SC.



L'étude de l'orientation $X = \cos \alpha^{gen}$ aux figures 5.1.23 et 5.1.24 demeure plus délicate. La modification majeure dans l'orientation des vecteurs de liaison se fait à chaque fois sur les deux premiers diamètres moléculaire (soit $2[\sigma]$), mais il est difficile de tirer des conclusions en fonction du type d'interaction ou encore en fonction de la température. Malgrés tout à $V_s = 10^{-3}$, en comparant les résultats de la pointe répulsive rugueuse ("Tip 1×", symbole "+") à ceux de la pointe répulsive quasiment lisse ("Tip 2×", symbole "×"), on observe que les vecteurs de liaison tendent à être perpendiculaire au vecteur $\vec{U_g}$. En effet, $\langle P_2(\cos \alpha^{gen}) \rangle$ passe de ≈ 0.0 (pour la pointe rugueuse) à -0.3 (pour la pointe quasiment lisse), et ceci pour les deux températures. Ainsi pour la pointe répulsive lisse ("Tip 2×", $R_t \approx 0.07\sigma$), comparativement à la pointe répulsive rugueuse ("Tip 1×", $R_t = \sigma/2$), les vecteurs de liaison ont plus la possibilité de tendre vers une orientation parallèle au vecteur $\vec{U_t}$, car ces derniers sont moins bloqués par la rugosité de la pointe. Les figures 5.1.25 et 5.1.26 valident cette affirmation, et sont analysées dans ce qui suit.

D'un autre côté pour la pointe répulsive lisse ("Tip $2\times$ ", $R_t \approx 0.07\sigma$), en comparant les résultats pour la vitesse $V_s = 10^{-3}$ (symbole " \times ") à ceux pour la vitesse $V_s = 10^{-2}$ (symbole " \star "), il apparaît que pour le cas d'une rugosité faible, la vitesse de glissement joue un rôle sur l'orientation des vecteurs de liaison. Cette tendance est précisée ci - après, du fait de l'interdépendance entre l'orientation avec le vecteur \vec{U}_q et \vec{U}_t .

En suite logique des résultats précédents, l'étude de l'orientation $X = \cos \alpha^{tan}$ est abordée aux figures 5.1.25 et 5.1.26, et montre globalement que l'orientation des vecteurs de liaison dans le



FIGURE 5.1.23. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à T = 0.2 et pour SC.



domaine frontal tend à s'aligner avec le vecteur \vec{U}_t , et donc à tendance à s'aligner par rapport aux lignes d'écoulement définies par le vecteur \vec{U}_t . Consécutivement aux conclusions émises pour l'orientation $X = \cos \alpha^{gen}$, l'alignement avec le vecteur \vec{U}_t est le moins prononcé pour les cas de fortes rugosités (les chaînes sont bloquées) ou de fortes vitesses de rayures avec une pointe quasiment lisse (les chaînes ont moins le temps de s'orienter) : $\langle P_2(\cos \alpha^{tan}) \rangle$ tend vers ≈ 0.4 . L'alignement le plus prononcé se trouve être justement pour la pointe répulsive lisse ("Tip 2×"), puisque les chaînes sont les plus mobiles ($\langle P_2(\cos \alpha^{tan}) \rangle$ tend vers ≈ 0.8). Pour le cas des pointes graduellements attractives, il est raisonnablement possible d'affirmer que l'augmentation de l'attraction (de A d8 vers A d1) accentue l'alignement avec le vecteur \vec{U}_t , mais selon nous plus volontier du fait d'un effet d'alignement / étirement global des chaînes.



FIGURE 5.1.25. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à T = 0.2 et pour SC.

FIGURE 5.1.26. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à T = 0.4 et pour SC.

Cas des faibles confinements (WC). Dans le cas des faibles confinements abordés dans ce travail, les résultats énoncés précédemment sont qualitativement les mêmes, à savoir notamment que l'épaisseur h augmente avec la température T et avec l'intensité de l'interaction entre la pointe et le film de polymère, ce que récapitule le tableau 5.1.1. La zone d'épaisseur h s'étend d'ailleurs sur approximativement $R_{bl} \approx 4 - 8[\sigma]$, donc de 4 à 8 diamètres moléculaires, ce que montrent les figures 5.1.27 et 5.1.28. Par contre, les résultats indiquent clairement que l'épaisseur h diminue lorsque le rapport de confinement $\kappa = \delta/h_f$ diminue (donc quand le confinement est moins important).



FIGURE 5.1.27. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.2 et pour WC.



FIGURE 5.1.28. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.4 et pour WC.

Paramètres					Interaction pointe / film									
V_s	Tip	Confinement :	Т	R		A d8		A d4		A d2		A d1		
		$\kappa = \delta/h_f$	\rightarrow	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	
10^{-2}	$2\times$	SC: 0.35 - 0.37	$h[\sigma]$:	6	6									
10^{-3}	$1 \times$	WC: 0.14 - 0.17	$h[\sigma]$:	3	3									
		SC: 0.35 - 0.37	$h[\sigma]$:	6	6									
	$2 \times$	WC: 0.12 - 0.14	$h[\sigma]$:	3	3							6	8	
		SC: 0.33 - 0.35	$h[\sigma]$:	6	6	6	6	6	6	7	10	9	14	

TABLEAU 5.1.1. Epaisseur $h_{nor} = h$ en fonction des différentes conditions de rayures testées.

Ainsi au cours de la rayure, l'apparition d'une fine couche (à l'avant de l'indenteur), où l'orientation des vecteurs de liaison est modifiée (à savoir que l'orientation des vecteurs de liaison dans le domaine frontal tend à être normale au vecteur $\vec{U_n}$ et tend à s'aligner plus ou moins avec le vecteur U_t), a été mise en évidence. Notre approche se limite cependant à une résolution radiale uniquement (pour des raisons de statistique des résultats, notre taille de boîte restant petite) : les résultats sur l'orientation des vecteurs de liaison s'en trouvent peut - être trop moyennés, et perdent le bénéfice d'une résolution radiale (en r) et ortho - radiale (en θ). Malgrés tout, la naissance de cette couche semble trouver pour origine essentiellement un effet de géométrie de l'indenteur, mais la rugosité de la pointe et la présence d'interactions attractives entre la pointe et le film de polymère peuvent contribuer à la nature de l'orientation des chaînes. L'épaisseur de cette couche est indépendante de la rugosité de la pointe et de la vitesse V_s , mais dépendante du confinement, de la nature des interactions (attractives ou répulsives) entre la pointe et le film de polymère, mais aussi de la température (l'agitation thermique contrôle la capacité des particules à sauter d'un puit de potentiel à un autre).

1.2.4.2. Orientation dans le domaine latéral pendant la rayure

Les graphes suivants, présentés comme à la figure 5.1.29, présentent l'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale X_{bl} ou Z_{bl} pour une température T (parmis 0.2 ou 0.4), une orientation X (parmis $X = \cos \alpha^{gen}$, $X = \cos \alpha^{nor}$ ou $X = \cos \alpha^{tan}$) et un certain confinement (faible WC ou fort SC; l'enfoncement δ , et donc le confinement, est indiqué sur le graphique), et ceci pour toutes les conditions de rayures du chapitre 4. Ces résultats concernent le domaine latéral à l'arrière de l'indenteur (traité en coordonnées cartésiennes). La plage " 0 ± 0.05 " permet d'estimer l'épaisseur moyenne d'une couche autour de l'indenteur, où l'orientation des vecteurs de liaison est jugée comme n'étant plus isotrope. Les "traits tirés" verticaux aident à la lecture de l'épaisseur de cette couche : dans l'exemple de la figure 5.1.29, l'épaisseur transversale est de $5[\sigma]$. Le graphe principal montre l'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale X_{bl} pour une coupe à $Z_{bl} = Cte$, indiquée sur le graphe. Le graphe principal montre l'orientation dans la section transversale au dièdre généré par la rayure (direction latérale à la direction de rayure). L'encart montre l'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale Z_{bl} pour une coupe à $X_{bl} = Cte$, indiquée sur le graphe. L'encart montre l'orientation dans la direction de rayure parallèlement aux faces du dièdre généré par la rayure.

L'orientation est analysée pour une première coupe (<u>nommée Cut 1</u>) à $Z_{bl} = Cte = 1[\sigma]$ (graphe principal) et à $X_{bl} = Cte = 0.5[\sigma]$ (encart) (voisinage très proche de la pointe). Puis, elle est analysée pour une deuxième coupe (<u>nommée Cut 2</u>) à $Z_{bl} = Cte = 3[\sigma]$ (graphe principal) et à $X_{bl} = Cte = 1.5[\sigma]$ (encart) (voisinage plus lointain de la pointe). Ceci est illustré à la figure 5.1.30.



teurs de liaison à l'arrière de l'indenteur, pour T et δ indiqués sur le graphique. Le graphe principal montre l'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale X_{bl} pour une coupe à $Z_{bl} = Cte$. L'encart montre l'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale Z_{bl} pour une coupe à $X_{bl} = Cte$.

FIGURE 5.1.30. Coupes Cut 1 et Cut 2 basées sur des "prismes évidés" (!! Ne respecte pas la géométrie descriptive!!).

Basis moving

with the tip

Cut 1

Cut 2

Constatations générales. A l'observation des figures 5.1.31, 5.1.32, 5.1.33, 5.1.34, 5.1.35, 5.1.36, 5.1.37, 5.1.38, 5.1.39, 5.1.40, 5.1.41, et 5.1.42 pour les forts confinements, la couche mise en évidence à l'avant de l'indenteur, où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus isotrope, persiste à l'arrière de l'indenteur sur une épaisseur h_{nor} (resp. h_{gen} et h_{tan}) associée à l'orientation⁷ $X = \cos \alpha^{nor}$ (resp. $X = \cos \alpha^{gen}$ et $X = \cos \alpha^{tan}$), et s'étend suivant les directions associées aux coordonnées X_{bl} et Z_{bl} . Cette constatation reste valable pour le cas des faibles confinements. Il est généralement observé que h_{nor} est supérieure à h_{gen} ou h_{tan} . L'épaisseur $h_{nor} = h$ sera alors la mesure retenue pour quantifier la zone influencée par le passage de l'indenteur.

Cas des forts confinements (SC). Pour toutes les conditions de rayure confondues, l'orientation des vecteurs de liaison avec le vecteur \vec{U}_n , apparue dans le domaine frontal, persiste sur une zone d'épaisseur h d'approximativement $X_{bl} \approx 4 - 9[\sigma]$ transversalement au dièdre généré par la rayure, donc de 4 à 9 diamètres moléculaires, ce qu'illustrent les graphes principaux aux figures 5.1.31 à 5.1.34.



FIGURE 5.1.31. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.2 et pour SC (Cut 1).



FIGURE 5.1.32. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.2 et pour SC (*Cut* 2).



FIGURE 5.1.33. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.4 et pour SC (Cut 1).

FIGURE 5.1.34. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.4 et pour SC (*Cut* 2).

7. Les vecteurs \vec{U}_n , \vec{U}_g et \vec{U}_t ne sont plus les mêmes que ceux définis pour le domaine frontal.

Cette épaisseur h semble être influencée ni par la vitesse de rayure V_s ni par la rugosité de la pointe, mais augmente globalement avec la température T, tout comme avec l'intensité de l'interaction entre la pointe et le film de polymère.

Pour les pointes répulsives et faiblement attractives (A d8 et A d4) ("Tip 1×" et "Tip 2×"), l'orientation des vecteurs de liaison avec le vecteur \vec{U}_n (apparue dans le domaine frontal) persiste par ailleurs sur une zone d'épaisseur h d'approximativement $Z_{bl} \approx 5 - 10[\sigma]$ dans la direction de rayure (Z). Dans ce cas l'apparition d'une couche, où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus isotrope, se limite alors vraiment à une zone au voisinage de l'indenteur, et s'étend seulement sur quelques diamètres moléculaires. Par contre pour les pointes fortements attractives (A d2 et A d1) "Tip 2×", un ordre particulier persiste, que nous attribuons à ce stade à un étirement très probable des chaînes dû aux interactions attractives entre la pointe et le film de polymère. Les chaînes sont ramenées à l'intérieur du prisme généré par la rayure par l'effet d'attraction (elles sortent donc du cadre de cette étude). Ces précédentes observations sont remarquées à l'observation des encarts aux figures 5.1.31 à 5.1.34.



FIGURE 5.1.35. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à T = 0.2 et pour SC (Cut 1).



FIGURE 5.1.37. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à T = 0.4 et pour SC (Cut 1).

FIGURE 5.1.36. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à T = 0.2 et pour SC (Cut 2).



FIGURE 5.1.38. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à T = 0.4 et pour SC (Cut 2).

L'étude de l'orientation $X = \cos \alpha^{gen}$ aux figures 5.1.35 à 5.1.38 dévoile que l'orientation par rapport au vecteur \vec{U}_g ne reste pas franche à l'arrière de l'indenteur. Cette orientation s'étend sur approximativement une zone de $X_{bl} \approx 2[\sigma]$ (transversalement), et de $Z_{bl} \approx 5[\sigma]$ (direction de rayure) pour les pointes répulsives, faiblements attractives (A d8) et moyennements attractives (A d4). Par contre pour les pointes fortements attractives (A d2 et A d1), l'ordre particulier dans le sillage de la pointe (au delà de $Z_{bl} \approx 5[\sigma]$) subsiste encore.

Concernant l'orientation $X = \cos \alpha^{tan}$ aux figures 5.1.39 à 5.1.42, il apparaît que les vecteurs de liaison sont très peu alignés dans la direction de mouvement ($\langle P_2(\cos \alpha^{tan}) \rangle$ tend au maximum vers ≈ 0.3) dans la direction transversale, indiquant un faible effet de "peignage des chaînes". L'épaisseur de la zone modifiée augmente avec la température et l'interaction pointe / film de polymère. Par contre à l'arrière⁸ dans la direction Z, $\langle P_2(\cos \alpha^{tan}) \rangle$ tend vers des valeurs de l'ordre de ≈ 0.5 , ce qui est à corréler avec cet effet de "peignage", augmentant avec l'intensité de l'interaction pointe / film de polymère.



FIGURE 5.1.39. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à T = 0.2 et pour SC (Cut 1).

FIGURE 5.1.40. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à T = 0.2 et pour SC (Cut 2).

Cas des faibles confinements (WC). Dans le cas des faibles confinements abordés aux figures 5.1.43 et 5.1.44, les résultats énoncés précédemment sont qualitativement les mêmes. Par contre, les résultats indiquent clairement que l'épaisseur h diminue lorsque le rapport de confinement $\kappa = \delta/h_f$ diminue (donc quand le confinement est moins important). Pour le cas de la pointe fortement attractive ($A \ d1$), l'ordre particulier dans le sillage de la pointe est toujours présent. Pour révéler l'effet d'alignement / peignage des chaînes à l'arrière du contact dans le cas des pointes fortement attractives, ce qu'illustre la figure 5.1.45, il est alors nécessaire d'introduire le tenseur de giration des chaînes de polymère, qui permet une mesure beaucoup plus globale de la configuration des chaînes que le paramètre d'ordre (2^{nd} polynôme de Legendre) associé aux vecteurs de liaison des chaînes de polymère.

^{8.} Sauf pour les pointes faiblements attractives, où l'effet de "peignage" disparaît rapidement



FIGURE 5.1.41. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à T = 0.4 et pour SC (Cut 1).



FIGURE 5.1.42. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à T = 0.4 et pour SC (Cut 2).



FIGURE 5.1.43. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.2 et pour WC (Cut 1).

FIGURE 5.1.44. Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à T = 0.2 et pour WC (*Cut* 2).

1.2.5. Analyse des résultats dans la zone sombre

L'orientation des liaisons dans la zone sombre est délicate à quantifier, car peu de vecteurs de liaison se trouvent au voisinage de la singularité de la pointe conique et la statistique y est donc mauvaise. Nous suspectons également que l'influence du passage de l'indenteur est très localisée en bout de pointe, ce qui pose bien évidemment problème. Les mêmes conditions de rayure que dans le chapitre 4 et récapitulées à la figure 4.1.3 sont analysées sur des films 64×576 de polymère. Seul le cas des forts confinements SC est présenté.

1.2.5.1. Orientation dans le domaine frontal pendant la rayure

Dans le domaine frontal, les figures 5.1.46 et 5.1.47 montrent que l'orientation des vecteurs de liaison reste globalement isotrope, et ceci quelque soit la température. Par ailleurs, les résultats ont montré que l'interaction entre la pointe et le film, tout comme la rugosité de la pointe, n'ont pas d'influence majeure sur cette conclusion.



inside the prism generated by the scratch

FIGURE 5.1.45. A mesure que l'intensité de l'interaction attractive entre les particules de la pointe et celles du film augmente, il apparaît un étirement des chaînes dans le domaine dorsal du contact. Les chaînes sont ramenées à l'intérieur du prisme généré par la rayure par l'effet d'attraction.



FIGURE 5.1.46. Orientation des liaisons avec une pointe $R, 2 \times .$

FIGURE 5.1.47. Orientation des liaisons avec une pointe $A d1, 2 \times$.

1.2.5.2. Orientation dans le domaine latéral pendant la rayure

Pour une même température, le graphe principal et l'encart montrent l'évolution de $\langle P_2(X) \rangle$ en fonction de la coordonnée locale Z_{bl} pour une coupe à $Y_{bl} = Cte$, indiquée sur le graphe. Pour le graphe principal, la coupe est à l'altitude $Y_{bl} = Cte = 3[\sigma]$ et l'orientation dans la partie inférieure du film est alors étudiée. Le volume analysé s'étend en fait sur $6[\sigma]$ et est situé à une altitude moyenne de $3[\sigma]$. Pour l'encart, la coupe est à l'altitude $Y_{bl} = Cte = 9[\sigma]$ et l'orientation dans la partie supérieure du film est alors étudiée. Le volume analysé s'étend sur $6[\sigma]$ et est situé à une altitude moyenne de $9[\sigma]$.

Pour la pointe répulsive "Tip $2\times$ ", les figures 5.1.48 et 5.1.49 révèlent que l'orientation des vecteurs de liaison dans la zone sombre du domaine dorsal du contact (provenant de la définition d'un dièdre généré par la rayure) est isotrope aussi bien dans la partie inférieure que dans la partie

supérieure du film, et ceci quelque soit la température d'étude.

Pour la pointe attractive A d1 "Tip $2\times$ ", les graphiques principaux des figures 5.1.50 et 5.1.51 montrent que cette tendance se limite à la partie inférieure du film (dans la zone morte) pour les deux températures. Par contre concernant la partie supérieure du film, les encarts aux figures 5.1.50 et 5.1.51 indiquent qu'il apparaît une orientation des vecteurs de liaison sur toute la longueur de rayure, surtout dans la direction de rayure (évolution de $\cos \alpha^{tan}$). Cette orientation des liaisons doit être une conséquence de l'hypothèse émise précédemment concernant un alignement très probable des chaînes de polymère dans la direction de rayure (dans le domaine dorsal du contact) cumulé à un effet du confinement, lors d'essais de rayure avec des pointes attractives. La section suivante vient étayer ces affirmations.



FIGURE 5.1.48. Orientation des liaisons avec une pointe $R, 2 \times (T = 0.2)$.



FIGURE 5.1.50. Orientation des liaisons avec une pointe A d1, $2 \times (T = 0.2)$.

X=cosc -× X=cosα tan X=cosc 30 40 50 Zы

0.8

0.6

0.4

0.2 0 -0.2

-04

10 20

P2(X)>(Zb)

X=cosα^{ge}

30 Ды 40

FIGURE 5.1.49. Orientation des liaisons avec une pointe $R, 2 \times (T = 0.4)$.



FIGURE 5.1.51. Orientation des liaisons avec une pointe A d1, $2 \times (T = 0.4)$.

2. Etude concernant la configuration des chaînes de polymère

L'étude précédente sur l'orientation des vecteurs de liaison a permis de mettre en évidence l'apparition d'une zone autour de l'indenteur, où l'orientation de ces vecteurs n'est plus amorphe isotrope, mais plutôt amorphe anisotrope. Néanmoins, cette étude montre ces limites lorsqu'est introduite une interaction attractive plus ou moins forte entre le film de polymère et l'indenteur. En effet, l'attraction à l'arrière de l'indenteur peut ramener les chaînes dans le sillon, ce qui exclue les chaînes de notre précédente étude. Egalement, cette attraction à l'arrière peut être à l'origine d'un étirement et d'un alignement plus ou moins prononcés des chaînes, chose que peut difficilement mettre en évidence l'étude sur l'orientation des vecteurs de liaison. Pour mesurer ce changement dans la configuration des chaînes de polymère, il est alors nécessaire d'introduire le tenseur de giration associé à chaque chaîne de polymère.

Les travaux de thèse de Peter sur des films ayant des chaînes de même longueur ($N_p = 64$), présentés à la figure 5.2.1, servent de point de départ. Ils permettent d'estimer un rayon de giration moyen de nos films de polymère à une valeur de environ $R_g \approx 4.1[\sigma]$ à T = 0.7 et au centre du film, ce qui est proche de $R_g \approx 4.1[\sigma]$ pour le même polymère en volume à T = 0.7 [80]. Nos films de polymère ont donc le comportement du volume au centre, et le rapport $h_{th,f}/R_g \approx 3.5$ montre que les chaînes du film ne sont pas confinées.



FIGURE 5.2.1. Illustration de gauche : carré du rayon de giration (lignes, R_g^2) et carré du rayon bout - à - bout divisé par 6 (symboles, $R_e^2/6$), en fonction de Y, dans la direction parallèle $(R_{...,y}^2)$ à la place de $R_{...,yy}^2$) et dans la direction perpendiculaire $(R_{...,xz}^2)$ à la place de $(R_{...,xx}^2 + R_{...,zz}^2)/2$) pour un film (sur un mur) d'épaisseur $h_{th,f} = 7.2[\sigma]$ (gris) et $h_{th,f} = 14.4[\sigma]$ (noir), constitué de chaînes de longueur $N_p = 64$ et à une température de T = 0.7. La ligne horizontale indique $R_g^2/3 = 5.45$ pour le système en volume dans les mêmes conditions. L'encart montre le profil de densité du centre de masse des chaînes dans les deux films. Illustration de droite : carré du rayon de giration en fonction de Y dans la direction parallèle et dans la direction perpendiculaire pour les températures T = 0.7 (lignes noires), T = 0.55 (lignes grises) et T = 0.45 (symboles) pour le film (sur un mur) d'épaisseur $h_{th,f} = 7.2[\sigma]$ constitué de chaînes de longueur $N_p = 64$. Les lignes horizontales indiquent $R_g^2/3$ pour le système en volume à T = 0.7et T = 0.45 [80].

2.1. Le tenseur de giration pour l'étude de la configuration des chaînes

Une chaîne de polymère, dans le volume ou dans un film, peut adopter une multitude de configurations. Pour chacune de ces configurations, les monomères adoptent une certaine distribution autour du centre de masse de la chaîne. Pour un polymère linéaire constituée de N_c chaînes à N_p particules (dans ce cas : $N = N_c N_p$), chacunes de masses identiques $m_i = m$, on définit le centre de masse d'une chaîne par le vecteur \vec{R}_{cm} :

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{N_p} \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \vec{r}_i \qquad avec \qquad \vec{r}_i = \sum_{i=1}^3 r_{i,k} \cdot \vec{e}_k$$
(5.2.1)

avec
$$(\vec{e_1}; \vec{e_2}; \vec{e_3}) = (\vec{X}; \vec{Y}; \vec{Z})$$
 (5.2.2)

Une mesure convenable de la distribution des monomères autour du centre de masse de la chaîne est donnée par le tenseur de giration d'une chaîne noté \tilde{R}_g^2 , à la relation (5.2.3) [81], qui est en fait le tenseur des moments d'inertie de la chaîne dans le repère $(R_{cm}; \vec{X}; \vec{Y}; \vec{Z})$. Ses composantes sont présentées à la relation (5.2.4). Le carré du rayon de giration moyen dans le temps d'une chaîne est alors donné à la relation (5.2.5) et illustré à la figure 5.2.2.

$$\widetilde{R}_{g}^{2} = \frac{1}{N_{p}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{p}} \left[\left(\vec{r}_{i} - \vec{R}_{cm} \right) \otimes \left(\vec{r}_{i} - \vec{R}_{cm} \right) \right]$$
(5.2.3)

$$= \begin{bmatrix} R_{g,xx}^2 & R_{g,xy}^2 & R_{g,xz}^2 \\ R_{g,yx}^2 & R_{g,yy}^2 & R_{g,yz}^2 \\ R_{g,zx}^2 & R_{g,zy}^2 & R_{g,zz}^2 \end{bmatrix}_{(\vec{e_i} \otimes \vec{e_j})_{i,j}}$$
(5.2.4)

$$R_g^2 = \left\langle \frac{1}{N_p} \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \left[\left(\vec{r}_i - \vec{R}_{cm} \right) \cdot \left(\vec{r}_i - \vec{R}_{cm} \right) \right] \right\rangle = \left\langle tr(\tilde{R}_g^2) \right\rangle$$
(5.2.5)

Une moyenne, dans le temps (relation (10.1.5)) et dans l'espace sur une certaine région du système, du tenseur de giration est un bon indicateur de la forme des chaînes de polymère, car elle représente une distribution moyenne des monomères dans les coordonnées internes d'une chaîne, à condition de passer dans la base propre du tenseur de giration. En prenant l'exemple limite d'une chaîne complètement étirée suivant la direction X, les composantes extra - diagonales du tenseur \tilde{R}_g^2 sont nulles, ainsi que $R_{g,yy}^2 = R_{g,zz}^2 = 0$. La composante $R_{g,xx}^2$ atteint sa valeur maximale à la relation (5.2.6) pour le cas d'une chaîne à **nombre pair de particules uniquement**, notée avec l'exposant *str* pour "stretched" (la chaîne est complètement étirée suivant une direction). Le carré du rayon de giration vaut alors $R_g^{2,str} = R_{g,xx}^{2,str}$, avec :

$$R_{g,xx}^{2,str} = \frac{1}{N_p} \cdot \sum_{i=-N_p/2}^{+N_p/2-1} \frac{(2i+1)^2}{4} = 341.25 \ (N_p = 64)$$
(5.2.6)

Dans notre étude d'un essai de rayure sur une longueur de $55[\sigma]$, nous proposons alors d'étudier la résolution suivant la direction Y des composantes du tenseur de giration, exprimé dans le repère d'observation. Ceci se fait sur le même principe que l'étude du profil de densité $\rho(Y)$ à la relation (2.ii). L'étude ne se fera pas dans la base propre du tenseur de giration, car nous souhaitons mettre en évidence l'impact du déplacement de l'indenteur suivant la direction Z sur les moments d'inerties $R_{g,xx}^2$, $R_{g,yy}^2$ et $R_{g,zz}^2$.

La boîte de simulation est alors découpée suivant la longueur $L_y = 30[\sigma]$ en 30 tranches d'épaisseur $\Delta Y = 1[\sigma]$. A l'intérieur de ces tranches, les composantes du tenseur de giration ⁹ $\widetilde{R}_{g,k}^2$ sont calculées pour chaque chaîne k, puis moyennées sur le nombre total, $n_c(Y_{moy}) < N_c$, de chaînes contenues dans chaque tranche de coordonnée moyenne Y_{moy} , sachant que la position d'une chaîne est défini par celle de son centre de masse. Les composantes du tenseur de giration $\widetilde{R}_g^2(Y_{moy})$, à la relation (5.2.7), sont alors la valeur moyenne sur toutes les chaînes contenues dans une tranche située à l'altitude moyenne Y_{moy} .

$$\widetilde{R}_{g}^{2}(Y_{moy}) = \frac{1}{n_{c}(Y_{moy})} \cdot \sum_{k=1}^{n_{c}(Y_{moy})} \widetilde{R}_{g,k}^{2}$$
(5.2.7)

En ce qui concerne la moyenne en temps, nous analyserons deux cas pour lesquels la durée de moyennage sera de 5 500[τ], ce qui fait 220 configurations successives, et ce qui correspond à un déplacement de la pointe sur une longueur de 5.5[σ]. Dans le premier cas où la pointe commence à rayer le film, l'indenteur se situe entre $Z = -30.0[\sigma]$ et $Z = -24.5[\sigma]$, et dans le second cas où la pointe finit de rayer le film, l'indenteur se situe entre $Z = +19.5[\sigma]$ et $Z = +25.0[\sigma]$, ce qui est illustré à la figure 5.2.2.



FIGURE 5.2.2. Découpage du film en tranches suivant la direction Y pour étudier la résolution des composantes du tenseur de giration, défini au centre de masse d'une chaîne.

^{9.} Il est défini à la relation (5.2.3), mais indicé par k pour faire la sommation sur les chaînes indicées par k.

2.2. Influence de la rayure sur la configuration des chaînes

Pour chaque graphe, la hauteur moyenne du film avant tout essai de rayure ($\approx 14.5[\sigma]$) est tracée, et les variations de R_g^2 (resp. les variations des composantes $R_{g,xx}^2$, $R_{g,yy}^2$ ou $R_{g,zz}^2$) sont comparées au carré du rayon de giration pour le volume $R_g^{2,bulk} = 16.35[\sigma]$ (resp. à la valeur $R_a^{2,bulk}/3 = 5.45[\sigma]$), matérialisé(e) par un trait horizontal.

Carré du rayon de giration R_g^2 . Les pointes répulsives "Tip 1×" et "Tip 2×" révèlent les mêmes résultats que ceux obtenus avec la pointe "Tip 2×" attractive A d8. Dans de tels cas, celui - ci est très proche, surtout dans la zone centrale du film, de la valeur observée dans le volume, et reste également constant dans toute la hauteur du film, ce que met en évidence la figure 5.2.3. Par ailleurs après l'essai de rayure, les chaînes restent contenues dans la hauteur moyenne du film avant tout essai de rayure ($\approx 14.5[\sigma]$). L'essai de rayure dans le cas de pointes répulsives de rugosité différentes ou encore dans le cas de la pointe faiblement attractive n'a aucune influence sur le carré du rayon de giration observé pour un film de polymère reposant sur un mur. Pour la pointe "Tip 2×" attractive A d4, l'analyse précédente reste valable, sauf qu'une légère augmentation de R_g^2 en fin de rayure à T = 0.4 est aperçue sur la figure 5.2.4, de même que quelques chaînes sortent de la hauteur moyenne du film avant toute rayure.



FIGURE 5.2.3. Profil de R_g^2 avec une pointe $A \ d8, 2\times$.

FIGURE 5.2.4. Profil de R_g^2 avec une pointe $A \ d4, 2 \times$.



FIGURE 5.2.5. Profil de R_g^2 avec une pointe $A \ d2, \ 2 \times$.

Pour les pointes "Tip 2×" attractives A d2 et A d1 aux figures 5.2.5, 5.2.6 et 5.2.7, on observe alors une forte augmentation de R_g^2 , liée à l'intensité de l'intéraction attractive entre la pointe et le film de polymère jusqu'à des valeurs de $R_g^2 = 100$. Cette augmentation est localisée surtout en surface à T = 0.2, et descend beaucoup plus en profondeur dans le film à T = 0.4. Dans le cas de ces pointes, les chaînes sortent franchement de la hauteur moyenne du film (avant tout essai de rayure). Ceci cumulé à l'augmentation de R_g^2 révèle un étirement certain des chaînes dans au moins une direction privilégiée. L'étude des composantes de \widetilde{R}_g^2 est nécessaire.



FIGURE 5.2.6. Profil de R_g^2 avec une pointe $A \, d1, \, 2 \times$ et WC.

FIGURE 5.2.7. Profil de R_g^2 avec une pointe $A \, d1, 2 \times$ et SC.

Composante $R_{g,xx}^2$ **du tenseur de giration.** Les pointes répulsives "Tip 1×" et "Tip 2×" révèlent les mêmes résultats que ceux obtenus avec la pointe "Tip 2×" attractive A d8. Dans de tels cas, cette composante est proche de la valeur observée dans le volume, ce que met en évidence la figure 5.2.8. Pour la pointe "Tip 2×" attractive A d4 à la figure 5.2.9, il en va quasiment de même, ce qui ne révèle rien de particulier.



Pour les pointes "Tip 2×" attractives A d2 et A d1 aux figures 5.2.10, 5.2.11 et 5.2.12, il est possible de confirmer que les chaînes sortent de la hauteur moyenne du film. Une éventuelle augmentation de $R_{a,xx}^2$ n'est pas vraiment observée, mais plutôt l'apparition de valeurs plus

dispersées de cette composante autour d'une moyenne assez proche de la valeur moyenne en volume de cette composante $R_a^{2,bulk}/3$.



FIGURE 5.2.10. Profil de $R_{q,xx}^2$ avec une pointe $A d2, 2 \times$.







Ainsi, l'essai de rayure ne modifie pas franchement le moment d'inertie $R_{g,xx}^2$ des chaînes suivant la direction X, qui n'est pas franchement une direction privilégiée d'étirement ¹⁰.

Composante $R_{g,yy}^2$ **du tenseur de giration.** Les pointes répulsives "Tip 1×" et "Tip 2×" montrent une fois de plus les mêmes résultats que la pointe "Tip 2×" attractive A d8. Dans la zone centrale du film, la valeur atteinte par cette composante est bien celle obtenue pour le volume. Au fond du film et en surface, cette composante chute jusqu'à des valeurs faibles de l'ordre de 1 (comparé à la valeur moyenne en volume $R_g^{2,bulk}/3 = 5.45[\sigma]$), ce que montre la figure 5.2.13. Pour la pointe "Tip 2×" attractive A d4 à la figure 5.2.14, les résultats paraissent semblables, sauf que l'on aperçoit un début d'étirement des chaînes en surface à T = 0.4, traduit par une légère augmentation de $R_{g,yy}^2$ à hauteur de 3. Lorsque l'attraction entre la pointe et le film passe aux conditions A d2 et A d1, la composante $R_{g,yy}^2$ augmente franchement entre la surface et le milieu du film pour passer à des valeurs de l'ordre de 5.45 pour la première, et au maximum 20 pour la seconde. Les figures 5.2.15, 5.2.16 et 5.2.17 attestent ces affirmations. Par conséquent, un étirement conséquent des chaînes dans la partie supérieure du film (suivant la

^{10.} Malgrès diverses interactions entre la pointe et le film de polymère.

direction Y) apparaît. L'influence de la rayure sur l'étirement des chaînes suivant Y se limite à la partie supérieure du film de polymère.



FIGURE 5.2.13. Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe $A \ d8, 2\times$.

FIGURE 5.2.14. Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe $A \ d4, 2\times$.



FIGURE 5.2.15. Profil de $R_{q,yy}^2$ avec une pointe $A d2, 2 \times .$

Composante $R_{g,zz}^2$ **du tenseur de giration.** Les pointes répulsives "Tip 1×" et "Tip 2×" montrent une dernière fois les mêmes résultats que la pointe "Tip 2×" attractive A d8. En effet, cette composante est proche de la valeur observée dans le volume, ce que met en évidence la figure 5.2.18, tout comme pour la pointe "Tip 2×" attractive A d4 à la figure 5.2.19, même si un léger étirement en surface suivant Z est observé à T = 0.4. En étudiant les pointes "Tip 2×" attractives A d2 et A d1 aux figures 5.2.20, 5.2.21 et 5.2.22, une forte augmentation de la composante $R_{g,zz}^2$ de 5.45 à 30 – 60 (resp. de 5.45 à 30 – 100) pour A d2 (resp. A d1) est observée. Pour ces pointes, ceci révèle clairement un étirement et alignement des chaînes dans la direction de rayure Z, en comparant à la valeur limite $R_{g,zz}^{2,str} = 341.25$ [relation (5.2.6) avec $N_p = 64$].

Récapitulatif. Ainsi, les résultats présentés ici ne contredisent pas l'existence d'une zone autour de l'indenteur où l'orientation des liaisons n'est plus isotrope, et confirment également que l'attraction à l'arrière de l'indenteur est à l'origine d'un étirement et d'un alignement des chaînes majoritairement dans la direction de rayure Z mais aussi suivant la direction Y, le tout étant fonction de l'intensité de l'attraction entre la pointe et le film de polymère. Ceci peut être illustré graphiquement à la figure 5.2.23, qui montre aussi que l'attraction à l'arrière de l'indenteur ramène les chaînes dans le sillon.

T=0.2,B,SC T=0.2,E,SC T=0.4,B,SC T=0.4,E,SC

100

10

0.1

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20

 $R_{a}^{2,l}$

 $R_{g,yy}^2$



FIGURE 5.2.16. Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe $A \ d1, \ 2 \times$ et WC.



FIGURE 5.2.18. Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d8, 2\times$.



y

Mean film height

Scratch with conical tip 45° attractive d1 2x (64x576)

B = Beginning

WC = Weak confinement

SC = Strong confinement

E = End



FIGURE 5.2.19. Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d4, 2\times$.



FIGURE 5.2.20. Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d2, 2 \times$.



FIGURE 5.2.21. Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d1, \ 2 \times$ et WC.



FIGURE 5.2.22. Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d1, \ 2 \times$ et SC.



FIGURE 5.2.23. Illustrations d'essais de rayure montrant l'étirement progressif des chaînes à l'arrière de l'indenteur, à mesure que l'attraction entre les particules de la pointe et celles du film de polymère augmente. Egalement, l'attraction à l'arrière de l'indenteur ramène les chaînes dans le prisme généré par la rayure. Le dièdre généré par la rayure est géométriquement proche du sillon dans le cas d'un contact plastique.

3. Etude sur les contraintes virielles sous l'indenteur

Les analyses précédentes ont permis de mettre en évidence l'influence de l'essai de rayure sur la structure du film de polymère. En effet ce dernier ayant initialement une structure amorphe, nous avons montré : premièrement qu'aux alentours de l'indenteur et dans le cas d'une pointe ayant une faible affinité avec le film de polymère (pointe répulsive ou attractive d8), une légère orientation des vecteurs de liaison apparaissait, et disparaissait très rapidement à mesure que l'on s'éloigne de l'indenteur ; deuxièmement lorsque l'affinité de l'indenteur avec le film de polymère s'accentue, c'est à dire lorsque l'interaction entre la pointe et le film de polymère devient de plus en plus importante, un étirement et un alignement des chaînes apparaît également. A présent, nous proposons d'étudier les contraintes mécaniques à l'intérieur du film de polymère au passage de l'indenteur, à travers une mesure adéquate du tenseur des contraintes de Cauchy.

La littérature concernant la mesure de contraintes mécaniques dans un milieu discret est assez vaste et complexe. Dans ce travail, nous choisissons d'utiliser l'approche du tenseur des contraintes virielles, que nous détaillons au chapitre 9, ainsi qu'au chapitre 10 dans la sous section 3.3. Grâce aux outils proposés dans **LAMMPS**, le film est discrétisé en 15 sous - boîtes cubiques de volume constant V_{sbox} , contenant N^k_{sbox} particules et de dimensions $\Delta X = 6[\sigma]$, $\Delta Y = 6[\sigma]$ et $\Delta Z = 6[\sigma]$, comme présenté à la figure 5.3.3. Les dimensions de ces sous - boîtes ont été choisi comme compromis suite à des travaux antérieurs, afin d'avoir un nombre suffisant de particules dans chaque sous - boîte, mais aussi afin de diminuer l'influence de la répartition des particules autour d'une sous - boîte, ce que le logiciel **LAMMPS** ne peut pas prendre en compte. Les figures 5.3.1 et 5.3.2, présentant la valeur moyenne, le maximum et le minimum du nombre de particules dans chaque sous - boîte (de 1 à 15) pendant la durée de l'essai de rayure, montrent que les sous - boîtes contiennent en moyenne 225 particules, ce qui est raisonnable. Ce nombre de particules dans chaque sous - boîte ne s'écarte jamais de plus de 11[%] de cette valeur moyenne, sauf pour le cas de la pointe fortement attractive A d1 et le fort confinement, où le nombre de particules peut descendre jusqu'à 175.



FIGURE 5.3.1. Valeurs moyennes, maximas et minimas pour les N_{sbox}^k dans les cas des pointes répulsives.



Dans chacune de ces quinze sous - boîtes, le tenseur viriel de la relation (10.3.34) est calculé, ce qui donne la relation (5.3.1), où m_i , $\vec{v_i}$, $\vec{r_{ij}}$ et $\vec{F_{ij}}$ sont les quantités mécaniques classiques associées à chaque particule i, et où la moyenne en temps n'est pas encore faite (mais sera précisée plus bas) :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ_k = -\frac{1}{V_{sbox}} \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_{sbox}^k} m_i \vec{v}_i \otimes \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1\\j \neq i}}^{N_{sbox}^k} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \right) \quad avec \quad k = \{1, ..., 15\}$$
(5.3.1)

Le tenseur $\prec \tilde{\sigma} \succ_k$ va permettre ainsi d'étudier la répartition des contraintes dans le film de polymère. Il sera exprimé dans le repère **cartésien** d'observation. Comme au chapitre 4, les composantes instantanées du tenseur $\prec \tilde{\sigma} \succ_k$ sont écrites tous les 5τ , et sont une moyenne des 500 valeurs intermédiaires précédentes prises tous les 2 pas d'intégration. Les courbes brutes de l'évolution des composantes de $\prec \tilde{\sigma} \succ_k$ sont lissées avec une moyenne par paquets de 75 points, ce qui constitue la moyenne en temps habituelle et nécessaire.



FIGURE 5.3.3. Discrétisation partielle du film en parallelépipèdes de dimensions $\Delta X = 6[\sigma], \Delta Y = 6[\sigma]$ et $\Delta Z = 6[\sigma]$. Les numéros des sous - boîtes sont indiqués, afin de mieux repérer leur position par rapport à la pointe. Le tenseur des contraintes virielles sera calculé dans chacunes des sous - boîtes. Au dessus, il est montré une vue de profil. En dessous, il est montré une vue de dessus sans l'indenteur.

Les composantes classiques du tenseur $\prec \tilde{\sigma} \succ_k$, noté désormais $\tilde{\sigma}$ par abus de langage, peuvent ainsi être étudiées ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yx}$ et σ_{xz}), ainsi que la pression hydrostatique $P_h = -tr(\tilde{\sigma})/3$, pour caractériser un changement de volume, et enfin la contrainte équivalente de von Mises à la relation (5.3.2), pour caractériser l'énergie de distorsion.

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{\left[(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2\right]}{2}} + 3 \cdot (\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{xz}^2)$$
(5.3.2)

L'étude complète de toutes nos conditions de rayure se révèle impossible sans basculer dans la juxtaposition de graphiques (432 graphiques en tout). Nous nous bornerons alors à étudier uniquement la partie centrale de la rayure, ainsi que le cas d'un indenteur purement répulsif et attractif A d2.

3.1. Analyse des différentes composantes du tenseur des contraintes

La présentation des résultats est assez délicate, car il s'agit de montrer l'évolution des contraintes dans chaque sous - boîte en fonction du temps, mais aussi de faire correspondre la position de rayure de l'indenteur suivant Z en fonction du temps, afin de connaître quelles sont les sous - boîtes les plus proches de l'indenteur à un instant t. Les résultats seront alors systématiquement présentés selon la figure 5.3.4. Sur chaque graphique, le type d'indenteur (rugosité et interaction avec le film de polymère), le confinement et la température sont rappelés. Le graphe inférieur montre l'évolution d'une contrainte en fonction du temps dans différentes sous - boîtes, avec une légende indiquée sur le graphe supérieur ("Legend for stress"). La plage en temps est celle de l'essai de rayure uniquement. Le graphe supérieur montre l'évolution de la position de rayure de l'indenteur suivant Z en fonction du temps, toujours pendant l'essai de rayure. Il est également indiqué au - dessus de quelle sous - boîte se trouve la pointe, ceci afin de regarder la contrainte correspondant à cette sous - boîte sur le graphe de dessous. Par exemple sur la figure 5.3.4 à un temps $t = 11\ 000[\tau]$, l'indenteur commence à être au - dessus de la sous - boîte Box 4, que l'on peut se situer sur la figure 5.3.3. Sur le graphe inférieur, il sera alors intéressant de regarder l'évolution de la contrainte dans la sous - boîtes Box 4. Les conventions de signe restent celles classiquement admises en MMC: une contrainte **positive** est relative à une **traction**, et une contrainte **négative** est relative à une **compression**. Le terme $\sigma_{??}$ désigne bien cette fois - ci une contrainte, et le terme σ sans indice désigne toujours le diamètre d'une particule.



FIGURE 5.3.4. Présentation générale des graphes pour les contraintes virielles sous l'indenteur.

Une étude antérieure, non présentée dans ce travail, a révélée tout d'abord que les intensités de contraintes ne changent globalement pas avec la rugosité de la pointe. Ensuite, les cisaillements σ_{xy} et σ_{xz} fluctuent autour de la valeur nulle en étant borné en valeur absolue par la valeur 0.25 pour le premier et 0.5 pour le second, et ceci sans exhiber de corrélation particulière avec le passage de la pointe. Ces deux cisaillements ne se révèlent donc pas vraiment intéressants aux regards de nos premiers essais. En regardant les figures 5.3.5 et 5.3.6 concernant le cisaillement $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$ dans le cas d'un confinement fort, on observe l'apparition d'un cisaillement plus fort, pouvant atteindre 1 en valeur positive, peu importe l'interaction entre la pointe et le film de polymère. Ces figures semblent montrer que ce cisaillement se localise au voisinage de la pointe. Néanmoins, l'état de contrainte très probablement complexe laisse supposer que les

cisaillements maximaux se font dans un repère différent de celui d'observation, mais aussi plus complexe à déterminer.



FIGURE 5.3.5. Contrainte σ_{yz} pour un indenteur R (T = 0.2).

FIGURE 5.3.6. Contrainte σ_{yz} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).

Pour la contrainte σ_{yy} dans le cas d'un indenteur répulsif, la figure 5.3.7 révèle un front de compression se déplaçant avec la pointe : les chaînes de polymère sont écrasées au cours de l'essai de rayure. Le pic de compression se situe globalement sous la pointe, puis disparaît après passage de la pointe. Dans le cas d'un indenteur attractif A d2, la figure 5.3.8 révèle toujours un front de compression se déplaçant avec la pointe. Le pic de compression se situe globalement sous la pointe, puis disparaît par contre après passage de la pointe pour donner naissance cette fois - ci à un front de traction : les chaînes de polymère sont tirées vers le haut à l'arrière de l'indenteur.



FIGURE 5.3.7. Contrainte σ_{yy} pour un indenteur R (T = 0.2).

FIGURE 5.3.8. Contrainte σ_{yy} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).

Pour la contrainte σ_{zz} dans le cas d'un indenteur répulsif, la figure 5.3.9 révèle un front de compression se déplaçant avec la pointe. Le pic de compression se situe globalement à l'avant sous la pointe, ce qui correspond bien au fait que les chaînes de polymère sont comprimées à l'avant par le mouvement de glissement de la pointe. Dans le cas d'un indenteur attractif A d2, la figure 5.3.10 révèle toujours un front de compression se déplaçant avec la pointe. Le pic de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore de la pointe de compression se déplaçant avec la pointe. Le pic de compression se situe encore à l'avant sous la pointe (les chaînes de polymère sont comprimées de compression se situe encore de compression se deplaçant avec la pointe de compression se situe encore de la pointe de compression se deplaçant avec la pointe.

à l'avant par le mouvement de glissement de la pointe), mais se transforme progressivement en contrainte de traction à l'arrière sous l'indenteur, du fait de l'attraction entre les particules de la pointe et celles du film de polymère. Les chaînes de polymère sont alors tirées dans la direction de rayure (traction sur les faces d'une sous - boîte normales à la direction de rayure).



FIGURE 5.3.9. Contrainte σ_{zz} pour un indenteur R (T = 0.2).

FIGURE 5.3.10. Contrainte σ_{zz} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).

Néanmoins, les figures 5.3.5, 5.3.6, 5.3.7, 5.3.8, 5.3.9, 5.3.10, 5.3.11 et 5.3.12, mettent également en évidence un état complexe de contraintes difficile à appréhender. Ceci nous oriente plutôt vers l'utilisation de grandeurs scalaires telles que la contrainte équivalente de von Mises pour étudier la distorsion (cisaillement équivalent avec un état de contraintes tridimensionnelles) sous l'indenteur, mais aussi de la pression hydrostatique pour mesurer la dilatation / contraction (changement de volume).



FIGURE 5.3.11. Contrainte σ_{xx} pour un indenteur R (T = 0.2).

FIGURE 5.3.12. Contrainte σ_{xx} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).

3.2. Analyse de la contrainte hydrostatique et de von Mises

Les résultats sont toujours présentés comme à la figure 5.3.4. Pour la pression hydrostatique P_h , une valeur **positive** est relative à un état (de contraintes) hydrostatique de **compression**, alors qu'une valeur **négative** est relative à un état (de contraintes) hydrostatique de **traction**. Par contre, la contrainte équivalente de von Mises σ_{VM} est toujours **positive**. Dans un soucis de comparaison, nous gardons toujours les mêmes échelles. Les figures 5.3.13 et 5.3.14 pour un indenteur répulsif montrent que pour des conditions de rayure identiques, l'intensité de la pression hydrostatique, et donc celle des contraintes, diminue avec la température. Ceci révèle bien une chute des propriétés mécaniques du film de polymère avec la température, puisque nous travaillons à déformation représentative et vitesse de déformation représentative constantes. Par ailleurs, la figure 5.3.13 montre, pour cet indenteur répulsif, un front de compression hydrostatique se déplaçant avec la pointe. Le pic de compression se situe globalement sous la pointe, puis disparaît après passage de la pointe.



FIGURE 5.3.13. Pression P_h pour un indenteur R (T = 0.2).

FIGURE 5.3.14. Pression P_h pour un indenteur R (T = 0.4).

Les figures 5.3.15 et 5.3.16 montrent à présent la contrainte équivalente de von Mises sous l'indenteur pour le cas d'un faible et d'un fort confinement. De l'un à l'autre, l'intensité de σ_{VM} augmente, et suit légèrement l'indenteur, même si cette tendance n'est pas franche.



FIGURE 5.3.15. Contrainte σ_{VM} pour un indenteur R (WC).

FIGURE 5.3.16. Contrainte σ_{VM} pour un indenteur R (SC).

Dans le cas de l'indenteur attractif A d2, la figure 5.3.17 indique toujours un front de compression hydrostatique se déplaçant avec la pointe. Le pic de compression se situe globalement sous la pointe, mais se transforme, après passage de la pointe (donc à l'arrière de cette dernière), en un état de traction hydrostatique du fait de l'interaction attractive. Ceci confirme l'existence d'une pression hydrostatique négative (traction) à l'arrière de l'indenteur, lorsque les forces d'adhésion entre particules sont trop fortes, ce que nous avions illustré à la figure 4.3.9. Quant à la figure 5.3.18 concernant σ_{VM} , elle ne fait qu'indiquer que l'état général de cisaillement tridimensionnel est plus prononcé pour cet indenteur, que pour l'indenteur répulsif à la figure 5.3.16. Pour nos essais de rayure, il sera alors intéressant de comparer les valeurs atteintes par σ_{VM} sous l'indenteur, à celles atteintes par la contrainte pendant un essai uniaxial de compression. Ceci sera entre autre abordé au chapitre 6.



FIGURE 5.3.17. Pression P_h pour un indenteur A d2 (T = 0.2).

FIGURE 5.3.18. Contrainte σ_{VM} pour un indenteur $A \ d2 \ (T = 0.2)$.

A partir des résultats aux figures 5.3.13 et 5.3.16 pour une pointe répulsive $2\times$ à T = 0.2, il est possible d'esquisser une analyse des grandeurs caractéristiques liées à l'essai de rayure. La première constatation est qu'à T = 0.2, la zone influencée par la pointe (sur le plan des contraintes) s'étend sur un rayon d'environ $(31\ 000[\tau] - 11\ 000[\tau]) \cdot (V_s/2) \approx 10[\sigma]$.



FIGURE 5.3.19. Evolution moyenne de $P_h(t)$ sous le contact pour un indenteur R (T = 0.2, SC).

FIGURE 5.3.20. Evolution moyenne de $\sigma_{VM}(t)$ sous le contact pour un indenteur R (T = 0.2, SC).

La figure 5.3.19 (resp. 5.3.20) montre l'évolution moyenne de P_h (resp. σ_{VM}) sous le contact en fonction du temps. La courbe provient d'une moyenne des données liées aux boîtes 6, 7, 8, 9 et 10 de la figure 5.3.13 (resp. 5.3.16) décalées d'un décalage de $0[\tau]$ (boîte 6), 5 $000[\tau]$ (boîte 7), 10 $000[\tau]$ (boîte 8), 15 $000[\tau]$ (boîte 9) et 20 $000[\tau]$ (boîte 10) pour une superposition convenable, et elle est ajustée à l'aide d'une fonction sinusoïdale permettant de calculer une vitesse de contrainte effective pendant l'essai de rayure (vu comme un essai dynamique à un seul cycle). Les résultats sont récapitulés aux figures 5.3.19 et 5.3.20. A partir de ces résultats précédents et en utilisant les définitions suivantes $\epsilon_h = -tr(\tilde{\epsilon})/3$ (tiers du changement de volume), $\sigma_{VM} = \sqrt{(3/2) \cdot (\tilde{\sigma}^d : \tilde{\sigma}^d)}$ (contrainte équivalente de von Mises) et $\epsilon_{VM} = \sqrt{(2/3) \cdot (\tilde{\epsilon}^d : \tilde{\epsilon}^d)}$ (déformation équivalente de von Mises), il est possible d'estimer une vitesse de déformation efficace $(\dot{\epsilon}_h)_{eff}$, relation (5.3.3) liée à la pression, et une vitesse de déformation efficace $(\dot{\epsilon}_{VM})_{eff}$, relation (5.3.4) liée au cisaillement, dans le cadre d'une hypothèse grossière ¹¹ de matériau purement élastique ¹² :

$$P_h = 3K^u \cdot \epsilon_h \Rightarrow \dot{P}_h = 3K^u \cdot \dot{\epsilon}_h \quad \stackrel{\int}{\longrightarrow} \quad (\dot{P}_h)_{eff} = 3K^u \cdot (\dot{\epsilon}_h)_{eff} \tag{5.3.3}$$

$$\widetilde{\sigma}^d = 2G^u \cdot \widetilde{\epsilon}^d \Rightarrow \dot{\sigma}_{VM} = 3G^u \cdot \dot{\epsilon}_{VM} \quad \stackrel{J}{\to} \quad (\dot{\sigma}_{VM})_{eff} = 3G^u \cdot (\dot{\epsilon}_{VM})_{eff} \tag{5.3.4}$$

En prenant $E^u = 42$ et $v^u = 0.4$ (résultats significatifs du chapitre 6) soit $G^u = E^u/[2(1+v^u)] = 15$ et $K^u = E^u/[3(1-2v^u)] = 70$, il vient alors que :

$$(\dot{\epsilon}_h)_{eff} = \frac{(\dot{P}_h)_{eff}}{3K^u} = \frac{1.1 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 70} = 5.2 \cdot 10^{-7} = \frac{V_s}{L_{c,1}}$$
 (5.3.5)

avec
$$L_{c,1} \approx 1 \ 923[\sigma] \ !!$$
 (5.3.6)

$$(\dot{\epsilon}_{VM})_{eff} = \frac{(\dot{\sigma}_{VM})_{eff}}{3G^u} = \frac{4.0 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 15} = 8.9 \cdot 10^{-7} = \frac{V_s}{L_{c,2}}$$
 (5.3.7)

avec
$$L_{c,2} \approx 1 \ 124[\sigma] \ !!$$
 (5.3.8)

La longueur caractéristique $L_{c,1}$, liée à $(\dot{\epsilon}_h)_{eff}$, piloterait plutôt la pression de contact, alors que la longueur caractéristique $L_{c,2}$, liée à $(\dot{\epsilon}_{VM})_{eff}$, piloterait plutôt le cisaillement sous l'indenteur. Les résultats aux relations (5.3.5) et (5.3.7) montrent alors que $L_{c,1} > L_{c,2}$. Malheureusement, les ordres de grandeur trouvés sont aberrants, ce qui montre que le problème ne peut être résolu par une simple approche basée sur une hypothèse d'élasticité, d'autant plus que nos conditions de contact sont assez particulières, puisqu'elles cumulent un fort confinement avec un rayon de contact $a_c \approx 5.0[\sigma]$ à peine plus grand que l'épaisseur h de la couche où l'orientation des vecteurs de liaison est modifiée par le passage de l'indenteur, si bien qu'il est plus délicat de mettre en évidence le contraste entre a_c et h (les boîtes, où sont calculées les contraintes, sont assez loins de la pointe (en rapport avec les dimensions de h). Le raisonnement présenté ici ne fait que révéler que l'étude mécanique de la couche cisaillée requerrait des outils beaucoup plus sophistiqués.

12. On a :
$$\dot{\sigma}_{VM} = d\sigma_{VM}/dt \neq \sqrt{(2/3)} \cdot (\dot{\tilde{\sigma}}^d : \dot{\tilde{\sigma}}^d)$$
 et $\dot{\epsilon}_{VM} = d\epsilon_{VM}/dt \neq \sqrt{(2/3)} \cdot (\dot{\tilde{\epsilon}}^d : \dot{\tilde{\epsilon}}^d)$

^{11.} G^u est le module de cisaillement instantané, et K^u est le module de compressibilité instantané.

4. Récapitulatif et conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons ainsi été en mesure de mettre en évidence l'existence d'une couche autour de l'indenteur, où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus amorphe isotrope, et ceci aussi bien pour le cas d'un essai d'indentation que pour un essai de rayure. Nous nous sommes donc attachés à proposer une première caractérisation géométrique et mécanique de cette couche.

Orientation des vecteurs de liaison en contact normal. Dans le cas de l'essai d'indentation, les vecteurs de liaison sont plaqués par la pointe dans cette couche, et cette dernière s'étend sur 3-4 diamètres moléculaires σ autour de l'indenteur, pour un essai avec un indenteur parfaitement lisse sans affinité avec le film de polymère (interaction pointe / film purement répulsive), ce qui est rappelé à la figure 5.4.1. Son épaisseur est indépendante de la température et du demi - angle au sommet du cône. Dans la zone sombre définie à cause de la singularité en bout de pointe, l'orientation des vecteurs de liaison reste globalement isotrope. Enfin après l'essai d'indentation lors du retrait de l'indenteur, cette orientation disparaît, ce qui confère à l'apparition de cette couche plutôt une origine d'interaction avec la surface de l'indenteur (au sens géométrique du terme). Ceci constitue alors un premier pas vers l'étude de cette couche cisaillée sous l'indenteur.



FIGURE 5.4.1. Apparition d'un ordre local autour de la pointe lors d'un essai d'indentation avec un indenteur purement répulsif.

Orientation des vecteurs de liaison en contact tangentiel. Dans le cas de l'essai de rayure, nos essais avec toujours un indenteur sans affinité avec le film de polymère (interaction pointe / film purement répulsive) confirment l'existence d'une couche autour de l'indenteur, où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus isotrope. L'épaisseur de cette couche augmente avec la température, le confinement et l'intensité de l'interaction entre la pointe et le film de polymère, mais ne semble pas changer avec la rugosité de la pointe ou encore la vitesse de rayure.

Dans le <u>domaine frontal</u> du contact, les vecteurs de liaison ont tendance à être dans le plan tangent à la surface du cône, mais aussi à s'aligner par rapport aux lignes d'écoulement horizontales. L'épaisseur de cette couche $h = R_{bl}$ est d'environ 6 diamètres moléculaires σ pour une pointe répulsive ou faiblement attractive, donc plus épaisse qu'en indentation. Lorsque l'affinité de la pointe avec le film de polymère s'accentue (interaction pointe / film progressivement attractive), seule l'épaisseur de cette couche cisaillée change et peut aller jusqu'à $14[\sigma]$. Dans le <u>domaine latéral</u> à l'arrière du contact, cette orientation disparaît très rapidement sur $4 - 6[\sigma]$ sur les côtés et sur $5 - 10[\sigma]$ à l'arrière, toujours dans le cas d'un indenteur sans affinité avec le film de polymère (interaction pointe / film purement répulsive). Lorsque l'affinité de la pointe avec le film de polymère s'accentue (interaction pointe / film progressivement attractive), les dimensions de cette zone peuvent passer jusqu'à $10[\sigma]$ sur les côtés et un ordre particulier apparaît à l'arrière dans le sillon de la pointe ("peignage des chaînes"). Dans les zones sombres définies à cause de la singularité en bout de pointe, l'orientation des vecteurs de liaison reste globalement amorphe isotrope. L'influence du bout de pointe est alors à notre avis très localisée, et non détectée dans nos travaux. Tous ces résultats sont récapitulés à la figure 5.4.2.



FIGURE 5.4.2. Apparition d'un ordre local autour de la pointe lors d'un essai de rayure.

Configuration des chaînes en rayure. Au delà des $10[\sigma]$ à l'arrière de l'indenteur et surtout pour les indenteurs fortement attractifs (cf. Fig 5.4.2), notre étude sur les composantes du tenseur de giration des chaînes a montrée un étirement progressif des chaînes à l'arrière de l'indenteur, à mesure que l'attraction entre les particules de la pointe et celles du film de polymère augmente. Cet étirement se fait majoritairement dans la direction de rayure, est localisé surtout en surface à T = 0.2, et descend beaucoup plus en profondeur dans le film à T = 0.4. Egalement, l'attraction à l'arrière de l'indenteur ramène les chaînes dans le prisme généré par la rayure.

Etude des contraintes virielles en rayure. Dans un soucis de ne pas juste caractériser ce voisinage de l'indenteur à travers une étude sur la structure des chaînes de polymère, nous avons étudié les contraintes mécaniques sous l'indenteur. Nos premiers résultats ont été concluants, mais restent bien sûr embryonnaires. Nous avons pu ainsi mettre en évidence un état de forte pression hydrostatique de compression sous la pointe, ce qui n'infirme pas les résultats provenant de simulations numériques par EF de la rayure, mais aussi un état de cisaillement complexe sous la pointe, ce qui laisse envisager que la couche autour de l'indenteur (où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus isotrope) doit être cisaillée. Cependant, nous n'avons pas été en mesure de comparer pleinement le taux de cisaillement dans cette couche à celui dans le volume (nous sommes limités dans la position, la forme et la taille des boîtes, où les contraintes sont calculées), même si les figures 5.3.15 et 5.3.16 peuvent proposer un début de réponse. De même, le comportement mécanique de cette couche ne peut pas être encore étudié, mais est forcément

différent de celui du volume. Il serait alors malgrés tout intéressant de comparer le niveau des contraintes en rayure ou en indentation à celui dans un essai uniaxial de compression. Ceci sera l'objet de la partie 3, où nous aborderons le comportement uniaxial de notre modèle numérique de polymère, et aussi un début de comparaison entre les simulations de DM et les simulations par EF.

Corrélation avec les objectifs initiaux. Les travaux de Charrault *et al.*, concernant des polymères réticulés $(T > T_g)$, présentés au chapitre 1 notamment à la figure 1.4.8) mais aussi concernant le *PMMA* $(T < T_g)$, s'inscrivaient dans la lignée des hypothèses formulées par Briscoe sur l'existence d'une fine couche cisaillée sous l'indenteur, d'épaisseur *h*. A l'issue de ses travaux, une première estimation avait été proposée, soit $0.1[\mu m] < h < 1[\mu m]$ (pour des rayons de contact dans la plage $10[\mu m] < a_c < 100[\mu m]$), à partir d'essais avec des billes de rugosité $R_t = R_t^{eff} = 0.01[\mu m]$, ce qui donne alors l'encadrement à la relation (5.4.1) :

$$Expérimental \quad \to \quad 10.0 < \frac{h}{R_t^{eff}} < 100 \tag{5.4.1}$$

Simulations DM
$$\rightarrow 45.0 < \frac{h}{R_t^{eff}} < 190$$
 (5.4.2)

Les résultats trouvés en simulations de DM pour les pointes répulsives ou faiblement attractives sont récapitulés à la relation (5.4.2) et à la figure 5.4.3, et révèlent des ordres de grandeur comparables à ceux trouvés expérimentalement. Bien évidemment, il ne faut pas perdre de vue que nos simulations de DM se font pour de forts confinement (rayure sur un film de polymère et non sur un massif de polymère), des rayons de contact à peine plus grands que l'épaisseur de la couche cisaillée h, et enfin que les effets de thermique de contact ne sont pas pris en compte. Tous ces éléments sont alors autant de pistes d'amélioration et d'investigation possibles.



FIGURE 5.4.3. Récapitulatif des résultats obtenus en simulations de DM concernant la rayure sur un film de polymère avec une pointe répulsive ou faiblement attractive. Les conditions de confinement, ainsi que le contraste entre zone interfaciale perturbée et zone en volume perturbée sont rappelés.


Troisième partie

Transition du milieu discret vers le milieu continu : approche mécanique classique pour modéliser le comportement mécanique d'un fondu vitreux

Dans cette partie 3 constituée de 2 chapitres, nous ébauchons un premier lien original entre les simulations par éléments finis, relatives à l'approche continue de la MMC, et les simulations de dynamique moléculaire, relatives à une approche discrète associée à la physique de la matière. Cette partie s'inscrit dans la recherche d'une meilleure compréhension des phénomènes macroscopiques, expliqués à partir de ceux à l'échelle microscopique. Ainsi la micromécanique (et l'homogénéisation), basée sur les simulations par EF, est un premier pas vers l'explication des propriétés mécaniques de matériaux complexes hétérogènes à partir de l'étude d'un volume de matière de très faible taille, volume restant suffisamment représentatif de la microstructure du matériau en question. Ceci introduit le concept de volume élémentaire représentatif (VER) permettant d'estimer un comportement global du matériau (dans le sens d'un comportement moyen sur ce VER) à partir des constituants élémentaires de ce VER. Cette approche permet de calculer les propriétés mécaniques de polymères nanocomposites, par exemple [82,83].

Dans la trame d'une approche résolument plus mécanicienne que physicienne, nous étudions tout d'abord les propriétés mécaniques uniaxiales d'un polymère en volume. Cette première étude permet ensuite de lier les simulations de DM et par EF via l'analyse inverse, puisque les simulations de DM montrent des résultats similaires à l'expérimental. L'inconvénient majeur de cette approche réside dans le passage des simulations par EF en unités LJ. Nous nous limiterons à une simple utilisation de ces unités LJ. Enfin, la généralisation du comportement mécanique uniaxial au cas tridimensionnel (via les simulations par EF) permettra la comparaison entre l'essai d'indentation en simulations de DM et celui en simulations par EF. Puis, une première comparaison entre grandeurs microscopiques et macroscopiques liées aux phénomènes de surface (apparaissant aux petites échelles) sera réalisée. Des valeurs de conversion $LJ \rightarrow SI$ pour quelques polymères seront aussi utilisées, proposées ¹³ à la figure 3.i.

		Grand	leurs expérimenta	les		Modèle	e flexible		M	lodèle se	emi-flexit	ole
Polymère	p	T_{g}	R_{e}^{2}/M	ρ	σ_{LJ}	$\epsilon_{ m LJ}/k_{ m B}$	n	n	σ_{LJ}	$\epsilon_{ m LJ}/k_{ m B}$	n	n
(M_0)	(en Å)	(en K)	$(\text{en } \text{\AA}^2 \text{mol.g}^{-1})$	$(en g.cm^{-3})$	(en Å)	(en K)	$(via R_e)$	(via ρ)	(en Å)	(en K)	$(via R_e)$	(via ρ)
$\begin{array}{c} \mathrm{PE} \\ (28\mathrm{g.mol}^{-1}) \end{array}$	1,694	237	1,250	0,784	2,53	548	0,29	0,30	4,84	452	2,10	2,08
$\begin{array}{c} \text{PIB} \\ (56\text{g.mol}^{-1}) \end{array}$	3,431	200	0,570	0,849	5,12	463	1,32	1,33	9,81	381	9,47	9,37
$\frac{\text{PEE}}{(56 \text{g.mol}^{-1})}$	4,058	223	0,507	0,807	6,06	516	2,08	2,09	11,59	428	$14,\!86$	$14,\!68$
$\begin{array}{c} \text{PEO} \\ (44\text{g.mol}^{-1}) \end{array}$	1,938	232	0,805	1,064	2,89	537	0,38	0,38	5,54	442	2,72	2,69
$\begin{array}{c} \mathrm{PP} \\ (42\mathrm{g.mol}^{-1}) \end{array}$	3,133	263	0,670	0,791	4,68	609	1,25	1,26	8,95	501	8,94	8,83
$\frac{\mathrm{PS}}{(104\mathrm{g.mol}^{-1})}$	3,948	373	0,434	0,969	5,89	863	$1,\!24$	1,24	11,28	710	8,86	8,75
$\begin{array}{c} \text{PMMA} \\ (100\text{g.mol}^{-1}) \end{array}$	3,457	367	0,425	1,130	5,16	850	1,01	1,01	9,88	699	7,22	7,13
$\begin{array}{c} \text{PBD} \\ (54\text{g.mol}^{-1}) \end{array}$	2,295	180	0,876	0,826	3,43	417	$0,\!40$	0,40	6,56	343	2,86	2,83
$\begin{array}{c} \mathrm{PI} \\ (68\mathrm{g.mol}^{-1}) \end{array}$	3,201	205	0,625	0,830	4,78	475	0,86	0,87	9,15	390	6,19	6,12
PDMS (74.1 g mol ⁻¹)	4,056	150	0,457	0,895	6,05	347	1,74	1,74	11,59	286	12,46	12,30

FIGURE 3.1. Tableau récapitulatif sur les travaux de Mapping provenant de la thèse de Schnell *et* al. [71]. Valeurs de σ_{LJ} , ϵ_{LJ} et n (nombre de monomères compris dans une particule CGdans un polymère donné) en unités SI pour les modèles flexible et semi - flexible selon le polymère à représenter. Abréviations (en anglais) : polyéthylène (PE), polyisobutylène (PIB), polyéthyléthylène (PEE), oxyde de polyéthylène (PEO), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyméthylmétacrylate (PMMA), polybutadiène (PBD), cis - polyisoprène (PI), polydiméthylsiloxane (PDMS).

^{13.} Le modèle LJ est un modèle générique, ne représentant pas un matériau concret. La traduction des unités de LJ vers les unités SI ("Mapping") est délicate en simulations de DM, et les conditions expérimentales proposées en simulations de DM peuvent s'éloigner des conditions expérimentales réelles.

Note sur la présentation des résultats en simulations de DM. En simulations de DM, il est rappelé que les résultats sont présentés en unités adimensionnées de LJ (Lennard Jones), récapitulées au tableau 3.1. L'unité de temps de LJ est $\tau = \sqrt{(m \cdot \sigma^2)/\epsilon}$, et ne doit pas être confondu avec le pas d'intégration des équations du mouvement, noté δt . Les propriétés mécaniques dans les travaux suivants sont en unités LJ.

Unité de Lennard - Jones	Désignation	Unités
$r^* = (1/\sigma) \cdot r$	Dimension	[A]
$T^* = (k_b/\epsilon) \cdot T$	Température	[A]
$E^* = (1/\epsilon) \cdot E$	Energie	[A]
$P_h^* = (\sigma^3/\epsilon) \cdot P_h$	Pression	[A]
$t^* = \sqrt{\epsilon/(m\cdot\sigma^2)}\cdot t$	Temps	[A]
$F^* = (\sigma/\epsilon) \cdot F$	Force	[A]
$\rho^* = (\sigma^3/m) \cdot \rho$	Masse volumique	[A]
$\gamma^* = (\sigma^2/\epsilon) \cdot \gamma$	Tension de surface	[A]

TABLEAU 3.1.	Unités LJ utilisées dans les simulations. Les trois pa-
	ramètres de bases sont σ , ϵ et $\tau=\sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\epsilon}.$ Il se
	peut qu'ils soient aussi notés σ_{LJ} , ϵ_{LJ} et τ_{LJ} .

Afin d'alléger la présentation des résultats entre une grandeur quelconque X en unités SI (Système International MKSA), et cette même grandeur X^* en unité adimensionnée de LJ, il sera une fois de plus adopté la convention suivante : si l'unité n'est pas mentionnée, il est fait référence à l'unité adimensionnée de LJ, et l'exposant * sur le nom de la grandeur est sous - entendu; si l'unité n'est pas mentionnée, mais qu'une expression est indiquée entre crochets, il est fait référence à l'unité SI, et l'expression entre crochets représente le facteur de proportionnalité pour passer de l'unité adimensionnée de LJ à l'unité SI (cf. Tab 3.ii); si l'unité est mentionnée, il est fait référence à l'unité SI (présentation classique).

Grandeur	Représentation	Valeur	Correspondance	Unités SI
		lue $[A]$	en $[SI]$	
Dimension	$r[\sigma]$	x	$x \times \sigma$	[m]
Température	$T[\epsilon/k_b]$	x	$x imes \epsilon/k_b$	[K]
Energie	$E[\epsilon]$	x	$x \times \epsilon$	[J]
Pression	$P_h[\epsilon/\sigma^3]$	x	$x imes \epsilon / \sigma^3$	[Pa]
Temps	$t[\sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\epsilon}]$	x	$x\times \sqrt{(m\cdot\sigma^2)/\epsilon}$	[s]
Force	$F[\epsilon/\sigma]$	x	$x \times \epsilon / \sigma$	[N]
Masse volumique	$ ho[m/\sigma^3]$	x	$x \times m/\sigma^3$	$[kg \cdot m^{-3}]$
Tension de surface	$\gamma[\epsilon/\sigma^2]$	x	$x \times \epsilon/\sigma^2$	$[N\cdot m]$

TABLEAU 3.11. Tableau expliquant la correspondance entre les différents systèmes d'unités. Les valeurs à la figure 3.1 assurent une correspondance approximative pour différents polymères, à utiliser au niveau de la colonne "Correspondance en [SI]". Le modèle utilisé pour le polymère en volume. Les simulations de DM permettent de prédire le mouvement des particules à l'intérieur de la matière par intégration numérique des équations du Principe Fondamental de la Dynamique. Les forces de gravité ne sont toujours pas prises en compte ($\vec{g} = \vec{0}$). Le pas d'intégration δt intervenant dans les algorithmes d'intégration des équations, basés sur la formule de développement limité de Taylor (théorème 10.5.1), sera de $\delta t = 0.005\tau$ sous LAMMPS. Seul ce logiciel sera utilisé dans cette partie. Les détails sur l'intégration des équations du mouvement sont donnés au chapitre 10. Cette valeur de pas d'intégration a été largement utilisée, et validée comme étant suffisamment précises dans nos travaux précédents (partie 2).

Dans cette partie, nous étudierons d'abord divers essais de traction / compression uniaxiale sur un cube de polymère, pour analyser le comportement en volume d'un polymère. Ensuite, nous aborderons l'essai d'indentation avec une pointe parfaitement conique sur un film de polymère amorphe linéaire similaire, pour analyser le comportement en surface d'un polymère. Les polymères réticulés avec liaisons chimiques fortes entre les macrochaînes sont exclus de l'étude, car le modèle de polymère développé n'autorise que les noeuds physiques entre les chaînes. Les chaînes de polymère seront encore de longueur $N_p = 64$ particules. Pour l'étude d'un essai de déformation uniaxiale, un cube de polymère contenant $N_c = 192$ chaînes est utilisé. Pour l'étude de l'indentation, des films de polymère contenant $N_c = 1536$ chaînes sont utilisés ¹⁴. Dans le cas de l'indentation, le modèle de polymère numérique et la modélisation du contact (en simulations de DM) est strictement identique à celui présenté dans l'introduction de la partie 2.

Nous décrivons à présent le principe de nos simulations de DM d'un essai de déformation uniaxiale, sachant que l'essai d'indentation a déjà été largement décrit précédemment. Il est important de noter que la longueur de nos chaînes est proche de la longueur d'enchevêtrement, notée N_e , pour les fondus vitreux "bead-spring melts". Cette longueur d'enchevêtrement N_e est le nombre de monomères entre enchevêtrements, et est donnée par le nombre de monomères par segments de Kuhn du chemin primitif [64]. On rappelle que la longueur de Kuhn caractérise la rigidité locale d'une chaîne de polymère, et est égale au double de la longueur de persistence [65]. Cette longueur d'enchevêtrement a été calculée à $N_e \approx 65$ entre autre dans les travaux de Everaers et al. [64]. De ce fait nous pensons que les enchevêtrements auront une faible influence sur les propriétés mécaniques du polymère numérique. Ces dernières sont d'ailleurs très dépendantes de la longueur N_p des chaînes. Notre boîte de simulation en trois dimensions, illustrée à la figure 3.11, modélise le comportement en volume d'un polymère 64×192 . Cette boîte de simulation représente un macropoint au sens de la MMC (encart (a) de la figure $_{3.ii}$) du matériau polymère, et constitue donc en toute rigueur un volume élémentaire (VE) du polymère numérique. Cependant ce macropoint contient $N_c = 192$ chaînes, ce qui selon nous est suffisamment représentatif pour parler de volume élémentaire représentatif (VER). Nous sommes tout à fait conscients que ce volume élémentaire est un peu "autoproclamé", puisqu'il n'est pas démontré au sens strict du terme si ce VE est représentatif de la microstructure du polymère numérique. Néanmoins, si notre hypothèse de départ sur la "représentativité" de ce VE se révèle vraiment trop aberrante, nos résultats et comparaisons le révéleront.

Les chaînes linéaires de polymère seront simulées à l'aide d'un modèle mathématique de chaînes flexibles (flexible chain model for generic bead-spring model), illustré à l'encart (b) de la figure 3.ii. Une **configuration** désigne toujours la position de toutes les particules contenues dans

^{14.} Nous rappelons que le film 64×1536 est le film 64×192 dupliqué selon X, Y et Z.

une boîte de simulation à un instant t. La connectivité des chaînes est assurée par un potentiel harmonique d'élongation [relation (10.2.19)], noté $U_{\acute{e}lo}$ ou U_{bond} , avec une raideur de liaison $k_i^{\acute{e}lo} = k_{bond} = 1111\epsilon/\sigma^2$ et une longueur de liaison à l'équilibre $r_0 = 0.967\sigma$. La longueur R_i est la longueur de liaison entre deux particules (ou monomères) consécutives dans une chaîne. Les travaux de Peter *et al.* [**66**] ont montré que ce potentiel harmonique était très similaire au modèle de Bennemann, utilisant le potentiel FENE [relation (10.2.32)] couplé au potentiel LJ. Les particules de la même chaîne n'étant pas directement liées, et les particules n'appartenant pas à la même chaîne interagissent via un potentiel LJ [12 - 6] [relation (10.2.29)], tronqué à $r_c = 2.3\sigma$, et décalé à $C = -f(1/r_c^x) = 0.02684\sigma$ pour assurer la continuité du potentiel [relation (10.2.34)]. La distance r_{ij} est la distance entre deux monomères. Une caractérisation complète de ce modèle a été développée dans les travaux de Peter *et al.* [**66**]. Le cas des modèles de chaînes semi-flexibles ne sera toujours pas étudié, car ils peuvent introduire des zones où le polymère cristallise, ce qui exige d'étudier des volumes élémentaires beaucoup plus grand pour atteindre le VER d'un polymère semi-cristallin.

Les conditions aux limites périodiques sont appliquées cette fois - ci dans les trois directions X, Y et Z de la boîte de simulation. Les simulations numériques de DM seront réalisées dans un ensemble thermodynamique particulier, auquel correspond le système NPT pour un milieu anisotrope (décrit remarque 10.4.5). Le nombre $N = N_c N_p$ de particules dans la boîte de simulation reste constant au cours de la simulation.

Le pilotage de la déformation du système se fera soit en contrainte où l'état de contrainte associé à la boîte de simulation est contrôlé, soit en déplacement où l'état de déformation est contrôlé (taille ou forme de la boîte de simulation). Il ne sera considéré que des essais uniaxiaux de traction et / ou de compression. La boîte de simulation, ayant initialement une forme cubique, se déforme pour avoir la forme d'un réseau orthorhombique ou éventuellement tétragonal. Le cas des cisaillements ne sera pas abordé. Ainsi, le processus de déformation va être assuré :

- soit par l'intermédiaire du tenseur de pression \tilde{P} défini à la relation (10.3.28), qui va être imposé grâce au barostat NH [relation (10.4.22)]. Ce cas correspond plutôt à un pilotage en force ou en contrainte,
- soit par l'intermédiaire de transformations affines imposées à la matrice de cellule \tilde{H}_{cell} dans une ou plusieurs directions (et éventuellement aux vecteurs position $\vec{r_i}$ des particules i aux instants t). Ce cas correspond plutôt à un pilotage en déplacement ou en déformation,
- soit par une combinaison judicieuse des deux pilotages précédents¹⁵.

Le barostat introduit ici utilise les paramètres de régulation $\tau_{baro} = 0.2\tau$ et $\tau_{drag} = 0.02$. Le volume de la boîte parallélépipédique de simulation [relation (10.3.3)] va par contre évoluer pendant la simulation du processus de déformation. Enfin, la température cinétique T moyenne du film [relation (10.3.8)] est régulée autour de la valeur de consigne à l'aide du thermostat NH avec les paramètres de régulation $\tau_{damp} = 1.0\tau$ et $\tau_{drag} = 0.02$. Par ailleurs, chaque cube de polymère étudié est préalablement préparé, puis équilibré à température T constante et à pression hydrostatique constante avec $P_h = 0$ sur une durée de 10 000 τ comme illustré à la figure 10.2.13 : tous les films étudiés sont initialement dans un état d'équilibre sous une température stable et une pression hydrostatique nulle. La température cinétique quantifie l'énergie cinétique

^{15.} Dans certains cas, il est possible d'appliquer une condition en déplacement dans une ou plusieurs directions, et une condition en contrainte dans la ou les autres directions pour plus de réalisme dans l'essai de déformation.

de l'ensemble des particules, et de ce fait mesure l'agitation thermique des particules du système. Contrairement au cas des films de polymère où le centre de masse du système ne se déplace quasiment pas dans le temps, ce dernier peut se déplacer de façon non négligeable pendant un essai de traction ou de compression. Néanmoins, nos simulations de DM ont révélé que la vitesse du centre de masse est suffisamment faible pour être négligeable et sans effet sur la mesure de la température cinétique.



FIGURE 3.11. (a): La boîte de simulation représente un volume élémentaire du matériau polymère; (b): Illustration de la modélisation d'un essai de déformation uniaxiale en simulations de DM. Les chaînes de polymère sont toujours modélisées avec un modèle de chaînes flexibles. Les dimensions de la boîte de simulation sont indiquées sur le schéma. (c): Récapitulatif du modèle mathématique de chaînes flexibles utilisé; (d): Illustration d'un essai de traction suivant la direction Z; (e): Illustration d'un essai de compression suivant la direction Z.

Pilotage en contrainte de la déformation. L'état de contrainte associé à la boîte de simulation est imposé via le barostat NH (10.4.22) à l'aide de la commande "fix NPT/aniso" sous LAMMPS, qui impose les différentes contraintes sur les faces de la boîte de simulation. Nous ne considérons que les états de contraintes provoquant des dilatations / contractions, mais pas de cisaillements. La sollicitation se limitant à la direction Z, l'état de contrainte sera donc :

$$\widetilde{P}(t) = -\widetilde{\sigma}(t) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz}(t) \end{bmatrix}$$
(3.iii)

Pilotage en déformation de la déformation. Une transformation non - linéaire est imposée via le tenseur nominal gradient de la transformation \tilde{F} . Ce processus de déformation est complexe, puisque des droites se transforment en des courbes. Nous nous limiterons au cas des transformations affines linéaires ¹⁶, pour lesquelles le tenseur \tilde{F} devient le tenseur nominal constant de la transformation : il n'est fonction que du temps (et pas de l'espace). Ainsi, la matrice de cellule \tilde{H}^{cell} , à la relation (10.3.3), subit une transformation vérifiant la relation $\tilde{H}^{cell}(t) = \tilde{F}(t)\tilde{H}^{cell}(t=0)$, avec \tilde{F} exprimé à la relation (3.iv) :

$$\widetilde{F}(t) = \begin{bmatrix} 1 + \epsilon_{11}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \epsilon_{22}(t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \epsilon_{33}(t) \end{bmatrix}$$
(3.iv)

$$\Rightarrow \widetilde{\epsilon}_{H} = 0.5 \cdot \ln(\widetilde{F}^{T}\widetilde{F}) \rightarrow \epsilon_{H,ii} = \ln(1 + \epsilon_{ii}) \stackrel{HPP}{\approx} \epsilon_{ii}$$
(3.v)

Les fonctions $\epsilon_{11}(t)$, $\epsilon_{22}(t)$ et $\epsilon_{33}(t)$ définissent les déplacements. Le tenseur de déformation de Hencky (ou logarithmique) de la boîte de simulation est alors à la relation (3.v). A chaque pas de calcul, la taille de la boîte de simulation est modifiée : $V_{box} = det(\tilde{F})V_{box,0}$ (relation (10.3.2)). Ceci se fait à l'aide de la commande "fix deform" avec l'option "remap" réglée sur "none", ce qui signifie que les particules sont laissées libre de prendre l'espace dans la direction de sollicitation. Ceci convient pour les petites transformations, car peu de différences sont observées avec l'option "remap" réglée sur "x". Dans cette dernière option (appropriée pour l'étude des solides ¹⁷), la position des particules est modifiée suivant la même transformation que celle appliquée à la boîte de simulation, à savoir que la position $\vec{r}_i(t)$ d'une particule subit une homothétie telle que :

$$\vec{r}_i(t) \leftarrow \widetilde{F}(\vec{r}_i(t) - \vec{R}_g^0(t)) + \vec{R}_g^0(t) , \qquad (3.vi)$$

où $\vec{R_g^0}$ est le centre de masse des N particules ¹⁸, et la vitesse $\vec{v_i}$ n'est pas altérée.

^{16.} Une transformation est affine, si et seulement si elle préserve le parallélisme. Ainsi, un cube devient un parallélépipède. Les transformations affines conservent donc l'alignement, les proportions et le parallélisme. Les longueurs ne sont pas conservées, de même que les angles en général, sauf dans nôtre cas puisque nous considérons les dilatations / contractions mais pas les cisaillements [59].

^{17.} L'étude des fluides se fait avec l'option "remap" réglée sur "v", mais ne nous intéresse pas ici.

^{18.} En toute rigueur dans la relation (3.vi), le vecteur \vec{R}_g^0 est l'origine de la déformation. Si il est pris comme étant le centre de masse, alors ce dernier ne bouge pas au cours de la déformation. Si il est pris $\vec{R}_g^0 = \vec{0}$, alors c'est une ou plusieurs faces de la boîte qui ne bougent pas.

CHAPITRE 6

Comportement 1D du polymère : approches type DM et EF

Sommaire

1. Essais uniaxiaux sur polymères en simulations de DM	180
1.1. Essais de $DMTA$: propriétés viscoélastiques	181
1.2. Essais monotones : propriétés viscoplastiques	184
2. Analyse inverse et méthode des Eléments Finis	188
2.1. Identification du comportement viscoélastique	189
2.2. Identification du comportement global	190
3. Récapitulatif et conclusion partielle	${\bf 192}$

L'approche des simulations de DM est intéressante pour associer l'étude de propriétés mécaniques classiques (mesurées généralement par des procédés expérimentaux simples comme le test de traction / compression, de cisaillement) à l'étude de la structure interne d'un matériau polymère plus particulièrement. L'approche s'applique aux matériaux cristallins [84], comme aux matériaux polymères. Ainsi, les travaux de Yashiroa *et al.* présentent le comportement mécanique des macro - chaînes d'un polyéthylène amorphe pendant un essai de traction, et montrent l'orientation et l'étirement des chaînes entre les enchevêtrements [85]. D'autres travaux montrent qu'il est possible de mesurer des propriétés mécaniques par des formalismes de fluctuation liant les contraintes aux déformations comme dans ceux de Tsamados *et al.* [86], ou bien par des essais classiques de traction dans les travaux de Makke *et al.* [87] ou de cisaillement dans les travaux de Vladkov *et al.* [88].

D'une façon générale ces travaux montrent que la notion de VER peut s'appliquer à des systèmes de petite taille avec notamment l'aide des conditions aux limites périodiques. Ce chapitre 6 s'inscrit dans une volonté de modéliser le comportement uniaxial d'un polymère numérique modélisé en simulations de DM avec l'approche des simulations par EF, dans le but de dresser un lien original entre l'approche discrète des simulations de DM et l'approche continue des simulations par EF. Les travaux de thèse de Schnell [71] servent de point de départ à notre étude. Ils portent notamment sur des essais de traction sur des polymères linéaires amorphes (avec modèle de chaînes flexibles et semi - flexibles), mais aussi sur le phénomène de cavitation apparaissant en traction aux grandes déformations. Par exemple, ses travaux confirment que des déformations de l'ordre de 0.5% sont dans le domaine élastique linéaire (petites déformations).

Nous proposons une caractérisation plus classique de notre modèle de polymère 64×192 . Pour ce faire, nous utilisons une approche plus mécanicienne, basée sur des essais de traction et de compression, puis une identification par analyse inverse en EF des paramètres d'une loi matériau convenablement choisie pour modéliser un polymère. Par contre, l'influence de la déformation du système sur sa structure interne, comme l'orientation des chaînes, ne sera pas étudiée puisqu'elle fait largement l'objet des travaux cités précédemment.

1. Essais uniaxiaux sur polymères en simulations de DM

Ce chapitre a pour objectif d'aider à mieux modéliser par EF le comportement en indentation de notre polymère numérique (provenant des simulations de DM). Nous étudions le comportement uniaxial du modèle de polymère numérique, sollicité par des essais de compression plutôt que des essais de traction. En effet, les conditions de signe de la pression hydrostatique sont les mêmes en compression et en indentation ($P_h < 0$). La période d'écriture des configurations est de 50τ . Les grandeurs instantanées thermodynamiques ou mécaniques sont écrites tous les 1τ , et sont une moyenne des 200 valeurs intermédiaires précédentes prises tous les pas d'intégration. Par simplicité dans les notations illustrées à la figure 6.1.1, les contraintes de traction / compression et les déformations rationnelles d'élongation / contraction (associées à chaque face de la boîte de simulation) sont notées comme en mécanique, c'est à dire $\sigma_{ii} = -P_{ii}$ (\tilde{P} est le tenseur de pression) et $\epsilon_{ii} = \ln(L_i(t)/L_{i,0})$, où $L_{i,0}$ est la taille de la boîte de simulation suivant la direction i (i pouvant être X, Y ou Z) avant toute déformation. Les conventions de signe sont récapitulées à la figure 6.1.1 (traction ou compression uniaxiale).



FIGURE 6.1.1. Introduction des notations et conventions de signe en déformation et contrainte associées à chaque face de la boîte de simulation (simulations de DM), pour un volume qui se déforme d'une configuration initiale (de dimensions $L_{x,0}$, $L_{y,0}$ et $L_{z,0}$) quasiment cubique vers une configuration déformée parallélépipédique (de dimensions L_x , L_y et L_z). Les angles sont conservés car il n'y a pas de cisaillement sur les faces de la boîte. Dans cette illustration et pour le reste, la sollicitation se fait suivant Z, et les contractions latérales rendent compte du coefficient de Poisson.

L'étude du comportement rhéologique du polymère en simulations de DM doit se faire à température constante pour observer le comportement d'un seul type de rhéologie, et éviter d'obtenir la réponse d'un matériau ayant un gradient de propriétés rhéologiques provenant d'un échauffement au cours de l'essai. Pour la gamme de vitesses de sollicitation étudiées, nos simulations de DM n'ont révélé aucun échauffement notable. Pour les vitesses les plus rapides, l'écart à la température de consigne ne dépasse pas 2.0[%], ce qui est tout à fait acceptable.

1.1. Essais de DMTA : propriétés viscoélastiques

Les chapitres 3 et 4 ont montré que le modèle de polymère étudié est viscoélastique dans le domaine des déformations réversibles. Pour caractériser les propriétés viscoélastiques du cube de polymère 64×192 , la réponse de ce dernier face à une excitation sinusoïdale est étudiée au cours d'essais classiques de DMTA pour différentes températures d'essai T et différentes fréquences de sollicitation $f = \omega/2\pi$. Ainsi pour une excitation $\xi(t)$ (de valeur moyenne ξ_m , de demi amplitude ξ_0 et de pulsation ω), la réponse $\psi(t)$ du matériau est aussi sinusoïdale de pulsation ω (de valeur moyenne ψ_m et de demi - amplitude ψ_0) [relations (6.1.1) et (6.1.2)]. La réponse est cependant déphasée d'un angle $\varphi[rad]$ (entre 0 et $\pi/2$) par rapport à l'excitation. Pour résoudre un tel problème, les notations complexes (exposant *) sont introduites, où l'excitation est en déformation (resp. en contrainte) et la sortie est en contrainte (resp. en déformation). Les paramètres ξ_0 , ψ_0 et φ quantifient les propriétés instantanées et de dissipation interne du matériau.

Excitation:
$$\xi(t) - \xi_m = \xi_0 \cdot \sin(\omega t) \rightarrow (\xi(t) - \xi_m)^* = e^{j\omega t}$$
 (6.1.1)

$$R\acute{e}ponse: \quad \psi(t) - \psi_m = \psi_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad \to \quad (\psi(t) - \psi_m)^* = e^{j\omega t - \varphi} \tag{6.1.2}$$

Dans le cas du pilotage en déformation $(\xi(t) - \xi_m = \epsilon \text{ et } \psi(t) - \psi_m = \sigma)$, le module complexe E^* du matériau est introduit à la relation (6.1.3). La contrainte est liée à la déformation par la relation (6.1.4) par le modèle classique de Voigt¹ donnant une ellipse inclinée dans le plan $(\sigma; \epsilon)$. Le module conservatif $E'(\omega; T)$ caractérise l'élasticité instantanée, et le module de perte $E''(\omega; T)$ caractérise la dissipation visqueuse.

$$\left\{ \begin{array}{l} E' = (\sigma_0/\epsilon_0) \cdot \cos\varphi \\ E'' = (\sigma_0/\epsilon_0) \cdot \sin\varphi \end{array} \right\} \quad \to \quad E^* = E' + j \cdot E''$$

$$(6.1.3)$$

$$\sigma^* = E^* \epsilon^* \quad \to \quad \sigma = E' \cdot \epsilon + (E''/\omega) \cdot \dot{\epsilon} \tag{6.1.4}$$

Grâce aux intégrales définies sur la figure 6.1.3 et à la relation (6.1.5) en découlant, il est possible de calculer les E' et E'' à partir des valeurs σ_i et ϵ_i sur un cycle de déformation.

$$E' = \frac{\sum_{i=1}^{n} \sigma_i \cdot \epsilon_i}{\sum_{i=1}^{n} \epsilon_i^2} \quad et \quad E'' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \sigma_i^2 - (E')^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} \epsilon_i^2}{\sum_{i=1}^{n} \epsilon_i^2}} \tag{6.1.5}$$

Nos premiers essais concernent des essais de DMTA en compression pure et à pilotage en contrainte², en imposant $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ et $\sigma_{zz} = \sigma_0 \cdot [\cos(\omega t) - 1]$ avec $\sigma_0 = -0.25$. Pour les fréquences $f = 10^{-3}$ et $f = 10^{-4}$ (resp. $f = 10^{-5}$), l'étude porte sur 20 cycles (resp. 5 cycles). La figure 6.1.2 révèle alors l'apparition d'un effet Rochet assez conséquent surtout à T = 0.4, qui est dû au fait que la contrainte moyenne σ_m n'est pas nulle. De ce fait, le cumul des déformations permanentes de fluage à chaque cycle rend pratiquement impossible toute mesure des modules E' et E''. Nos essais suivant concernent des essais de DMTA en traction / compression à pilotage en déformation avec $\epsilon_m = 0$, en imposant $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ et $\epsilon_{zz} = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$ avec $\epsilon_0 = 0.005$. La valeur de ϵ_0 permet de rester dans le domaine d'élasticité linéaire (petites

^{1.} Si on considère le modèle rhéologique classique d'un ressort de raideur E' en parallèle avec un amortisseur de viscosité η , alors on a $\sigma = E' \cdot \epsilon + \eta \cdot \dot{\epsilon}$, avec $\eta = E''/\omega$ et tan $\varphi = E''/E'$.

^{2.} Nous avons choisi $\sigma_m = -\sigma_0$, et $\sin(\omega t)$ est remplacé par $\cos(\omega t)$.

déformations). Pour les fréquences $f = 10^{-3}$ et $f = 10^{-4}$ (resp. $f = 10^{-5}$), l'étude porte sur 10 cycles (resp. 5 cycles). Les résultats des simulations de DM montrent une réponse contrainte - déformation de forme elliptique, dont le grand axe est lié à l'élasticité instantanée et le petit axe quantifie la dissipation visqueuse au sein du matériau. En faisant la moyenne sur tous les cycles, il est possible d'obtenir un cycle moyen pour chaque fréquence et chaque température, ce que montre la figure 6.1.3. En s'aidant de la relation (6.1.5), les modules E' et E'' sont calculés. Les résultats bruts sont donnés tableau 6.1.1.



FIGURE 6.1.2. Essais de DMTA à pilotage en contrainte.

FIGURE 6.1.3. Essais de DMTA à pilotage en déformation.

Т		E'			$E^{\prime\prime}$			$\tan\varphi=E''/E'$		
\downarrow	f	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
0.20	\rightarrow	41.4	41.2	39.4	2.5	2.1	3.5	0.060	0.051	0.090
0.30	\rightarrow	37.6	37.4	38.1	2.5	2.4	3.9	0.066	0.063	0.101
0.35	\rightarrow	34.1	33.3	34.8	2.8	3.9	5.5	0.082	0.116	0.158
0.40	\rightarrow	30.1	26.4	15.6	3.4	6.2	13.2	0.114	0.235	0.850

TABLEAU 6.1.1. Propriétés viscoélastiques brutes pour le cube de polymère 64 × 192.

La transition vitreuse du cube de polymère est identifiée par un lissage des données brutes avec une loi du type $f(T) = A \cdot (1 - (T/T_g))^{\gamma}$ (A, γ et T_g sont les paramètres d'ajustement) [71]. Les paramètres d'ajustements sont récapitulés au tableau 6.1.2, et restent du même ordre de grandeur que dans Schnell et al. pour des chaînes plus courtes ($N_p = 4$ et $N_p = 16$) [71].

f			E'		<i>E''</i>			
\downarrow		A	γ	T_{g}	A	γ	T_{g}	
10^{-3}	\rightarrow	49.2 ± 4.2	0.36 ± 0.31	0.555 ± 0.214	1.74 ± 0.46	-0.27 ± 0.38	0.449 ± 0.131	
10^{-4}	\rightarrow	45.1 ± 1.1	0.14 ± 0.02	0.404 ± 0.003	2.02 ± 0.44	-0.33 ± 0.18	0.412 ± 0.018	
10^{-5}	\rightarrow	43.5 ± 1.6	0.12 ± 0.03	0.400 ± 0.001	2.33 ± 0.55	-0.42 ± 0.17	0.406 ± 0.009	

TABLEAU 6.1.2. Paramètres d'ajustement (avec l'erreur standard) de la loi $f(T) = A \cdot (1 - (T/T_g))^{\gamma}$ obtenus par regression des valeurs brutes de E'(f;T) et de E''(f;T) du tableau 6.1.1.

Nos résultats confirment au passage, surtout pour les fréquences faibles, que la transition vitreuse du cube de polymère 64×192 reste de l'ordre de $T_g = 0.4$. Les figures 6.1.4 et 6.1.5 montrent par ailleurs qu'à fréquence f constante, E' diminue avec T et E'' augmente avec T surtout à l'approche de la transition vitreuse, ce qui est un résultat typique des polymères amorphes.





FIGURE 6.1.5. Evolution de E'' en fonction de T pour les trois fréquences.

Le coefficient de Poisson $\nu = -\epsilon_{yy}/\epsilon_{zz}$ en fonction du temps pour $f = 10^{-3}$ ne peut pas être estimé directement³, ce que montre la figure 6.1.6. Pour le niveau de déformation imposé (petites déformations), il vient alors que $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = -\nu\epsilon_{33}$ (1 = X, 2 = Y et 3 = Z), et donc que $\ln(V_{box}/V_{box,0}) = (1 - 2\nu)\epsilon_{zz}$ à partir de la relation $V_{box}/V_{box,0} = det(\widetilde{F})$ et des relations (3.iv) et (3.v). Les résultats à la figure 6.1.7 permettent d'estimer de façon plus appropriée le coefficient de Poisson moyen instantané de notre cube de polymère. Une valeur de $\nu \approx 0.4$ est trouvée pour toutes les températures, ce qui constitue un ordre de grandeur couramment admis pour les polymères.



FIGURE 6.1.6. Coefficient ν en fonction de t sur un cycle.

FIGURE 6.1.7. Evolution de $\ln(V_{box})$ en fonction de ϵ_{zz} .

^{3.} Pour cette fréquence, il est observé un comportement élastique quasi - instantané (à la vue également des précédents travaux de Schnell et al. [71]), ce qui justifie sont utilisation pour estimer ν .

1.2. Essais monotones : propriétés viscoplastiques

Les précédents résultats ont permis d'identifier les propriétés viscoélastiques du cube de polymère 64×192 dans le domaine de déformations réversibles linéaires, pour les deux températures ⁴ de T = 0.2 et T = 0.4. Pour étendre cette analyse des propriétés mécaniques du cube de polymère aux domaines de déformation plus larges, des essais monotones ont été réalisés jusque dans le domaine de déformations irréversibles non - linéaires (totales ou partielles). Les vitesses de déformation choisies sont du même ordre de grandeur que $\dot{\epsilon}_{eff} \approx f/50$, dans un soucis d'analyser le comportement mécanique dans la même gamme de vitesse de déformation qu'en indentation. En effet dans nos essais précédents de $DMTA^5$ à pilotage en déplacement à la pulsation $\omega = 2\pi f$, il est raisonnablement possible d'affirmer que $\dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_{22} = -\nu \dot{\epsilon}_{33}$ (1 = X,2 = Y et 3 = Z), avec $\epsilon_{33} = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$. En introduisant une vitesse de déformation efficace équivalente $\dot{\epsilon}_{eff}$ sur un cycle de déformation, il vient que :

$$\dot{\epsilon}_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T \left(\frac{2}{3} \cdot \left(\dot{\tilde{\epsilon}} : \dot{\tilde{\epsilon}}\right)\right) dt} = 2\pi\epsilon_0 \cdot \sqrt{\frac{(1+2\nu^2)}{3}} \cdot f \quad avec \quad T = \frac{2\pi}{\omega} \tag{6.1.6}$$

En prenant $\epsilon_0 = 0.005$ et $\nu = 0.4$ dans la relation (6.1.6), cette vitesse de déformation vaut $\dot{\epsilon}_{eff} \approx f/50$. Sachant que $f = \{10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5}\}$, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_{eff}$ reste à notre avis dans les mêmes ordres de grandeur qu'en indentation, c'est à dire $\dot{\epsilon}_r \propto 1/t$.

Premiers tests monotones : essais à pilotage en déformation. Il est imposé dans ce cas ⁶ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ et $\epsilon_{zz} = \dot{\epsilon}_0 t$ avec $|\dot{\epsilon}_0| = d\epsilon/dt = 10^{-3}$ dans le tenseur à la relation (3.iv), et ceci sur une durée $t = |\epsilon_{zz,max}|/|\dot{\epsilon}_0|$ où $\epsilon_{zz,max}$ est le niveau de déformation maximal imposé. Les dimensions moyennes de la boîte de simulation dans cette première série d'essais ⁷ en fonction de la température d'essai T sont récapitulées dans le tableau 6.1.3, et permettent de calculer les déformations. Dans la présentation des résultats sous forme de graphiques, nous prenons volontairement (sauf exception mentionnée) la valeur absolue des contraintes et déformations pour une meilleure aisance visuelle dans la présentation. Pour ce pilotage en déformation à la vitesse 10^{-3} , les données brutes sont une fois de plus lissées avec une moyenne par paquets dont la fenêtre est de 5 points.

Т	$L_{x,0}$	$L_{y,0}$	$L_{z,0}$	Moyenne
0.20	$21.99[\sigma]$	$23.67[\sigma]$	$22.13[\sigma]$	$22.60[\sigma]$
0.40	$22.10[\sigma]$	$23.86[\sigma]$	$22.42[\sigma]$	$22.79[\sigma]$

TABLEAU 6.1.3. Dimensions moyennes des boîtes de simulation utilisées (1^{ère} série).
 Pour la dernière colonne, les données sont une moyenne des trois premières colonnes et servent uniquement de comparaison.

La figure 6.1.8 montre des essais en compression ($|\epsilon_{zz,max}| = 0.2$) avec un palier de relaxation (ϵ maintenue à 0) de 100 000[τ] à la fin de l'essai pour quantifier la relaxation interne dans le

7. Elles sont moyennées sur la phase, où un premier cube de polymère est équilibré à température T constante et à pression hydrostatique constante (avec $P_h = 0$) sur une durée de 10 000 τ .

^{4.} Les températures T = 0.3 et T = 0.35 sont des températures intermédiaires d'étude.

^{5.} Dans l'optique d'identifier le comportement uniaxial par EF, le choix des fréquences f d'excitation était gouverné par le soucis de se situer dans une gamme de vitesses de déformation compatibles avec les vitesses de déformation apparaissants dans le cadre des essais d'indentation sur film de polymère.

^{6.} Pour ce pilotage, il est préférable d'imposer $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ sur les faces non - sollicitées, afin de capturer un coefficient de Poisson naturel du cube de polymère (plutôt que d'imposer les déformations latérales, ce qui revient à imposer un coefficient de Poisson).

matériau. Tout d'abord pour de tels niveaux de déformations, aucune différence n'est observée entre l'option "remap" réglée sur "none" et l'option "remap" réglée sur "x", ce qui signifie que les particules suivent quasiment naturellement la même transformation affine que celle appliquée aux dimensions de la boîte. Ceci est valable pour des niveaux de déformation modérés. Ensuite, le cube de polymère 64×192 exhibe une diminution de ces propriétés mécaniques avec la température T, telles que E et σ_y sur la figure 6.1.8, ce qui est une fois de plus une propriété classique des polymères. Il est possible par ailleurs d'observer l'adoucissement peu après le passage de la contrainte σ_{y} . Enfin au cours du palier de relaxation, une relaxation des contraintes est observée, et est caractéristique de la viscoélasticité et/ou de la viscoplasticité du polymère. Cependant d'après nous, le pilotage en déformation imposé au retour ne permet pas de conclure sur la nature de la décharge : est - elle en effet élastoviscoélastique avec présence de déformations irréversibles, ou bien est - elle uniquement élastoviscoélastique avec une part importante d'élasticité retardée ? A la vue de ces résultats, il ne nous est pas possible de dire si la contrainte σ_u est : (1) soit réellement une contrainte limite d'écoulement plastique, ce qui est surement le cas à T = 0.2; (2) soit une contrainte de fin d'écoulement linéaire, ce qui pourrait être plus volontier le cas à T = 0.4. Pour ces raisons, l'étude des essais uniaxiaux s'oriente préférentiellement vers des essais à pilotage en contrainte. Ce type de pilotage est plus propice à l'étude de la décharge naturelle du matériau polymère.



FIGURE 6.1.8. Essais de compression à pilotage en déformation à T = 0.2 et T = 0.4. Après passage de σ_y , on observe le phénomène typique d'adoucissement des contraintes.

Seconds tests monotones : essais à pilotage en contrainte. Il est imposé dans ce cas $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ et $\sigma_{zz} = \dot{\sigma}_0 t$ avec $|\dot{\sigma}_0| = d\sigma/dt = \{10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5}\}$ dans le tenseur à la relation (3.iii), et ceci sur une durée $t = |\sigma_{zz,max}|/|\dot{\sigma}_0|$ où $\sigma_{zz,max}$ est le niveau de contrainte maximal imposé. Dans la présentation des résultats sous forme de graphiques, nous prenons volontairement (sauf exception mentionnée) la valeur absolue des contraintes et déformations pour une meilleure aisance visuelle dans la présentation. Pour ce pilotage en contrainte, les données brutes sont une fois de plus lissées avec une moyenne par paquets dont la fenêtre est de 50, 100 et 500 points pour les vitesses 10^{-3} , 10^{-4} et 10^{-5} . Les dimensions moyennes de la boîte de simulation

Т	$L_{x,0}$	$L_{y,0}$	$L_{z,0}$	$(\exp(\ln(V_{box,0})))^{1/3}$
0.20	$22.64[\sigma]$	$22.57[\sigma]$	$22.57[\sigma]$	$22.59[\sigma]$
0.30	$22.74[\sigma]$	$22.65[\sigma]$	$22.66[\sigma]$	$22.68[\sigma]$
0.35	$22.77[\sigma]$	$22.72[\sigma]$	$22.71[\sigma]$	$22.73[\sigma]$
0.40	$22.82[\sigma]$	$22.82[\sigma]$	$22.71[\sigma]$	$22.78[\sigma]$

dans cette seconde série d'essais ⁸ en fonction de la température d'essai T sont récapitulées dans le tableau $_{6.1.4}$, et permettent de calculer les déformations.

TABLEAU 6.1.4. Dimensions moyennes des boîtes de simulation utilisées $(2^{\grave{e}me} \text{ série})$. Pour la dernière colonne, les données proviennent de la figure 6.1.7 et servent de comparaison. Le cube de polymère utilisé dans cette $2^{\grave{e}me}$ série est le même que celui utilisé pour les essais de DMTA.

Les figures 6.1.9 et 6.1.10 montrent les premiers essais en traction et en compression ($|\sigma_{zz,max}| = 2$) avec un palier de recouvrance (σ maintenue à 0) de 100 000[τ] à la fin de l'essai pour quantifier le retour viscoélastique du matériau.





FIGURE 6.1.10. Essais uniaxiaux sur cube 64×192 à T = 0.4.

Il est alors possible de remarquer que pour les deux températures T = 0.2 et T = 0.4, la contrainte limite d'écoulement plastique σ_y (traduisant la fin du régime linéaire liant σ_{zz} à ϵ_{zz}) est plus faible en traction qu'en compression. Ceci montre que le modèle de polymère prend en compte la piezo - dépendance de σ_y (dépendance à la pression hydrostatique). Ce phénomène s'explique par le fait que le volume libre diminue en compression (écrasement du cube). La mobilité des chaînes s'en trouve diminuée, ce qui provoque une augmentation de la contrainte nécessaire pour provoquer un écoulement des chaînes. Par ailleurs, il est à noter que l'adoucissement typique de la contrainte après le passage de σ_y , observé à la figure 6.1.8, n'apparaît pas puisque le pilotage est en contrainte. De plus, le durcissement observé aux grandes déformations $\epsilon_{zz} > 0.3 - 0.4$ est plus prononcé en traction qu'en compression, car l'alignement des chaînes apparaît plus facilement dans le premier cas. Enfin, les tests de recouvrance à la fin de l'essai révèlent que le retour viscoélastique (ou élastique différé) est quasiment inexistant à T = 0.2, révèlant un comportement élastoviscoplastique. Ce retour est assez conséquent à T = 0.4, révèlant un comportement élastoviscoplastique.

^{8.} Elles sont moyennées sur la phase où un second cube de polymère est équilibré à température T constante et à pression hydrostatique constante (avec $P_h = 0$) sur une durée de 10 000 τ .

en fin d'essai sont trop importants, et nous procédons alors à des essais complémentaires moins sévères (sur un cube dont les dimensions sont au tableau 6.1.3). Les figures 6.1.11 et 6.1.12 montrent ces essais de compression en comparaison avec les mêmes essais précédents (qui étaient réalisés sur un cube préparé différemment).



FIGURE 6.1.11. Essais de compression modérés à T = 0.2.

FIGURE 6.1.12. Essais de compression modérés à T = 0.4.

Les résultats restent alors similaires, et montrent notamment la dépendance classique de la réponse d'un polymère à la température et à la vitesse de déformation ($\dot{\sigma}$ ou bien encore $\dot{\epsilon}$). Le polymère est beaucoup plus sensible à la vitesse de déformation à T = 0.4 qu'à T = 0.2, ce que montrent également les figures 6.1.9 et 6.1.10. Par ailleurs pour ce cube de polymère 64×192, il est à noter un retour viscoélastique beaucoup plus important à une température de T = 0.4 qu'à T = 0.2 (ce que les essais de *DMTA* avaient révélé), mais également un régime de déformations plastiques, chose que nous n'avions pas observé en essai d'indentation et de rayure aux chapitres 3 et 4 lors de l'étude de la recouvrance du profil de surface. Un mécanisme supplémentaire en indentation et/ou en rayure doit expliquer un tel comportement viscoélastique. Nous essayerons d'apporter des éléments de réponse au chapitre 7. Enfin, il est à noter la présence d'un fluage très important durant la phase de décharge, caractérisé par les "nez" dans les retours et dont nous ignorons exactement l'origine, probablement dû à des problèmes numériques de régulation de la contrainte lorsque $\dot{\sigma} < 0$. Ce fluage rendra très difficile l'identification par analyse inverse, et nous nous focaliserons sur les phases de chargement délimitées par les traits noirs sur les figures 6.1.11 et 6.1.12.

Commentaire sur les chapitres précédents. Ces essais de compression ont certes un intérêt pour le chapitre 7, mais ont en outre un intérêt comme comparaison avec les niveaux de contraintes en rayure. A la fin du chapitre 5, l'étude sur les contraintes virielles avait montré que les valeurs atteintes par σ_{VM} pendant la rayure dépassaient la valeur 1[LJ] (figures 5.3.15, 5.3.16 et 5.3.18). La comparaison entre σ_{VM} et σ_{zz} (pour les figures précédentes) indique qu'au voisinage de l'indenteur (typiquement quelques diamètres moléculaires) un état de contrainte tridimensionnel de forte distorsion existe avec un régime de déformations irréversibles. Ceci est attribué au mouvement de rayure mais aussi au confinement.

2. Analyse inverse et méthode des Eléments Finis

Nos résultats ont montré des similitudes convenables avec l'expérimental. Dans le but de reproduire ces résultats d'essais de déformations uniaxiales (provenant de simulations de DMsur un cube de polymère 64×192) à l'aide d'outils réservés jusqu'à présent à la MMC, l'identification du comportement mécanique par analyse inverse des essais réalisés en simulations de DM est abordée à l'aide du logiciel CAST3M (c). Le maillage initial est un cube constitué d'un élément à 8 noeuds (CUB8), présenté à la figure 6.2.1. Les conditions aux limites en chargement sont identiques à celles introduites dans les essais uniaxiaux des simulations de DM. Les conditions aux limites périodiques sont ici inutiles. L'étude porte toujours sur la réponse contrainte σ_{zz} vs. déformation ϵ_{zz} . La formulation en déformations adoptée se trouve au chapitre 8, et est basée sur une décomposition additive des taux de déformation : $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_{ve} + \tilde{\epsilon}_{vp}$ (part viscoélastique et viscoplastique). La loi de comportement est expliquée en détail dans le chapitre 8, et modélise un comportement élastoviscoélastoviscoplastique. L'élasticité instantanée est paramétrée par les coefficients instantanés (ou non relaxés) de Lamé μ^u et λ^u , définis aux relations (8.2.25) et (8.2.26). Ces coefficients permettent de définir E^u , ν^u , G^u et K^u , qui désignent le module d'Young, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement et le module de compressibilité du matériau. L'élasticité retardée (ou relaxée) est modélisée grâce à un modèle de type Cunat et al. à 6 branches de relaxation. Elle a été implantée avec l'aide du Pr. FOND. Les paramètres de la loi sont les τ_j , $G^{r,j}$ et p_0^j (*i* variant de 1 à 6), qui désignent le temps de relaxation, le module de cisaillement relaxé et la pondération de la branche *i*. Enfin, une loi de fluage polynomial avec les paramètres A_i (*i* variant de 1 à 6) complète le modèle et représente la viscoplasticité.



FIGURE 6.2.1. Introduction des notations et conventions de signe en déformations et contraintes associées à chaque face de la boîte de simulation (simulations par EF), volume qui se déforme d'une configuration initiale (de dimensions $L_{x,0} = L_{y,0} = L_{z,0} = 1$) cubique vers une configuration déformée parallélépipédique (de dimensions L_x , L_y et L_z). Les angles sont conservés car il n'y a pas de cisaillement sur les faces de la boîte. Dans cette illustration et pour le reste, la sollicitation se fait suivant Z, et les contractions latérales rendent compte du coefficient de Poisson.

2.1. Identification du comportement viscoélastique

A partir des résultats bruts du tableau 6.1.1 et des ajustements associés du tableau 6.1.2, il est possible de calculer les propriétés viscoélastiques traitées E' et E'' pour le cube de polymère 64×192 (données au tableau 6.2.1). Nous identifions alors le comportement viscoélastique du matériau à partir de ces dernières données, car ces valeurs lissées respectent mieux les tendances classiques d'évolution de E' et E'' en fonction de ω et de T. Par ailleurs d'après les résultats à la figure 6.1.7, la valeur $\nu^u = 0.4$ est retenue pour les simulations par EF.

Т		E'			$E^{\prime\prime}$			$\tan \varphi = E''/E'$		
\downarrow	f	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
0.20	\rightarrow	41.8	40.8	40.0	2.0	2.5	3.1	0.049	0.061	0.077
0.30	\rightarrow	37.1	37.1	36.8	2.4	3.1	4.1	0.064	0.083	0.111
0.35	\rightarrow	34.3	33.8	33.9	2.6	3.8	5.3	0.077	0.111	0.157
0.40	\rightarrow	31.0	23.4	17.6	3.2	6.5	13.2	0.103	0.277	0.749

TABLEAU 6.2.1. Résultats traités des propriétés viscoélastiques mesurées par *DMTA*.

Par dichotomie⁹, les paramètres τ_j , les $G^{r,j}$ et les p_0^j du modèle de Cunat *et al.* (à 6 branches dans notre cas) sont identifiés. La viscoplasticité est inclue mais n'influence pas les résultats. En effet, les paramètres A_1 et A_2 sont réglés de sorte à saturer l'apparition de la viscoplasticité d'une part, et les déformations sont faibles d'autre part ($|\epsilon_{zz,max}| = 0.005$, déformations réversibles). Les résultats pour les températures T = 0.2 et T = 0.4 sont récapitulés au tableau 6.2.2, qui présente les paramètres utilisés pour les différentes parts (élastique, élastique retardée / relaxée et viscoplastique). Les températures T = 0.3 et T = 0.35 sont en fait des températures intermédiaires facilitant l'identification. Les figures 6.2.2 et 6.2.3 présentent la comparaison entre les données "expérimentales" provenant des simulations de DM, et les résultats provenant des mêmes essais en simulations par EF avec une loi comportant les paramètres identifiés (présentés au tableau 6.2.2). Ceci concerne le module conservatif E' et la tangente de perte tan $\varphi = E''/E'$. Notre identification s'ajuste raisonnablement aux données issues des simulations de DM.



9. Ce qui n'est en toute rigueur pas l'idéal en identification inverse de paramètres de lois matériau.

2.2. Identification du comportement global

Le domaine de déformations réversibles étant convenablement identifié, nous abordons à présent le comportement global du polymère numérique, en identifiant le comportement uniaxial avec apparition de déformations irréversibles. Pour cela, les essais présentés aux figures 6.1.11 et 6.1.12 sont utilisés. Nous choisissons de réaliser les simulations par EF en "grands déplacements" (GDe) et en "grandes déformations" $(GD)^{10}$. A titre indicatif, la différence entre GD et HPP est présentée aux figures 6.2.4, 6.2.5 et 6.2.6 sur l'exemple du comportement du polymère à T = 0.4 et $\dot{\sigma} = 10^{-5}$.



FIGURE 6.2.4. Simulations EF : consigne σ_{zz} en fonction de t.

FIGURE 6.2.5. Simulations EF : réponse ϵ_{zz} en fonction de t.



FIGURE 6.2.6. Simulations EF : courbe $(\sigma_{zz}; \epsilon_{zz})$.

FIGURE 6.2.7. Identification pour les essais à pilotage en déformation.

En comparant les simulations de DM au résultats des simulations par EF, la figure 6.2.7 montre les résultats de notre identification pour le pilotage en déformation, où $|\epsilon_{zz,max}| = 0.2$. Les figures 6.2.8 et 6.2.9 montrent les résultats de notre identification pour le pilotage en contrainte, où pour T = 0.2 on a $|\sigma_{zz,max}| = 1.71$ ($\dot{\sigma} = 10^{-3}$), $|\sigma_{zz,max}| = 1.53$ ($\dot{\sigma} = 10^{-4}$), $|\sigma_{zz,max}| =$ 1.37 ($\dot{\sigma} = 10^{-5}$), et pour T = 0.4 on a $|\sigma_{zz,max}| = 1.01$ ($\dot{\sigma} = 10^{-3}$), $|\sigma_{zz,max}| = 0.79$ ($\dot{\sigma} =$ 10^{-4}), $|\sigma_{zz,max}| = 0.61$ ($\dot{\sigma} = 10^{-5}$). Nos résultats révèlent que notre identification permet

^{10.} Dans le logiciel CAST3M, les incréments de déformation sont du type dL/L_0 en HPP, et du type dL/L en GD (transformations finies). Plus de détails figurent au chapitre 8.

de modéliser un comportement moyen du polymère numérique (provenant des simulations de DM). Cependant, notre identification reflète mieux le comportement au chargement, car le comportement au déchargement est assez difficile à ajuster, et mériterait une étude plus poussée. Le tableau 6.2.2 récapitule les paramètres de notre loi élastoviscoélastoviscoplastique.





FIGURE 6.2.8. Identification pour les essais à pilotage en contrainte (T = 0.2).

FIGURE 6.2.9. Identification pour les essais à pilotage en contrainte (T = 0.4).

Loi de comporteme	r -	Γ		
matériau polymère e	0.20	0.40		
Elasticité classique :	\ \	G^u	16.1	11.6
propriétés instantanées	\rightarrow	$ u^u$	0.4	0.4
Elasticité retardée :	Broncho 1	$G^{r,1}$	11.3	0.4
propriétés relaxées	Dianche i	$ au_1$	8817	2000
	Broncho 2	$G^{r,2}$	12.5	0.4
	Dranche 2	$ au_2$	2296	2000
	Brancho 2	$G^{r,3}$	10.0	0.4
	Dianche 5	$ au_3$	571	2000
Spectre des temps de relaxation,	Dronaho 4	$G^{r,4}$	13.8	0.4
des modules de cisaillement relaxés	Dranche 4	$ au_4$	108	2000
et	Branche 5	$G^{r,5}$	15.0	0.4
parts associées à chaque branche	Dranche 9	$ au_5$	23	2000
du modèle $DNLR$	Branche 6	$G^{r,6}$	15.0	0.4
de Cunat <i>et al.</i>	Dranche 0	$ au_6$	6	20000
	part de la branche i ,	n^i		$\overline{ au_i}$
	i de 1 à 6	P_0	$\sum_{k=1}^{6}$	$1\sqrt{\tau_k}$
Viscoplasticité :	\rightarrow	A_1	$(5\cdot 10^{-7})/E^u$	$(2\cdot 10^{-2})/E^u$
fluage polynomial	/	A_2	20.0	10.0

TABLEAU 6.2.2. Paramètres de la loi matériau utilisée en simulations par EF avec $E^u = 2(1+\nu^u) \cdot G^u$, identifiés à partir d'essais de DMTA de traction / compression et d'essais monotones de compression sur un cube de polymère 64×192 (en simulations de DM). Ces résultats serviront au chapitre 7 pour l'étude du contact normal. Les paramètres ont été ajustés par dichotomie "manuelle".

3. Récapitulatif et conclusion partielle

Dans ce chapitre 6, les propriétés mécaniques d'un VE de polymère 64×192 sous sollicitations **uniaxiales** ont été mesurées. Pour cela, les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois dimensions sur un cube de polymère, pour simuler un milieu infini. Dans un premier temps, les essais de DMTA en traction / compression (à pilotage en déformation) ont permis d'identifier les propriétés élastiques et viscoélastiques du polymère, via l'estimation des modules classiques conservatifs et de perte. Il en ressort que le module conservatif E' augmente avec la vitesse de sollicitation et diminue avec la température T, ce qui traduit bien la diminution des propriétés élastiques des polymères lorsque la température augmente ou lorsque la vitesse de sollicitation diminue. De même, le module de perte E'' augmente avec la température T mais aussi lorsque la vitesse de sollicitation ω diminue, ce qui traduit bien l'augmentation des phénomènes dissipatifs au sein d'un polymère lorsque la température augmente ou lorsque la vitesse de sollicitation diminue (figures 6.1.4 et 6.1.5). Par ailleurs, ces résultats de DMTA en simulations de DM confirment l'équivalence temps - température pour les polymères, et révèlent qu'ils sont un bon moyen pour estimer la transition vitreuse d'un fondu vitreux.

Dans un second temps, les essais monotones de compression et de traction ont mis en évidence l'apparition du domaine de non - linéarité dans le comportement en contrainte - déformation. Ce dernier est à la base de la définition de la contrainte limite d'écoulement plastique σ_y . Dans le cas d'essais de compression à pilotage en déformation, l'adoucissement puis le durcissement après passage de σ_y ont même pu être observés. Cependant pour les polymères, une déformation apparamment irréversible en fin d'essai uniaxial peut en fait être une déformation non recouvrée, se résorbant progressivement au cours d'un essai de recouvrance en fin de déchargement. La phase de déchargement est une phase importante à étudier : nous avons alors essayé de quantifier cette élasticité retardée à travers des essais à pilotage en contrainte, pour réaliser des essais de recouvrance en fin de déchargement à contrainte nulle (ou très faible). Les résultats ont montré que l'élasticité retardée était quasiment inexistante à T = 0.2 ($< T_g$), et que le polymère exhibait un part importante de viscoélasticité à T = 0.4 ($\approx T_a$). Ce résultat confirme les tendances générales sur le comportement mécanique des polymères en fonction de la température. Néanmoins pour ce cas du pilotage en contrainte, l'apparition de déformations irréversibles au temps long à T = 0.4 est également observée, ce qui est en contradiction avec les résultats des chapitres 3 et 4 sur l'essai d'indentation et de rayure. Cette contradiction trouverait comme origine, soit un problème de régulation de la contrainte au déchargement pendant l'essai uniaxial, soit l'apparition d'un phénomène supplémentaire favorisant la recouvrance en essai d'indentation / rayure.

Enfin, le comportement uniaxial du polymère 64×192 en volume a été identifié à l'aide de simulations par EF, utilisant les mêmes conditions aux limites et une loi appropriée de type élastoviscoélastoviscoplastique. Cette loi contient une part élastoviscoélastique (modèle de relaxation DNLR, où la vitesse de relaxation est linéaire avec l'écart à la contrainte relaxée) et une part viscoplastique (fluage). Il en ressort que le VE de polymère 64×192 semble **représentatif** du comportement d'un polymère amorphe ayant une longueur de chaînes $N_p = 64$. La véracité de cette affirmation sera confirmée au chapitre 7, où la même comparaison simulations de DM / simulations par EF sera abordée pour le cas du contact normal.

CHAPITRE 7

Comportement 3D du polymère : approches type DM et EF

Sommaire

1. Simulations numériques par EF du contact normal	194
1.1. Modélisation classique de l'essai d'indentation	194
1.2. Prise en compte de l'adhérence dans le contact	195
1.3. Prise en compte de la tension de surface	195
2. Première comparaison entre simulations de DM et par EF	$\boldsymbol{202}$
2.1. Indentation sans adhérence, sans adhésion ni tension de surface	203
2.2. Indentation avec adhérence, sans adhésion ni tension de surface	205
2.3. Indentation avec tension de surface, sans adhérence ni adhésion	208
3. Récapitulatif et conclusion partielle	210

Au chapitre 6, le comportement mécanique uniaxial du cube de polymère amorphe à chaînes linéaires 64×192 a été identifié pour les deux températures $T = 0.2 \ (< T_g)$ et $T = 0.4 \ (\approx T_g)$ à l'aide de l'approche des simulations par EF et d'une loi modélisant un comportement élastoviscoélastoviscoplastique. Dans ce chapitre 7, un premier lien original entre simulations de DM et simulations par EF est proposé. Ce lien n'a jamais été proposé à notre connaissance. En effet, les simulations par EF en unités SI vont être adimensionnées en unités LJ pour être comparées aux simulations de DM. Cette approche avait déjà été ébauchée au chapitre 6 dans le cas uniaxial, et elle est étendue ici au cas tridimensionnel avec symétrie axiale. Pour procéder à une telle adimensionnalisation des simulations par EF, les résultats sur l'identification inverse du comportement uniaxial du polymère 64×192 (du chapitre 6) vont être simplement implantés dans un modèle EF du contact normal. Les résultats d'un essai d'indentation avec un indenteur conique en simulation par EF vont être comparés ensuite aux essais d'indentation avec un indenteur conique par simulation de DM sur les films 64×1536 . A travers cette comparaison, les différences de modélisation d'un même phénomène, entre simulations de DMet simulations par EF, vont pouvoir être aussi mises en évidence. Ceci permettra d'aboutir à une correspondance (sans parler forcément de "Mapping") entre grandeurs macroscopiques (MMC) et microscopiques (DM) concernant la mécanique du contact. Comme dans le cas de l'identification inverse sur des essais uniaxiaux, le logiciel utilisé est CAST3M (c). Les détails concernant les simulations par EF étant plus volontier passés dans le domaine courant (contrairement aux simulations de DM), l'intégration numérique des équations de la MMC ne sera pas détaillée. Le logiciel CAST3M © calcule les champs de déformations et de contraintes (aux erreurs numériques près) grâce aux méthodes classiques des simulations par EF utilisant notamment l'algorithme de type θ - methode, à partir des conditions aux limites et des conditions initiales (champs de déplacements nodaux et / ou de forces nodales imposés sur la frontière du maillage ou domaine), des relations liant les déplacements nodaux aux déformations et les forces nodales aux contraintes, de la loi de comportement liant contraintes et déformations et des équations d'équilibre local de la quasi - statique dans le domaine et à sa frontière (voir [89] pour plus de détails).

1. Simulations numériques par EF du contact normal

Une modélisation de l'essai d'indentation avec une pointe parfaitement conique a été réalisée à l'aide du logiciel CAST3M \bigcirc sous une approche type MMC. L'objectif est de comparer la réponse obtenue en indentation sur un matériau continu (approche MMC) à la réponse obtenue en indentation sur un polymère modélisé en simulations de DM. Le matériau continu a par ailleurs un comportement identifié à partir d'essais uniaxiaux réalisés en simulations de DM. L'objectif est de mettre en évidence le degré de détail supplémentaire à implanter en simulations par EF pour s'ajuster au mieux aux simulations de DM.

1.1. Modélisation classique de l'essai d'indentation

En utilisant un code développé par PR. FOND, l'essai d'indentation en deux dimensions axisymétrique avec une pointe parfaitement conique est modélisé avec un pilotage en déplacement à l'aide du logiciel CAST3M ©. Les conditions aux limites et le maillage utilisé sont présentés à la figure 7.1.1 à l'encart (a). Ce dernier est composé de quadrilatères à 4 noeuds (QUA4), ce qui s'est révélé être un bon compromis entre précision et convergence pour notre application d'après des essais antérieurs. Les dimensions du maillage sont identiques à celles du film de polymère 64×1536 . L'enfoncement de l'indenteur est modélisé par des déplacements imposés aux noeuds de la frontière du maillage entrant en contact avec le cône (∂D_{Dir}). Ces déplacements se font de sorte que la déformée de la surface en contact respecte la zone interdite par l'indenteur. Les noeuds de la frontière du maillage, n'étant pas en contact avec le cône (∂D_{Neu}), ne subissent rien dans un premier temps. La figure 7.1.1 présente les paramètres de la modélisation à l'encart (b). Les conditions de contact cône / matériau seront décrites au cas par cas par la suite.



FIGURE 7.1.1. (a): maillage utilisé pour modéliser l'essai d'indentation en simulations par EF; (b): notations utilisées pour le problème de contact normal.

1.2. Prise en compte de l'adhérence dans le contact

Pour modéliser l'adhérence en simulations par EF, une contrainte d'adhérence locale ou limite de décollage normale, notée $\sigma_{us} > 0$ (us pour unstick), agissant lors de la phase de décharge¹ est introduite. Un résultat typique est présenté figure 7.2.9. Cette contrainte vérifie les relations (7.1.1) et (7.1.2).

$$(|(\widetilde{\sigma}\vec{n})\cdot\vec{n}| < \sigma_{us}) \Rightarrow (Noeud \ collé \ a \ la \ pointe) \quad \forall P \in \partial D_{Dir}$$
(7.1.1)

$$(|(\widetilde{\sigma}\vec{n})\cdot\vec{n}| > \sigma_{us}) \Rightarrow (D\acute{e}collement \ du \ noeud) \quad \forall P \in \partial D_{Dir}$$
(7.1.2)

1.3. Prise en compte de la tension de surface

A la surface des solides (à l'interface solide - gaz), la tension de surface s'oppose à toute action provoquant une création de surface préexistante, comme décrit au chapitre 1. Pour les polymères, lorsque le volume de matière sollicité devient faible (typiquement $\propto 1000[nm^3]$) et lorsque les propriétés mécaniques chutent (typiquement lorsque $T \approx T_g$), les phénomènes de surface comme la tension de surface entrent en jeu, car le ratio "propriétés de surface" - "propriétés de volume" augmente. Par exemple, en introduisant une longueur ou courbure caractéristique liée au problème (notée L_c), associée à une certaine déformation représentative (notée ϵ_r), l'énergie de surface E_{st} traduisant l'énergie emmagasinée en surface peut être écrite comme :

$$E_{st} = \gamma dS \propto \gamma L_c^2 \epsilon_r \ . \tag{7.1.3}$$

L'énergie élastique E_{el} emmagasinée en volume peut être écrite comme :

$$E_{el} = \frac{k_{stiff}}{2} (du)^2 \propto \frac{E^u}{2} L_c^3 \epsilon_r^2 .$$
 (7.1.4)

Le rapport entre les deux énergies (noté \wp) montre l'importance des phénomènes de surface par rapport à la réponse en volume :

$$\Rightarrow \wp = \frac{E_{st}}{E_{el}} \propto \frac{\gamma}{E^u \cdot (L_c \cdot \epsilon_r)} \ . \tag{7.1.5}$$

La relation (7.1.5) révèle alors que si E^u diminue (lorsque *T* augmente), le rapport \wp augmente : l'énergie E_{st} peut l'emporter sur E_{el} . Toute chose restant égale par ailleurs, cette relation montre aussi que si la longueur ou courbure caractéristique L_c (inconnue mais très probablement liée à la géométrie de l'indenteur) diminue (le niveau de déformation représentatif ϵ_r restant constant), le rapport \wp augmente. En simulations de DM, l'influence de la tension de surface est automatiquement prise en compte dans la formulation par le biais des interactions moléculaires entre les particules. En simulations par EF, son influence peut être modélisée soit par l'introduction d'une densité surfacique de forces extérieures de surface (en plus de l'action

^{1.} Le contact est glissant pendant la phase de chargement, et est glissant (liberté tangentielle) mais aussi adhérant (blocage normal) pendant la phase de déchargement (modélisation numérique par EF).

de la pression du gaz ambiant², notée $P_{h,a}$) agissant sur la surface déformée³ ∂D_{surf} au niveau de l'équation (7.1.15), soit par l'ajout d'une membrane précontrainte sur la surface ∂D_{surf} (problème de l'indentation sur une "peau de tambour" précontrainte).

1.3.1. Modèle avec densité surfacique de forces

Le problème de l'indentation avec de la tension de surface comporte deux types de conditions aux limites sur la surface déformée ∂D_{surf} illustrée à l'encart (b) de la figure 7.1.1. Premièrement la condition aux limites de Dirichlet (de 1^{er} type), qui concerne la partie de la frontière déformée ∂D_{surf} , notée ∂D_{Dir} , où les déplacements nodaux sont imposés. Cette zone de la frontière est en contact avec l'indenteur. Chaque point P (ou noeud) subit un déplacement imposé par rapport à la configuration initiale, noté \vec{u}_{imp} [relation (7.1.6)]. Deuxièmement la condition aux limites de Neumann (de 2nd type), qui concerne la partie de la frontière déformée ∂D_{surf} , notée ∂D_{Neu} , où les forces nodales sont imposées. Cette zone de la frontière n'est pas en contact avec l'indenteur, et subit l'influence de la tension de surface. Chaque point P (ou noeud) subit une densité surfacique de forces, notée $\vec{F}_S(\vec{x};t)$ [relation (7.1.7)].

Une généralisation de la formule de Laplace (1.3.5) au cas des surfaces quelconques est introduite, et s'applique à la surface n'étant pas en contact avec l'indenteur. Ceci s'écrit selon la relation (7.1.7), où $P_{h,a}$ est la pression (hydrostatique) du gaz à l'interface, \vec{n} est la normale sortante unitaire à l'interface au point P, γ désigne le coefficient de tension de surface et enfin H^{cur} désigne la courbure locale moyenne de l'interface au point P.

$$\vec{u} = \vec{u}_{imp} = u_r(\xi; 0) \cdot \vec{e_r} + u_z(\xi; 0) \cdot \vec{e_z} \quad \forall P \in \partial D_{Dir}$$
(7.1.6)

$$\vec{F}_S(\vec{x};t) = \tilde{\sigma}\vec{n} = -P_{h,a}\vec{n} + \gamma \cdot 2H^{cur} \cdot \vec{n} \quad \forall P \in \partial D_{Neu}$$
(7.1.7)

Le coefficient γ est un paramètre matériau, et permet de quantifier l'intensité de la tension de surface à la surface du matériau solide. Par ailleurs pour un problème bien posé, il faut que $\partial D_{Dir} \cap \partial D_{Neu} = \{ \oslash \}^4$, mais aussi que $\partial D_{surf} = \partial D_{Dir} \cup \partial D_{Neu}$ [58]. L'implementation en EF de la relation (7.1.7) nécessite en théorie le calcul de la normale sortante unitaire (resp. la courbure locale moyenne), utilisant la notion de gradient d'une fonction (resp. d'opérateur de Laplace -Beltrami⁵). Ces opérateurs différentiels ont une forme différente en coordonnées cylindriques $(r; \theta; z)$ et en coordonnées cartésiennes. Plus de détails peuvent être trouvés dans [1-4].

Tout d'abord, supposons qu'à tout moment la surface ∂D_{surf} peut être décrite par une fonction de la forme ⁶ F(r) = z - h(r) = 0. En utilisant la relation (7.1.7) et les résultats classiques de géométrie différentielle, la force de tension de surface $d^2 \vec{f_{st}}$ (infinitésimale du 2^{nd} ordre) éprouvée par un point P de la surface ∂D_{Neu} s'exprime par :

^{2.} L'influence du gaz environnant, définissant le plus souvent la pression atmosphérique, est surtout introduite en mécanique des fluides. Cette influence sera négligée devant l'ordre de grandeur des contraintes locales sous l'indenteur : $P_{h,a} = 0$.

^{3.} La frontière totale déformée du domaine, notée ∂D , est scindée en une frontière ∂D_{surf} désignant uniquement la "surface libre" (interface solide - gaz), et en une frontière ∂D_{bloc} désignant la surface du domaine contenant les conditions aux limites de blocages en déplacements illustrées à la figure 7.1.1 à l'encart (a). On a $\partial D = \partial D_{surf} \cup \partial D_{bloc}$, mais la partie ∂D_{bloc} n'a pas d'intérêt dans cette sous - section.

^{4.} Il n'est pas possible d'imposer à la fois le déplacement et la traction en un point de la frontière

^{5.} L'opérateur de Laplace - Beltrami est une généralisation du laplacien aux variétés riemanniennes (l'espace euclidien est une variété riemannienne particulière).

^{6.} Cette hypothèse est raisonnable puisque le problème est axisymétrique.

$$d^2 f_{st} = \vec{F}_S(\vec{x}; t) dS = \gamma \cdot 2H^{cur} \cdot \vec{n} dS \quad \forall P \in \partial D_{Neu} , \qquad (7.1.8)$$

avec
$$dS = r\sqrt{1 + (h')^2} \cdot dr d\theta$$
, (7.1.9)

avec
$$\vec{n} = (\sqrt{1 + (h')^2})^{-1} \cdot (-h' \cdot \vec{e_r} + \vec{e_z}),$$
 (7.1.10)

$$avec \ 2H^{cur} = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{r \cdot h'}{\sqrt{1 + (h')^2}} \right).$$
 (7.1.11)

Par axisymétrie, la force ⁷ de tension de surface $d\vec{f_{st}}$ (infinitésimale du 1^{er} ordre) éprouvée par un anneau centré sur l'axe d'indentation et d'épaisseur dr autour du point P (à l'abscisse r) de la surface ∂D_{Neu} s'exprime par :

$$d\vec{f}_{st} = \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} d^2 \vec{f}_{st} = \gamma \cdot 2H^{cur} \cdot \vec{e_z} dS_{proj} \quad avec \quad dS_{proj} = 2\pi r dr \;. \tag{7.1.12}$$

L'implentation de la force $d\vec{f_{st}}$ est numériquement plus simple dans ce cas présent, car elle est verticale et ne dépend plus de la normale en un point P. L'estimation de l'élément d'aire dS_{proj} ne pose pas de problème dans CAST3M ©, puisque r désigne la position des noeuds du maillage de la surface libre et dr est fonction de la finesse du maillage. La grande difficulté réside dans l'estimation de la courbure locale H^{cur} (et des courbures K_i^{cur}) à partir des noeuds du maillage de la surface ∂D_{Neu} de ∂D_{surf} . Une première solution est de faire une regression, à chaque pas de calcul, par paquets de noeuds du maillage en surface à l'aide d'une fonction F(r) = z - h(r) = 0 choisie judicieusement. Le calcul de H^{cur} découle ensuite de la relation (7.1.11), mais il est nécessaire de choisir le bon compromis entre le nombre de noeuds ajustés et la fonction de régression. Une seconde solution utilise les déplacements des noeuds de la surface ∂D_{Neu} de ∂D_{surf} (entre la configuration initiale et déformée), que l'on décompose comme suit : $r = r(\xi) = \xi + u_r(\xi; 0)$ et $z = z(\xi) = u_z(\xi; 0)$. Dans le cas de petits déplacements, ce qui est raisonnablement notre cas, il est possible d'affirmer que $r'(\xi) = 1 + \epsilon_{rr} \approx 1$, $r''(\xi) \approx 0$, $z'(\xi) = d(u_z(\xi; 0))/d\xi \ll 1$ et $z''(\xi) = d^2(u_z(\xi; 0))/d\xi^2 \ll 1$. La courbure locale est alors approchée par :

$$2H^{cur} \approx \frac{d^2[u_z(\xi;0)]}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi + u_r(\xi;0)} \cdot \frac{d[u_z(\xi;0)]}{d\xi} .$$
(7.1.13)

REMARQUE 7.1.1. Les équations d'équilibre local (voir [55, 59, 90, 91]) d'un milieu continu⁸ stipulent qu'en tout point de D et de sa frontière ∂D , on a :

$$div(\widetilde{\sigma}(\vec{x};t)) + \vec{f}_V(\vec{x};t) = \rho(\vec{x};t)\vec{u}(\vec{x};t) \qquad en \ tout \ point \ \vec{x} \ de \ D \ , \tag{7.1.14}$$

$$\vec{F}_S(\vec{x};t) = \tilde{\sigma}\vec{n}$$
 en tout point \vec{x} de ∂D . (7.1.15)

^{7.} On a : $2H^{cur} = K_1^{cur} + K_2^{cur}$. Si $K_i^{cur} < 0$, alors la surface est convexe dans le plan relatif à K_i^{cur} , et si $K_i^{cur} > 0$, alors la surface est concave dans le plan relatif à K_i^{cur} .

^{8.} Rappel : la configuration de référence (resp. déformée) est désignée par D_0 (resp. D), la frontière (fermée) du milieu dans sa configuration de référence (resp. déformée) par ∂D_0 (resp. ∂D) (elle est orientée par la normale sortante unité \vec{n}_0 (resp. \vec{n})), et le volume occupé par ce milieu par V_{D_0} (resp. V_D). Un élément de surface (resp. de volume) dans D_0 sera noté dS_0 (resp. dV_0). Cet élément de surface (resp. de volume) dans D sera noté dS (resp. dV_0).

1.3.2. Modèle de la peau de tambour

Le problème de l'équation (7.1.8) peut être reformulé en faisant l'analogie avec une peau de tambour précontrainte. Considérons alors une membrane circulaire précontrainte avec une contrainte σ_{rr} et non déformée, comme illustré à l'encart (a) de la figure 7.1.2.



FIGURE 7.1.2. (a): principe d'une peau de tambour (membrane précontrainte) à l'image d'un confetti que l'on étire pour recouvrir un stade de foot ; (b): équilibre local en un point P de la membrane non - déformée.

Les équations d'équilibre local (7.1.14), avec $\vec{f}_V(\vec{x};t) = \vec{0}$ (pas de forces de volume), imposent que $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta}$, ce que récapitule l'encart (b) de la figure 7.1.2. Le travail $d^2W_s = dFdr$ de la force $d\vec{F} = (e \cdot rd\theta)\sigma_{rr} \cdot \vec{e_r}$ nécessaire pour étirer la membrane d'un déplacement $dr \cdot \vec{e_r}$ s'écrit alors : $d^2W_s = \sigma_{rr}e \cdot rdrd\theta = \sigma_{rr}edS^2 = \gamma dS$. La force $d\vec{F}$ permet d'augmenter l'aire de la membrane d'une quantité infinitésimale $dS = rdrd\theta$. Par analogie avec la définition du coefficient de tension de surface γ ($dW_s = \gamma \cdot dS$), cette membrane précontrainte possède une tension de surface $\gamma = \sigma_{rr}e$. Considérons à présent le cas de la membrane déformée présenté à l'encart (a) de la figure 7.1.3. Les contraintes dans le plan tangent local au point P sont σ_{11} et σ_{22} . En utilisant l'encart (b) de la figure 7.1.3, les conventions de signe instaurées et l'expression de $dS = R_1^{cur}R_2^{cur}d\theta_1d\theta_2$, l'équilibre des forces s'écrit :

$$\begin{array}{l}
R_1^{cur}: \quad \sum \vec{F} = \sigma_{11} \cdot 2eR_2^{cur}d\theta_2 \cdot \sin\frac{d\theta_1}{2} \cdot \vec{n} \\
\oplus \\
R_2^{cur}: \quad \sum \vec{F} = \sigma_{22} \cdot 2eR_1^{cur}d\theta_1 \cdot \sin\frac{d\theta_2}{2} \cdot \vec{n}
\end{array} \Biggr\} \Rightarrow \frac{d^2\vec{f}_{st}}{dS^2} = \left(\frac{\sigma_{11}e}{R_1^{cur}} + \frac{\sigma_{22}e}{R_2^{cur}}\right) \cdot \vec{n} \quad (7.1.16)$$

La relation (7.1.16) montre que la membrane modélise deux tensions de surfaces, $\gamma_1 = \sigma_{11}e$ et $\gamma_2 = \sigma_{22}e$, pour chaque direction associée à chaque courbure principale $1/R_i^{cur}$. Si les déformations tangentielles (étirement de la membrane lors de la déformation) sont négligeables, alors $\sigma_{11} \approx \sigma_{22} \approx \sigma_{rr}$, et la relation (7.1.16) redevient la relation (7.1.8) avec $\gamma = \sigma_{rr}e$: l'analogie de l'équation de Laplace et de la peau de tambour est ainsi établie.

^{9.} Contrairement au cas des plaques qui ont une rigidité en flexion, les membranes en sont dépourvues et les contraintes internes assurant l'équilibre ne sont que des contraintes de traction et / ou de compression dans le plan tangent à la surface déformée (donc pas de cisaillements).



FIGURE 7.1.3. (a): équilibre local en un point P de la membrane déformée; (b): décomposition de l'équilibre des forces pour chacune des deux courbures.

REMARQUE 7.1.2. Pour le modèle utilisant la courbure locale, nos simulations ont révélé de gros problèmes d'instabilités numériques dues à une mauvaise estimation des courbures locales, ce qui provoque l'apparition de "vagues" en surface. Pour estimer la courbure locale moyenne en chaque noeud de la surface ∂D_{Neu} de ∂D_{surf} , nos premiers travaux ont porté sur l'utilisation d'une fonction F(r) = z - h(r) = 0, puis utilisé une regression de parties successives du profil de la surface libre. Les résultats ne sont pas présentés, mais il est possible d'affirmer que malgrès l'utilisation d'une foultitude de fonctions F(r) = z - h(r) = 0, des instabilités numériques empêchant toute convergence du calcul apparaissent au delà de $\gamma = 0.012[N \cdot m^{-1}]$. Nous nous sommes orientés vers l'estimation de la courbure locale moyenne à l'aide des déplacements [relation (7.1.13)], qui donne quasiment les mêmes résultats et les mêmes problèmes de convergence à la différence près que cette approche est plus simple, et ne demande pas de justifier le choix d'une fonction F(r) = z - h(r) = 0 de regression.

Pour le modèle utilisant la peau de tambour, nos simulations ont révélé une franche amélioration de la stabilité dans la convergence du calcul. Ceci est logique puisque les contraintes dans la membrane sont tangentielles, et le calcul de la courbure locale n'est plus nécessaire. Ce dernier est automatiquement pris en compte dans la formulation mécanique de l'équilibre de la membrane. Dans la suite de nos travaux, cette approche sera retenue car elle représente mieux la tension de surface à la surface d'un **solide**, dans le sens qu'elle représente le travail réversible par unité de surface nécessaire pour déformer / étirer élastiquement une surface préexistante [41]. Le programme CAST3M © utilisé provient des travaux précédents de Fond et al. [33], et convient bien pour les demi - angles de cône assez grand, typiquement $\theta > 65^{\circ}$. Pour $\theta < 65^{\circ}$, la précontrainte dans la membrane devient dépendante de l'inclinaison des éléments, ce qui est plus délicat à traiter.

1.3.3. Comparaison et validation des deux approches (simulations par EF)

Deux approches pour modéliser la tension de surface en simulations par EF ont été proposées. Avant d'utiliser l'une des deux pour une comparaison avec nos simulations de DM, une première comparaison et validation entre ces deux modèles de tension de surface est réalisée sans se soucier des simulations de DM. Notre modèle de contact a été validé pour le cas de l'indentation sur un matériau parfaitement élastique avec la sphère et le cône parfait ¹⁰. Pour chacune des deux approches, les maillages utilisés sont présentés figure 7.1.5. La validation se fait pour un indenteur sphérique de rayon $R_{tip} = 50[nm]$ indentant un matériau ayant un comportement parfaitement élastique avec $E^u = 0.95[MPa]$ et $\nu^u = 0.42$. L'enfoncement δ maximal sous la surface sera de 5[nm]. Pour le modèle avec la peau de tambour, la membrane précontrainte a un comportement purement élastique avec un module d'Young $E_{ds}^u = E^u = 0.95[MPa]$, un coefficient de Poisson $\nu_{ds}^u = 0.0$ (ds pour "drum skin"), une précontrainte initiale $\sigma_{rr} > E^u 10^4[MPa]$ et une épaisseur $e = \gamma/\sigma_{rr}[m]$. Ces paramètres d'optimisation proviennent de Fond *et al.* [33].



FIGURE 7.1.4. Influence de la tension de surface sur la réponse force - enfoncement d'un matériau élastique.

La figure 7.1.4 montre la réponse $(P; \delta)$ pour différentes valeurs de tension de surface γ , pour les deux approches. Les deux modèles implantés se recouvrent bien jusqu'à une tension de surface de $\gamma = 0.009[N \cdot m^{-1}]$, puis des instabilités numériques apparaissent pour le modèle à courbure locale à partir de $\gamma = 0.012[N \cdot m^{-1}]$. Pour le modèle avec la membrane précontrainte, il est possible de modéliser la réponse jusqu'à des valeurs $\gamma = 0.030[N \cdot m^{-1}]$, ce qui montre la bonne stabilité numérique de cette méthode. Par exemple en ajustant la courbe $(P; \delta)$ avec une loi du type $P = (4E_{eq}\sqrt{R_{tip}}/3) \cdot \delta^{1.5}$, il vient que $E_{eq} = 0.93[MPa]$ pour $\gamma = 0.0[N \cdot m^{-1}]$ et que $E_{eq} = 3.36[MPa]$ pour $\gamma = 0.030[N \cdot m^{-1}]$. Ceci révèle que la tension de surface conduit à une surestimation du module d'Young du matériau, si son influence n'est pas prise en compte. En s'aidant de la figure 7.1.3, toutes nos simulations montrent que $K_1^{cur} < 0$ (courbure dans la direction θ), et que $2H^{cur} < 0$ sur la surface ∂D_{Neu} . Tout changement de signe est générateur d'instabilités numériques de calcul pour le modèle à courbure locale, ce qui explique notre décision d'utiliser le modèle avec la peau de tambour pour la suite des travaux.

^{10.} En HPP, la solution élastique de l'indentation s'écrit $P = (2E_{eq} \tan \theta/\pi) \cdot \delta^2$ (indenteur parfaitement conique de demi - angle θ), et $P = (4E_{eq}\sqrt{R_{tip}}/3) \cdot \delta^{1.5}$ (indenteur sphérique de rayon R_{tip}).



(a) : used mesh in FE simulations with "curvature" model

(b) : used mesh in FE simulations with "drum skin" model



FIGURE 7.1.5. Maillages utilisés pour les deux modèles de tension de surface. Dans cette comparaison, l'indentation se fait sur un maillage suffisamment grand pour considérer que les bords n'ont pas d'effet. Pour le modèle de courbure locale à l'encart (a), des forces nodales $d\vec{f_{st}}$ (relation (7.1.12)) en chaque noeud de ∂D_{Neu} sont introduites. Pour le modèle de peau de tambour à l'encart (b), la surface du matériau indenté est liée à une couche d'éléments modélisant une membrane précontrainte.

2. Première comparaison entre simulations de DM et par EF

Pour valider le modèle discret (de polymère linéaire amorphe 64×192) par une approche continue à l'aide des simulations par EF, la comparaison entre des simulations de DM de l'essai d'indentation sur film de polymère 64×1536 , et entre des simulations par EF de l'essai d'indentation sur un maillage de dimensions identiques à celles du film de polymère 64×1536 est réalisée. En simulations de DM, le polymère est modélisé par le modèle classique de chaînes flexibles décrit tout au long de ce travail. En simulations par EF, le polymère a un comportement mécanique identifié par analyse inverse sur le comportement du cube de polymère 64×192 . La longueur de chaîne $N_p = 64$ reste identique, mais le nombre de chaînes change entre le cube de polymère ayant servi à l'identification du comportement uniaxial ($N_c = 192$), et le film de polymère indenté ($N_c = 1536$). Il apparaît que le nombre de chaînes n'intervient pas, car le cube de polymère est représentatif du comportement du polymère : $N_c = 192$ est suffisant, sans que l'on ait prouvé qu'il est nécessaire (i.e. minimum).

Les simulations numériques par EF de l'essai d'indentation avec un cône parfait **lisse** s'effectuent le plus souvent en mode "petits déplacements" (impliquant "petites déformations" et "petites rotations"). Cette hypothèse de calcul en petites perturbations convient ¹¹ pour les cônes avec $\theta = 70.3^{\circ}$. Le pilotage est en déplacement, et la vitesse de déplacement au chargement et au déchargement est dans tous les cas de $V = 10^{-3}$. De la même façon qu'au chapitre 3 figure 3.3.12, la différence sera faite entre l'enfoncement sous la surface noté δ , et la position du noeud directement sous la singularité (le bout) du cône notée δ^{recov} , ce qu'illustre la figure 7.2.1. Cette distinction permettra de quantifier la recouvrance dans le contact au niveau de nos simulations EF.



FIGURE 7.2.1. Différence entre l'enfoncement sous la surface noté δ , et la position du noeud directement sous la singularité (le bout) du cône notée δ^{recov} .

^{11.} Cette hypothèse convient même pour $\theta \ge 45^{\circ}$.

2.1. Indentation sans adhérence, sans adhésion ni tension de surface

Le contact cône - matériau au chargement / déchargement est parfaitement glissant ($\mu = 0$). Cette condition de contact correspond à la modélisation du contact en simulations de DM présentée précédemment avec les pointes répulsives. L'adhésion, l'adhérence et la tension de surface ne sont pas modélisées en simulations par EF.

Les figures 7.2.2, 7.2.3, 7.2.4 et 7.2.5 montrent une première comparaison entre les simulations par EF (identifiées en uniaxial au chapitre 6) et les simulations de DM obtenues avec des pointes répulsives rugueuses $1 \times$ (rugueuse) et $2 \times$ (plus lisse). Dans tous les cas, la réponse $(P; \delta)$ ou (P; t) en simulations par EF pour le matériau ayant uniquement les propriétés élastoviscoélastiques identifiées (SDis + SDef and VE) surestime la réponse $(P; \delta)$ ou (P; t) en simulations de DM. L'introduction de la viscoplasticité (VE + VP) permet un meilleur résultat : l'identification du comportement du polymère numérique au chapitre 6 est correcte, puisque les courbes (DM et EF) s'ajustent bien entre elles, au chargement et au déchargement, peu importe la rugosité de la pointe. Ce résultat confirme que le cube de polymère 64×192 est représentatif du polymère $N_p = 64$. Nous remarquons au passage qu'il n'y a quasiment pas de différence entre la formulation en HPP (hypothèse des petites perturbations), celle en GDe (grands déplacements) avec PD (petites déformations) ou encore celle en GDe avec GD (grandes déformations), chose qui avait été prévue auparavant pour notre cas précis.



FIGURE 7.2.2. Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à T = 0.2. FIGURE 7.2.3. Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à T = 0.4.

La figure 7.2.6 montre bien la recouvrance partielle attendue à T = 0.2. Par contre, la recouvrance différée quasi - totale observée en simulations de DM à T = 0.4 (chapitre 3) n'est pas complètement restituée lors des simulations par EF. Seule une recouvrance partielle est observée, due à l'introduction de viscoplasticité à T = 0.4 dans le modèle EF (figure 7.2.7), où la solution est comparée à un matériau ayant les mêmes propriétés viscoélastiques mais dénué de viscoplasticité (SDis + SDef and VE). Par ailleurs, des problèmes dans le retour sont observés pour la formulation en GDe avec PD (LDis + SDef and VE+VP). Ils risquent de poser problème pour l'étude de l'influence de la tension de surface un peu plus bas.







Problem ?

+



FIGURE 7.2.6. Comparaison $(\delta; t)$ EF et DM à T = 0.2.

Loss of recover FE = Finite Element Simulation MD = Molecular Dynamics Simulation SDis = Small Displacements Total recovery 1000 10000 100000

t

FIGURE 7.2.7. Comparaison $(\delta; t)$ EF et DM à T = 0.4.
2.2. Indentation avec adhérence, sans adhésion ni tension de surface

Le contact cône - matériau est toujours parfaitement glissant ($\mu = 0$) dans la phase de chargement. Pour la phase de décharge, nous nous focalisons maintenant sur le phénomène d'adhérence ("baiser du contact") apparaissant pour un indenteur attractif. La différence entre adhésion, adhérence et tension de surface est rappelée à la figure 7.2.8.



FIGURE 7.2.8. Les trois phénomènes adhésifs majeurs dans le contact (a) (adhésion), (b) (tension de surface), et (c) (adhérence).

L'adhésion et la tension de surface ne seront pas modélisées en simulations par EF. Pour modéliser l'adhérence en simulations par EF, la contrainte d'adhérence locale σ_{us} , présentée aux relations (7.1.1) et (7.1.2), est utilisée.



FIGURE 7.2.9. Comparaison à T = 0.2 entre une pointe collante modélisée en simulations par EF, et une pointe rugueuse $2 \times$ attractive d1 modélisée en simulations de DM.

La figure 7.2.9 compare le cas de l'indentation en simulations par EF avec $\sigma_{us} = 50$ et le comportement identifié à T = 0.2, à celui de l'indentation en simulations de DM avec une pointe rugueuse $2\times$ attractive d1 à T = 0.2. De fortes similitudes peuvent être observées. A l'image de l'adhésion (dûe au ménisque du liquide à l'interface) entre deux plaques mouillées [**31**], l'encart (b) de la figure 7.2.9 montre l'apparition d'un "ménisque de contact" dû aux forces de tension de surface. Ce phénomène n'apparaît pas en modélisation par EF, puisque la pointe est strictement collante, et les forces de tension de surface ne sont pas prises en compte.



Les figures 7.2.10 et 7.2.11 comparent les simulations de DM d'indentations avec les pointes attractives $A \ d8$ et $A \ d1$, à T = 0.2 et T = 0.4, aux simulations par EF d'indentations avec $\sigma_{us} = \{1; 5; 10; 50; 100; 500\}$, et montrent qu'il est possible de capturer l'effet du baiser du contact au niveau de la courbe ($P \ vs \ \delta$). Cet effet est caractérisé par une inversion plus ou moins prononcée (fonction de l'intensité de σ_{us}) du signe de P lors de la décharge.





Les figures 7.2.12 et 7.2.13 montrent l'évolution (P vs t), et de fortes similitudes sont observées entre DM et EF à partir de $\sigma_{us} = 10$ pour le cas de la pointe A d1 et pour les deux températures. Par contre, l'encart (b) de la figure 7.2.9 montre que le point O'_1 (lié à δ_{recov}) de la figure 7.2.1 reste collé à la pointe dans la montée pour la pointe A d1, ce qui n'est pas le cas pour $\sigma_{us} = 10$ (figures 7.2.14 et 7.2.15 [évolutions ($\delta vs t$) et ($\delta_{recov} vs t$)]).





Les figures 7.2.14 et 7.2.15 illustrent de fortes similitudes pour les courbes ($P vs \delta$) et (P vs t) en simulations de DM et par EF, mais aussi les courbes ($\delta vs t$) et ($\delta_{recov} vs t$) pour le cas où $\sigma_{us} = 50$. Les résultats révèlent ainsi que pour le cas de la pointe A d1 (resp. A d8) à T = 0.2 et T = 0.4, et pour les conditions de déplacement imposées¹², l'adhérence correspondante serait de $\sigma_{us} \approx 50$ (resp. $\sigma_{us} \approx 1$) en unités LJ. Elle serait une sorte de contrainte mécanique de collage (vision continue de la matière). Des simulations pour des valeurs intermédiaires (entre $\sigma_{us} = 1; 5$ et $\sigma_{us} = 10; 50$) permettraient d'affiner ces résultats en fonction de la température, mais le tableau 7.2.1 illustre déjà les possibilités de correspondance entre $\sigma_{us}^*[LJ]$ et la valeur correspondante en unités SI pour différents polymères. Les ordres de grandeur proposés sont certes aberrants, mais correspondent aux "réalités numériques" des pointes A d1 et A d8 ayant des attractivités fortes vis à vis du polymère "numérique".

Polymère	$\sigma[nm]$	$\epsilon/k_b[K]$	ϵ/σ^3	$\sigma_{us}[MPa] \ (\sigma_{us}^* = 50)$	$\sigma_{us}[MPa] \ (\sigma_{us}^* = 1)$
				Pointe attractive $A d1$	Pointe attractive $A \ d8$
$\rm PE$	0.253	448	$381 \ 944 \ 396$	19 097	382
PIB	0.512	463	$47 \ 627 \ 173$	2 381	48
PEE	0.606	516	$32 \ 012 \ 200$	1 601	32
PEO	0.289	537	$307\ 159\ 852$	$15 \ 358$	307
\mathbf{PP}	0.468	609	$82\ 028\ 246$	4 101	82
\mathbf{PS}	0.589	863	$58\ 310\ 747$	2 916	58
PMMA	0.516	850	$85\ 418\ 809$	4 271	85
PBD	0.343	417	$142 \ 671 \ 552$	$7\ 134$	143
$_{\rm PI}$	0.478	475	$60\ 047\ 318$	3 002	60
PDMS	0.605	347	$21 \ 634 \ 509$	1 082	22

TABLEAU 7.2.1. Tableau de correspondance entre une adhérence $\sigma_{us}^*[LJ]$ et sa valeur en unités SI, telle que $\sigma_{us} = \sigma_{us}^* \cdot \epsilon / \sigma^3 [SI]$, pour différents polymères (le terme de conversion ϵ / σ^3 est expliqué au tableau 3.ii et assure le "Mapping"). Les valeurs de conversion proviennent de [71] (voir figure 3.i). Abréviations : polyéthylène (*PE*), polyisobutylène (*PIB*), polyéthyléthylène (*PEE*), oxyde de polyéthylène (*PEO*), polypropylène (*PP*), polystyrène (*PS*), polyméthylmétacrylate (*PMMA*), polybutadiène (*PBD*), cis - polyisoprène (*PI*), polydiméthylsiloxane (*PDMS*).

^{12.} La pointe part de $\approx 2.5[\sigma]$ au dessus de la surface du film de polymère, s'enfonce de $\approx 5.0[\sigma]$ sous la surface, puis remonte à $\approx 2.5[\sigma]$ au dessus de la surface du film (simulations de DM et par EF).

2.3. Indentation avec tension de surface, sans adhérence ni adhésion

Le contact cône - matériau est gardé parfaitement glissant ($\mu = 0$). L'adhésion et l'adhérence ne sont pas prises en compte en simulations par EF. La tension de surface est introduite avec le modèle de la membrane précontrainte, pour lequel il est nécessaire de passer en mode "grands déplacements" (et de rester en mode "petites déformations"), même si les déformations et rotations restent petites ¹³, ceci afin de réactualiser la déformée de la membrane à chaque pas de calcul. Ces conditions de contact correspondent à la modélisation du contact en simulations de DM présentée dans les chapitres précédents avec les pointes répulsives, avec une prise en compte de la tension de surface, naturellement introduite en simulations de DM. Pour le modèle avec la peau de tambour, la membrane précontrainte a un comportement purement élastique avec un coefficient de Poisson $\nu_{ds}^u = 0.0$ (ds pour "drum skin"), une précontrainte initiale $\sigma_{rr} > E_{ds}^u 10^4 [MPa]$ et une épaisseur $e = \gamma/\sigma_{rr}[m]$. Les valeurs de module d'Young $E_{ds}^u = E^r$ et $E_{ds}^u = E^u$ ont été étudiées sans montrer de différence notable (E^u et E^r relatifs au matériau massif). Le coefficient de Poisson ν^r et le module d'Young E^r relaxés du massif s'expriment comme à la relation (7.2.1) d'après une hypothèse de non - relaxation du module de compression hydrostatique dans le modèle de Cunat ($K^r = K^u$) [**92**] :

$$E^{r} = \frac{3G^{r} \cdot E^{u}}{E^{u} + G^{r} \cdot (1 - 2\nu^{u})} \quad et \quad \nu^{r} = \frac{1}{2} - \frac{(1 - 2\nu^{u})}{2} \cdot \frac{E^{r}}{E^{u}}$$
(7.2.1)

Les valeurs de γ^* (unité LJ) pour divers polymères sont présentées au tableau 7.2.2 à partir des essais de "Mapping" issus des travaux de thèse de B. Schnell. Le cas pour lequel $\gamma^* = 2.5$, correspondant à une valeur maximale dans le cas du *PDMS*, est simulé en simulations par *EF*. Notons que la différence est faite entre γ^* (*LJ*) et γ (*SI*).

Polymère	$\sigma[nm]$	$\epsilon/k_b[K]$	σ^2/ϵ	$\gamma^* = \gamma \cdot \sigma^2 / \epsilon [LJ]$
\mathbf{PE}	0.253	448	10.35	0.31
\mathbf{PIB}	0.512	463	41.01	1.23
PEE	0.606	516	51.55	1.55
PEO	0.289	537	11.27	0.34
PP	0.468	609	26.05	0.78
\mathbf{PS}	0.589	863	29.12	0.87
PMMA	0.516	850	22.69	0.68
PBD	0.343	417	20.43	0.61
\mathbf{PI}	0.478	475	34.84	1.05
PDMS	0.605	347	76.40	2.29

TABLEAU 7.2.2. Tableau de correspondance entre une tension de surface de $\gamma = 0.30[N \cdot m^{-1}]$ et sa valeur adimensionnée (unités LJ), telle que $\gamma^* = \gamma \cdot \sigma^2 / \epsilon [LJ]$, pour différents polymères (le terme de conversion σ^2 / ϵ est expliqué au tableau 3.ii et assure le "Mapping"). Les valeurs de conversion proviennent de [71] (voir figure 3.i). Abréviations : polyéthylène (*PE*), polyisobutylène (*PIB*), polyéthyléthylène (*PEE*), oxyde de polyéthylène (*PEO*), polypropylène (*PP*), polystyrène (*PS*), polyméthylmétacrylate (*PMMA*), polybutadiène (*PBD*), cis - polyisoprène (*PI*), polydiméthylsiloxane (*PDMS*).

La figure 7.2.16 montre qu'à faible température (T = 0.2), la tension de surface n'a pas d'influence sur la réponse $(P vs \delta)$. Ceci était prévisible puisque pour des températures $T < T_g$, le rapport $\gamma/E^u = \wp \cdot (L_c \cdot \epsilon_r)$ à partir de la relation (7.1.5) est généralement faible (les propriétés mécaniques de volume l'emportent sur les propriétés de surface). La figure 7.2.18 montre par ailleurs que

^{13.} Des problèmes de convergence apparaissent en modes "grandes déformations / rotations".

la tension de surface améliore légèrement la recouvrance après indentation par le biais de la membrane précontrainte.



FIGURE 7.2.16. Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à T = 0.2.

FIGURE 7.2.17. Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à T = 0.4.

En revanche, la figure 7.2.17 montre qu'à forte température (T = 0.4), la tension de surface n'a pas d'influence sur la réponse $(P vs \delta)$. Ceci était moins prévisible puisque pour des températures $T \approx T_g$, le rapport $\gamma/E^u = \wp \cdot (L_c \cdot \epsilon_r)$ est généralement assez élevé (les propriétés de surface l'emportent sur les propriétés mécaniques de volume). Nous pensons que l'effet de la géométrie de l'indenteur, à travers le paramètre $L_c \epsilon_r$, entre alors en compte. Puisqu'ici l'indenteur conique est assez ouvert ($\theta = 70.3^{\circ}$), nous suggérons qu'il inhibe l'effet de la tension de surface. La figure 7.2.19 montre par ailleurs que la tension de surface améliore beaucoup plus la recouvrance après indentation (effet de la membrane précontrainte), ce qui est une explication possible de la contradiction mentionnée entre comportement uniaxial à T = 0.4 et comportement en indentation à T = 0.4, en fin de chapitre 6. Malgrès tout une part de "fluage" apparaît par la suite à la figure 7.2.19. Cette dernière remet alors en cause l'identification du comportement uniaxial à T = 0.4.



FIGURE 7.2.18. Comparaison $(\delta; t) EF$ et DM à T = 0.2.

FIGURE 7.2.19. Comparaison $(\delta; t) EF$ et DM à T = 0.4.

3. Récapitulatif et conclusion partielle

L'approche d'identification "mécanicienne" appliquée à une approche plutôt "physicienne" (simulations de DM), ce chapitre 7 s'incrit dans la suite logique du chapitre 6. A partir du comportement mécanique d'une structure tridimensionnelle (*i.e.* cube de polymère) identifié par analyse inverse à partir d'essais uniaxiaux où les champs tensoriels sont suffisamment uniformes, la comparaison de la réponse d'une structure tridimensionnelle entre une approche continue de modélisation et entre une approche discrète de modélisation a été abordée pour le cas de sollicitations où les champs tensoriels ne sont plus uniformes (*i.e.* l'essai d'indentation). Un modèle d'indentation peut en plus prendre en compte l'adhésion, qui n'a pas fait l'objet de ce chapitre, l'adhérence par l'intermédiaire d'une contrainte (seuil) d'adhérence locale σ_{us} (baiser du contact) et enfin la tension de surface γ à la surface d'un solide. Deux modèles permettant de prendre en compte la tension de surface ont été étudiés : le premier basé sur l'estimation des courbures locales à la surface libre, et le second basé sur l'ajout d'une membrane précontrainte en surface. Nos investigations ont conduit à utiliser le second, ce dernier offrant une meilleure stabilité numérique dans l'état actuel de notre maîtrise du problème.

Dans un second temps, les simulations de DM pour les pointes répulsives ont été comparées aux simulations par EF du contact normal avec ou sans tension de surface. Les résultats concordent assez bien dans les deux cas, si l'on se limite au comportement au chargement et au déchargement, sans se soucier de l'évolution du matériau en recouvrance. Puis, des simulations de DM pour les pointes attractives ont été confrontées aux simulations par EF du contact normal avec une contrainte seuil de décollement des noeuds du maillage au déchargement. Là aussi les résultats concordent relativement bien, et permettent d'ébaucher un premier lien entre l'adhésion entre particules à l'échelle microscopique et l'adhésion entre surfaces à l'échelle macroscopique.

Enfin, quelques limites ont été identifiées. D'un côté plutôt d'ordre technique, les simulations de DM sont très coûteuses en temps CPU par rapport aux simulations par EF pour des systèmes de plus en plus grands (on a assez souvent $CPU^{DM} > 10 \cdot CPU^{EF}$), mais les simulations par EF n'offre pas cette modélisation complexe de la matière. D'un côté plutôt d'ordre physique, le comportement uniaxial à l'état volumique d'un polymère en simulations de DM semble être différent de celui à l'état de film, surtout à l'approche de la transition vitreuse (T_q) . Même si l'utilisation d'une loi viscoélastique de type Cunat, possédant un nombre considérable de temps de relaxation, aurait pu améliorer les résultats, cette divergence de comportement pose malgrés tout le problème de la différence entre une plasticité (fluage sous contrainte) totale et/ou homogène du volume lors d'un essai uniaxial (1D), et une plasticité confinée apparaissant sous l'indenteur lors d'un contact (3D). Dans ce dernier cas, cette plasticité serait entourée d'un "réservoir" d'énergie élastique assurant une meilleure recouvrance (dite "structurale") lors de la décharge dans le contact. Par ailleurs, des investigations supplémentaires méritent d'être faites sur les paramètres liés à la tension de surface, influençant la réponse en indentation aux petites échelles. Par exemple pour le cas de matériaux élastiques ou viscoélastiques, il conviendrait notamment d'étudier l'influence du rapport γ/E^u ou γ/E^r et de la géométrie de l'indenteur $(R_{tip} \text{ pour une sphère}, \theta \text{ pour un cône}).$



Quatrième partie

Conclusions et perspectives

Les simulations par la méthode des élements finis (EF), associées à la mécanique des milieux continus (MMC), sont un outil incontestable et incontournable pour étudier le comportement mécanique en trois dimensions de matériaux solides déformables, à partir de l'étude expérimentale du comportement mécanique uniaxial de ce même matériau. Basée sur une formulation thermodynamique macroscopique plutôt globale, la MMC ne se soucie pas de la microstructure effective du matériau, sauf éventuellement en mécanique des solides déformables hétérogènes, qui introduit le concept d'homogénéisation sur un volume élémentaire représentatif (VER) représentant une approximation convenable de la microstructure du matériau. Cependant dans ce dernier cas, l'hypothèse de continuité de la matière reste appliquée. En mécanique du contact par exemple, les simulations par EF ont largement contribué à l'analyse de la zone en volume ("Cohesive zone" sur la figure 4.i) sous le contact. A mesure que l'échelle spatiale et temporelle d'étude diminuent, la MMC perd de sa validité et permet difficilement de caractériser la zone en surface ("Interfacial zone" sur la figure 4.i) sous le contact. Il existe alors d'autres techniques de simulation basées sur une formulation thermodynamique microscopique plutôt locale, où la matière est modélisée avec des détails moléculaires : on parle alors volontier de "mécanique des solides discrets déformables" (donc aussi hétérogènes). Dans l'optique de rester le plus proche possible de la MMC, nous avons opté dans ce travail pour les simulations de dynamique moléculaire (DM), plus propices à l'étude de changements locaux dans l'état structural de la matière.



FIGURE 4.1. Illustration schématique sur les longueurs caractéristiques adéquates dans l'étude de la rayure. Le rayon de contact a_c (grandeur mesurable) est associé au comportement en volume ("Bulk"), et la zone d'épaisseur h (grandeur inconnue) de la zone interfaciale entre l'indenteur et le polymère est associée au comportement en surface ("Surface").

Cette thèse constitue une étude de la mécanique du contact sur surfaces de **polymère linéaire amorphe** par le biais de simulations de DM, utilisant les modèles "coarse - grained" (CG) de chaînes linéaires flexibles. Les essais traditionnels d'indentation (contact normal) et de rayure (contact tangentiel ou glissant) sont étudiés. Nos travaux concernent le comportement surfacique de films de polymère, et font suite aux précédents travaux de B. Schnell sur le comportement mécanique (propriétés mécaniques et phénomènes de cavitation) de polymères denses à l'état volumique [**71**], qui avaient montré par la même occasion que l'approche des simulations de DM était très pertinente pour étudier la cavitation dans les polymères amorphes. Nous proposons ici de synthétiser l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres précédents, classés en trois grands thèmes traduisant la trame, mais aussi les objectifs principaux, de notre démarche. Nous abordons aussi à chaque fois les limites de nos travaux, et proposons quelques pistes d'améliorations possibles en guise de perspectives. Pour terminer, l'ensemble des moyens mis en oeuvre constituant notre méthodologie numérique est détaillé dans la partie suivante 5, ce qui allège l'exposé de nos résultats.

Physique de la matière et simulations de DM

Mécanique du contact : principaux résultats. Dans les chapitres 3 et 4, une validation de notre modèle de contact normal et tangentiel avec un indenteur de géométrie conique a été proposée en ce qui concerne les simulations de DM. Cette étude de faisabilité a montré que la formulation thermodynamique microscopique utilisée en simulations de DM adapte le comportement mécanique du polymère à des grandeurs thermodynamiques, ce qui est d'un intérêt majeur par rapport à l'approche adoptée en MMC.

En contact normal, des films de polymère minces 64×192 ont d'abord été étudiés, puis notre étude s'est orientée vers des films de polymère plus épais 64×1536 . Nos résultats de simulations de DM ont révélé de fortes similitudes avec des essais de nano-indentation conduits expérimentalements sur trois réseaux d'époxy de rhéologies différentes. En effet, nous avons pu mettre en évidence la sensibilité de notre modèle mathématique de polymère au temps de façon explicite, par l'intermédiaire d'essais de relaxation et de fluage de contact, au temps de façon implicite, par l'intermédiaire d'essais d'indentation à différentes vitesses de pilotage Vou P, et enfin à la température. Cette sensibilité a été quantifiée par la mesure de paramètres homogènes à des duretés de contact H et des raideurs de contact S, ce qui nous a permis de tirer des conclusions similaires à ce qui est observé expérimentalement, comme par exemple à la figure 4.ii. Néanmoins, une comparaison stricte entre grandeurs n'est pas possible, du fait des approximations du modèle générique utilisé (correspondance approximative entre l'approche des simulations de DM [unités LJ] et l'expérimental [unités SI]). Par ailleurs, l'analyse des essais d'indentation et de recouvrance en simulations de DM a permis d'étudier la rhéologie de nos films de polymères, en montrant la transition d'un comportement plutôt viscoplastique (domaine vitreux) vers un comportement plutôt viscoélastique (domaine presque caoutchoutique). Un exemple est rappelé à la figure 4.iii, où l'on voit la transition d'un contact plastique (faible température) vers un contact viscoélastique (forte température).



FIGURE 4.11. Exemple d'ajustements des courbes de décharge pour le cône 70.3° à T = 0.2 (film 64×1536).

FIGURE 4.111. Exemple d'évolution de $\delta_p^{recov}(t)$ (recouvrance après indentation) pour un δ_p initial de $9[\sigma]$ (la surface initiale est à $\approx 14.5[\sigma]$).

En contact tangentiel, des films de polymère minces 64×576 (plus longs que les films de polymère 64×192 mais de même épaisseur) ont été étudiés. Les essais de rayure ont été fait avec une pointe assez aigue et rugueuse, pour différentes interactions entre les particules de la

pointe et celles du film de polymère. Dans les cas des pointes fortement attractives, un étirement des chaînes de polymère à l'arrière de l'indenteur est observé, illustré figure 4.iv. Cette physique de contact un peu particulière n'a pu donner lieu à une étude plus poussée du frottement local entre l'indenteur et le film de polymère. Par contre dans le cas des essais de rayure avec une pointe répulsive ou faiblement attractive, le frottement local a pu être estimé, et les résultats trouvés à la figure 4.v montrent des ordres de grandeurs tout à fait similaires aux valeurs trouvées expérimentalement.



FIGURE 4.IV. Etirement et alignement des chaînes de polymère dans la direction du mouvement de rayure (à l'arrière de l'indenteur), dans le cas d'un essai de rayure avec une pointe fortement attractive.

FIGURE 4.v. Histogramme rappelant les évolutions du frottement local (μ) dans le cas d'un essai de rayure avec une pointe répulsive ou faiblement attractive.

Physique locale du contact : principaux résultats. L'étude précédente du contact normal et tangentiel ayant été satisfaisante, l'analyse de la physique locale du contact était la suite logique de ce travail, pour apporter notamment des éléments de réponse aux questionnements liés à la figure 4.i. Nous nous sommes alors attachés dans le chapitre 5 à caractériser l'influence du passage de l'indenteur sur le film de polymère, d'abord sous un aspect structural en analysant l'orientation des vecteurs de liaison au voisinage de l'indenteur et en analysant la configuration des chaînes autour de leur centre de masse (tenseur de giration), puis sous un aspect mécanique en mesurant les contraintes virielles dans des sous - boîtes de calcul situées sous l'indenteur et dans le film de polymère. Pour l'aspect structural, nos résultats ont permis de mettre en évidence l'existence d'une couche autour de l'indenteur, où l'orientation des vecteurs de liaison n'est plus amorphe. La température, la rugosité de la pointe et l'intensité de l'interaction entre la pointe et le film (répulsive ou plus ou moins attractive) sont autant de paramètres influençant l'épaisseur de cette couche, tout comme l'orientation des vecteurs de liaison à l'intérieur de cette dernière. La figure 4.vi montre par exemple le "placage" des vecteurs de liaison des chaînes de polymère à l'avant du contact pendant la rayure, par l'intermédiaire du second polynôme de Legendre. Par ailleurs lorsque l'intensité de l'interaction entre la pointe et le film devient de plus en plus attractive (ce qui correspond à une pointe de plus en plus collante), les chaînes sont collées à l'arrière de la pointe, et surtout étirées dans la direction de la rayure. Ce résultat est illustré à la figure 4.iv, et est mis en évidence lors de l'étude du tenseur de giration des chaînes pendant le passage de la pointe. Pour l'aspect mécanique, l'analyse des contraintes

virielles montrent par exemple l'apparition d'un front de compression se déplaçant avec l'indenteur, comme à la figure 4.vii. Cette analyse est un premier pas vers l'identification de l'état de contrainte régnant à l'interface entre l'indenteur et le film de polymère : la pression hydrostatique vient plutôt rendre compte de la pression de contact, alors que la contrainte équivalente de von Mises rend plutôt compte d'un état complexe de cisaillement sous l'indenteur.



FIGURE 4.VI. Orientation des vecteurs de liaison avec le vecteur normal à la surface du cône à l'avant du contact. Les vecteurs de liaison sont plaqués par la pointe ($\langle P_2(X) \rangle$ tend vers -0.5) sur une zone de $\approx 6[\sigma]$ radialement.



FIGURE 4.VII. Evolution de la pression hydrostatique P_h (comparée à la position de la pointe) en fonction du temps pour un indenteur répulsif (à T = 0.2). On observe un front de compression $(P_h > 0)$ suivant la pointe dans son déplacement.

Améliorations et perspectives. Il est clair qu'il serait intéressant de reprendre ces travaux sur des polymères linéaires amorphes avec d'autres modèles de chaînes (chaînes linéaires semi - flexibles), sur des polymères linéaires semi - cristallins avec des modèles de chaînes linéaires semi - flexibles, ou encore sur des polymères réticulés avec des modèles de chaînes réticulées flexibles et semi - flexibles. L'influence de la longueur des chaînes (fixée à $N_p = 64$ dans ce travail) mérite aussi une attention particulière, et des études menées sur des modèles de polymères avec des longueurs de chaîne différentes révèleraient l'influence de la longueur des chaînes (présence ou non d'enchevêtrements entre les chaînes en fonction de la longueur).

Il serait également très pertinent d'étudier des systèmes beaucoup plus grands, pour marquer d'une part la différence entre le comportement du polymère en volume et celui en surface, et pour étudier d'autre part les effets du confinement vertical (épaisseur du film de polymère) et horizontal (influence de l'image de l'indenteur à cause des conditions périodiques) pour bien sûr essayer de s'en affranchir (étude d'un massif de polymère et non plus d'un film de polymère). L'étude de systèmes plus grands améliorerait également la statistique des résultats, dans le sens où les enfoncements (et donc le nombre de particules en interaction) augmenteraient. Elle permettrait aussi une plus grande liberté dans les essais d'indentation ou de rayure [études avec d'autres géométries d'indenteur (par exemple figure 4.viii), et d'autres pilotages comme celui en chargement normal exponentiel], puisque le rapport des dimensions de la boîte de simulation (L_x , L_y et L_z) par rapport au diamètre moléculaire (σ , unité de base de longueur) s'en trouverait fortement augmenté. Par ailleurs, le frottement local (noté μ dans nos travaux) est sûrement influencé par la vitesse de glissement, bien que ce résultat n'a pu être mis en évidence dans ce travail. En effet, les effets de thermique du contact associés à la valeur de la vitesse de rayure V_s peuvent définir deux régimes extrêmes de rayure, à savoir un essai "adiabatique" de rayure (si V_s est élevée), ou un essai "isotherme" de rayure (si V_s est suffisamment lent), où dans chaque cas l'épaisseur de la couche h serait différente. Le frottement local est aussi influencé par le réseau cristallin de la pointe. Par conséquent, il s'avère nécessaire d'étudier l'essai de rayure pour des indenteurs de motifs cristallographiques différents (par exemple à la figure 4.ix), mais aussi pour des tailles de particules différentes de celles du film de polymère. Des ondulations de profils, autour d'un profil moyen définissant la géométrie de l'indenteur, pourraient être envisagées. Il serait alors possible d'étudier l'influence de rugosités complexes différentes sur l'épaisseur de la couche orientée, mais aussi l'influence sur la nature de l'écoulement des chaînes autour de l'indenteur dans cette couche h.



FIGURE 4.VIII. Exemple de rayure avec une pointe conique $\theta = 70.3^{\circ}$ et moyennement attractive.

FIGURE 4.1X. Pointes coniques générées à partir d'un ensemble de particules arrangées selon des structures cristallographiques différentes.

Enfin, les propriétés mécaniques de la couche cisaillée à l'interface entre l'indenteur et le matériau rayé mérite amplement d'être étudiée. Il s'agit de mettre notamment en évidence si cette couche a des propriétés mécaniques radicalement différentes de celles du polymère en volume, comme par exemple quantifier l'écart entre la transition vitreuse de cette couche et celle du volume, pour mettre éventuellement en évidence si l'indenteur "glisse" sur une fine couche fluide. Le présent travail laisse d'ailleurs supposer qu'une telle "couche liquide" est très mince, et d'une épaisseur inférieure à 1[nm] ou 2[nm], bien que les effets de thermique du contact ne sont pas encore pris en compte. Pour cela, des travaux sont à mener pour inclure les effets de thermique du contact, inclure des boîtes de contraintes de géométrie plus complexe et plus proches de l'indenteur, mais aussi inclure les formalismes de fluctuations pour estimer les propriétés mécaniques de cette couche.

Dans un même ordre d'idée à la figure 4.x, les travaux de thèse de E. Gacoin [72] sur la mesure de propriétés viscoélastiques (G' et G'') de couches confinées (confinement géométrique $\kappa' = a_c/h_f$) d'acrylate reposant sur un substrat élastique montrent un décalage de la transition vitreuse vers les hautes températures sous l'effet de la pression de contact, ce qui va dans le sens de nos conclusions. Le niveau du plateau vitreux est par contre peu influencé par l'augmentation de la pression de contact. Ces mesures proviennent d'essais de DMTA (sous une fréquence de 3.2[Hz]) de contact tangentiel couvrant une pression de contact allant de 3[MPa] à 35[MPa], et un confinement κ' compris entre 15 et 50.



FIGURE 4.x. Evolutions de G' et de la tangente de perte en fonction de la température et de la pression moyenne de contact. La pression de contact joue un rôle prononcé sur l'évolution du module viscoélastique, montré par un déplacement de T_g (thèse de E. Gacoin [72]).

Couplage multi - échelles : approche continue / discrète

Comparaison entre simulations par *MEF* et de *DM* : principaux résultats. L'étude de la physique locale du contact par l'approche des simulations de DM a permis d'analyser l'interface entre l'indenteur et le matériau rayé (ou indenté) avec un niveau de modélisation incluant des détails moléculaires ainsi qu'une formulation thermodynamique microscopique, donc avec une approche prenant mieux en compte la microstructure d'un polymère. Dans l'optique de toujours établir des liens ou couplages entre différentes techniques de modélisation de la matière, nous avons abordé un premier lien entre les simulations par MEF (approche continue de la matière) et les simulations de DM (approche discrète de la matière) dans les chapitres 6 et 7. Ce lien en question a été volontairement choisi sous une tournure plus proche de la "mécanique des matériaux" que de la "physique des matériaux", ceci dans le but de ne pas perdre de vue les simulations par EF. L'originalité de ce lien réside, dans un premier temps, par le fait que nous avons adimensionné les simulations par EF en unité LJ pour les comparer aux simulations de DM, puis dans un second temps, par le fait que nous mettons en évidence que notre modèle de polymère en simulations de DM se comporte macroscopiquement comme un milieu continu. Ainsi dans le chapitre 6, nous avons étudié les propriétés mécaniques viscoélastiques et viscoplastiques d'un volume élémentaire¹⁴ (VE) de polymère numérique (simulations de DM) sous forme cubique (polymère en volume), à travers des essais dynamiques uniaxiaux de DMTA, et aussi des essais uniaxiaux de traction ou compression monotones. Les résultats ont révélé les mêmes tendances que celles observées expérimentalement (comme par exemple l'équivalence temps - température pour les polymères), puis ont été identifiés par analyse inverse à l'aide d'un cube modélisé en simulations par EF et d'une loi de comportement complexe incluant des déformations réversibles instantanées et retardées, et des déformations irréversibles.



FIGURE 4.XI. Essais de compression en simulations de DM, identifiés en EF, puis comparés aux mêmes essais réalisés en simulations par EF.

FIGURE 4.XII. Comparaison entre simulations de DM et par EF lors de l'indentation avec une pointe sans affinité avec le matériau.

^{14.} Ce VE a été supposé au départ (un peu hâtivement) comme représentatif (VER). Les résultats découlant de cette hypothèse ne l'ont pas mise à défaut. Les paramètres définissant ce VE ne sont alors strictement qu'une condition suffisante (mais pas nécessaire) de la représentativité du modèle de polymère. Concrètement, il a été montré qu'un cube de polymère 64×192 était réprésentatif du modèle de polymère à chaînes de longueur $N_p = 64$, mais pas que le nombre de chaînes $N_c = 192$ était nécessaire (la valeur $N_c = 150$ pourrait convenir).

Un exemple de ces résultats est illustré figure 4.xi. A partir des résultats du chapitre 6, nous avons utilisé les paramètres de loi matériau (identifié en simulations par EF, mais en unités LJ des simulations de DM) dans un modèle de contact normal en simulations par EF dans le chapitre 7. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus en simulations de DM pour les mêmes conditions d'indentation (par exemple figure 4.xii pour des pointes répulsives¹⁵). Pour des pointes attractives ayant une affinité avec le matériau, nous nous sommes attachés à modéliser l'effet du "baiser du contact" lors de la phase de décharge, et ainsi établir un premier lien entre une interaction définie par un potentiel entre plusieurs particules, et une contrainte locale de collage. Néanmoins, nous savons pertinemment que les ordres de grandeurs trouvés ne sont pas encore en rapport avec des valeurs expérimentales. Enfin, nous avons tenté de modéliser l'influence éventuelle de la tension de surface en simulations par EF, prise naturellement en compte en simulations de DM. Les résultats sont concluants lorsqu'il s'agit d'un matériau purement élastique, voire viscoélastique. Pour un matériau présentant un domaine de déformations irréversibles dépendant du temps, les résultats sont encore à améliorer.

Améliorations et perspectives. Une fois de plus, il conviendrait de reprendre ces travaux réalisés, sur des polymères linéaires amorphes avec d'autres modèles de chaînes, sur des polymères linéaires semi - cristallins, ou encore sur des polymères réticulés. Par ailleurs, le comportement en volume d'un cube polymère en simulations de DM mériterait d'être mieux étudié à travers des essais triaxiaux (élongations + cisaillements), pour mieux faire le lien entre une plasticité homogène en volume et une plasticité confinée dans un film de polymère, contraste illustré figure 4.xiii. De plus, l'identification des paramètres de nos lois de comportement matériau par analyse inverse obtiendrait plus de rigueur par l'utilisation de méthodes plus élaborées. Pareillement, la viscoélasticité mériterait l'utilisation de modèles plus élaborés, comme un modèle de Cunat avec un plus large spectre de temps de relaxation. Ceci capturerait mieux le comportement mécanique du polymère à l'approche de la T_q .



FIGURE 4.XIII. Différence entre "plasticité homogène" dans le volume (essai 1D) et "plasticité confinée" dans le contact (essai 3D). FIGURE 4.XIV. Ouverture vers des techniques de modélisation multi - échelles mêlant conjointement les simulations de DM et par EF.

Enfin dans l'optique d'étudier des systèmes toujours plus grands, ceci afin de mieux montrer le contraste entre la réponse en volume et celle en surface, il conviendrait d'aborder les techniques de simulations multi - échelles, dont un exemple est donné en figure $_{4,xiv}$ (tirée de [93]), comme dans les travaux de Anciaux *et al.* [94,95]. L'atout majeur de ces techniques est qu'elles combinent dans ce cas en même temps les simulations par EF aux simulations de DM, en introduisant une zone de transition entre les deux ("Brindging zone") [96].

^{15.} Les pointes sont rugueuses (resp. lisses) en simulations de DM (resp. par EF). La bonne concordance entre les résultats indique que la rugosité a une faible influence, tant que cette dernière reste inférieure au diamètre σ du monomère.

Indentation aux petites échelles et modélisation par EF

Modélisation des phénomènes de surface : principaux résultats. Parallèlement à la comparaison entre simulations par EF et simulations de DM, le chapitre 7 a été également l'occasion d'aborder la notion d'amélioration d'un modèle numérique (par EF) d'indentation aux petites échelles. Dans de tels cas, trois phénomènes majeurs de surface interveniennent, à savoir l'adhésion (affinité avec l'indenteur), l'adhérence ("baiser du contact") et la tension de surface ("peau de tambour en surface"). Le premier phénomène n'a pas été abordé dans ce travail. Le second a été modélisé par une contrainte normale de collage entre la pointe et le massif lors de la décharge, et un exemple de "baiser du contact" est montré figure 4.xv. Le troisième a été modélisé de deux façons différentes, soit par le modèle classique basé sur la courbure locale et la loi de Laplace (surtout utilisé en mécanique des fluides), soit par l'introduction d'une membrane précontrainte ("peau de tambour") en surface. Nos comparaisons entre les deux modèles ont montré une bonne correspondance pour les faibles valeurs de tension de surface, mais aussi des problèmes de stabilité numérique pour les fortes valeurs de tension de surface, illustré figure 4.xvi. Nos investigations ont alors révélé que le modèle de la membrane précontrainte était particulièrement stable pour modéliser la tension de surface à la surface des solides.



FIGURE 4.XV. Exemple d'essai d'indentation avec une pointe collante en simulation par EF.

FIGURE 4.XVI. Influence de la tension de surface sur la réponse force - enfoncement d'un matériau élastique (indenteur sphérique).

Améliorations et perspectives. Les phénomènes de surface ne deviennent plus négligeables à mesure que le volume de matière sondé devient plus petit, donc dans le cas d'essais d'indentations aux petites échelles comme par exemple dans les essais d'indentation avec des pointes AFM. Les simulations par EF deviennent alors intéressantes pour modéliser l'influence de chacun de ces phénomènes de surface. Concernant l'adhésion, il s'avère nécessaire de développer des modèles de contact, où l'indenteur est modélisé en entier (et non pas par une zone interdite mobile). Concernant l'adhérence, il conviendrait de corréler la contrainte de collage (grandeur introduite en simulations par EF) à des grandeurs expérimentales d'énergie d'adhésion. Enfin concernant la tension de surface, il conviendrait d'améliorer les algorithmes d'estimation des courbures locales à la surface libre déformée, et d'améliorer le modèle de la peau de tambour afin d'établir une correspondance entre les deux modèles pour les fortes valeurs de tension de surface. Par ailleurs, tout une étude sur l'influence de la tension de surface sur la réponse force - enfoncement reste à faire. Nos derniers travaux sur un matériau élastique proposeraient d'introduire la notion de raideur de surface (indenteur sphérique ou conique). Il serait alors pertinent d'investiguer plusieurs valeurs de tension de surface pour voir l'influence de cette dernière. A l'image de la relation (7.1.5) du chapitre 7 définissant le ratio "propriétés de surface" - "propriétés de volume" par le rapport \wp , on introduit alors la notion de raideur de surface¹⁶, notée $\wp_{surf}^{sphère}$ (resp. \wp_{surf}^{cone}) pour un indenteur sphérique (resp. un indenteur conique) :

$$\wp = \frac{E_{st}}{E_{el}} \propto \frac{\gamma}{E^u \cdot (L_c \cdot \epsilon_r)} \quad \Rightarrow \qquad \wp_{surf}^{sphère} = \frac{\gamma}{E_{eq}} \cdot \frac{1}{R_{tip}} \tag{4.i}$$

$$\wp_{surf}^{cone} = \frac{\gamma}{E_{eq}} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{2\sin \theta \cdot \delta_{max}}$$
(4.ii)

A partir des relations (4.i) et (4.ii), montrant l'influence du rapport γ/E_{eq} (propriétés mécaniques) et celle de la courbure locale moyenne maximale (géométrie de l'indenteur), il serait intéressant d'établir le seuil pour $\wp_{surf}^{sphère}$ ou \wp_{surf}^{cone} au delà duquel la tension de surface modifie la réponse élastique. Les premiers travaux du PR. FOND sur des cônes ¹⁷ aux figures 4.xvii et 4.xviii montrent l'influence de la tension de surface aux faibles enfoncements, puis le retour à la solution élastique aux enfoncments plus prononcés. Toutes ces investigations permettraient de mieux comprendre, mais aussi de décorreler l'influence des phénomènes de surface dans les problèmes de contact aux petites échelles, ce qui permettrait notamment une meilleure estimation des modules d'Young dans de tels essais sur matériaux à comportement fortement élastique.



FIGURE 4.XVII. Essais d'indentation sur matériau élastique avec tension de surface pour différents cones (1).

FIGURE 4.XVIII. Essais d'indentation sur matériau élastique avec tension de surface pour différents cones (2).

^{16.} Le rayon de l'indenteur sphérique est noté R_{tip} , l'enfoncement maximal sous la surface est δ_{max} , et θ désigne le demi - angle au sommet du cone.

^{17.} Les valeurs suivantes ont été prises : $\gamma = 0.03[N/m]$, K = 2[GPa], G = 0.33[MPa] et $E \approx 3G = 1[MPa]$ ($\nu \approx 0.5$), soit globalement le comportement d'un *PDMS* (élastomère) à température ambiante.

Cinquième partie

Moyens mis en oeuvre

CHAPITRE 8

Modélisation de la matière - Mécanique des milieux continus

Sommaire

1.	Description du mouvement et objectivité	$\boldsymbol{230}$
1.1.	Les descriptions du mouvement	230
1.2.	Le principe d'objectivité	230
2.	Les principaux outils utilisés en MMC	$\boldsymbol{231}$
2.1.	Mesure des contraintes	232
2.2.	Mesure des déformations et des vitesses de déformations	234
2.3.	La loi de comportement matériau utilisée	235

Ce chapitre 8 a pour vocation de détailler les principales notions utilisées en MMC et les principaux outils utilisés aux chapitres 6 et 7, concernant la modélisation de l'essai d'indentation sur un matériau quelconque en utilisant les simulations par méthode des éléments finis (EF). Tout d'abord, les notions de contraintes, de déformations et de vitesses de déformation dans un milieu continu y seront succintement abordées. Ensuite, la loi de comportement utilisée dans nos travaux sera expliquée. L'intérêt de séparer ces notions de l'exposé des résultats aux chapitres 6 et 7 est principalement d'alléger l'exposé de ces derniers, et de se focaliser sur l'application des simulations par EF concernant la mécanique du contact sur surface de polymère. Le logiciel utilisé est CAST3M ©. Par contre, l'ensemble des notions concernant les déplacements entre la configuration initiale et la configuration déformée, les équations d'équilibre et les théorèmes généraux sur le mouvement d'un milieu continu déformables peut être trouvé dans [55, 59]. Nous nous sommes efforcés au maximum de reprendre les notations classiquement utilisées dans les ouvrages traitant du sujet.

1. Description du mouvement et objectivité

En MMC, il y a deux types d'approches pour décrire le mouvement d'un milieu continu [97] : la représentation lagrangienne et la représentation eulérienne. L'étude de la déformation d'un solide introduit des grandeurs vectorielles et tensorielles, dont une propriété importante est la notion d'objectivité (l'invariance par changement rigide de référentiel).

1.1. Les descriptions du mouvement

En description lagrangienne, on suit le mouvement d'une particule dans un repère R_{obs} (galiléen) d'origine O, qui se trouve en P à l'instant t ($\overrightarrow{OP} = \overrightarrow{r}_P(t)$). On définit pour cette particule, sa vitesse instantanée, son accélération instantanée, et sa trajectoire (donnée par la loi de $\vec{r_p}$ et les conditions initiales). Cette description a l'inconvénient de nécessiter la connaîssance de la loi de mouvement pour chaque particule. En description eulérienne, on se place en un point d'observation M fixe dans le repère d'observation (galiléen). Ce point M est repéré par $\vec{r}_M = \overline{OM}$. La vitesse locale $\vec{v}(M;t)$ du milieux continu en M à l'instant t est fonction des variables indépendantes \vec{r}_M et t. Cette description est surtout réservée à la mécanique des fluides, car les particules étudiées sont soumises à de grands déplacements. En mécanique des solides déformables, la formulation langrangienne est généralement retenue, puisque l'on connaît le mouvement des points matériels du solide en mouvement. Elle est particulièrement commode pour les petites déformations (transformations infinitésimales). Lorsque le mouvement occasionne de grandes déformations (transformations finies), les choses se compliquent considérablement [91]. Une théorie approchée datant des années 70, qui est implantée dans le logiciel CAST3M ©, consiste à utiliser l'approche eulérienne, tout en gardant un suivi langrangien des particules, pour procéder à des intégrations le long d'un chemin de chargement.



FIGURE 8.1.1. Description langrangienne et eulérienne.

1.2. Le principe d'objectivité

La position du point P lue dans un repère R_{obs} (galiléen) d'origine O est $\vec{x} = \overrightarrow{OP}$, et celle lue dans un repère R^*_{obs} (galiléen) d'origine O^* est $\vec{x}^* = \overrightarrow{OP}^*$. La relation entre les deux est donnée par une rotation rigide $\widetilde{Q}(t)$ et une translation rigide $\vec{V}(t)$, avec $\vec{x}^* = \widetilde{Q}(t)\vec{x} + \vec{V}(t)$. Toute grandeur vectorielle \vec{u} se transformant par changement de référentiel selon $\vec{u}^* = \widetilde{Q}\vec{u}$ est dite objective. Toute grandeur tensorielle, d'ordre 2, \widetilde{T} se transformant par changement de référentiel selon $\widetilde{T}^* = \widetilde{Q}\widetilde{T}\widetilde{Q}^T$ est dite objective. Ce principe est particulièrement important pour écrire les lois de comportement matériau.

2. Les principaux outils utilisés en MMC

On considère le mouvement d'un système matériel continu de configuration de référence D_0 (de frontière ∂D_0) et de configuration déformée D (de frontière ∂D) (cf. Fig 8.2.1). La position des points dans la configuration de référence est notée \vec{X} , et celle dans la configuration déformée est notée \vec{x} . On définit alors les différents outils tensoriels suivants.



FIGURE 8.2.1. Déformation d'un milieu continu entre la configuration de référence et la configuration déformée.

Dans la plupart des problèmes rencontrés en MMC, un point P de l'espace est repéré classiquement par ses coordonnées cartésiennes (x; y; z) dans un repère orthonormé direct $(O; \vec{e_1}; \vec{e_2}; \vec{e_3})$. Néanmoins, pour les problèmes à symétrie cylindrique, comme c'est le cas pour notre étude, il est préférable de se placer dans un système de coordonnées curvilignes particulier¹ : il s'agit ici du système de coordonnées cylindriques. Pour cela, il est introduit un nouveau repère orthonormé direct $(O; \vec{e_r}; \vec{e_\theta}; \vec{e_z})$, où le point P de l'espace est repéré par ses coordonnées cylindriques $(r; \theta; z)^2$, avec naturellement $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ et z = z (cf. Fig 8.2.2). À ce moment là, un déplacement élémentaire $d\vec{u}$ s'écrira dans le repère $(O; \vec{e_r}; \vec{e_\theta}; \vec{e_z}) : d\vec{u} = dr \cdot \vec{e_r} + rd\theta \cdot \vec{e_\theta} + dz \cdot \vec{e_z}$.



FIGURE 8.2.2. Système de coordonnées cartésiennes et cylindriques.

^{1.} Plus d'informations sur les systèmes de coordonnées curvilignes sont présentées dans [1].

^{2.} En effet, r est la distance OP', où P' est la projection du point P dans le plan $(0; \vec{e_1}; \vec{e_2})$ parallèlement à $\vec{e_3}$, et θ est l'angle que fait OP' avec l'axe porté par le vecteur $\vec{e_1}$.

2.1. Mesure des contraintes

En un point P du milieu dans la configuration déformée et à un instant donné, la force élémentaire $d\vec{F}$ (de contact ou de cohésion) exercée, à travers une surface élémentaire imaginaire dS passant par ce point et y admettant le vecteur unité normal \vec{n} sortant, par la matière située du coté de \vec{n} sur celle située du coté opposé, est [91] :

$$d\vec{F} = \tilde{\sigma}d\vec{S} \quad avec \quad d\vec{S} = dS \cdot \vec{n} \tag{8.2.1}$$

Dans la relation (8.2.1), $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(\vec{x};t)$ est le tenseur des contraintes de Cauchy (cf. Fig 8.2.3). Il est défini sur la configuration déformée, et représente l'état des contraintes en un point du milieu. Ce tenseur est symétrique (équilibre des moments, donc des cisaillements), c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, et objectif. Il est fonction du point et de l'instant, et mesure les interactions mécaniques internes entre les points matériels dans un solide³. Si on rapporte à présent la force élémentaire $d\vec{F}$ sur la surface élémentaire imaginaire dS_0 dans la configuration initiale, il est alors possible de définir le tenseur des contraintes de Piola - Kirchhoff 1 par la relation (8.2.2) :

$$d\vec{F} = \tilde{\sigma}_0 d\vec{S}_0 \quad avec \quad d\vec{S}_0 = dS_0 \cdot \vec{n}_0 \tag{8.2.2}$$

Si le tenseur des contraintes de Cauchy représente plutôt l'état des contraintes "vraies" (ou spatiales) en un point, le tenseur des contraintes de Piola - Kirchhoff 1, $\tilde{\sigma}_0 = \tilde{\sigma}_0(\vec{X};t)$, représente plutôt l'état des contraintes "conventionnelles" (ou nominales) en un point. On peut d'ailleurs montrer que : $\tilde{\sigma}_0 = J\tilde{F}^{-1}\tilde{\sigma} = J\tilde{\sigma}\tilde{F}^{-T}$, avec $J = det(\tilde{F})$ [1,91]. Il n'est pas symétrique (contrairement à $\tilde{\sigma}$), et mentionner son existence était important, parmis les autres mesures de contraintes de Piola - Kirchhoff 2, etc...).

2.1.1. Etat de contrainte en un point

Pour modéliser l'état de contrainte au point P, le tenseur des contraintes est représenté par une matrice, dont les lignes contiennent les projections des vecteurs $\vec{T_i}$ sur les vecteurs de base $\vec{e_k}$. Les $\vec{T_i}$ représentent la densité surfacique de force agissant sur une surface infinitésimale dont la normale est l'un des trois axes du repère d'observation (cf. Fig 8.2.3), avec : $\vec{T_i} = \sigma_{ik}\vec{e_k}$, i =(1; 2; 3). La densité surfacique de force \vec{T} au point P à travers la surface élémentaire imaginaire dS vaut alors par définition $\vec{T} = d\vec{F}/dS = \tilde{\sigma}^T \vec{n} = \tilde{\sigma} \vec{n}$. Suivant que le problème présente une symétrie d'axe (indentations avec des indenteurs axisymétriques) ou non, le problème est résolu soit en coordonnées cartésiennes (B. Cart. et i = (1; 2; 3) correspond à i = (x; y; z)), soit en coordonnées cylindriques $(r; \theta; z)$ (B. Cyl. et i = (1; 2; 3) correspond à $i = (r; \theta; z)$). Le tenseur des contraintes de Cauchy prend alors la forme générale suivante (cf. Fig 8.2.3) :

$$\widetilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}_{B. \ Cart. \ ou \ Cyl.}$$
(8.2.3)

^{3.} Pour les composantes, notées généralement σ_{ij} , la convention adoptée est : le premier indice concerne la normale à la facette (donc suivant la direction i), le second indice concerne la direction de la composante (donc suivant la direction j).

2.1.2. Partie sphérique et déviatorique

Le tenseur des contraintes de Cauchy est souvent décomposé en une part sphérique (à laquelle on attribue souvent le changement de volume), notée $\tilde{\sigma}^s$, et une part déviatorique (à laquelle on attribue souvent le changement de forme), notée $\tilde{\sigma}^d$:

$$\widetilde{\sigma} = \widetilde{\sigma}^d + \widetilde{\sigma}^s = \widetilde{\sigma}_d - P_h \cdot \widetilde{I} \tag{8.2.4}$$

Dans la relation (8.2.4), P_h désigne la pression normale moyenne ou hydrostatique (appelée souvent simplement pression), avec $P_h := -tr(\tilde{\sigma})/3$ (tr désigne la trace d'un tenseur).





FIGURE 8.2.3. Définition du tenseur des contraintes de Cauchy en un point P d'un milieu. A gauche, l'état des contraintes en ce point est représenté en coordonnées cartésiennes sur un parallélépipède rectangle infinitésimal de côtés dx, dy et dz. A droite, l'état des contraintes en ce point est représenté en coordonnées cylindriques sur un quartier infinitésimal de côtés dr, $rd\theta$ et dz. Les composantes sont représentées sur seulement trois facettes orthogonales unes à unes par soucis de clareté.

2.2. Mesure des déformations et des vitesses de déformations

Il existe une grande variété de tenseurs permettant de mesurer la déformation. Lorsque l'amplitude du mouvement d'un solide est petite devant celle de ces dimensions, l'hypothèse des petites perturbations (*HPP*), regroupant trois catégories de petits mouvements ($\vec{u} = \vec{u}(\vec{X};t)$ est le vecteur déplacement, est invoquée [**59**]. On distingue *le petit déplacement*, si et seulement si $\|\vec{u}\| \ll L_p$, *la petite transformation*, si et seulement si $\|\vec{Grad}(\vec{u})\| \ll \|\tilde{I}\|$, et enfin *la petite déformation*, si et seulement si $\|2\tilde{\epsilon}_{GL}\| \ll \|\tilde{I}\|$. On défini le tenseur des déformations infinitésimales (8.2.5), noté $\tilde{\epsilon}_{HPP} = \tilde{\epsilon}_{HPP}(\vec{X};t)$.

$$\widetilde{\epsilon}_{HPP} = \frac{1}{2} \left[\overrightarrow{Grad}(\vec{u}) + (\overrightarrow{Grad}(\vec{u}))^T \right]$$
(8.2.5)

Le tenseur (s.2.5) peut être étendu au cas des transformations finies par le tenseur des déformations de Green - Lagrange droit (ou tenseur matériel de déformation quadratique), noté $\tilde{\epsilon}_{GL} = \tilde{\epsilon}_{GL}(\vec{X};t)$, tel que $2\tilde{\epsilon}_{GL} = (\tilde{F}^T\tilde{F} - \tilde{I})$, où \tilde{F} est le tenseur nominal gradient de la transformation. Il n'est pas objectif, et mesure la déformation par rapport à la configuration initiale non - déformée : il correspond à un point de vue langrangien. Une autre approche consiste à utiliser des grandeurs eulériennes pour mesurer les déformations. Comme pour le tenseur des contraintes, en un point P du milieu dans la configuration déformée et à un instant donné, on défini le tenseur vitesses spatiales⁴ de la transformation non objectif, noté \tilde{L} :

$$d\vec{v}(\vec{x};t) = \widetilde{L}d\vec{x} \quad avec \ aussi \quad \widetilde{L} = \widetilde{F}\widetilde{F}^{-1} \tag{8.2.6}$$

Le tenseur des taux de déformations \widetilde{D} est alors introduit (8.2.7) (ou tenseur vitesses spatiales de déformations), et le tenseur des taux de rotations \widetilde{W} (8.2.8) (ou tenseur vitesses spatiales de rotations, non objectif). Le tenseur \widetilde{D} est intéressant, car il permet de définir un acroissement de déformation naturelle du type "dL/L", et est objectif. Il est utilisé en transformations finies, avec grandes déformations, sous le logiciel **Cast3M**.

$$\widetilde{D} = 0.5 \cdot (\widetilde{L} + \widetilde{L}^T) \tag{8.2.7}$$

$$\widetilde{W} = 0.5 \cdot (\widetilde{L} - \widetilde{L}^T) \tag{8.2.8}$$

Le tenseur de déformations naturelles ou cumulées $\tilde{\epsilon}_v$, à la relation (8.2.9), constitue une mesure de déformations en transformations finies par intégration sur tout le trajet d'une "particule" de matière entre l'instant initial de chargement t_0 et l'instant t^5 .

$$\widetilde{\epsilon}_v = \int_{t_0}^t \widetilde{d} \epsilon_v \quad avec \quad \widetilde{d} \epsilon_v = \widetilde{D} dt \tag{8.2.9}$$

REMARQUE 8.2.1. On remarquera que $d(\tilde{\epsilon}_{GL})/dt = \tilde{F}^T \tilde{D} \tilde{F}$. Dans le cas des petites transformations, où $\tilde{F} \approx \tilde{I}$, les différents tenseurs langrangiens et eulériens coïncident bien. Par abus de langage, $\tilde{\epsilon}_{HPP}$, $\tilde{\epsilon}_{GL}$ et $\tilde{\epsilon}_v$ seront notés $\tilde{\epsilon}$.

^{4.} Il est le gradient (par rapport aux coordonnées spatiales) du vecteur vitesse spatial en un point P.

^{5.} En toute rigueur, il faudrait noter $\tilde{\epsilon}_v = \int_{t_0}^t \widetilde{D}(\tau) d\tau$.

2.3. La loi de comportement matériau utilisée

Une transformation est décomposée en une transformation réversible et irréversible. Le tenseur nominal gradient de la transformation \tilde{F} est décomposé, à la relation (8.2.10), en un tenseur gradient de la transformation viscoélastique \tilde{F}_{ve} , et un tenseur gradient de la transformation viscoélastique \tilde{F}_{ve} , et un tenseur gradient de la transformation viscoélastique \tilde{F}_{ve} , et un tenseur gradient de la transformation viscoélastique \tilde{F}_{ve} , et un tenseur gradient de la transformation viscoplastique \tilde{F}_{vp} , ce qui introduit la notion de configuration intermédiaire relachée (cf. Fig 8.2.4) [24,57–59,91]. A partir de cette décomposition multiplicative, il vient la relation (8.2.11) à la base de la formulation en grandes déformations utilisée sous **Cast3M**, et dont nous proposons un bref descriptif. Cette formulation invoque aussi la notion de dérivée objective du tenseur des contraintes de Cauchy.

$$\widetilde{F} = \widetilde{F}_{ve}\widetilde{F}_{vp} \qquad et \qquad \widetilde{F}^{-1} = \widetilde{F}_{vp}^{-1}\widetilde{F}_{ve}^{-1} \tag{8.2.10}$$

$$\tilde{\widetilde{F}} = \tilde{\widetilde{F}}_{ve}\tilde{F}_{vp} + \tilde{F}_{ve}\tilde{\widetilde{F}}_{vp}$$
(8.2.11)



FIGURE 8.2.4. Décomposition multiplicative du \widetilde{F} en une part viscoélastique et une part viscoplastique.

A partir des relations (8.2.10) et (8.2.11), et de la définition (8.2.6), le tenseur des vitesses spatiales \widetilde{L} devient comme à la relation (8.2.12). Dans l'hypothèse de petites déformations viscoélastiques $\widetilde{F}_{ve} \approx \widetilde{I}$, il vient l'approximation (8.2.13), qui permet d'introduire une décomposition additive des vitesses en une part élastique et une part plastique, ce qui s'écrit : $\widetilde{L} \approx \widetilde{L}_{ve} + \widetilde{L}_{vp}$.

$$\widetilde{L} = \widetilde{\widetilde{F}}_{ve}\widetilde{F}_{ve}^{-1} + \widetilde{F}_{ve}\dot{\widetilde{F}}_{vp}\widetilde{F}_{vp}^{-1}\widetilde{F}_{ve}^{-1}$$
(8.2.12)

$$\widetilde{L} \approx \widetilde{\widetilde{F}}_{ve} \widetilde{F}_{ve}^{-1} + \widetilde{\widetilde{F}}_{vp} \widetilde{F}_{vp}^{-1}$$
(8.2.13)

En notant $\widetilde{D} = \dot{\widetilde{\epsilon}}$, il vient la relation (8.2.14) en utilisant la définition (8.2.7), traduisant une composition des taux déformations. Pour remonter aux déformations naturelles, les taux de déformations sont intégrés sur l'histoire du chargement par la relation (8.2.15).

$$\dot{\widetilde{\epsilon}} = \dot{\widetilde{\epsilon}}_{ve} + \dot{\widetilde{\epsilon}}_{vp} \qquad \Rightarrow \qquad \widetilde{\epsilon} = \int_{t_0}^t \dot{\widetilde{\epsilon}} dt = \widetilde{\epsilon}_{ve} + \widetilde{\epsilon}_{vp} \tag{8.2.14}$$

avec
$$\tilde{\epsilon}_{ve} = \int_{t_0}^t \dot{\tilde{\epsilon}}_{ve} dt$$
 et $\tilde{\epsilon}_{vp} = \int_{t_0}^t \dot{\tilde{\epsilon}}_{vp} dt$ (8.2.15)

De la même façon que précédemment, le tenseur nominal gradient de la transformation \tilde{F}_{ve} est décomposé, à la relation (8.2.16), en un tenseur gradient de la transformation élastique instantané \tilde{F}_{e} , et un tenseur gradient de la transformation élastique retardée \tilde{F}_{er} , ce qui introduit la notion de configuration complètement relachée (cf. Fig 8.2.4). A partir de cette décomposition multiplicative, il vient la relation (8.2.17).

$$\widetilde{F}_{ve} = \widetilde{F}_{e}\widetilde{F}_{er} \qquad et \qquad \widetilde{F}_{ve}^{-1} = \widetilde{F}_{er}^{-1}\widetilde{F}_{e}^{-1}$$

$$\dot{\sim} \qquad \dot{\sim} \qquad \dot{\sim} \qquad \dot{\sim} \qquad (8.2.16)$$

$$\widetilde{\widetilde{F}}_{ve} = \widetilde{\widetilde{F}}_{e}\widetilde{\widetilde{F}}_{er} + \widetilde{\widetilde{F}}_{e}\widetilde{\widetilde{F}}_{er}$$
(8.2.17)

A partir des relations (8.2.16) et (8.2.17), et de la définition (8.2.6), le tenseur \widetilde{L}_{ve} devient comme à la relation (8.2.18). Puisque l'on suppose des petites déformations élastiques en général $\widetilde{F}_e \approx \widetilde{I}$, il vient l'approximation (8.2.19), qui permet d'introduire une décomposition additive des vitesses viscoélastiques en une part élastique et une part élastique retardée, ce qui s'écrit : $\widetilde{L}_{ve} \approx \widetilde{L}_e + \widetilde{L}_{er}$.

$$\widetilde{L}_{ve} = \widetilde{\widetilde{F}}_{e} \widetilde{\widetilde{F}}_{e}^{-1} + \widetilde{\widetilde{F}}_{e} \dot{\widetilde{F}}_{er} \widetilde{\widetilde{F}}_{er}^{-1} \widetilde{\widetilde{F}}_{e}^{-1}$$
(8.2.18)

$$\widetilde{L}_{ve} \approx \widetilde{F}_{e}\widetilde{F}_{e}^{-1} + \widetilde{F}_{er}\widetilde{F}_{er}^{-1}$$
(8.2.19)

Au final, il vient la relation (8.2.20) en utilisant la définition (8.2.7), traduisant encore une composition des taux déformations. Pour remonter aux déformations naturelles, les taux de déformations sont intégrés sur l'histoire du chargement par la relation (8.2.21).

$$\dot{\widetilde{\epsilon}}_{ve} = \dot{\widetilde{\epsilon}}_{e} + \dot{\widetilde{\epsilon}}_{er} \qquad \Rightarrow \qquad \widetilde{\epsilon}_{ve} = \int_{t_0}^t \dot{\widetilde{\epsilon}}_{ve} dt = \widetilde{\epsilon}_{e} + \widetilde{\epsilon}_{er} \tag{8.2.20}$$

avec
$$\tilde{\epsilon}_e = \int_{t_0}^t \dot{\tilde{\epsilon}}_e dt$$
 et $\tilde{\epsilon}_{er} = \int_{t_0}^t \dot{\tilde{\epsilon}}_{er} dt$ (8.2.21)

La formulation en déformations adoptée a donc été développée, et est basée sur une décomposition additive des taux de déformation : $\dot{\tilde{\epsilon}} = \dot{\tilde{\epsilon}}_{ve} + \dot{\tilde{\epsilon}}_{vp} = \dot{\tilde{\epsilon}}_e + \dot{\tilde{\epsilon}}_{er} + \dot{\tilde{\epsilon}}_{vp}$. Il est proposé à présent un descriptif concernant les lois utilisées pour modéliser un comportement élastoviscoélastoviscoplastique (cf. Fig 8.2.5). Les paramètres matériaux y seront d'ailleurs introduits.

2.3.1. Dérivée objective du tenseur des contraintes

La formulation en grands déplacements et grandes déformations adoptée ici exige l'introduction d'une dérivée objective remplaçant la dérivée non - objective $\dot{\sigma}$ par $\check{\sigma}$. La dérivée de Jaumann est la plus intéressante. Elle n'est pas disponible sous **Cast3M** pour le modèle de fluage polynomial. La dérivée de Truesdell à la relation (8.2.22) a été choisie, et convient dans le cas d'une plasticité isochore $(tr(\tilde{D}_{vp}) = 0)$ [57].

$$\ddot{\widetilde{\sigma}} = \dot{\widetilde{\sigma}} - \widetilde{L}\widetilde{\sigma} - \widetilde{\sigma}\widetilde{L}^T + (tr\widetilde{L})\cdot\widetilde{\sigma} \quad \to \quad \dot{\widetilde{\sigma}}$$
(8.2.22)



FIGURE 8.2.5. Schéma du modèle rhéologique utilisé.

2.3.2. Part viscoélastique

Nous avons implanté avec l'aide du Pr. FOND une généralisation en trois dimensions d'un modèle viscoélastique de type Cunat *et al.* sous **Cast3M**. Ce modèle est physiquement fondé, et est basé sur l'approche DNLR (Distribution of Non Linear Relaxation) proposée initialement par Cunat [92, 98–103]. L'exposant u concerne les grandeurs instantanées, et l'exposant r concerne les grandeurs relaxées.

Elasticité instantanée. Tout d'abord, les contraintes instantanées $\tilde{\sigma}^u$ sont données par la relation (8.2.23) ou bien (8.2.24). Cette dernière est la loi classique d'élasticité tridimensionnelle liant les contraintes aux déformations élastiques initiales, représentées par le tenseur $\tilde{\epsilon}_{ve}$, à partir des coefficients de Lamé instantanés λ^u et μ^u . Ceci correspond à la réponse instantanée de chaque branche viscoélastique sur la figure 8.2.5, quand chaque piston n'a pas le temps de relaxer. Les grandeurs instantanées (ou non relaxées) E^u , ν^u , G^u et K^u désignent le module d'Young, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement et le module de compressibilité du matériau.

$$\widetilde{\sigma}^{u} = 2\mu^{u} \cdot \widetilde{\epsilon}_{ve} + \lambda^{u} \cdot tr(\widetilde{\epsilon}_{ve}) \cdot \widetilde{I}$$
(8.2.23)

$$\widetilde{\sigma}^{u} = \frac{E^{u}}{1+\nu^{u}} \cdot \left(\widetilde{\epsilon}_{ve} + \frac{\nu^{u}}{1-2\nu^{u}} \cdot tr(\widetilde{\epsilon}_{ve}) \cdot \widetilde{I}\right)$$
(8.2.24)

avec
$$\mu^{u} = G^{u} = \frac{E^{u}}{2(1+\nu^{u})}$$
 (8.2.25)

$$et \quad \lambda^{u} = K^{u} - \frac{2}{3} \cdot G^{u} = \frac{\nu^{u} E^{u}}{(1 + \nu^{u})(1 - 2\nu^{u})}$$
(8.2.26)

La matrice d'élasticité \widetilde{C}^u (pour le matériau isotrope), qui lie alors les contraintes instantanées aux déformations élastiques instantanées initiales par la relation classique $\sigma_{ij}^u = C_{ijkl}^u \cdot (\epsilon_{ve})_{kl}$ (la convention d'Einstein est utilisée), soit $\widetilde{\sigma}^u = \widetilde{C}^u \widetilde{\epsilon}_{ve}$, est alors :

$$\widetilde{C}^{u} = \begin{bmatrix} \lambda^{u} + 2\mu^{u} & \lambda^{u} & \lambda^{u} & 0 & 0 & 0 \\ \lambda^{u} & \lambda^{u} + 2\mu^{u} & \lambda^{u} & 0 & 0 & 0 \\ \lambda^{u} & \lambda^{u} & \lambda^{u} + 2\mu^{u} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu^{u} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu^{u} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu^{u} \end{bmatrix}$$
(8.2.27)

Elasticité retardée ou relaxée. Ensuite, chaque piston relaxe dans le temps et les contraintes évoluent vers leur état relaxé. L'équation de relaxation pour une branche j est donnée par la relation suivante :

$$\dot{\tilde{\sigma}}^{j} = \dot{\tilde{\sigma}}^{u,j} - \frac{\tilde{\sigma}^{j} - \tilde{\sigma}^{r,j}}{\tau_{j}}$$
(8.2.28)

Nous envisageons le cas où seule la partie déviatorique relaxe dans le temps. Il vient alors la relation (8.2.29), où $G^{r,j}$ désigne le module de cisaillement relaxé de la branche j^6 :

$$\dot{\tilde{\sigma}}^{j} = \dot{\tilde{\sigma}}^{u,j} - \frac{\tilde{\sigma}^{d,j} - 2G^{r,j} \cdot \tilde{\epsilon}^{d}_{ve}}{\tau_{j}}$$
(8.2.29)

Finalement, il est associé à chaque branche une pondération p_0^j . Si le modèle contient p branches, la réponse globale du modèle sera une somme pondérée des $\dot{\sigma}^j$, soit la relation (8.2.30), où les paramètres de viscoélasticité de la loi matériau sont les τ_j , les $G^{r,j}$ et les p_0^j . Notre modèle utilisé contient p = 6 branches de relaxation.

$$\dot{\widetilde{\sigma}} = \sum_{j=1}^{p} p_0^j \cdot \dot{\widetilde{\sigma}}^j = \sum_{j=1}^{p} \left[p_0^j \cdot \dot{\widetilde{\sigma}}^{u,j} - p_0^j \cdot \left(\frac{\widetilde{\sigma}^{d,j} - 2G^{r,j} \cdot \widetilde{\epsilon}_{ve}^d}{\tau_j} \right) \right]$$
(8.2.30)

Le terme $p_0^j \cdot \dot{\tilde{\sigma}}^{u,j}$ est la réponse instantanée élastique de la branche j avec ⁷ :

$$\dot{\tilde{\sigma}}^{u,j} = \dot{\tilde{\sigma}}^u = 2\mu^u \cdot \dot{\tilde{\epsilon}}_{ve} + \lambda^u \cdot tr(\dot{\tilde{\epsilon}}_{ve}) \cdot \tilde{I} \quad et \quad \sum_{j=1}^p p_0^j = 1$$
(8.2.31)

Ainsi, les déformations élastiques, telles que $\dot{\tilde{\epsilon}}_e = (\tilde{C}^u)^{-1} \dot{\tilde{\sigma}}$, diminuent dans le temps au profit des déformations élastiques retardées, ce qui donne :

$$\dot{\widetilde{\epsilon}}_{e} = (\widetilde{C}^{u})^{-1} \dot{\widetilde{\sigma}}^{u} - (\widetilde{C}^{u})^{-1} \left(\sum_{j=1}^{p} p_{0}^{j} \cdot \frac{\widetilde{\sigma}^{j} - \widetilde{\sigma}^{r,j}}{\tau_{j}} \right) = \dot{\widetilde{\epsilon}}_{ve} - \dot{\widetilde{\epsilon}}_{er}$$
(8.2.32)

2.3.3. Part viscoplastique

Les déformations irréversibles viennent du fluage viscoplastique. Cette part inélastique est modélisée par une loi de fluage polynomiale (8.2.33), où $\dot{\epsilon}_f$ et σ_{VM} sont la vitesse de déformation de fluage équivalente et la contrainte équivalente de von Mises.

$$\dot{\widetilde{\epsilon}}_{vp} = \frac{3}{2} \cdot \dot{\epsilon}_f \cdot \frac{\widetilde{\sigma}^d}{\sigma_{VM}}$$
(8.2.33)

$$avec \quad \dot{\epsilon}_f = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \left(\dot{\tilde{\epsilon}}_{vp} : \dot{\tilde{\epsilon}}_{vp}\right)} = A_0 + A_1 \cdot \sigma_{VM}^{A_2} + A_3 \cdot \sigma_{VM}^{A_4} + A_5 \cdot \sigma_{VM}^{A_6} \tag{8.2.34}$$

$$et \quad \sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot (\widetilde{\sigma}^d : \widetilde{\sigma}^d)} \tag{8.2.35}$$

6. En effet, il vient que : $\widetilde{\sigma}^{j} - \widetilde{\sigma}^{r,j} = \widetilde{\sigma}^{s,j} + \widetilde{\sigma}^{d,j} - \widetilde{\sigma}^{s,r,j} - \widetilde{\sigma}^{d,r,j} = \widetilde{\sigma}^{d,j} - \widetilde{\sigma}^{d,r,j}$, avec $\widetilde{\sigma}^{d,r,j} = 2G^{r,j} \cdot \widetilde{\epsilon}^{d}_{ne}$.

^{7.} En l'absence d'élasticité retardée, $\tilde{\epsilon}_{ve}$ devient $\tilde{\epsilon}_{e}$.

CHAPITRE 9

Transition d'échelles - Mécanique des milieux hétérogènes

Sommaire

1.	Echelles d'observation	240
2.	Définition de quelques quantités effectives	241
2.1.	Tenseur gradient de la transformation effectif	241
2.2.	Tenseur des déformations effect if (en HPP)	241
2.3.	Tenseur des contraintes de Cauchy effectif	242
3.	Relations micro - macro	243
3.1.	Les conditions aux limites homogènes	243
3.2.	Reformulation du problème d'homogénéisation	246
3.3.	Théorème du viriel "continu"	248

Dans ce chapitre 9, les principaux outils de micromécanique, appliqués à la transition d'échelle $MMC \rightarrow DM$, sont abordés en vue d'expliquer le lien établi entre certaines grandeurs macroscopiques définies en des macropoints d'un milieu continu et d'autres grandeurs microscopiques définies à des échelles inférieures au macropoint. L'introduction de ce chapitre prend tout son sens au sein de ce travail, puisqu'il permet de faire le lien entre le tenseur des contraintes de Cauchy, grandeur utilisée dans l'approche continu, et le tenseur des contraintes virielles, grandeur introduite pour un milieu discret en simulations de DM.

1. Echelles d'observation

L'homogénéisation consiste à déterminer des propriétés moyennes d'un matériau, à partir de l'étude du Volume Elémentaire Représentatif (VER). Ce VER est le plus petit volume contenant (a priori) toute l'information statistique ou déterministe (cas périodique) caractérisant la répartition et la morphologie des hétérogénéités du matériau [57, 61]. Un tel objectif nécessite alors de définir deux échelles spatiales et deux échelles de temps. Pour ce qui concerne les deux échelles temporelles, il sera expliqué que le lien entre une grandeur instantanée microscopique et une grandeur macroscopique observée pourra être fait en utilisant soit le **postulat** ergodique, soit le postulat de répétabilité. Nous ne nous attarderons donc pas sur cet aspect. Du point de vue spatial, le problème est alors découplé en deux échelles (cf. Fig 9.1.1). Premièrement l'échelle microscopique \vec{x}^m , où les variations spatiales des contraintes et des déformations (notées dans le cas le plus général $\tilde{\sigma}(\vec{x}^m; t)$ et $\tilde{\epsilon}(\vec{x}^m; t)$ respectivement) influencent la réponse macroscopique uniquement à travers leur moyenne sur le VER. Nous remplacerons \vec{x}^m par \vec{x} pour plus de clareté dans les notations, sauf si il y a ambiguité. Deuxièmement l'échelle macroscopique \vec{x}^M , où les gradients des champs macroscopiques en contraintes et en déformations (notés dans le cas le plus général $\widetilde{\Sigma}(\vec{x}^M;t)$ et $\widetilde{E}(\vec{x}^M;t)$ respectivement) sont négligeables pour la réponse à l'échelle de la microstructure. À cette échelle, les contraintes et les déformations représenteront des moyennes sur le RVE. Les grandeurs introduites en MMC, telles que $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(\vec{x}; t)$ et $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(\vec{x}; t)$, devraient normalement être à présent plus rigoureusement écrites de la sorte : $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(\vec{x}^M; t)$ et $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(\vec{x}^M; t)$. Pour éviter toute confusion avec l'échelle microscopique, elles sont notées $\widetilde{\sigma}(\vec{x}^M;t) = \widetilde{\Sigma}(\vec{x}^M;t)$ et $\widetilde{\epsilon}(\vec{x}^M;t) = \widetilde{E}(\vec{x}^M;t)$.

Le passage de l'échelle microscopique vers l'échelle macroscopique (appelé couramment passage "micro - macro") se fait par l'utilisation de grandeurs effectives définies sur le VER et par l'introduction de conditions aux limites particulières sur ce dernier [61]. La taille du VERvérifie toujours $L_a^0 \ll L_a \ll L_{car} \ll L_p$, où L_a^0 désigne une longueur limite thermodynamique en dessous de laquelle la mécanique classique devient inopérante. Une condition nécessaire et suffisante de définition du VER est de contenir toute l'information de microstructure, tout en ayant une taille minimale. Une condition suffisante est simplement de vérifier $L_a \ll L_{car} < L_p$, et de contenir toute l'information de microstructure.



FIGURE 9.1.1. L'homogénéisation idéalise un matériau hétérogène de longueur macroscopique L_p en matériau continu. L'étude microscopique du VER permet d'obtenir des propriétés moyennes, prenant en compte la microstructure, pour l'échelle macroscopique. Ces propriétés moyennes interviennent au niveau de l'idéalisation en matériau continu.
2. Définition de quelques quantités effectives

On considère à présent le mouvement $\vec{x} = \vec{x}(\vec{X};t)$

- (1) soit d'un VER,
- (2) soit éventuellement de l'un de ses sous domaines (mais il faudra à ce moment là être beaucoup plus vigilant, car un tel domaine ne sera plus représentatif de la microstructure : on parlera alors plus généralement de Volume Elémentaire VE),

de configuration de référence D_0 (de frontière ∂D_0 orientée par la normale sortante \vec{n}_0 , et de volume V_{D_0}) et de configuration déformée D (de frontière ∂D orientée par la normale sortante \vec{n} , et de volume V_D) (cf. Fig 8.1.1). Un élément de surface (respectivement de volume) dans la configuration de référence sera noté dS_0 (respectivement dV_0). Cet élément de surface (respectivement de volume) dans la configuration déformée sera noté dS (respectivement dV).

Les tenseurs effectifs suivants sont alors définis [90] (cf. Fig 9.2.1). Le terme "effectif" désigne des grandeurs moyennes définis sur le contour d'un domaine d'un certain volume. Néanmoins, ce terme remplacera le terme "moyen", afin d'éviter toute confusion avec les moyennes généralement effectuées sur un volume en homogénéisation quasi-statique. D'ailleurs pour Costanzo *et al.* [104], l'utilisation de ces grandeurs effectives est une meilleure mesure de la valeur moyenne de la grandeur considérée qu'une moyenne de volume simple, car elle se base sur ce qui se passe sur la frontière de l'élément de volume. C'est pour cette raison que nous choisissons de conserver cette approche, et donc d'utiliser ces grandeurs effectives. Il en existe bien évidemment d'autres, mais nous ne présenterons que celles convenant à notre étude.

2.1. Tenseur gradient de la transformation effectif

Il est défini sur la configuration de référence D_0 par la relation suivante¹:

$$\prec \widetilde{F} \succ = \frac{1}{V_{D_0}} \cdot \int_{\partial D_0} \vec{x} \otimes \vec{n}_0 dS_0 = \frac{1}{V_{D_0}} \cdot \int_{D_0} \widetilde{F} dV_0 \tag{9.2.1}$$

Ce tenseur matérialise le tenseur gradient de transformation effectif ou moyen d'un domaine, de sa configuration de référence vers sa configuration déformée.

2.2. Tenseur des déformations effectif (en HPP)

Il est défini sur la configuration de référence D_0 par la relation suivante² :

$$\prec \widetilde{\epsilon} \succ = \frac{1}{2V_{D_0}} \cdot \int_{\partial D_0} (\vec{u} \otimes \vec{n}_0 + \vec{n}_0 \otimes \vec{u}) dS_0 = \frac{1}{V_{D_0}} \cdot \int_{D_0} \widetilde{\epsilon} dV_0 \tag{9.2.2}$$

Ce tenseur matérialise le tenseur de déformation effectif ou moyen (en HPP) d'un domaine, de sa configuration de référence vers sa configuration déformée.

^{1.} Dans la deuxième égalité, le théorème du gradient est utilisé, ainsi que $\overrightarrow{Grad}(\vec{x}) = \widetilde{F}$.

^{2.} Dans la deuxième égalité, le théorème du gradient est utilisé, ainsi que la définition (8.2.5.

2.3. Tenseur des contraintes de Cauchy effectif

Il est défini sur la configuration déformée D par la relation suivante :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \int_{\partial D} (\widetilde{\sigma} \vec{n}) \otimes \vec{x} dS \tag{9.2.3}$$

Ce tenseur matérialise le tenseur de contrainte de Cauchy effectif ou moyen d'un domaine dans sa configuration déformée. Il est symétrique tant que le domaine est en équilibre (équilibre des forces et des moments). Plus précisemment, il rend compte en moyenne de la densité surfacique de force $\vec{T} = \tilde{\sigma}\vec{n}$ agissant sur la frontière d'un domaine dans sa configuration déformée, sans se préoccuper de ce qui se passe à l'intérieur du domaine.



FIGURE 9.2.1. Les quantités effectives, définis sur les contours d'un domaine, permettent de rendre compte en moyenne ce qui se passe dans le *VER* (prise en compte de la microstructure), à partir des champs locaux microscopiques. Ces quantités effectives servent ensuite au niveau d'un macropoint de l'idéalisation en matériau continu (échelle macroscopique).

3. Relations micro - macro

Le calcul de propriétés moyennes spatiales à partir de propriétés locales (relations micro - macro) requière la définition de conditions aux limites convenables, qui permettent de bien poser le problème d'homogénéisation [61].

3.1. Les conditions aux limites homogènes

Ces conditions aux limites sont au nombre de trois (cf. Fig 9.3.1), et permettent de donner un sens à la définition des variables cinématiques et cinétiques effectives, ainsi qu'à donner un sens à la notion de propriétés constitutives effectives [**104**].





FIGURE 9.3.1. Pour bien poser un problème d'homogénéisation, il est nécessaire de choisir parmis trois types de conditions aux limites. Pour les conditions aux limites en déformations uniformes (uniform strain boundary condition), les déplacements sur les contours du domaine sont pilotés via un tenseur préscrit \hat{F} . Pour les conditions aux limites en contraintes uniformes (uniform stress boundary condition), les tractions sur les contours du domaine sont pilotées via un tenseur préscrit $\hat{\Sigma}$. Pour les conditions aux limites périodiques (periodic boundary condition), il est appliqué une transformation périodique au domaine (de sorte que ces faces restent toujours homologues), et les tractions sur des faces homologues de la frontière du domaine sont égales et opposées (équilibre macroscopique).

3.1.1. Condition aux limites en déformations uniformes

Sa définition est la suivante, où $\hat{\widetilde{F}}(t)$ est un tenseur du second ordre préscrit, et à déterminant positif :

$$\vec{x}(\vec{X};t) = \widehat{\widetilde{F}}(t)\vec{X} \quad \forall \vec{X} \in \partial D_0$$
(9.3.1)

Dans ce cas, il est alors possible de montrer que [90] :

$$\prec \widetilde{F} \succ = \widehat{\widetilde{F}} \tag{9.3.2}$$

3.1.2. Condition aux limites en contraintes uniformes

Sa définition est la suivante, où $\widetilde{\Sigma}(t)$ est un tenseur du second ordre préscrit, et symétrique :

$$\widetilde{\sigma}(\vec{x};t)\vec{n}(\vec{x};t) = \widehat{\widetilde{\Sigma}}(t)\vec{n}(\vec{x};t) \quad \forall \vec{x} \in \partial D$$
(9.3.3)

Dans ce cas, il est alors possible de montrer que [90] :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \widetilde{\Sigma} \tag{9.3.4}$$

3.1.3. Condition aux limites périodiques

Sa définition est la suivante, où $\widehat{\widetilde{F}}(t)$ est un tenseur du second ordre préscrit (à déterminant positif), et $\breve{u}(\vec{X};t)$ est un champ de vecteurs déplacements (inconnus) D_0 - périodique. Les conditions (9.3.5) et (9.3.6) interviennent lorsque le milieu est périodique. La forme du domaine D_0 ou D est de sorte que l'on peut "paver" l'espace par translation du domaine :

$$\vec{x}(\vec{X};t) = \widehat{\widetilde{F}}(t)\vec{X} + \breve{\vec{u}}(\vec{X};t) \quad \forall \vec{X} \in \partial D_0$$
(9.3.5)

$$\widetilde{\sigma}(\vec{x};t)\vec{n}(\vec{x};t)$$
 est anti-périodique (9.3.6)

Le champ de vecteurs $\vec{u}(\vec{X};t)$ prend des valeurs égales sur des faces opposées de D_0 . Considérons alors deux points homologues $(\vec{X};\vec{X}_h)$ dans la configuration initiale, séparés par le vecteur $\vec{h}_{\vec{X}}$: $\vec{X} - \vec{X}_h = \pm \vec{h}_{\vec{X}}$. On a de ce fait $\vec{u}(\vec{X};t) = \vec{u}(\vec{X}_h;t)$, et donc, en vertu de la relation (9.3.5) :

$$\left. \begin{array}{l} \vec{x}(\vec{X};t) = \widehat{\widetilde{F}}(t)\vec{X} + \breve{\vec{u}}(\vec{X};t) \\ \vec{x}_{h}(\vec{X}_{h};t) = \widehat{\widetilde{F}}(t)(\vec{X} \pm \vec{h}_{\vec{X}}) + \breve{\vec{u}}(\vec{X}_{h};t) \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{x} - \vec{x}_{h} = \pm \widehat{\widetilde{F}}(t)\vec{h}_{\vec{X}} \tag{9.3.7}$$

Ceci assure que des faces homologues de D_0 restent homologues dans le domaine déformé D, après le processus de déformation (cf. Fig 9.3.2). Egalement, $\tilde{\sigma}(\vec{x};t)\vec{n}(\vec{x};t)$ est un champ de vecteurs défini D - anti-périodique, et vérifie alors la relation suivante, où $(\vec{x};\vec{x}_h)$ sont les images par le processus de déformation de deux points homologues $(\vec{X};\vec{X}_h)$:

$$\widetilde{\sigma}(\vec{x};t)\vec{n}(\vec{x};t) = -\widetilde{\sigma}(\vec{x}_h;t)\vec{n}(\vec{x}_h;t)$$
(9.3.8)

Originellement dans [90], c'est le champ $\tilde{\sigma}_0(\vec{X};t)\vec{n}(\vec{X})$ qui est défini D_0 - anti-périodique. Cependant en vertue de la relation (8.2.2) et de la périodicité de \vec{u} , il est possible de dire que $\tilde{\sigma}(\vec{x};t)\vec{n}(\vec{x};t)$ est un champ de vecteurs défini D - anti-périodique. Dans ce cas, en remarquant que l'intégrale de contour d'un champ périodique est le tenseur nul et en utilisant le résultat trouvé en (9.3.2), il est possible de montrer que :

$$\prec \widetilde{F} \succ = \widehat{\widetilde{F}} \quad car \quad \int_{\partial D_0} \breve{\vec{u}}(\vec{X}; t) \otimes \vec{n}_0 dS_0 = \widetilde{0} \tag{9.3.9}$$

Egalement, la condition d'anti - périodicité de $\tilde{\sigma}(\vec{x};t)\vec{n}(\vec{x};t)$ assure que le domaine déformé D est un parallélépipède (face parallèles deux à deux), où chaque face est soumise à un vecteur force de même direction, de même intensité, mais de sens opposé à celui de sa face homologue. Ceci entraîne que le parallélépipède vérifie l'équilibre statique macroscopique des forces. Le calcul de $\prec \tilde{\sigma} \succ$ sur ce parallélépipède donnera alors l'état de contraite macroscopique en un macropoint. Néanmoins, il est nécessaire de remarquer que la symétrie de ce tenseur (équilibre des moments sur le parallélépipède) n'est pas une condition implicite, même si $\tilde{\sigma}(\vec{x};t)$ est symérique. Nous supposerons alors pour l'instant que si l'équilibre des moments est respecté sur la configuration initiale, alors le processus de déformation engendré par des conditions aux limites périodiques ne l'en éloignera pas.



FIGURE 9.3.2. Dans les conditions aux limites périodiques, la transformation appliquée au domaine conserve les faces homologues initialement. La forme du domaine peut changer : par exemple au cours de la transformation, le domaine passe d'un parallélépipède cubique à un parallélépipède quelconque. Sur cette figure, on illustre le cas en deux dimensions.

3.2. Reformulation du problème d'homogénéisation

Les simulations de Dynamique Moléculaire peuvent en fait être apparentées à un problème d'homogénéisation utilisant les conditions aux limites périodiques. Le problème est celui d'un équilibre dynamique local (où les particules bougent à l'intérieur d'un volume élémentaire), restant un problème de quasi - statique à l'échelle du volume élémentaire. En fait, le VE ou le VER est sujet à des mouvements internes microscopiques qui globalement se compensent, ce qui donne un équilibre macroscopique du VE ou du VER. Notre problème peut alors être formulé de la façon suivante (cf. Fig 9.3.3).

3.2.1. Equilibre à l'échelle microscopique \vec{x}^m

L'équilibre local à cette échelle est dynamique. L'équation d'équilibre (7.1.14) sur la configuration déformée doit être vérifiée. Sur le VER (ou VE), elle s'écrit de la façon suivante :

$$div(\widetilde{\sigma}) + \vec{f}_V = \rho \ddot{\vec{u}} \quad \forall \ \vec{x}^m \in D \ , et, \ \forall \ t$$
(9.3.10)

Après le produit tensoriel de part et d'autre de cette relation par un champ de vecteurs $\vec{w} =$ $\vec{w}(\vec{x};t)$ défini sur D, et après intégration sur le domaine D, nous obtenons :

$$\int_{D} div(\widetilde{\sigma}) \otimes \vec{w}(\vec{x};t) dV = \int_{D} \rho(\vec{x};t) \ddot{\vec{u}}(\vec{x};t) \otimes \vec{w}(\vec{x};t) dV - \int_{D} \vec{f}_{V}(\vec{x};t) \otimes \vec{w}(\vec{x};t) dV \qquad (9.3.11)$$

Par application du théorème de la divergence, il vient de suite que³ :

$$\int_{\partial D} (\widetilde{\sigma}\vec{n}) \otimes \vec{w} dS = \int_D \left[\widetilde{\sigma} (\overrightarrow{grad}(\vec{w}))^T - \vec{f}_V \otimes \vec{w} + \rho \vec{\vec{u}} \otimes \vec{w} \right] dV \tag{9.3.12}$$

En prenant à présent $\vec{w} = \vec{x}^4$, puis en multipliant de part et d'autre de (9.3.12) par $1/V_D$, il vient, au regard de (9.2.3), la relation suivante, démontrée par Costanzo et al [104] :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \widetilde{\sigma} dV - \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \vec{f_V} \otimes \vec{x} dV + \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \rho \ddot{\vec{u}} \otimes \vec{x} dV$$
(9.3.13)

Cette relation n'est que la généralisation du cas "quasi - statique" au cas "dynamique". En effet, dans le cas "quasi - statique", l'équilibre local en l'absence de densité volumique des forces extérieures de volume $(\vec{f}_V = \vec{0})$ serait $div(\tilde{\sigma}) = \vec{0}$, ceci étant valable $\forall \vec{x}^m \in D$ et $\forall t$, ce qui conduit au fait que le tenseur des contraintes de Cauchy effectif est égal à la moyenne en volume du tenseur des contraintes de Cauchy :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \widetilde{\sigma} dV = \overline{\widetilde{\sigma}}$$
(9.3.14)

^{3.} Il est sous - entendu que $\tilde{\sigma}$, \vec{n} , \vec{f} , ρ , \vec{u} et \vec{w} sont fonctions de $(\vec{x}; t)$ pour alléger la notation. 4. On remarquera alors que $(\overrightarrow{grad}(\vec{w}))^T = \overrightarrow{grad}(\vec{x}))^T = \widetilde{I}$.

3.2.2. Equilibre à l'échelle macroscopique \vec{x}^M

L'équilibre local à cette échelle est quasi-statique. L'équation d'équilibre (7.1.14) doit être vérifiée, et s'écrit cette fois ci sur le système macroscopique, où le VER (ou VE) en est un macropoint :

$$div(\prec \widetilde{\sigma} \succ) + \vec{f}_V = 0 \quad \forall \ \vec{x}^M \ du \ syst. \ macro. \ , et, \ \forall \ t$$
(9.3.15)



FIGURE 9.3.3. Le problème d'homogénéisation en simulations de DM est celui d'un équilibre dynamique local à l'échelle microscopique \vec{x}^m , rendant compte des mouvements internes microscopiques de la matière, et celui d'un équilibre statique à l'échelle macroscopique \vec{x}^M . En effet, les mouvements internes microscopiques se compensent, ce qui maintient un équilibre macroscopique sur le VE ou le VER. Le tenseur effectif $\prec \tilde{\sigma} \succ$ permet de faire le lien du micro vers le macro, en ce qui concerne les contraintes dans un milieu. Sur cette figure, on illustre le cas en deux dimensions.

3.3. Théorème du viriel "continu"

À présent, nous allons aborder le théorème du viriel (tensoriel et scalaire) sur un corps continu dans sa configuration déformée ou actuelle. Pour ce faire, Costanzo *et al.* [104] appliquent le théorème de transport de Reynolds à l'équation (9.3.12), soit :

$$\int_{\partial D} (\tilde{\sigma}\vec{n}) \otimes \vec{w} dS = \int_D \left[\tilde{\sigma} (\overrightarrow{grad}(\vec{w}))^T - \vec{f}_V \otimes \vec{w} - \rho \dot{\vec{u}} \otimes \dot{\vec{w}} \right] dV + \frac{d}{dt} \int_D \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{w} dV \qquad (9.3.16)$$

La relation (9.3.16) peut être par ailleurs reformulée d'une autre façon, en remarquant que le domaine D est borné, et donc qu'il est possible d'intervertir la dérivée par rapport au temps et l'intégrale dans l'équation (9.3.16). Cette reformulation sera fort utile par la suite :

$$\int_{\partial D} (\tilde{\sigma}\vec{n}) \otimes \vec{w} dS = \int_{D} \left[\tilde{\sigma} (\overrightarrow{grad}(\vec{w}))^{T} - \vec{f}_{V} \otimes \vec{w} \right] dV - \int_{D} \left[\rho \dot{\vec{u}} \otimes \dot{\vec{w}} - \frac{d}{dt} \left(\rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{w} \right) \right] dV$$

$$= \int_{D} \left[\tilde{\sigma} (\overrightarrow{grad}(\vec{w}))^{T} - \vec{f}_{V} \otimes \vec{w} \right] dV + \int_{D} \rho \ddot{\vec{u}} \otimes \vec{w} dV \qquad (9.3.17)$$

3.3.1. Tenseur des contraintes de Cauchy effectif

En prenant naturellement $\vec{w} = \vec{x}$, puis en multipliant de part et d'autre de (9.3.17) par $1/V_D$, il vient alors la relation suivante, qui constitue une première expression très intéressante du tenseur des contraintes de Cauchy effectif. Elle sera d'ailleurs employée lorsque nous étudierons les systèmes de particules discrets :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \left[\widetilde{\sigma} - \vec{f_V} \otimes \vec{x} + \rho \ddot{\vec{u}} \otimes \vec{x} \right] dV \tag{9.3.18}$$

Par exemple, si on considère le cas d'un parallélépipède rectangle de côtés L_x , L_y et L_z , soumis à un champ de contraintes microscopiques uniformes purement d'élongations ou de contractions, tel que $\tilde{\sigma}(t) = \sigma_{ii} \cdot \vec{e_i} \otimes \vec{e_i}$, alors il est possible de montrer que $\prec \tilde{\sigma} \succ = \tilde{\sigma}$, dans ce cas précis. Cependant, pour des champs de contraintes microscopiques plus complexes, la symétrie du tenseur $\prec \tilde{\sigma} \succ$ ne se fait pas naturellement (sauf si on considère le cas d'un équilibre statique microscopique). Une condition suffisante (mais pas nécessaire) de symétrie serait par exemple que \ddot{u} soit colinéaire à \vec{x} , en l'absence de force de volume $\vec{f_V}$. En simulations de dynamique moléculaire, il sera possible de trouver une situation de cet ordre. En partant maintenant de (9.3.16), en prenant toujours $\vec{w} = \vec{x}$, il vient la relation équivalente suivante, qui est cependant moins utilisée :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \left[\widetilde{\sigma} - \vec{f}_V \otimes \vec{x} - \rho \dot{\vec{u}} \otimes \dot{\vec{u}} \right] dV + \frac{1}{V_D} \cdot \frac{d}{dt} \int_D \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} dV \tag{9.3.19}$$

Le théorème du viriel tensoriel va alors montrer que le dernier terme va s'estomper lorsqu'une moyenne sur un temps suffisamment long est réalisée sur le tenseur $\prec \tilde{\sigma} \succ$.

3.3.2. Théorème du viriel tensoriel

En prenant encore $\vec{w} = \vec{x}$, puis en multipliant de part et d'autre de (9.3.16) par $1/V_D$, puis enfin en prenant la moyenne temporelle (10.1.4) de l'expression obtenue, il vient alors la formule suivante, qui constitue la version "continue" du théorème du viriel tensoriel :

$$\langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle = \left\langle \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \widetilde{\sigma} dV \right\rangle - \left\langle \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \vec{f_V} \otimes \vec{x} dV \right\rangle - \left\langle \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \rho \dot{\vec{u}} \otimes \dot{\vec{u}} dV \right\rangle \tag{9.3.20}$$

En effet, en supposant que le terme $\rho \vec{u} \otimes \vec{x}$ est uniformément borné⁵, ainsi que le volume V_D , Costanzo *et al.* [104] montrent que :

$$\left\langle \frac{d}{dt} \int_{D} \dot{\rho u} \otimes \vec{x} dV \right\rangle = \lim_{\tau \to +\infty} \frac{1}{\tau} \left(\int_{D} \dot{\rho u} \otimes \vec{x} dV \bigg|_{t=\tau} - \int_{D} \dot{\rho u} \otimes \vec{x} dV \bigg|_{t=0} \right) = \widetilde{0}$$
(9.3.21)

Pour démontrer cela, ils utilisent le résultat suivant, qui permet d'en déduire que chaques composantes du tenseur précédent (9.3.21) convergent vers 0 :

$$\begin{aligned} \left\| \left\langle \frac{d}{dt} \int_{D} \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} dV \right\rangle \right\| &= \lim_{\tau \to +\infty} \frac{1}{\tau} \left\| \left(\int_{D} \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} dV \Big|_{t=\tau} - \int_{D} \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} dV \Big|_{t=0} \right) \right\| \\ &< \lim_{\tau \to +\infty} \frac{1}{\tau} \left(\int_{D} \left\| \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} \right\| dV \Big|_{t=\tau} + \int_{D} \left\| \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} \right\| dV \Big|_{t=0} \right) \\ &< \lim_{\tau \to +\infty} \frac{M}{\tau} = 0 \end{aligned}$$
(9.3.22)

3.3.3. Théorème du viriel scalaire

En prenant comme définition de la pression hydrostatique moyenne, la valeur $P_h = -tr(\langle \prec \tilde{\sigma} \succ \rangle)/3$, on trouve alors la relation suivante, qui est la version "continue" du théorème du viriel scalaire de Clausius :

$$P_{h} = \left\langle \frac{1}{3V_{D}} \cdot \int_{D} \rho \dot{\vec{u}}^{2} dV \right\rangle + \left\langle \frac{1}{3V_{D}} \cdot \int_{D} \vec{f}_{V} \vec{x} dV \right\rangle - \left\langle \frac{1}{3V_{D}} \cdot \int_{D} \tilde{\sigma} \tilde{I} dV \right\rangle$$
(9.3.23)

^{5.} Ce qui signifie que : $\forall \vec{x} \in D, \forall t, \exists M \in \mathbf{R}, tel que \| \rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x} \| < M/(2V_D)$. Ce qui implique que : $\forall \vec{x} \in D, \forall t, \exists M \in \mathbf{R}, tel que | (\rho \dot{\vec{u}} \otimes \vec{x})_{ij} | < \sqrt{M/(2V_D)}$.

CHAPITRE 10

Modélisation de la matière - Dynamique moléculaire

Sommaire

1. Thermodynamique classique et statistique	252
1.1. Thermodynamique classique	252
1.2. Thermodynamique statistique	253
1.3. Observation d'une variable macroscopique	254
2. Principe des simulations de dynamique moléculaire	256
2.1. Les potentiels d'interactions moléculaires	258
2.2. Les conditions aux limites	268
2.3. Les conditions initiales	271
3. Mécanique statistique	${\bf 274}$
3.1. Volume de maille élémentaire	274
3.2. Approche statistique de la température	276
3.3. Approche statistique des contraintes	277
4. Simulations dans différents ensembles	$\boldsymbol{285}$
4.1. Ensemble microcanonique : système NVE	285
4.2. Ensemble canonique : système NVT	286
4.3. Ensemble isobare - isotherme : système NPT	291
5. Algorithmique et intégration des équations	$\boldsymbol{294}$
5.1. Algorithme "Basic Verlet"	295
5.2. Algorithme "Velocity Verlet"	296
5.3. Algorithme "Verlet Leap - frog"	297
6. Discussion sur les algorithmes d'intégration	$\boldsymbol{298}$
6.1. Logiciel Md-Spherical	298
6.2. Logiciel LAMMPS	298
7. Outils d'analyse pour les propriétés des chaînes	301

Les simulations de dynamique moléculaire constituent une technique de simulation numérique permettant de modéliser les matériaux à une échelle atomique intermédiaire. Elles permettent de modéliser la matière avec des détails moléculaires, en bénéficiant d'une formulation thermodynamique statistique et microscopique, ce qui est un avantage considérable par rapport à la MMC. L'évolution de la position des particules au cours du temps y est notamment étudiée.

De part l'échelle spatiale et temporelle à laquelle les simulations de DM se situent, l'étude et même la prédiction de propriétés physiques, chimiques ou encore mécaniques de matériaux est possible, à l'échelle locale, alors que l'observation expérimentale ou même la simulation numérique par éléments finis trouve ses limites dans de telles conditions. Il est proposé ici d'en développer les principaux aspects utilisés dans ce travail. Plus de détails peuvent être trouvés dans [**32**, **105**].

1. Thermodynamique classique et statistique

Les simulations de dynamique moléculaire ont pour but l'analyse et la prédiction des propriétés macroscopiques d'un système thermodynamique macroscopique (dans notre cas un volume élémentaire VE de polymère) à partir de l'étude du mouvement des particules qui le composent, c'est à dire à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Cette discipline fait donc largement appel aux fondements de la thermodynamique, laquelle se divise en deux parties : la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique. Ces deux dernières diffèrent de part leur approche et il semble utile de rappeler ici quelques notions relatives à chacunes d'elles. En effet, certaines d'entre elles serviront de pieds d'estale pour les simulations de dynamique moléculaire.

1.1. Thermodynamique classique

En thermodynamique classique ou phénoménologique [106], on isole la matière contenue dans une région suffisamment grande de l'espace pour former un système thermodynamique macroscopique. Ce système contient un grand nombre de particules, et les grandeurs thermodynamiques généralement utilisées (P, T, U, etc.) caractérisent l'état global du système, c'est à dire en moyenne sur toutes les particules le contenant. On ne tient pas compte de la structure particulaire de la matière.

Pour un système thermodynamique quelconque, mais **fermé** (pas de transfert de matière possible avec le milieu extérieur) soumis uniquement au champ gravitationnel (pas d'actions d'origine électro - magnétiques), le Premier Principe de la thermodynamique donne alors :

$$dE^{tot} = d(E^{pes}_{macro} + E^c_{macro} + U) = \delta Q + \delta W_{meca}$$
(10.1.1)

Avec	E^{tot}	Energie totale du système
	E_{macro}^{pes}	Energie potentielle macroscopique de pesanteur du système
	E^c_{macro}	Energie cinétique macroscopique du système
	U	Energie interne du système
	Q	Quantité de chaleur échangée
		entre le système et le milieu extérieur
	W_{meca}	Travaux mécaniques échangés
		entre le système et le milieu extérieur (forces, pression)

Ainsi, pour un système **fermé immobile** (ce sont les systèmes qui seront étudiés par la suite), on obtient la relation bien connue suivante :

$$dE_{tot} = dU = \delta Q + \delta W_{meca} \tag{10.1.2}$$

Pour un système isolé (pas de transfert d'énergie ou de matière avec le milieu extérieur) et immobile, alors on aura la relation :

$$E_{tot} = U = Cte \tag{10.1.3}$$

1.2. Thermodynamique statistique

La thermodynamique statistique s'appuie sur la description microscopique de la matière, qui est vue cette fois - ci comme un milieu fait de particules en mouvement incessant provenant de l'agitation thermique [107] [32]. Ainsi, un état d'équilibre macroscopique défini par la thermodynamique classique correspond en fait à un état d'équilibre statistique à l'échelle microscopique : les grandeurs physiques, telles que P, T, U... fluctuent de façon permanente dans le temps, mais seule la moyenne de ces dernières reste constante dans le temps. À un système à l'équilibre d'un point de vue macroscopique peut correspondre en outre un très grand nombre d'états microscopiques. En effet, les particules peuvent prendre des configurations différentes dans l'espace, mais le tout donnera au final le même état d'équilibre macroscopique. Un état microscopique instantané est alors défini en thermodynamique statistique par la connaissance de la position $\vec{r_i}$ et de la quantité de mouvement $m_i \vec{v_i}$ de chaques particules. L'ensemble des valeurs possibles du couple $(\vec{r_i}; m_i \vec{v_i})$ pour chaques particules s'appelle l'espace des phases. Pour un ensemble de N particules, cet espace a 6N dimensions (3 dimensions en position et 3 en vitesse pour chaque particule). Soit un point Γ de cet espace des phases. Du fait que l'ensemble évolue dans le temps, ce point va se déplacer dans l'espace des phases.

Si on considère à présent une grandeur d'étude A, dont l'observation à l'échelle macroscopique est A_{obs} , alors le **postulat ergodique**¹ permettra de faire le lien entre A_{obs} et la valeur instantanée $A_{inst}(\Gamma(t))$ de A par la relation suivante, où t_{obs} est le temps d'observation :

$$A_{obs} = \langle A_{inst}(\Gamma(t)) \rangle := \lim_{t_{obs} \to +\infty} \left(\frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A_{inst}(\Gamma(t)) dt \right)$$
(10.1.4)

D'un point de vue calculatoire, la relation (10.1.4) n'est pas viable : en effet, l'observation sur un temps infini n'est pas réalisable, puisque la dynamique moléculaire consiste à discrétiser le temps en pas finis d'intégration δt (à priori égaux). Par conséquent, la moyenne dans le temps se fera sur un temps d'observation t_{obs} suffisamment long et par l'intermédiaire de N valeurs de A prises à des instants $k\delta t$ (k variant de 0 à N) :

$$A_{obs} = \langle A_{inst} \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N} A_{inst}(k\delta t)$$
(10.1.5)

Néanmoins, le calcul de cette moyenne dans le temps peut être difficile, car il nécessite de grands temps de simulation, et il est tributaire du nombre de particules. Aussi peut - on utiliser également la méthode dite des ensembles de Gibbs. Dans cette méthode, il est supposé qu'un ensemble statistique est constitué d'un grand nombre K de systèmes identiques, qui sont des répliques de l'état macroscopique de l'ensemble étudié. Chacun de ces systèmes est soumis aux mêmes conditions thermodynamiques que l'ensemble complet, mais ils diffèrent de part leur état microscopique (ils sont situés sur des points différents de l'espace des phases). En utilisant le principe d'égale probabilité d'apparition des états microscopiques possibles, la moyenne dans le temps d'une propriété A peut être remplacée par la moyenne spatiale $\langle ... \rangle_{Ens.}$ sur tous les systèmes constitutifs de l'ensemble statistique à un temps donné. La relation (10.1.6) traduit cette équivalence entre moyenne en temps et moyenne d'espace sur l'espace des phases.

$$A_{obs} = \langle A_{inst} \rangle = \langle A_{inst} \rangle_{Ens.} \tag{10.1.6}$$

^{1.} La moyenne d'une grandeur physique sur un temps assez long converge vers l'espérance mathématique de cette grandeur physique, c'est à dire la valeur observée macroscopiquement **[108]**.

Concrètement, cela signifie que pour calculer la valeur moyenne d'une propriété A, il est possible, soit de calculer la moyenne temporelle sur une certaine région de l'espace et sur une durée d'observation suffisamment longue, soit de calculer la moyenne spatiale sur une région de l'espace plus grande que la précédente mais à un instant donné. Consécutivement à la notion d'ensembles de Gibbs, il existe plusieurs systèmes thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, définissant chacun un ensemble représentatif. Les plus courants sont récapitulés ci - après.

Système isolé NVE. Le nombre de particules N, le volume V et l'énergie totale ($E = E_{tot} = U$) sont gardés constants. L'ensemble correspondant est appelé ensemble microcanonique.

Système fermé isotherme NVT. Le nombre de particules N, le volume V et la température T sont gardés constants. L'ensemble correspondant est appelé ensemble canonique.

Système isotherme - isobare NPT. Le nombre de particules N, la pression P et la température T sont gardés constants. L'ensemble correspondant est proche des conditions expérimentales.

Système ouvert isotherme $VT\mu$. Le potentiel chimique de chaque particule μ , le volume V et la température T sont gardés constants. L'ensemble correspondant est appelé ensemble grand canonique et ne sera pas utilisé dans ces travaux.

1.3. Observation d'une variable macroscopique

En thermodynamique statistique, l'observation pratique d'une variable macroscopique consiste alors en l'étude de la réalisation statistique de la variable microscopique correspondante. Ainsi pour une variable d'étude A, observée à l'échelle microscopique par l'intermédiaire de la valeur instantanée $A_{inst}(t)$, on procède alors par une première moyenne d'espace² sur un volume Vsuffisament grand, à la relation (10.1.7) :

$$A_{obs}(t) = \overline{A_{inst}}(t) \approx \frac{1}{V} \cdot \int_{V} A_{inst}(t) \cdot dV$$
(10.1.7)

Cette moyenne symbolise la recherche d'une équivalence entre un ensemble discret de particules et le macropoint d'un système continu. En effet, il est aberrant d'étudier une grandeur microscopique sur une seule particule. D'ailleurs, cette moyenne est souvent sous - entendue : $A_{inst}(t) \leftarrow \overline{A_{inst}}(t)$. Ensuite, la valeur à l'échelle macroscopique A_{obs} sera obtenue par une moyenne sur un nombre N suffisament grand de valeurs de $A_{inst}(t)$, équation (10.1.8) :

$$\langle A_{inst} \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N} A_{inst}(k\delta t)$$
 (10.1.8)

En vertu de l'équivalence temps - espace (10.1.6), il est possible de faire une moyenne d'espace (10.1.7) sur un volume V' > V, en augmentant la taille de la boîte de simulation (ce qui n'est pas forcément possible). Cependant, la relation (10.1.8) ne convient pas du tout, lorsque sont étudiés des phénomènes "transitoires" suffisamment lents pour considérer qu'ils sont une succession d'états de quasi - équilibre³. En effet, dans le cas d'un essai dynamique (indentation, rayure,

^{2.} La moyenne $\prec ... \succ$ est en fait la généralisation de la moyenne $\langle ... \rangle_{Ens.}$ à des volumes égaux ou inférieurs au volume de la boîte de simulation.

^{3.} Les simulations de Dynamique Moléculaire pour les systèmes hors équilibre (*NEMD*, pour Non Equilibrium Molecular Dynamics) ne feront pas l'objet de ce travail.

test de traction par exemple), la moyenne (10.1.8) n'a pas de sens, puisque la variable moyenne de A change à chaque instant t, bien que les fluctuations microscopiques de A semblent se stabiliser convenablement autour de cette valeur moyenne (fonction du temps). Dans un tel cas, la solution consiste en la réalisation de tests de **répétabilité** : à partir de conditions initiales en positions, vitesses et accélérations différentes, une simulation sous les mêmes conditions est réalisée un grand nombre de fois (la loi des grands nombres commence théoriquement aux alentours des 30-50). La variable A sera alors étudiée en faisant une moyenne arithmétique simple entre ces simulations. Néanmoins, cette technique devient vite très gourmande en temps de calcul et en place mémoire. C'est pourquoi, il a été décidé dans ce travail de n'étudier qu'une seule fois l'effet des tests de répétabilité, et donc que les fluctuations observées sont faibles autour de la valeur moyenne. L'atténuation de ces fluctuations peut se faire grâce à deux procédés simples de lissage, ayant chacun des formulations mathématiques similaires.

Le premier procédé est celui d'une **moyenne glissante**, où N + 1 est le nombre de points (préférablement impair) de la fenêtre de moyenne. Chaque point est alors remplacé par la valeur calculée à la relation (10.1.9). Si l'évolution "brute" ("non - lissée" ou "non - traitée") contient M mesures, alors l'évolution "lissée" contient aussi M mesures aux instants $t = i \cdot \delta t$, avec $i \in \{0; ...; M-1\}$.

$$\triangleleft \left[A_{inst}(t)\right] \triangleright_N \approx \frac{1}{N+1} \sum_{k=-N/2}^{N/2} A_{inst}(t+k\delta t)$$
(10.1.9)

Le second procédé est celui d'une **moyenne par paquets**, où N + 1 est le nombre de points (pair ou impair) par paquet de moyenne. Chaque paquet de N + 1 points est alors remplacé par la valeur calculée à la relation (10.1.10). Si l'évolution "brute" contient M (multiple de N + 1) mesures, alors l'évolution "lissée" contient M/(N + 1) mesures aux instants $t = (N \cdot \delta t/2) + i \cdot (N + 1) \cdot \delta t$, avec $i \in \{0; ...; [M/(N + 1)] - 1\}$.

$$\triangleleft \left[A_{inst} \left(\frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^{N} t + k \delta t \right) \right] \triangleright_N \approx \frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^{N} A_{inst} (t+k \delta t)$$
(10.1.10)

Dans nos travaux, l'atténuation de ces fluctuations se fera plutôt grâce à une moyenne par paquets (10.1.10), même si les deux procédés de lissage évoqués précédemment sont notés de la même façon. A partir d'une moyenne d'espace (10.1.7) sur un volume V, il sera appliqué la moyenne (10.1.10) pour étudier une variable macroscopique A, équation (10.1.11), en fonction du temps.

$$A_{obs}(t) = \triangleleft \left[\overline{A_{inst}}(t)\right] \triangleright_N(t) \tag{10.1.11}$$

2. Principe des simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire (DM) se nomment ainsi, car elles utilisent la mécanique classique newtonnienne pour étudier le mouvement des particules d'un système. Dans un repère galiléen d'observation (**orthonormé direct**) R_{obs} de centre O, considérons un système contenant N particules où l'on souhaite étudier la trajectoire d'une particule i. Cette particule est repérée par son vecteur position $\vec{r_i} = \vec{r_i}(t) = \overrightarrow{OG_i}$ où G_i est le centre de masse de la particule. Les équations (10.2.1) et (10.2.2) du Principe Fondamental de la Dynamique (*PFD*) de Newton permettent d'étudier cette trajectoire⁴. Dans ces équations, il est supposé que chaque force agissant sur une particule i a pour point d'application son centre de masse, ce qui simplifie l'expression du moment de l'ensemble des forces agissant sur cette particule :

$$\vec{F}_i = m_i \cdot \left(\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}\right)_{R_{obs}} = m_i \cdot \left(\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}\right)_{R_{obs}} \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.2.1)

$$\vec{M}_0(\vec{F}_i) = \vec{r}_i \wedge \vec{F}_i = \vec{r}_i \wedge m_i \cdot \left(\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}\right)_{R_{obs}} \quad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.2.2)

Avec

 $\vec{F}_i \\ \vec{M}_0(\vec{F}_i) \\ \vec{\tilde{r}}_i$

 m_i

Masse de la particule i Ensemble des forces agissant sur la particule i Moment en O de l'ensemble des forces agissant sur la particule i Accélération de la particule i

Les systèmes étudiés seront fermés et immobiles, donc macroscopiquement au repos : l'énergie cinétique macroscopique est donc nulle. De plus, l'action de la pesanteur sera négligée, ce qui permet d'affirmer que pour nos systèmes, l'énergie mécanique totale du système s'apparente à son énergie interne : $E_{tot} = U$. L'énergie totale du système sera donc la somme des deux termes suivants :

- l'énergie cinétique microscopique du système : c'est la somme de l'énergie cinétique de chaque particule i.
- l'énergie potentielle microscopique du système : c'est la somme de l'énergie potentielle associée à chaque force d'origine microscopique agissant sur une particule i.

Pour des raisons de commodité, le qualificatif "microscopique" sera sous entendu à l'avenir, car les énergies associées aux particules sont nécessairement d'origine microscopique. Ainsi, l'énergie mécanique ou totale E_i d'une particule *i* sera définit comme suit :

$$E_i = E_i^c + E_i^p \qquad \forall i = 1 \cdots N \tag{10.2.3}$$

 $\begin{array}{ccc} \text{Avec} & E_i^c & Energie \ cinétique \ de \ la \ particule \ i \\ E_i^p & Energie \ potentielle \ de \ la \ particule \ i \end{array}$

Les travaux de la mécanique classique ont montré que toutes les forces fondamentales de la physique, en particulier celles d'origine gravitationnel et électromagnétique, dérivent de potentiels.

 $\overline{4. \dot{\vec{r}_i} = d\vec{r}_i/dt}$ et $\ddot{\vec{r}_i} = d^2\vec{r}_i/dt^2$. Nous sommes en description lagrangienne, d'où l'amalgame entre d/dt et $\partial/\partial t$.

Par conséquent, l'ensemble des forces agissant sur la particule *i* dérivent toutes d'un potentiel qui est plus précisemment l'énergie potentielle de cette particule *i*. D'ailleurs, on peut montrer la relation suivante, où le gradient est calculé par rapport à la position $\vec{r_i}$ de la particule :

$$\vec{F_i} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i})) \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.2.4)

La trajectoire de la particule vérifie alors les deux équations (10.2.1) et (10.2.2). Néanmoins, nous verrons par la suite que la dynamique moléculaire se fait dans des "boîtes" de N particules répétées dans l'espace, auxquelles on applique des conditions périodiques (cf. 2.2). De plus, nous verrons que les potentiels, dont dérivent les forces, s'expriment généralement en fonction de paramètres inter - particule (comme la distance entre deux particules par exemple). A ce moment là, si l'équation (10.2.1) est numériquement gérable, l'équation (10.2.2) l'est beaucoup moins, car elle fait intervenir des coordonnées absolues dans le calcul des moments. C'est pour cela que la plupart du temps, les simulations de dynamique moléculaire ne s'attache qu'à respecter l'équation (10.2.1). L'équation (10.2.2) peut être vérifiée localement, mais elle ne l'est plus pour des grands déplacements de particules. Par conséquent, l'équation de base de la dynamique moléculaire, au regard de l'équation (10.2.4), est la suivante (en sous - entendant la dérivation par rapport au repère d'observation R_{obs} pour alléger les notations) :

$$m_i \cdot \frac{\partial^2 \vec{r_i}}{\partial t^2} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i})) \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.2.5)

Néanmoins, la dynamique moléculaire ne peut être utilisée telle quelle, car il nous manque les éléments suivants, qui feront l'objet des sections suivantes :

(1)	:	la description des potentiels
(2)	:	les conditions aux limites
(3)	:	$les \ conditions \ initiales$

REMARQUE 10.2.1. Dans la suite, les notations suivantes seront indifféremment utilisées pour désigner respectivement le vecteur vitesse $\vec{v}_i(t)$ d'une particule i, le vecteur accélération $\vec{a}_i(t)$ d'une particule i et le vecteur jerk (ou jolt) $\vec{j}_i^e(t)$ d'une particule i.

$$\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\partial \vec{r}_i(t)}{\partial t}$$
(10.2.6)

$$\vec{a}_i(t) = \ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}$$
(10.2.7)

$$\vec{j}_i^e(t) = \overset{\cdots}{\vec{r}_i}(t) = \frac{\partial^3 \vec{r_i}}{\partial t^3}$$
(10.2.8)

2.1. Les potentiels d'interactions moléculaires

On considère toujours un système contenant N particules dans un repère galiléen d'observation R_{obs} . L'énergie potentielle totale de la particule i (repérée par son vecteur position $\vec{r_i} = \vec{r_i}(t)$), peut s'écrire de la façon suivante, si l'on fait abstraction des potentiels à trois corps et plus :

$$E_i^p = U_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^N U_2(\vec{r}_i; \vec{r}_j)$$
(10.2.9)

Avec

U_{ext}	<i>Energie potentielle de la particule i, due à un champ externe</i>
	(gravité; champ électrostatique; champ magnétique)
U_2	Energie potentielle due aux interactions de paires
$\vec{r_i}$	Vecteur position de la particule i
$\vec{r_i}$	Vecteur position de la particule j

2.1.1. Décomposition de l'énergie potentielle

L'énergie potentielle totale du système de N particules s'écrit alors de la façon suivante :

$$E^{p} = \sum_{i=1}^{N} U_{ext}(\vec{r}_{i}) + \sum_{\substack{\text{couples} \\ (i;j)}} U_{2}(\vec{r}_{i};\vec{r}_{j})$$

$$\Rightarrow E^{p} = \sum_{i=1}^{N} U_{ext}(\vec{r}_{i}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} U_{2}(\vec{r}_{i};\vec{r}_{j}) \qquad (10.2.10)$$

Le terme 1/2 provient du fait que l'on somme sur toutes les particules dans le terme à l'extrême droite, et non sur toutes les paires, comme indiqué dans la première égalité. On comptabilise donc deux fois les potentiels, et il est nécessaire de multiplier par le terme 1/2 pour rétablir cet équilibre. Comme les systèmes étudiés ne seront pas soumis à des champs externes de type électrostatique ou magnétique, et que l'influence du champ gravitationnel sur les particules peut être négligé en regard des interactions de paires, alors on pourra négliger le premier terme, ce qui donne :

$$E^{p} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} U_{2}(\vec{r_{i}}; \vec{r_{j}})$$
(10.2.11)

Le terme U_2 est appelé potentiel de paire effectif, et caractérise les interactions entre les deux particules *i* et *j*. Pour un polymère linéaire constitué de N_c chaînes à N_p particules (dans ce cas : $N = N_c N_p$), ce terme se décompose en deux termes distincts [109] :

$$U_2(\vec{r}_i; \vec{r}_j) = U_{intra}(\vec{r}_i; \vec{r}_j) + U_{inter}(\vec{r}_i; \vec{r}_j)$$
(10.2.12)

2.1.1.1. Energie potentielle intramoléculaire

Le terme d'énergie potentielle intramoléculaire, noté U_{intra} , caractérise les interactions au sein d'une même chaîne (terme liant), et ne dépend que des variables R_i , θ_i et φ_i (cf. Fig 10.2.2) [32]. Ce terme est donc constitué de trois termes, respectivement d'élongation "élo" (fonction de la longueur de liaison R_i), de courbure "cou" (fonction de l'angle de valence θ_i) et de torsion "tor" (fonction de l'angle de dièdre φ_i) :

- (1) R_i = distance entre la particule *i* et *i* 1.
- (2) θ_i = angle entre les vecteurs $\vec{d_i}$ et $\vec{d_{i-1}}$ sachant que $\vec{d_i} = \vec{r_i} \vec{r_{i-1}}$.
- (3) φ_i = angle entre les plans $(\vec{d}_i; \vec{d}_{i-1})$ et $(\vec{d}_{i-1}; \vec{d}_{i-2})$.

Plus de détails sont fournits dans [32], concernant la définition de ces paramètres. Pour une particule i quelconque, l'ensemble des interactions intramoléculaires s'écrit alors de la façon présentée au membre de gauche de l'équation (10.2.13), où les sommes se font respectivement sur toutes les liaisons (l), toutes les valences (v) et tous les dièdres (d) de la particule i. Pour les particules n'étant pas en bout de chaîne (dans le cas contraire, on peut garder l'expression au membre de gauche), l'ensemble des interactions intramoléculaires s'écrit alors de la façon présentée au membre de droite de l'équation (10.2.13). La figure 10.2.1 illustre le cas où l'on considère les potentiels d'élongation et de courbure. Le cas général est illustré à la figure 10.2.2.

$$\sum_{v,d} U_{intra}(\vec{r}_i; \vec{r}_j) = \sum_{k=i}^{i+1} U_{\acute{e}lo}(R_k) + \sum_{k=i}^{i+2} U_{cou}(\theta_k) + \sum_{k=i}^{i+3} U_{tor}(\varphi_k)$$
(10.2.13)



FIGURE 10.2.1. Cas où l'on considère les potentiels d'élongation et de courbure. Pour une particule *i*, il faut comptabiliser 2 interactions d'élongation, et 3 de courbure.

2.1.1.2. Energie potentielle intermoléculaire

Le terme d'énergie potentielle intermoléculaire, noté U_{inter} , caractérise les interactions entre particules non - liées au sein d'une même chaîne ou de deux chaînes distinctes (terme non liant). Il ne dépend que de la variable $r_{ij} = ||\vec{r_i} - \vec{r_j}||$ (distance entre les particules i et j). La distance r_{ij} concerne toutes les particules qui ne sont pas directement liées par un potentiel d'élongation, de courbure ou de torsion. Ce terme se constitue en général des interactions de Van der Waals "VdW" et des interactions de Coulomb "Coul". Pour une particule i, l'ensemble des interactions intermoléculaires s'écrit :

$$\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} U_{inter}(\vec{r}_i; \vec{r}_j) = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} U_{VdW}(r_{ij}) + \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} U_{Coul}(r_{ij})$$
(10.2.14)



FIGURE 10.2.2. Coordonnées de repérage pour la définition des potentiels de paires. Ici, on considère le cas général où toutes les interactions sont prises en compte.

2.1.1.3. Force conservative appliquée sur les particules

L'expression (10.2.11) donnant l'énergie potentielle totale peut être reécrite de la façon suivante, où le terme $\sum_{j \neq l,v,d}$ désigne une somme sur toutes les particules (hormis celles comptant déjà dans une interaction de liaison, de courbure ou de valence) :

$$E^{p} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=i}^{i+1} U_{\acute{e}lo}(R_{k}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=i}^{i+2} U_{cou}(\theta_{k}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=i}^{i+3} U_{tor}(\varphi_{k})}_{intramol\acute{c}culaire}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\ j \neq l, v, d}}^{N} U_{VdW}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\ j \neq l, v, d}}^{N} U_{Coul}(r_{ij})}_{intermol\acute{c}culaire}}$$
(10.2.15)

La force totale \vec{F}_i exercée sur la particule *i*, donnée par la relation (10.2.4), peut être précisée et s'écrira sous la forme suivante plus simple à calculer [**32**], mais plus longue à écrire, où $(\vec{e_1}; \vec{e_2}; \vec{e_3})$ sont les vecteurs de base du repère R_{obs} :

$$\vec{F}_{i} = -\sum_{k'=i}^{i+1} \frac{dU_{\acute{e}lo}(R_{k'})}{dR_{k'}} \cdot \frac{\vec{d}_{k'}}{R_{k'}} - \sum_{k'=i}^{i+2} \sum_{k=1}^{3} \frac{dU_{cou}(\theta_{k'})}{d(\cos(\theta_{k'}))} \cdot \frac{\partial\cos(\theta_{k'})}{\partial x_{k'k}} \cdot \vec{e}_{k} - \sum_{k'=i}^{i+3} \sum_{k=1}^{3} \frac{dU_{tor}(\varphi_{k'})}{d(\cos(\varphi_{k'}))} \cdot \frac{\partial\cos(\varphi_{k'})}{\partial x_{k'k}} \cdot \vec{e}_{k} - \sum_{\substack{j=1\\ j \neq l, v, d}}^{N} \frac{d(U_{VdW}(r_{ij}) + U_{Coul}(r_{ij}))}{dr_{ij}} \cdot \frac{\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}}{r_{ij}}$$
(10.2.16)

L'expression (10.2.16) étant fastidieuse à écrire, nous écrirons d'une façon plus générale que la particule j applique une force \vec{F}_{ij} sur la particule i, telle que $(\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j)$:

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial U_2(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$
(10.2.17)

Enfin, la force totale \vec{F}_i exercée sur la particule *i* sera alors :

$$\vec{F}_i = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{F}_{ij} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r}_i))$$
(10.2.18)

REMARQUE 10.2.2. Il est important de noter qu'en vertue de la relation (10.2.17), \vec{F}_{ij} est colinéaire à \vec{r}_{ij} . Ce résultat sera crucial pour démontrer notamment la symétrie du tenseur effectif des contraintes de Cauchy défini sur un milieu discret.

2.1.2. Différents potentiels utilisés en dynamique moléculaire

Pour modéliser les interactions d'élongation, de courbure, de torsion ou de type van der Waals entre les particules, les potentiels empiriques suivant sont couramments utilisés. Ils permettent de quantifier chaques parts introduites à la relation (10.2.16).

2.1.2.1. Potentiel d'élongation harmonique $U_{\acute{e}lo}(R_i)$

Pour modéliser les interactions d'élongation entre les particules de la même chaîne, et donc assurer la connectivité d'une chaîne, le potentiel harmonique suivant est souvent utilisé, où $k_i^{\ell lo}$ est la constante de raideur d'une liaison, et r_0 la longueur de liaison à l'équilibre (cf. Fig 10.2.3). Dans ce cas, le potentiel de Lennard - Jones ne s'applique pas pour des particules directement voisines, dans la même chaîne :

$$U_{\acute{e}lo} = 0.5 \cdot k_i^{\acute{e}lo} \cdot (R_i - r_0)^2 \tag{10.2.19}$$

La force correspondante \vec{F}_{ij} appliquée sur la particule i par la particule i-1 sera :

$$\vec{F}_{ij} = -k_i^{\acute{e}lo} \cdot (R_i - r_0) \cdot \frac{\vec{d}_i}{R_i}$$
(10.2.20)

On remarque alors que si $R_i > r_0$, la force \vec{F}_{ij} sera attractive, et si $R_i < r_0$, la force \vec{F}_{ij} sera répulsive. Ceci modélise alors l'oscillation des particules autour de la longueur de liaison à l'équilibre.



FIGURE 10.2.3. Exemple de potentiel d'élongation harmonique. Les valeurs prises sont <u>arbitraires</u> : $k_i^{\acute{e}lo} = 3$ et $r_0 = 1$.

2.1.2.2. Potentiel de courbure $U_{cou}(\theta_i)$

Pour modéliser ces interactions, les deux potentiels harmoniques (10.2.21), (10.2.22) et le potentiel angulaire en cosinus (10.2.23) sont souvent utilisés, où k_i^{cou} , $k_i^{'cou}$ et $k_i^{''cou}$ sont les constantes de raideur d'une valence et θ_0 l'angle de valence (naturellement en radians) à l'équilibre (cf. Fig 10.2.4) :

$$U_{cou} = 0.5 \cdot k_i^{cou} \cdot (\theta_i - \theta_0)^2 \tag{10.2.21}$$

ou bien
$$U_{cou} = 0.5 \cdot k_i^{'cou} \cdot [\cos(\theta_i) - \cos(\theta_0)]^2$$
 (10.2.22)

ou bien
$$U_{cou} = 0.5 \cdot k_i^{''cou} \cdot [1 + \cos(\theta_i)]$$
 (10.2.23)

2.1.2.3. Potentiel de torsion $U_{tor}(\varphi_i)$

Pour modéliser ces interactions, un potentiel sous forme de somme de fonctions trigonométriques est souvent utilisé⁵, où les c_k sont des paramètres de l'interaction de torsion (cf. Fig 10.2.5) :

$$U_{tor} = \sum_{k=1}^{+\infty} c_k \cdot \cos^k(\varphi_i) \tag{10.2.24}$$



FIGURE 10.2.4. Illustration des potentiels de courbure. Les valeurs prises sont <u>arbitraires</u> ($\theta_0 = 0$).

FIGURE 10.2.5. Exemple de potentiels de torsion tronqués. Les valeurs prises sont arbitraires.

REMARQUE 10.2.3. Pour ces deux types de potentiels, la force correspondante \vec{F}_{ij} appliquée sur la particule i est assez complexe à déterminer. Le détail du calcul pourra être trouvé dans [32], mais ces potentiels ne seront pas utilisés dans ce travail.

^{5.} La somme est présentée comme infinie, mais elle est tronquée en général pour k = 6.

2.1.2.4. Potentiel de Lennard - Jones U_{LJ}

Ce sont les potentiels de paire les plus réalistes, et se présentent sous la forme générale (10.2.25) ou (10.2.26) [63]. Le terme positif représente la partie répulsive : deux atomes ne peuvent être au même endroit à un instant t, ce qui définit le volume exclu (partie à gauche sur la figure 10.2.6). Le terme négatif représente la partie attractive, c'est à dire les interactions à longue portée dites de Van der Waals.

$$U_{LJ} = \epsilon \left[\left(\frac{n_1}{n_2 - n_1} \right) \left(\frac{r_{ij}}{r_{min}} \right)^{-n_2} - \left(\frac{n_2}{n_2 - n_1} \right) \left(\frac{r_{ij}}{r_{min}} \right)^{-n_1} \right]$$
(10.2.25)

$$U_{LJ} = \epsilon \cdot \left(\frac{n_1}{n_2 - n_1}\right) \cdot \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{n_2/(n_1 - n_2)} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{n_2} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{n_1}\right]$$
(10.2.26)

$$O\dot{u} \quad \sigma = r_{min} \cdot \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{1/(n_2 - n_1)} \quad et \quad U_{LJ}(\sigma) = 0$$
 (10.2.27)

Avec
$$-\epsilon$$
 Minimum du potentiel de Lennard – Jones
 r_{min} Distance entre deux particules au minimum du potentiel



FIGURE 10.2.6. Illustration du potentiel de Lennard - Jones 12-6 (les potentiels 9-3 et 9-6sont tracés à titre comparatif). Il est représenté en variables adimensionnées de Lennard - Jones. Le paramètre σ définira le diamètre des particules, et le paramètre ϵ définira l'intensité du potentiel. L'encart montre la force conservative résultant de ce potentiel, avec une partie répulsive générant le volume exclu, et une partie attractive à longue portée.

La force correspondante \vec{F}_{ij} appliquée sur la particule *i* par la particule *j* sera :

$$\vec{F}_{ij} = -\epsilon \cdot \left(\frac{n_1}{n_2 - n_1}\right) \cdot \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{n_2/(n_1 - n_2)} \left[\frac{n_2}{r_{ij}} \cdot \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{n_2} - \frac{n_1}{r_{ij}} \cdot \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{n_1}\right] \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{10.2.28}$$

On remarque alors que si $r_{ij} > r_{min}$, la force \vec{F}_{ij} sera attractive, et si $r_{ij} < r_{min}$, la force \vec{F}_{ij} sera répulsive (cf. Fig 10.2.6). Pour exemple peuvent être cités les potentiels LJ les plus utilisés :

- le potentiel de Lennard Jones 12 6, à l'équation (10.2.29), avec $n_1 = 6$ et $n_2 = 12$, d'où $\sigma = 0.5^{1/6} \cdot r_{min} \approx 0.891 \cdot r_{min}$.
- le potentiel de Lennard Jones 9 3, à l'équation (10.2.30), avec $n_1 = 3$ et $n_2 = 9$, d'où $\sigma = (1/3)^{1/6} \cdot r_{min} \approx 0.833 \cdot r_{min}$.
- le potentiel de Lennard Jones 9 6, à l'équation (10.2.31), avec $n_1 = 6$ et $n_2 = 9$, d'où $\sigma = (2/3)^{1/3} \cdot r_{min} \approx 0.874 \cdot r_{min}$.

Ils s'expriment de la façon suivante (cf. Fig 10.2.6), et seront souvent notés sous la même appellation U_{LJ} :

$$U_{LJ}^{12-6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right]$$
(10.2.29)

$$U_{LJ}^{9-3} = 1.5\sqrt{3}\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^3 \right]$$
(10.2.30)

$$U_{LJ}^{9-6} = 6.75\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$
(10.2.31)

Les potentiels de Lennard - Jones LJ seront largement utilisés par la suite. Les résulats sont alors présentés en utilisant le **système d'unités adimensionnées de Lennard - Jones** (LJ), plutôt que le système d'unités SI, ceci dans le but de voir le lien éventuel entre plusieurs combinaisons des variables ρ , T, ϵ , m (masse de la particule du modèle) et σ . Les principales unités sont rassemblées dans le tableau suivant (cf. Tab 10.2.1) :

Unité de Lennard - Jones	Désignation	Unités
$r^* = (1/\sigma) \cdot r$	Dimension	[A]
$T^* = (k_b/\epsilon) \cdot T$	Température	[A]
$E^* = (1/\epsilon) \cdot E$	Energie	[A]
$P_h^* = (\sigma^3/\epsilon) \cdot P_h$	Pression	[A]
$t^* = \sqrt{\epsilon/(m \cdot \sigma^2)} \cdot t$	Temps	[A]
$F^* = (\sigma/\epsilon) \cdot F$	Force	[A]
$\rho^* = (\sigma^3/m) \cdot \rho$	Masse volumique	[A]
$\gamma^* = (\sigma^2/\epsilon) \cdot \gamma$	Tension de surface	[A]

TABLEAU 10.2.1. Unités LJ utilisées dans les simulations. Les trois paramètres de bases sont σ , ϵ et $\tau = \sqrt{(m \cdot \sigma^2)/\epsilon}$. Il se peut qu'ils soient aussi notés σ_{LJ} , ϵ_{LJ} et τ_{LJ} .

2.1.2.5. Potentiel d'élongation particulier U_{FENE}

Le potentiel d'élongation harmonique est couramment utilisé pour les intéractions de liaison. Cependant, il existe un autre potentiel de liaison, le potentiel FENE (Finitely Extensible Non - linear Elastic), où R_0 est la longueur à l'extencion complète de la liaison, que l'on combine à un potentiel de Lennard - Jones appliqué cette fois ci à toutes les particules (même les plus proches voisins, contrairement au potentiel d'élongation harmonique) (cf. Fig 10.2.7). En effet, l'expression du potentiel FENE ne possède pas de longueur à l'équilibre. Par conséquent, les particules peuvent se chevaucher, si ce potentiel est pris tout seul. C'est la raison pour laquelle il est combiné à un potentiel type Lennard - Jones appliqué à toutes les particules, ceci afin d'introduire des forces de répulsion, lorsque les particules se rapprochent. Ainsi, l'ajout du potentiel de type Lennard - Jones fait apparaître une longueur de liaison à l'équilibre (minimum de la courbe sur la figure 10.2.7), comme pour le potentiel harmonique). L'intérêt de ce potentiel est d'introduire une dissymétrie entre les forces attractives et répulsives.

$$U_{\acute{e}lo} = \begin{cases} -0.5 \cdot k_i^{\acute{e}lo} \cdot R_0^2 \cdot \ln\left[1 - \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\right] & si \ R_i \le R_0 \\ +\infty & si \ R_i > R_0 \end{cases}$$
(10.2.32)



FIGURE 10.2.7. Exemple de potentiel FENE. Les valeurs prises sont arbitraires : $k_i^{\ell lo} = 3$, $R_0 = 10$, $\epsilon = 1$ et $\sigma = 0.9$.

2.1.2.6. Potentiel électrostatique $U_{Coul}(r_{ij})$

Ce potentiel représente les interactions entre deux particules, non directement liées, porteuses de charges formelles (ex : ions), et aussi les interactions polaires :

$$U_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{10.2.33}$$

Avec

 ϵ_0

 ϵ_r

Charges partielles des particules i et j $q_i \ et \ q_j$ Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8.854 \ 187 \ 817 \cdot 10^{-12} [F/m]$ Permittivité diélectrique relative du milieu

2.1.2.7. Potentiels en $f(1/r_{ij}^x)$ et rayon de coupure

Les potentiels en $f(1/r_{ij}^x)$, comme celui de Lennard - Jones ou celui de Coulomb, ne s'annulent jamais pour les grandes valeurs de r_{ij} , même si la valeur du potentiel est faible. Ceci alourdit les temps de calcul, sans pour autant apporter en précision, car les interactions pourraient être négligées à partir d'une certaine valeur de r_{ij} . Les potentiels en $f(1/r_{ij}^x)$ sont alors tronqués à partir d'un rayon de coupure r_c . Afin d'éviter la discontinuité au niveau du rayon de coupure, le potentiel est décalé⁶, ce qui s'écrit :

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} f(1/r_{ij}^x) - f(1/r_c^x) & si \ r_{ij} < r_c \\ 0 & si \ r_{ij} \ge r_c \end{cases}$$
(10.2.34)



FIGURE 10.2.8. Exemple de potentiel de Lennard - Jones tronqué, puis décalé pour assurer la continuité du potentiel. Le rayon de coupure vaut dans cet exemple 1.113σ .

^{6.} Ceci ne change pas le calcul des forces d'interactions moléculaires, puisque la constante disparaît lors du calcul du gradient. Néanmoins, ce décalage évite le saut infini de force au niveau de la discontinuité.

2.2. Les conditions aux limites

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'explorer l'espace conformationnel de l'ensemble des particules *i* d'un système étudié au cours du temps. Le pas d'intégration δt va définir la taille de cet espace exploré : plus il sera grand, plus cet espace le sera également. D'un autre côté, les forces agissant sur une particule varie également au cours du temps, et d'autant plus que la fréquence des mouvements est élevée. Comme ces dernières sont supposées rester constante pendant le pas d'intégration, il est souhaitable que ce dernier soit petit. D'ailleurs, à titre d'exemple, une valeur de $\approx 1[fs]$ pour l'algorithme de Verlet est préconisée dans [109]. Face à cette contradiction, il en ressort qu'une simulation de dynamique moléculaire nécessite un pas d'intégration petit (pour des raisons de précision dans l'expression des forces agissant sur les particules), mais ne pourra pas simuler le système pour de grandes échelles de temps (ceci afin de simuler un plus grand espace conformationnel), pour des raisons de stabilité numérique. En effet, plus on s'éloigne dans le temps, plus les erreurs s'accumulent et plus la divergence des calculs est probable. Pour simuler un système de façon réaliste, tout en prenant en compte le problème précédent, on va introduire des conditions aux limites, qui vont dépendre de l'objectif fixé [32].

2.2.1. Système volumique : cas général

Pour étudier les propriétés volumiques d'un matériau, le système doit contenir un nombre suffisamment important de particules, mais pas trop non plus. En effet, le grand nombre de particules génère un système de grande taille, ce qui évite les conditions aux surfaces libres, mais le temps de calcul s'en trouve augmenté par rapport à un système de plus petite taille. Pour palier à ces problèmes, on introduit des conditions aux limites **périodiques**, qui ont déjà été présentées au chapitre 9.

Tout d'abord, une boîte parallélépipédique (la boîte centrale de simulation) est remplie de particules. Il n'y a pas de murs, de même qu'il n'y a pas d'interactions de surface aux limites de cette boîte. Par analogie avec le motif élémentaire en cristallographie, cette boîte est répliquée dans les trois directions de l'espace (l'espace est "pavé" avec le motif élémentaire), ce qui permet de modéliser un matériau dont les dimensions sont infinies. Pour compléter cette condition périodique, lorsqu'une particule sort d'une boîte, elle rentre automatiquement de l'autre côté au même endroit (c'est à dire au point homologue), et avec le même vecteur vitesse (cf. Fig 10.2.9), ce qui assure la conservation de la densité au sein d'une même boîte.

REMARQUE 10.2.4. Les conditions périodiques précédentes, où la particule qui sort de la boîte rentre de l'autre côté au même endroit, ne conviennent que pour l'étude des sytèmes en équilibre thermodynamique, ou encore pour des processus de déformation ne mettant en jeu que des contraintes ou déformations purement d'élongation ou de contraction. Tout le travail présenté dans ce memoire restera dans le cadre de ces hypothèses. Si maintenant le système étudié est hors - équilibre (apparition de flux thermodynamiques), comme par exemple lors d'un essai de cisaillement ("shear flow") (cf. Fig 10.2.9), les conditions périodiques concernant une particule sortant de la boîte s'en trouvent modifiées. Ces considérations font parties des simulations de dynamique moléculaire hors - équilibre (NEMD, pour Non Equilibrium Molecular Dynamics), où les équations du mouvement sont légèrement modifiées [32]. Elles ne feront pas l'objet de ce travail.



FIGURE 10.2.9. Conditions aux limites périodiques [32] : dans le cas d'un système à l'équilibre, lorsqu'une particule sort d'un côté, elle rentre de l'autre côté au même endroit du fait de la répétition du motif élémentaire; dans le cas d'un système hors - équilibre, il est nécessaire d'appliquer un décalage dans certaines directions.

Ensuite, chaque particule est en interaction avec toutes les particules contenues dans une sphère de rayon r_c , nommé rayon de coupure. Il est donc important que les dimensions de la boîte ne soient pas trop petites, ceci afin d'éviter que des particules en interaction avec une autre ne soient contabilisées deux fois (cf. Fig 10.2.10). D'ailleurs, une boîte de simulation cubique ou encore en forme de parallélépipédique rectangle sont le plus souvent choisies pour des raisons de simplicité.



FIGURE 10.2.10. Rayon de coupure et taille de la boîte [63]: dans l'image du haut, les dimensions sont suffisamment grandes devant le rayon de coupure r_c , de sorte que les particules en interaction sont comptabilisées une seule fois. Par contre, dans l'image du bas, ce n'est pas le cas, et une particule est comptabilisée deux fois.

Enfin, on introduit la "convention de l'image minimale", qui consiste à ne considérer que les interactions entre deux atomes les plus proches, même si ces deux atomes appartiennent à des boîtes différentes. Au final, ces conditions aux limites périodiques (pour les systèmes sans interfaces) permettent de simuler des systèmes plus réalistes, mais ne sont que des conditions nécessaires à un tel objectif. En effet, la périodicité du milieu simulé dans une direction est fonction de la dimension de la boîte centrale suivant cette même direction, ce qui influence les résultats observés lors de l'étude d'une propriété du milieu. Bien que le système soit quasi - infini, on a seulement un nombre fini de particules indépendantes. On ne peut analyser que des phénomènes à une échelle plus petite que la taille de la boîte. Il convient donc de porter attention aux dimensions de la boîte par rapport à celles du Volume Elémentaire Représentatif (VER) du milieu.

2.2.2. Système surfacique ou de petite taille : cas particulier

Pour étudier les propriétés surfaciques d'un matériau, comme un film mince par exemple, les conditions aux limites périodiques peuvent être aussi utilisées, mais pas dans les trois directions de l'espace. Dans l'exemple du film mince, le film est répété indéfiniement suivant deux directions de l'espace, la troisième direction étant réservée aux interactions de surface :

- (1) film dont les deux surfaces sont laissées libres (free standing film).
- (2) film dont l'une des deux surfaces est laissée libre, et l'autre interagit avec un mur (ou substrat) (supported film).
- (3) film dont les deux surfaces interagissent avec un mur. Ce film est confiné entre deux murs (cf. Fig 10.2.11)

Pour étudier des systèmes de très petite taille (comme un monocristal par exemple), il est possible de se passer des conditions aux limites périodiques, mais il faut alors prendre garde aux effets de surface. En effet, des simulations réalisées sur un film mince, sans conditions aux limites périodiques, ont montrées que ce dernier évoluait naturellement vers un état d'équilibre en forme de sphère, sous l'influence des forces de tensions de surface. Ces dernières sont naturellement prises en compte en simulations de dynamique moléculaire, par le biais des potentiels d'interactions.



FIGURE 10.2.11. Exemple d'un film de polymère entre deux "murs" [110].

2.3. Les conditions initiales

Les simulations de dynamique moléculaire ne sauraient remplir leur objectif, si elles n'étaient affectées de conditions initiales. En effet, après avoir définit la nature des particules étudiées (atome, ou un seul groupe CH_i , ou encore plusieurs groupes CH_i), l'observation des équations de l'algorithme de Verlet (10.5.5) et (10.5.6) révèle la nécessité d'introduire la position initiale, ainsi que la vitesse initiale, des particules à t = 0.

2.3.1. Position initiale des particules

La position initiale des particules doit être compatible avec la structure du matériau qui va être simulé. Il est donc important de choisir une configuration initiale qui peut relaxer rapidement vers la structure et la distribution des vitesses appropriées du matériau simulé. Cette période pendant laquelle le système s'organise vers une configuration physiquement possible est l'équilibration du système. Dans tous les cas, aucune particule ne doit être positionnée de sorte qu'apparaissent des superpositions de particules. Ceci peut être réalisé en plaçant les particules sur une structure cubique, qui sera ensuite destructurée, pendant la phase d'équilibration, vers une nouvelle configuration d'équilibre. Les particules peuvent aussi être disposées au hasard dans la boîte de simulation, mais il faut introduire à ce moment là divers artifices, afin de supprimer les éventuels chevauchements de particules, ceci pour obtenir une configuration physiquement possible [32].

2.3.2. Vitesse initiale des particules

La vitesse initiale \vec{v}_i de chaque particule *i* est choisie au hasard suivant une loi de distribution f_v des composantes du vecteur vitesse de Maxwell - Boltzmann (10.2.36). A cette loi de distribution correspond d'ailleurs une loi de distribution *f* des vitesses de Maxwell - Boltzmann (10.2.37) (cf. Fig 10.2.12) [**32**]. Afin d'éviter toute translation d'ensemble des particules pendant le temps de la simulation, la quantité de mouvement globale \vec{q}_m du système doit aussi être nulle (10.2.35)⁷. Le système devient alors contraint. La détermination des vitesses initiales s'obtient donc par la donnée d'une température initiale, puis par le respect des relations (10.2.36) ou (10.2.37), (10.3.8) et (10.2.35).

$$\vec{q}_m = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = \vec{0}$$
 (10.2.35)

$$f_v(v_{ik}) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_b T}} \cdot \exp\left(\frac{-m_i \cdot v_{ik}^2}{2k_b T}\right)$$
(10.2.36)

$$f(\|\vec{v}_i\|) = 4\pi \left(\frac{m_i}{2\pi k_b T}\right)^{3/2} \cdot \vec{v}_i^2 \cdot \exp\left(\frac{-m_i \cdot \vec{v}_i^2}{2k_b T}\right)$$
(10.2.37)

REMARQUE 10.2.5. La condition initiale (10.2.35) est fondamentale, car il en va de la pertinence des grandeurs dépendant de la vitesse des particules et calculées sur l'ensemble des particules, comme par exemple la température ou encore le tenseur de pression. Cette condition sera passée sous silence par la suite, mais elle sera implicite concernant tout les systèmes étudiés dans ce memoire.

^{7.} Un système NVE vérifiant la relation (10.2.35) est aussi noté $NVE\vec{q}_m$.



FIGURE 10.2.12. Illustration des lois de distribution de Maxwell -Boltzmann en variables adimensionnées pour les composantes du vecteur vitesse et pour la norme du vecteur vitesse. On a : $f_{v,ad} = f_v \cdot \sqrt{2T\pi k_b/m_i}$, $f_{ad} = f \cdot \sqrt{T\pi k_b/2m_i}$ et $v_{ad} = v \cdot \sqrt{m_i/(2Tk_b)}$.

2.3.3. Préparation des systèmes de polymères

Comme il a été laissé présagé dans les paragraphes précédents, la réalisation de simulations de dynamique moléculaire sur des **fondus de polymères**, pour une application bien particulière, nécessitent d'abord la préparation de fondus de polymères équilibrés, c'est à dire ayant atteint une configuration physiquement possible et stable d'un point de vue des grandeurs observées. Pour un polymère linéaire constitué de N_c chaînes à N_p particules ($N = N_c N_p$), cette phase est d'autant plus délicate que N_p est grand [111]. Pour un fondu de polymères composé de chaînes de petites tailles ($N_p \ll 100$), les travaux de Auhl *et al.* proposent un protocole permettant d'équilibrer correctement un fondu de polymères vitreux ($T < T_g$) ou liquide ($T \ge T_g$) [111] :

- (1) On part de chaînes ayant la bonne distance bout à bout, notée $R_e(N_p)$, aux échelles de temps longs. Cette distance est estimée par la relation $R_e^2(N_p) = r_0^2 c_{\infty}(N_p 1)$, où $c_{\infty} = (1 + \langle \cos \theta \rangle)/(1 \langle \cos \theta \rangle)$ est le préfacteur asymptotique (θ est l'angle de valence ou angle de liaison), et $r_0 = 0.97\sigma$ est la longueur de liaison moyenne à l'équilibre.
- (2) Les chaînes sont arrangées de façon aléatoire dans la boîte de simulation, suivant une marche au hasard.

- (3) Le volume exclu est généré par l'introduction progressive d'un potentiel faiblement répulsif, noté $U_{soft}(r)^8$, entre les particules pendant une durée assez courte de $10 - 20\tau$, puis le potentiel LJ prend le relais. Pendant cette phase, le système est couplé à un thermostat, et la vitesse des particules est régulièrement réactualisée à une valeur cible faible voire nulle.
- (4) Une fois la phase précédente stabilisée, chaque particule se voit associer une vitesse initiale par la donnée d'une température initiale, puis par le respect des relations (10.2.36) ou (10.2.37), (10.3.8) et (10.2.35). Le système est ensuite relaxé par une simulation de dynamique moléculaire dans un système NVT ou éventuellement NPT sur un temps suffisamment long ($t \ge 1000\tau$). Pour améliorer l'équilibration, on convient généralement de partir à une température supérieure à la température de transition vitreuse, là où la dynamique des particules est beaucoup plus rapide, d'équilibrer le système, puis de le refroidir à la température voulue, et enfin de l'équilibrer une dernière fois.

Pour les fondus de polymères composés de chaînes de grandes tailles, Auhl *et al.* montrent que ce protocole ne convient plus, et génère des déformations dans la structure des chaînes aux échelles de temps courtes et intermédiaires, si bien que le film n'est pas correctement équilibré. Ils proposent d'ailleurs un protocole alternatif [111], mais non présenté ici. En effet, la longueur des chaînes des fondus de polymères que nous étudierons sera courte, typiquement $N_p = 64$, ce qui nous permet d'utiliser le protocole présenté précédemment.



FIGURE 10.2.13. Pour préparer un fondu de polymères vitreux ou liquide, les chaînes sont d'abord arrangées de façon aléatoire dans la boîte de simulation. Ensuite, le volume exclu est généré par l'introduction progressive d'un potentiel faiblement répulsif. Enfin, un run d'équilibration à température constante (et éventuellement à pression constante pour un système en volume) est réalisé. Un tel protocole permet de réaliser un fondu stable d'un point de vue thermodynamique, c'est à dire que les grandeurs observées sont stables dans le temps (pas de fluctuations démesurées), mais aussi notamment que la longueur de chaîne bout à bout (R_e) a atteint un régime asymptotique.

^{8.} Dans les travaux de Auhl *et al.* [111], on a que $U_{soft}(r) = A(1 + \cos(\pi r/r_c))$ pour $r \leq r_c$ ($U_{soft}(r) = 0$, si $r \geq r_c$), avec $r_c = 2^{1/6}\sigma$ et A varie linéairement de 4ϵ à une valeur supérieure à 100ϵ .

3. Mécanique statistique

Il sera développé ici les principales notions permettant de faire de lien entre des grandeurs macroscopiques, telles que la température T, le volume V ou encore la pression P, et les grandeurs microscopiques, telle que la position, la vitesse ou encore l'accélération des particules par exemple. Ces notions invoqueront des outils, notamment présentés au chapitre 9, permettant d'établir une équivalence entre un système moléculaire discret microscopique et un système continu macroscopique.

3.1. Volume de maille élémentaire

La boîte de simulation (volume de contrôle) est un motif élémentaire, dont la forme est sélectionnée parmis les 14 réseaux de Bravais. Par contre, l'agencement des particules dans cette boîte reste aléatoire, puisque sont étudiés les polymères amorphes. Ce motif est répété dans l'espace suivant une, deux ou trois dimensions par application des conditions aux limites périodiques dans une ou plusieurs dimensions de l'espace. Cette boîte de simulation, constituée de N particules, est apparentée au domaine déformé D (de frontière ∂D orientée par la normale sortante \vec{n} , et de volume $V_D = V_{box}$) présenté au chapitre 9. Elle permet d'associer un volume à un ensemble de N particules, à la nuance près que cette boîte reste fictive. L'ensemble de Nparticules est donc entouré par un contour fictif ∂D .





FIGURE 10.3.1. Maille élémentaire portée par trois vecteurs de maille élémentaire \check{e}_1 , \check{e}_2 et \check{e}_3 . Ceci défini un réseau de Bravais particulier répété dans l'espace par le biais des conditions périodiques. La matrice de cellule \tilde{H}_{cell} défini l'expression des vecteurs de maille dans le repère d'observation R_{obs} , orthonormé direct. Le volume de la maille est égale au produit mixte des trois vecteurs de maille : $(\check{e}_1 \wedge \check{e}_2) \cdot \check{e}_3 = (\check{e}_1, \check{e}_2, \check{e}_3)$.

FIGURE 10.3.2. Exemple d'une maille élémentaire en parallélépipède rectangle, où l'on a $V_{box} = L_x L_y L_z$.

En introduisant les vecteurs de maille élémentaire $\check{\vec{e}}_i = \check{e}_{i,k} \cdot \vec{e}_k$, dans le repère d'observation $R_{obs} : (O; \vec{e_1}; \vec{e_2}; \vec{e_3})$, comme sur la figure 10.3.1, il est possible d'introduire une matrice de cellule notée $\tilde{H}^{cell\,9}$, dans la base $(\vec{e_1}; \vec{e_2}; \vec{e_3})$, telle que :

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vec{e}_3 \end{bmatrix} = (\widetilde{H}^{cell})^T \begin{bmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vec{e}_3 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \widetilde{H}^{cell} = \begin{bmatrix} \check{e}_{1,1} & \check{e}_{2,1} & \check{e}_{3,1} \\ \check{e}_{1,2} & \check{e}_{2,2} & \check{e}_{3,2} \\ \check{e}_{1,3} & \check{e}_{2,3} & \check{e}_{3,3} \end{bmatrix}$$
(10.3.1)

Le volume total V_{box} de cette maille élémentaire vaut alors :

$$V_{box} = \|\check{\vec{e}_1}\| \cdot \|\check{\vec{e}_2}\| \cdot \sin\theta \cdot \|\check{\vec{e}_3}\| \cdot \underbrace{\frac{(\check{\vec{e}_1} \wedge \check{\vec{e}_2}) \cdot \check{\vec{e}_3}}{\|\check{\vec{e}_1} \wedge \check{\vec{e}_2}\| \cdot \|\check{\vec{e}_3}\|}}_{\cos\beta} = (\check{\vec{e}_1}, \check{\vec{e}_2}, \check{\vec{e}_3}) = det(\widetilde{H}_{cell})$$
(10.3.2)

Dans le cas d'une maille élémentaire parallélépipédique par exemple, il vient que :

$$\widetilde{H}_{cell} = \begin{bmatrix} L_x & 0 & 0\\ 0 & L_y & 0\\ 0 & 0 & L_z \end{bmatrix} \implies V_{box} = L_x L_y L_z$$
(10.3.3)

Le vecteur position d'une particule *i* dans la base $(\vec{e_1}; \vec{e_2}; \vec{e_3})$ s'écrit $\vec{r_i} = r_{i,k} \cdot \vec{e_k}$. Ce même vecteur, noté maintenant $\vec{s_i}$, s'écrit $\vec{s_i} = s_{i,k} \cdot \check{\vec{e_k}}$ dans la base $(\check{\vec{e_1}}; \check{\vec{e_2}}; \check{\vec{e_3}})$, où les $s_{i,k}$ sont les projections (comprises entre 0 et 1) du vecteur position dans la base constituée par les côtés de la maille élémentaire¹⁰. Il est alors possible de montrer que le passage de l'un à l'autre se fait grâce à la matrice de cellule. En effet :

$$\vec{r}_{i} = \sum_{k=1}^{3} s_{i,k} \cdot \check{\vec{e}}_{k} = \sum_{k=1}^{3} \sum_{k'=1}^{3} s_{i,k} \cdot (\widetilde{H}^{cell})_{kk'}^{T} \cdot \vec{e}_{k'}$$
(10.3.4)

$$= \sum_{k'=1}^{3} \underbrace{\left(\sum_{k=1}^{3} \widetilde{H}_{k'k}^{cell} \cdot s_{i,k}\right)}_{r_{i,k'}} \cdot \vec{e}_{k'}$$
(10.3.5)

$$\Rightarrow \vec{r_i} = \tilde{H}^{cell} \vec{s_i} \tag{10.3.6}$$

Les coordonnées "adimensionnées" $s_{i,k}$ de la particule *i* sont en fait des coordonnées rapportées aux longueurs des vecteurs de maille. Elle représentent donc des proportions de la position de la particule *i* dans la maille élémentaire. Ces coordonnées peuvent en fait être utilisées dans les outils de régulation de la pression, ce qui sera abordé par la suite.

^{9.} La matrice de cellule est en fait la transposée d'une matrice de passage entre deux bases de l'espace euclidien.

^{10.} Il est à remarquer que $\vec{r_i}$ et $\vec{s_i}$ représentent en fait le même vecteur. Deux notations sont utilisées pour différencier l'écriture matricielle des projections dans l'une ou l'autre base.

3.2. Approche statistique de la température

La température cinétique instantanée T_{inst} d'un système discret de N particules (nommée par abus température instantanée) est liée à chaque instant à la vitesse des particules par la relation suivante, en vertue du théorème d'équipartition de l'énergie sur chaque degrés de liberté dans un système microcanonique [112] :

$$\frac{1}{2}k_b T_{inst} = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \tag{10.3.7}$$

Dans la relation (10.3.7), N_f représente le nombre de degrés de liberté du système. Il dépend du nombre total de particules, ainsi que du nombre de contraintes (holonones ou non - holonones). Il vaut 3N pour un problème en 3D non contraint¹¹. Lorsque l'on ajoute une ou plusieurs contraintes internes indépendantes, le système devient alors contraint. Le nombre de degrés de liberté du système se trouve alors changé. Par exemple, si la condition $\vec{q}_m = \vec{0}$ est ajoutée dans les trois directions, à ce moment là $N_f = 3N - 3 = 3(N-1)$ [105]. La température est alors liée à la vitesse des particules par la relation (10.3.8), ceci étant toujours valable pour un problème en 3D.

$$T_{inst} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i \vec{v}_i^2}{3k_b (N-1)}$$
(10.3.8)

La température cinétique instantanée T_{inst} est une moyenne sur un ensemble de N. Pour étudier la répartition de la température dans un système, il est possible d'étendre la relation (10.3.7), avec $N_f = 3N$, sur des sous - domaines D_k (ou sous - boîtes), de volume $V_{D_k} = V_{sbox}$ contenant un nombre $N_{sbox}^k = N_{sbox}$ atomes, par la relation suivante :

$$T_{inst}^{sbox} = \sum_{i=1}^{N_{sbox}} \frac{m_i \vec{v}_i^2}{3k_b N_{sbox}}$$
(10.3.9)

Si le domaine contient n_{sbox} sous - domaines, alors on retrouve l'égalité suivante :

$$T_{inst} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^{n_{sbox}} N_{sbox}^k \cdot T_{inst}^{sbox,k} = \frac{1}{3k_b N} \cdot \sum_{k=1}^{n_{sbox}} \sum_{i=1}^{N_{sbox}} m_i \vec{v}_i^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i \vec{v}_i^2}{3k_b N}$$
(10.3.10)

REMARQUE 10.3.1. On rappelle que $0 \le |1/N - 1/(N - 1)| < h_{\epsilon}$ (cf. Tab 10.3.1).

N >	h_{ϵ}	N >	h_{ϵ}
02	0.50000	05	0.05000
10	0.01111	15	0.00476
20	0.00263	25	0.00167
30	0.00115	35	0.00084
40	0.00064	45	0.00051

TABLEAU 10.3.1. Quelques valeurs de h_{ϵ} pour différents N.

^{11.} Par exemple, un gaz dans une enceinte immobile. Les conditions aux limites dûes ici aux paroies (\neq des conditions périodiques) imposent la conservation de la quantité de mouvement totale \vec{q}_m (10.2.35).
3.3. Approche statistique des contraintes

L'approche statistique des contraintes pour un système discret de particules est une notion assez délicate à aborder, essentiellement du fait d'un manque d'unanimité sur le sujet dans la littérature. On pourra d'ailleurs se réferrer notamment aux travaux suivants par exemple [60,90, 104, 113–119]. Il sera présenté ici un bref récapitulatif (non exhaustif) concernant la notion de contraintes à l'échelle microscopique (forces atomiques de nature discrète) et concernant le passage vers le macroscopique (contraintes définies sur un milieu continu) (cf. Fig 10.3.3). Ces notions seront ensuite comparées à ce qui nous sera possible d'utiliser avec le logiciel LAMMPS. Le point de départ de l'approche utilise les relations (9.3.18) et (9.3.20) qui concernent un milieu continu. En l'absence de forces de volume \vec{f}_V , ces relations s'écrivent de la façon suivante :

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \rho \ddot{\vec{u}} \otimes \vec{r} dV + \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \widetilde{\sigma} dV \tag{10.3.11}$$

$$\langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle = -\left\langle \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \rho \dot{\vec{u}} \otimes \dot{\vec{u}} dV \right\rangle + \left\langle \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \widetilde{\sigma} dV \right\rangle \tag{10.3.12}$$



FIGURE 10.3.3. Le tenseur des contraintes de Cauchy effectif, appliqué sur un milieu discret de particules, fait le lien entre les forces atomiques sur les particules et le tenseur des contraintes de Cauchy défini en un macropoint d'un milieu continu. Ici, on note : $\vec{F_i} = \vec{F_{i,k}} \cdot \vec{e_k}$.

3.3.1. Tenseur des contraintes effectif sur le milieu discret

Comme point de départ, il est nécessaire d'utiliser les travaux de Zhou [116], concernant la mesure des contraintes, en tant que mesure sur le continu des interactions internes entre les points matériels, sur un ensemble de particules.

REMARQUE 10.3.2. La définition d'un volume associé à un ensemble discret de particules est une étape extrêmement délicate en simulations de dynamique moléculaire, d'autant plus si l'on souhaite faire une distinction entre la configuration initiale et la configuration déformée. Dans ce travail, il a été choisit de considérer les particules dans un volume de contrôle, qui sera une forme géométrique fixée (parallélépipède rectangle ou cubique dans notre cas), à l'image de ce qui est fait en mécanique des fluides, où les particules s'écoulent à travers le volume de contrôle en question (par le biais des conditions aux limites périodiques en simulations de dynamique moléculaire). Ce point de vue se réfère plutôt à une description eulérienne du mouvement. Néanmoins, une descritpion cinématique langrangienne du mouvement lui sera préférée dans la suite de cet exposé.

Reconsidérons un domaine déformé D (de frontière ∂D orientée par la normale sortante \vec{n} , et de volume V_D), constitué de N particules. Ce domaine sera d'abord apparenté à la boîte de simulation de volume $V_{box} = V_D$. L'équation d'équilibre locale ¹² (9.3.10) $(div [\tilde{\sigma}(\vec{r};t)] = \rho \ddot{\vec{u}}$, en l'absence de forces de volume) appliquée à un système discret de particules donne, où $\vec{F_i} = m_i \ddot{\vec{u}_i}$ est la force totale sur la particule i:

$$div\left[\widetilde{\sigma}(\vec{r};t)\right] = \sum_{i=1}^{N} m_i \ddot{\vec{u}}_i \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$
(10.3.13)

$$div\left[\widetilde{\sigma}(\vec{r};t)\right] = \sum_{i=1}^{N} \vec{F_i} \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \quad \forall \ \vec{r} \in D \ , et, \ \forall \ t$$
(10.3.14)

En supposant qu'aucune force extérieure n'existe (par exemple le système est infini), ce qui revient à dire que $\vec{F_i}$ peut se mettre sous la forme présentée à la relation (10.2.18), Zhou montre alors que la solution de l'équation (10.3.14) est la suivante ¹³ [**116**] :

$$\widetilde{\sigma}(\vec{r};t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\ j \neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$
(10.3.15)

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} (\vec{r}_{i} \otimes \vec{F}_{ij} + \vec{r}_{j} \otimes \vec{F}_{ji}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i})$$
(10.3.16)

$$\widetilde{\sigma}(\vec{r};t) = -\sum_{i=1}^{N} \vec{r_i} \otimes \vec{F_i} \delta(\vec{r} - \vec{r_i})$$
(10.3.17)

^{12.} On note ici $\vec{x}^m = \vec{r}$, et on rappelle que $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

^{13.} Pour ce faire, Zhou utilise notamment la même pocédure que Lutsko (1988) de transformée de Fourier, puis de transformée de Fourier inverse. Le troisième principe d'action - réaction de Newton donne aussi que : $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$

A partir de là, Zhou donne le tenseur des contraintes de Cauchy moyen (10.3.18) sur un domaine discret D contenant N particules, par moyenne spatiale sur ce domaine. Les travaux de Shen *et al.* viennent également confirmer ce résultat **[118]**.

$$\overline{\widetilde{\sigma}} = \frac{1}{V_D} \cdot \int_D \widetilde{\sigma}(\vec{r}; t) dV = -\frac{1}{2V_D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^N \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij}$$
(10.3.18)

Le tenseur de la relation (10.3.18) est bien symétrique. En effet, d'après la remarque 10.2.2, on peut écrire que $\vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} = \vartheta \cdot \vec{F}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij}$, où ϑ est un scalaire quelconque, ce qui prouve justement que ce tenseur est symétrique [**60**]. Ce tenseur n'est néanmoins qu'une intégrale de volume. Il ne correspond au tenseur des contraintes de Cauchy effectif que dans le cas de la quasi-statique $(div[\tilde{\sigma}(\vec{r};t)] = 0, \text{ en l'absence de forces de volume})$, qui se résume à la relation (9.3.14).

Ensuite, pour le cas de l'équilibre dynamique, un terme cinétique supplémentaire va intervenir, ceci en gardant toujours en ligne de mire les travaux de Costanzo *et al.* concernant le théorème du viriel tensoriel sur le continu [104]. Considérons alors à présent avec attention la propriété suivante :

$$\sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{F}_{ij} \otimes \vec{r}_{i} + \sum_{j=1}^{N} \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{N} \vec{F}_{ji} \otimes \vec{r}_{j} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{F}_{ij} \right) \otimes \vec{r}_{i}$$
$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{N} \vec{F}_{i} \otimes \vec{r}_{i} \qquad (10.3.19)$$

Pour Costanzo *et al.*, le terme $\sum \vec{F_i} \otimes \vec{r_i}$ est en fait le viriel des interactions internes au système de N particules (excluant toutes interactions avec les murs ou tout autre agent confinant l'ensemble de N particules). En notant $\vec{F_i^{total}} = m_i \dot{\vec{v_i}} = \vec{F_i} + \vec{F_i^{ext}}$, où $\vec{F_i^{ext}}$ désigne la force totale extérieur (au système) sur la particule i, il vient que, en utilisant notamment la propriété (10.3.19) et la relation (10.3.11)¹⁴:

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{v}}_i \otimes \vec{r}_i - \frac{1}{2V_D} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} \otimes \vec{r}_{ij}$$
(10.3.20)

$$= \frac{1}{V_D} \cdot \sum_{i=1}^{N} (m_i \dot{\vec{v}}_i - \vec{F}_i) \otimes \vec{r}_i$$
(10.3.21)

$$\prec \widetilde{\sigma} \succ = \frac{1}{V_D} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{F}_i^{ext} \otimes \vec{r}_i$$
(10.3.22)

Dans le contexte d'un milieu discret, la relation (10.3.22) donne une mesure intéressante du tenseur des contraintes effectif de Cauchy, car cette dernière ne présente pas de dépendance explicite avec la vitesse des particules. La force totale extérieur (au système) sur la particule i, notée \vec{F}_i^{ext} , trouve pour origine les interactions avec les systèmes extérieurs. Par exemple,

^{14.} On utilise que : $\int_D \dot{\mu u} \otimes \vec{r} dV = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{v}}_i \otimes \vec{r}_i$.

dans le cas d'un système soumis à des conditions aux limites périodiques, les systèmes extérieurs interagissant avec la particule *i* sont les particules appartenant à l'image de la boîte de simulation par le biais des conditions aux limites périodiques. Dans un tel cas, \vec{F}_i^{ext} sera les interactions entre les particules appartenant au système en question de N particules, et les particules appartenant aux systèmes qui entourent cette boîte [**115**]. Comme \vec{F}_i^{ext} se limite alors à des interactions de paires, d'après la remarque 10.2.2, le tenseur (10.3.22) est bien symétrique.

Enfin, l'utilisation de la relation (10.3.12) discrétisée sur un milieu discret de N particules, et de la relation (10.3.18) conduit au résultat suivant, qui servira de point de départ à la mesure de "contraintes" en simulations de dynamique moléculaire ¹⁵ [**90**] :

$$\langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle = -\frac{1}{V_D} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \otimes \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^N \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \right\rangle$$
(10.3.23)

La pression hydrostatique moyenne $P_h := -tr(\langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle)/3$ vaut également :

$$P_{h} = -\frac{1}{3V_{D}} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N} m_{i} \vec{v_{i}}^{2} \right\rangle - \frac{1}{6V_{D}} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} \vec{r_{ij}} \cdot \vec{F_{ij}} \right\rangle$$
(10.3.24)

Comme mentionné en début de ce paragraphe, la relation (10.3.23) se place dans le cas où le domaine D est apparenté à la boîte entière de simulation de volume $V_D = V_{box}$. Pour étudier la répartition du tenseur des contraintes de Cauchy effectif dans un système, il est possible d'étendre la relation (10.3.23) sur des sous - domaines D_k , de volume V_{D_k} contenant un nombre N_{sbox}^k atomes, par la relation suivante :

$$\left\langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \right\rangle_{k} = -\frac{1}{V_{D_{k}}} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N_{sbox}^{k}} m_{i} \vec{v}_{i} \otimes \vec{v}_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{sbox}^{k}} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \right\rangle$$
(10.3.25)

Si le domaine contient n_{sbox} sous - domaines, alors une moyenne d'espace discrète permet de retrouver la relation (10.3.23) sur le système complet :

$$\frac{1}{V_D} \cdot \sum_{k=1}^{n_{sbox}} V_{D_k} \cdot \langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle_k = \langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle \tag{10.3.26}$$

La relation (10.3.25) sera utilisée dans nos travaux pour observer les variations de contraintes à l'intérieur d'un système. Cependant, nous sommes tout à fait conscients que cette mesure de contraintes est discutable dans ce cas plus particulièrement, car elle concerne des sous - volumes de contrôle fixes, auxquels ne sont pas appliquées de conditions aux limites périodiques. Les hypothèses utilisées dans les travaux de Costanzo *et al.* mentionnées précédemment ne sont donc à priori plus remplies. Nôtre hypothèse consiste alors à dire que l'on ne s'en écarte pas de trop.

^{15.} On utilise que : $\int_D \rho \dot{\vec{u}} \otimes \dot{\vec{u}} dV = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v_i} \otimes \vec{v_i}.$

3.3.2. Tenseur viriel des contraintes

Une des notions couramment utilisée en simulations de dynamique moléculaire pour définir la notion de contrainte est celle des contraintes virielles. Cette notion de contrainte est basée sur une généralisation du théorème du viriel scalaire de Clausius (1870) concernant la pression des gaz dans une enceinte fermée [60, 120–123] (on pourra se réferrer à [60]). Elle est, entre autres, souvent appelée **tenseur des contraintes locales atomiques** (local atomic level stress tensor) ou encore tenseur de pression (pressure tensor) [116]. Ainsi, pour une particule ientourée d'un volume V_i , il est défini un tenseur viriel moyen par particule *i*, noté \widetilde{P}_i , tel que :

$$\widetilde{P}_{i} = \frac{1}{V_{i}} \left(m_{i} \vec{v}_{i} \otimes \vec{v}_{i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \right)$$
(10.3.27)

En procédant à une moyenne d'espace¹⁶ sur un domaine D (de frontière ∂D orientée par la normale sortante \vec{n} , et de volume V_D) et constitué de N particules, il est possible alors d'établir un tenseur de pression, noté \tilde{P} , pour ce système de N particules :

$$\widetilde{P} = \frac{1}{V_D} \cdot \left(\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \otimes \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^N \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij}\right)$$
(10.3.28)

En procédant à une moyenne d'espace¹⁷ sur un domaine D_k (de frontière ∂D_k orientée par la normale sortante \vec{n} , et de volume V_{D_k}) et constitué de N_{sbox}^k particules, il est possible alors d'établir un tenseur de pression, noté \widetilde{P}_k , pour ce système de N^k_{sbox} particules :

$$\widetilde{P}_{k} = \frac{1}{V_{D_{k}}} \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_{sbox}^{k}} m_{i} \vec{v}_{i} \otimes \vec{v}_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{sbox}^{k}} \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij}\right)$$
(10.3.29)

Ainsi, au regard des couples de relations (10.3.23) et (10.3.28) d'abord, et (10.3.25) et (10.3.29) ensuite, la seule équivalence possible (au sens de Costanzo *et al.*) entre tenseur des contraintes de Cauchy effectif et tenseur de pression, est la suivante :

$$\begin{array}{ccc} \langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle &=& -\langle \widetilde{P} \rangle \\ \langle \prec \widetilde{\sigma} \succ \rangle_k &=& -\langle \widetilde{P} \rangle_k \end{array}$$
(10.3.30)

Les travaux de Andia *et al.* [115] ayant déjà proposé de travailler sur des fenêtres de moyennes glissantes, nous supposerons également que, où n est le nombre de points d'acquisition :

^{16.} En utilisant la relation (10.1.7) sur un milieu discret, il vient que $\widetilde{P} = (1/V_D) \cdot \sum_{i=1}^{N} V_i \cdot \widetilde{P}_i$. 17. En utilisant la relation (10.1.7) sur un milieu discret, il vient que $\widetilde{P} = (1/V_{D_k}) \cdot \sum_{i=1}^{N_{box}^k} V_i \cdot \widetilde{P}_i$.

3.3.3. Outils à disposition sous LAMMPS

Le logiciel **LAMMPS** propose :

- une commande *compute pressure tensor*, qui ne peut s'appliquer qu'au système entier, et qui donne le tenseur de pression non moyenné dans le temps (10.3.28).
- une commande *compute stress/atom*, permettant de donner un "tenseur des contraintes" par particule *i*, noté \tilde{S}^i ("stress tensor per atom").

Le tenseur \tilde{S}^i peut être calculé sur la boîte de simulation $V_D = V_{box}$ ou bien sur des sous boîtes de cette dernière $V_{D_k} = V_{sbox}$. Dans tous les cas, le tenseur \tilde{S}^i résulte des interactions conservatives avec toutes les N autres particules de la simulation, et non juste avec les atomes de la sous - boîte. Pour la particule i, il s'écrit de la façon suivante :

$$\widetilde{S}^{i} = -\left(m_{i}\vec{v}_{i}\otimes\vec{v}_{i} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N}\vec{r}_{ij}\otimes\vec{F}_{ij}\right)$$
(10.3.32)

Le tenseur \tilde{S}^i est une contrainte virielle par atome, et est homogène au produit "contrainte \times volume". Bien qu'il faudrait mieux parler de l'opposé du tenseur de pression par particule *i* non normalisé ("non normalized opposite pressure tensor per atom") ou de tenseur viriel des contraintes par particule *i* non normalisé ("non normalized virial stress tensor per atom"), ce tenseur va servir malgrès tout à mesurer le tenseur des contraintes de Cauchy effectif (10.3.23) ou (10.3.25). Pour étudier la répartition des contraintes dans un film, la somme sur des sous - boîtes ou sur la boîte complète est nécessaire, ce qui est réalisé à l'aide de la relation (10.1.7). Il vient un tenseur de contraintes virielles \tilde{S} , normalisé par le volume de la sous - boîte, homogène à une "contrainte", sur une région V_7 de l'espace :

$$\widetilde{S} = \frac{1}{V_2} \cdot \sum_{i=1}^{N_2} \widetilde{S}^i$$
(10.3.33)

$$\Rightarrow \widetilde{S} = -\frac{1}{V_?} \cdot \bigg(\sum_{i=1}^{N_?} m_i \vec{v}_i \otimes \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_?} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \bigg), \qquad (10.3.34)$$

où comme précédemment, $N_{?}$ peut prendre la valeur N_{sbox}^{k} (et donc $V_{?} = V_{sbox}$) ou prendre la valeur N (et donc $V_{?} = V_{box}$). La force \vec{F}_{ij} sur la particule *i* provient des autres particules, et trouve pour origine les interactions (de paires) de liaisons, courbures, torsion et enfin de paires de type van der Waals. Pour respecter l'équivalence de Costanzo *et al.*, il faudra encore prendre une moyenne sur un temps suffisamment long, ou une moyenne sur une fenêtre glissante.

REMARQUE 10.3.3. Dans le cas où l'on considère toute la boîte de simulation, $V_?$ est simple à calculer, puisqu'il est défini par les dimensions de la boîte de la simulation, à l'intérieur de laquelle les N particules se déplacent. Dans le cas d'une sous - boîte, on fixe la valeur de $V_?$ de même que sa position dans l'espace (d'où la notion de volume de contrôle), puis on comptabilise le nombre de particules contenues dans cette boîte (présence ou non de leur centre de gravité). Le nombre de particules peut changer au cours du temps, contrairement au cas où l'on considère toute la boîte de simulation.

3.3.4. Discussion sur le viriel

Le lien entre "contraintes virielles" et "contraintes mécaniques de Cauchy" est encore assez flou, car il provient à la base d'une généralisation du théorème du viriel scalaire de Clausius¹⁸ (1870) concernant la pression d'un gaz contenu dans une enceinte fermée sous les conditions suivantes [**116**] : le système est en équilibre statistique (c'est à dire au repos macroscopiquement) et il n'y a pas d'onde de pression dans le système ; la pression est vue comme une grandeur moyennée dans le temps, et dans l'espace sur le système étudié ; la pression $P_h = \langle P_h^{inst} \rangle$ est vue comme étant la force moyenne (dans le temps) par unité de surface de l'enceinte réelle contenant le gaz. Elle représente donc les forces extérieures entre l'enceinte et le système de particules, ces forces trouvant pour origine la collision entre les particules et les paroies de l'enceinte.

3.3.4.1. Cas du milieu isotrope

Le théorème du viriel scalaire de Clausius donnait initialement la pression d'un gaz parfait en fonction de sa température cinétique par la relation bien connue $P_h = \langle P_h^{inst} \rangle = (k_b N \langle T_{inst} \rangle)/(V_{box})$ (au signe près). Sa généralisation a permis ensuite de quantifier l'écart par rapport à l'idéalité du gaz parfait. Cependant, Zhou [116] fait remarquer que dans le cas d'un gaz ou un liquide (milieux isotropes), P_h est une pression externe, et est la somme d'une contribution d'énergie cinétique (forte pour un gaz, concéquante pour un fluide) et d'une pression interne (assez faible pour un gaz, un peu moins pour un fluide), toutes deux différentes. Selon Zhou, cette pression interne est liée à la notion de contraintes internes au sens mécanique du terme, et une généralisation en trois dimensions conduit alors à une moyenne temporelle du tenseur des contraintes de Cauchy suivante, où $\overline{\tilde{\sigma}}$ est un tenseur diagonal puisque le milieu est isotrope :

$$\left\langle \overline{\widetilde{\sigma}} \right\rangle = \frac{1}{6V_D} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^N \vec{r}_{ij} \vec{F}_{ij} \right\rangle \cdot \widetilde{I}$$
(10.3.35)

3.3.4.2. Cas du milieu anisotrope

La généralisation du théorème du viriel scalaire de Clausius au théorème du viriel tensoriel sur un milieu structuré, tel qu'un **solide**, a conduit à l'introduction du tenseur de pression \tilde{P} , qui est associé à une mesure du tenseur des contraintes de Cauchy sur un contour fictif (ou virtuel) cette fois ci. Cependant, Zhou [**116**] et Costanzo *et al.* [**90**] s'accordent à dire qu'identifier le tenseur \tilde{P} au tenseur des contraintes de Cauchy conduit à une violation des équations d'équilibres. Néanmoins, leur point de vue respectif diverge par la suite, cette divergence trouvant pour origine, à notre avis, dans une différence dans leur approche. Pour Costanzo *et al.*, la seule équivalence possible est celle présentée précédemment, avec notamment la relation (10.3.30), ou encore la relation (10.3.31). L'approche de Costanzo *et al.* est intéressante car elle se base sur un raisonnement classique d'homogénéisation, où les informations moyennes sur un VER sont calculées à partir de ce qui se passe sur la frontière de ce dernier, ce qui est une approche très classique en homogénéisation. Pour Zhou, la généralisation en trois dimensions est en effet discutable, car on généralise le cas d'un milieu isotrope contenu dans une enceinte fermée, à celui d'un milieu anisotrope contenu dans un contour fictif ¹⁹. Pour lui, seule la partie

^{18.} On pourra se réferrer [60].

^{19.} On pourrait par exemple lui apporter la nuance que la boîte de simulation est confinée par les images de cette dernière via les conditions aux limites périodiques.

interne du viriel à la relation (10.3.18) mesure des contraintes au sens de contraintes internes dans le matériau, et il l'identifie au tenseur des contraintes de Cauchy. Les travaux de Doi *et al.* sur ce sujet **[124]** présentaient déjà cette part, qu'il notait $\langle \tilde{\sigma}^{(p)} \rangle$, comme étant les contraintes supplémentaires dûes aux particules ("extra stress due to the beads"). Cependant, les travaux de Zhou utilisent une moyenne en volume pour mesurer le tenseur des contraintes, alors que Costanzo *et al.* préfèrent mesurer le tenseur des contraintes par une intégrale de contour, qui, nous le rappelons, est différente d'une intégrale de volume dans le cas d'un équilibre dynamique à l'échelle microscopique.

3.3.4.3. Choix et justification

Les travaux concernant le tenseur des contraintes ou de pression ou viriel ne sont actuellement pas encore unanimes. Par exemple, les récents travaux de Varnik *et al.* [119] suggèrent aussi d'ajouter des coefficients prenant en compte la répartition des particules autour du domaine, ce qui complique considérablement l'approche à notre niveau. Aussi en considérant les possibilités offertes par LAMMPS, et en gardant comme objectif notre intention de faire une des premières comparaison entre milieux continux et milieux discrets, nous avons décidé d'utiliser l'approche proposée par Costanzo *et al.*, ce dernier proposant une approche classique d'homogénéisation. Par ailleurs, les forces venant des thermostats ou des barostats ne seront pas prises en compte dans le calcul des forces \vec{F}_{ij} . Les "contraintes" seront alors mesurées sur la boîte de simulation ou des sous - boîtes de cette dernière, et en utilisant ce qui a été développé dans le paragraphe 3.3.3 (cf. Fig 10.3.4).



FIGURE 10.3.4. Les contraintes seront mesurées sur la boîte de simulation ou des sous - boîtes de cette dernière, sachant que sur la première, les conditions aux limites périodiques sont appliquées, mais par contre pas sur les sous - boîtes.

4. Simulations dans différents ensembles

Lorsque les potentiels d'interactions, les conditions aux limites et les conditions initiales sont fixés, la simulation de dynamique moléculaire peut être lancée. Le système va alors évoluer, et à priori les grandeurs N, T, P, V et E vont évoluer. L'ensemble théorique de base définit par la thermodynamique statistique est l'ensemble microcanique. Par conséquent, si on abandonne un système à lui même, il doit être observé une conservation de la grandeur E, ainsi que de Net de V. Le problème est que cet ensemble ne correspond pas aux conditions expérimentales. Dans le but de réaliser des simulations plus proches de l'expérimentation, on utilise des outils de régulation des paramètres T et P. Le principe de base est une reécriture de l'équation différentielle (du premier ordre en $\vec{v_i}$) du mouvement des particules (10.2.5), suivant le formalisme de Langevin (10.4.1), où les forces $\vec{F_i}$ agissant sur les particules sont scindées en trois parts :

$$\dot{\vec{v}}_i - \frac{1}{m_i} \cdot (\vec{F}_i^C + \vec{F}_i^R) - \vec{F}_i^D = \vec{0} \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.1)

Avec

 $\begin{array}{ll} \vec{F}_i^C(t) & Forces \ conservatives \ du \ type \ \vec{F}_i^C(t) = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i}(t))) \\ \vec{F}_i^D(t) & Forces \ dissipatives \\ \vec{F}_i^R(t) & Forces \ stochastiques \end{array}$

Les thermostats et barostats présentés ici utilisent toute ou en partie la décomposition abordée à la relation (10.4.1), qui sera écrite désormais de la façon suivante :

$$\dot{\vec{v}}_i - \vec{F}_i^D = \frac{1}{m_i} \cdot (\vec{F}_i^C + \vec{F}_i^R) \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
 (10.4.2)

REMARQUE 10.4.1. Les forces de friction sont généralement du type $\vec{F}_i^D(t) = -\widetilde{\zeta}(t)\vec{v}_i(t)$ ou bien $\vec{F}_i^D(t) = -\widetilde{\zeta}(t)[\vec{v}_i(t)/m_i]$, où $\widetilde{\zeta}$ est un tenseur isotrope (scalaire) ou quelconque.

4.1. Ensemble microcanonique : système NVE

Dans le système NVE, le nombre de particules N, le volume V de la boîte et l'énergie interne U du système ($E = E^{tot} = U$) vont rester constants. L'énergie interne U du système est la somme de l'énergie mécanique ou totale E_i (10.2.3) de chaque particule i de ce système. Par conséquent, une simulation dans un tel système devra vérifier la relation suivante²⁰:

$$U = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \cdot m_i \vec{v_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\j \neq i}}^{N} U_2(\vec{r_i}; \vec{r_j}) = Cte = U_{initiale}$$
(10.4.3)

Dans la relation (10.4.3), $U_{initiale}$ désigne l'énergie totale fixée initialement lors des conditions initiales. Pour un tel système, puisqu'il est isolé, il y a échange permanent entre l'énergie cinétique des particules et l'énergie potentielle de ces dernières, puisqu'aucun échange n'est autorisé avec le milieu extérieur. Ceci ne correspond pas aux conditions expérimentales.

^{20.} L'action de la pesanteur sur chaque particule i est négligée dans cette relation.

4.2. Ensemble canonique : système NVT

A partir du système NVE, on va utiliser un thermostat qui va permettre de réguler les fluctuations de la température instantanée $T_{inst} = T_{inst}(t)$ autour d'une température cible T_{cible} $(T_{cible}$ sera d'ailleurs notée T par abus de langage). Ce thermostat va agir sur la vitesse des particules (cf. Fig 10.4.1) pour stabiliser la température, et donc assurer que $\langle T_{inst} \rangle = T_{cible}$ ou que $\triangleleft [T(t)] \triangleright_n = T_{cible}(t)$.



FIGURE 10.4.1. Un thermostat introduit des forces supplémentaires (en plus des forces conservatives) modifiant la dynamique des particules, et permettant de réguler la température.

Le principe d'un thermostat est basé sur une reécriture des équations du mouvement de Newton. Chaque thermostat modélise la dynamique locale des particules d'une façon différente. Par conséquent, chaque thermostat est discutable d'un point de vue de la dynamique locale de la matière. Néanmoins, chaque thermostat assure que $\langle T_{inst} \rangle = T_{cible}$ (cf. Fig 10.4.2). Les thermostats les plus couramment utilisés sont décrits ci - après.



FIGURE 10.4.2. Le thermostat va réguler les fluctuations de la température autour d'une valeur moyenne.

4.2.1. Thermostat Nosé - Hoover (Th-NH)

Pour réguler la température, il est possible d'utiliser le formalisme déterministe de Nose-Hoover, ayant l'avantage de générer l'ensemble canonique [125–129]. Initialement, Nose proposa d'introduire un degré de liberté supplémentaire, et son moment conjugué, dans le Hamiltonien d'un système de N particules, représentant le couplage de ce système avec un réservoir externe de chaleur. Cette coordonnée supplémentaire joue le rôle d'un " scaling " en temps, mais reste cependant très délicate à utiliser. Ensuite, Hoover proposa une reformulation des équations de Nose pour aboutir à une formulation plus simple à implanter dans un programme informatique. Les équations de Newton (10.2.5) sont à ce moment là reécrites, sans forces stochastiques dans la relation (10.4.2). Les particules sont couplées à un fondu chaud via un paramètre de friction thermodynamique ζ^{21} ($\vec{F}_i^D = -\zeta(t) \cdot \vec{v}_i$ dans l'équation (10.4.2)) et fonction du temps, ce qui donne :

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r_i}}{\partial t^2} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i})) - \zeta(t) \cdot m_i \vec{v_i} \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.4)

Dans la formulation originelle de Nose - Hoover, le coefficient ζ est régit par une équation différentielle du premier ordre (10.4.5). Le paramètre τ_{damp} est à choisir judicieusement, ce dernier pouvant conduire à des oscillations parasites.

$$\frac{d\zeta}{dt} = \dot{\zeta}(t) = \frac{1}{\tau_{damp}^2} \cdot \left(\frac{T_{inst}(t)}{T_{cible}} - 1\right)$$
(10.4.5)

La variable $\zeta(t)$ est une variable gaussienne de moyenne nulle $\langle \zeta \rangle = 0$, et de variance $\langle \zeta^2 \rangle = (\tau_{damp}^2 \cdot N_f)^{-1} (N_f = 3N \text{ pour un problème en } 3D \text{ non contraint})$. Pour terminer, il est important de signaler que ce thermostat est basé sur un contrôle global (à l'échelle du système entier) de la température, et il reproduit correctement l'hydrodynamique d'un système lorsque celui - ci est suffisamment grand [130].

REMARQUE 10.4.2. Dans le système d'unités SI, ζ est en $[s^{-1}]$ pour ce thermostat. Il sera montré un peu plus loin que d'un point de vue algorithmique, l'application d'un thermostat NH peut être prise en compte, soit par l'intégration directe des équations en prenant $\vec{F}_i(t) = \vec{F}_i^C(t) - \zeta(t) \cdot m_i \vec{v}_i(t)$, soit par l'application d'un facteur correctif aux vitesses entre deux pas t et $t + \delta t$, noté ζ_{scale} , séparé de l'influence des forces conservatives. Sous **LAMMPS**, il a été rajouté un paramètre τ_{drag} (sans grand sens physique), en plus de τ_{damp} , permettant d'amortir plus ou moins d'éventuelles oscillations parasites²². Le paramètre ζ_{scale} s'écrit alors comme dans la relation (10.4.7). L'intégration dans le temps du paramètre $\zeta(t)$ se fait grâce à la relation (10.4.6).

$$\zeta(t) = \zeta\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2} \cdot \left[\frac{1}{\tau_{damp}^2} \cdot \left(\frac{T_{inst}(t - \frac{\delta t}{2})}{T_{cible}} - 1\right)\right]$$
(10.4.6)

$$\zeta_{scale}\left(t;\frac{\delta t}{2}\right) = \exp\left(-\frac{\delta t}{2} \cdot \left[\zeta(t) \cdot \left(1 - \frac{\delta t \cdot \tau_{drag}}{\tau_{damp}}\right)\right]\right)$$
(10.4.7)

^{21.} Attention, contrairement au thermostat de Langevin et au thermostat *DPD*, ce coefficient peut être positif (enlève de l'énergie) ou négatif (apporte de l'énergie).

^{22.} Lorsque $\tau_{drag} = 0$, on retrouve exactement la formulation originelle de Nose - Hoover.

4.2.2. Thermostat de Langevin (Th-L)

Une autre alternative pour réguler la température consiste à utiliser la formulation stochastique de Langevin, où les particules sont couplées à un milieu visqueux, auquel il est associé un paramètre de friction thermodynamique ζ constant, et à un fondu chaud stochastique. Les équations de Newton (10.2.5) sont reécrites en formulation stochastique de Langevin $(\vec{F}_i^D(t) = -\zeta \cdot [\vec{v}_i(t)/m_i]$ dans l'équation (10.4.2)), ce qui donne [130] :

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r_i}}{\partial t^2} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i})) - \zeta \cdot \vec{v_i} + \vec{F_i}^R \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.8)

Avec

 $\begin{array}{ll} \zeta & Paramètre \ constant \ de \ friction \\ \vec{F}^R_i & Force \ stochastique \ sur \ la \ particule \ i \end{array}$

La force stochastique \vec{F}_i^R est une force aléatoire qui agit sur la particule *i*. Concrètement, le terme de bruit \vec{F}_i^R apporte de l'énergie aux particules trop "froides" (particules trop lentes), et le terme de friction $\zeta \vec{v}_i$ ralentit les particules trop chaudes (particules trop rapides). La valeur moyenne de \vec{F}_i^R est nulle dans le temps, et elle vérifie le théorème de fluctuation - dissipation :

$$\left\langle F_{i,\alpha}^{R}(t)\right\rangle = 0 \tag{10.4.9}$$

$$\left\langle F_{i,\alpha}^{R}(t)F_{j,\beta}^{R}(t')\right\rangle = 2\zeta k_{b}T \cdot \delta_{ij} \cdot \delta_{\alpha\beta} \cdot \delta(t-t')$$
 (10.4.10)

Avec α, β Indices de coordonnées cartésienne du vecteur \vec{F}_i^R $(\alpha, \beta = projection suivant \vec{e_1}, \vec{e_2} \text{ ou } \vec{e_3})$ $\delta_{ij}, \delta_{\alpha\beta}$ Symbole de Kronecker $\delta(t-t')$ Fonction de Dirac : $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t-t')dt = 1$

Bien que ce thermostat thermostate le système à une échelle locale, il ne conserve néanmoins pas la quantité de mouvement globale \vec{q}_m (10.2.36) du système, ce qui est caractérisé par une diffusion du centre de masse du système [130].

REMARQUE 10.4.3. Dans le système d'unités SI, ζ est en $[kg \cdot s^{-1}]$ pour ce thermostat. Il sera montré un peu plus loin que d'un point de vue algorithmique, l'application d'un thermostat de Langevin peut être prise en compte, soit par l'intégration directe des équations en prenant $\vec{F}_i(t) = \vec{F}_i^C(t) - \zeta \cdot \vec{v}_i(t) + \vec{F}_i^R(t)$, soit par l'application d'un facteur correctif aux vitesses entre deux pas t et $t + \delta t$, noté ζ_{scale} , séparé de l'influence des forces conservatives et stochastiques. Sous **LAMMPS**, le coefficient de friction intervient sous la forme $\tau_{damp} = m_i/\zeta$, qui est en [s] dans le système d'unités SI. La force stochastique est proportionnelle à $\sqrt{m_i k_b T/(\delta t \cdot \tau_{damp})} = \sqrt{\zeta k_b T/\delta t}$.

4.2.3. Thermostat Dissipative Particle Dynamics (Th-DPD)

Une dernière solution pour réguler la température est le thermostat DPD. Ce thermostat fonctionne sur le même principe que le thermostat de Langevin : il contient un terme de friction et un terme de bruit. Il a l'avantage de conserver la quantité de mouvement globale $\vec{q_m}$ du système, de respecter les lois de l'hydrodynamique, et enfin de thermostater le système à une échelle locale. Les équations de Newton (10.2.5) sont reécrites dans la formulation proposée par Español et Warren [130] :

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r_i}}{\partial t^2} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i})) + \vec{F_i}^D + \vec{F_i}^R \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.11)

Avec

 $\overrightarrow{grad}(E_i^p) \quad Force \ conservative \ sur \ la \ particule \ i \\ \overrightarrow{F_i^D} \qquad Force \ dissipative \ additionnelle \ sur \ la \ particule \ i \\ \overrightarrow{F_i^R} \qquad Force \ stochastique \ sur \ la \ particule \ i$

La force \vec{F}_i^D se décompose en une somme de forces dissipatives \vec{F}_{ij}^D agissant sur les paires de particules. Ce terme de friction n'amortit pas les vitesses absolues \vec{v}_i des particules *i* (comme c'est le cas en formulation de Langevin), mais amortit la différence de vitesse $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ entre deux particules voisines, ceci afin d'être en accord avec les lois de l'hydrodynamique. On obtient alors :

$$\vec{F}_{i}^{D} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \vec{F}_{ij}^{D}$$
(10.4.12)

$$\vec{F}_{ij}^D = -\zeta \cdot w^D(r_{ij}) \cdot \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdot \vec{v}_{ij}\right) \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$
(10.4.13)

Avec ζ Paramètre constant de friction $w^D(r_{ij})$ Fonction de friction

De même, la force \vec{F}_i^R se décompose en une somme de forces aléatoires \vec{F}_{ij}^R agissant sur les paires de particules, ceci afin que la troisième loi de Newton (Principe d'action - réaction) reste validée. On obtient alors :

$$\vec{F}_{i}^{R} = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \vec{F}_{ij}^{R}$$
(10.4.14)

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma_b \cdot w^R(r_{ij}) \cdot \theta_{ij} \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$
(10.4.15)

Avec

 $\begin{array}{ll} \sigma_b & Paramètre \ constant \ de \ force \ du \ bruit \\ w^R(r_{ij}) & Fonction \ de \ bruit \\ \theta_{ij} & Variable \ gaussienne \ de \ bruit \ blanc \ telle \ que \ \theta_{ij} = \theta_{ji} \end{array}$

Dans le même esprit que le thermostat de Langevin, la fonction aléatoire θ_{ij} vérifie également les relations suivantes, qui concernent son moment d'ordre 1 pour (10.4.16) et son moment d'ordre 2 pour (10.4.17)²³ :

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \tag{10.4.16}$$

$$\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t')\rangle = (\delta_{ik} \cdot \delta_{jl} + \delta_{il} \cdot \delta_{jk}) \cdot \delta(t - t')$$
(10.4.17)

Du fait que \vec{F}_i^D et \vec{F}_i^R agissent le long de l'axe inter - atomique \vec{r}_{ij} , la quantité de mouvement globale \vec{q}_m (10.2.36) est conservée. Egalement, ce thermostat permet d'avoir des fonctions aléatoires indépendantes pour chaques paires de particules. Enfin, pour satisfaire le théorème de fluctuation - dissipation et donc pour obtenir une température cible bien définie, les deux relations suivantes doivent être vérifiées :

$$\sigma_b^2 = 2k_b T \zeta \tag{10.4.18}$$

$$\left[w^{R}(r_{ij})\right]^{2} = w^{D}(r_{ij}) \tag{10.4.19}$$

Pour les fonctions $w^R(r_{ij})$ et $w^D(r_{ij})$, les fonctions suivantes sont usuellement choisits, où l'exposant k peut valoir 0, 1 ou encore 2 selon les cas :

$$w^{D}(r_{ij}) = \left[w^{R}(r_{ij})\right]^{2} = \begin{cases} (1 - r/r_{c})^{k} & si \ r_{ij} < r_{c} \\ 0 & si \ r_{ij} \ge r_{c} \end{cases}$$
(10.4.20)

REMARQUE 10.4.4. Dans le système d'unités SI, ζ est en $[kg \cdot s^{-1}]$ pour ce thermostat. Il sera montré un peu plus loin que d'un point de vue algorithmique, l'application d'un thermostat DPD peut être prise en compte, soit par l'intégration directe des équations en prenant $\vec{F}_i(t) = \vec{F}_i^C(t) + \vec{F}_i^D(t) + \vec{F}_i^R(t)$, soit par l'application d'un facteur correctif aux vitesses entre deux pas t et $t + \delta t$, noté ζ_{scale} , séparé de l'influence des forces conservatives et stochastiques. Les forces stochastiques deviennent alors $\vec{F}_{ij}^R = \sigma_b \cdot w^R(r_{ij}) \cdot \theta_{ij} \cdot (\delta t)^{0.5} \cdot (\vec{r}_{ij}/r_{ij})$ [130].

^{23.} La relation (10.4.16) permet de dire que la force aléatoire sur chaque particule sera nulle en moyenne dans le temps (stationnarité), et la relation (10.4.17) signifie que la fonction θ_{ij} est totalement décorrélée dans le temps.

4.3. Ensemble isobare - isotherme : système NPT

Les thermostats précédents permettent de simuler un ensemble canonique, où le volume de la boîte de simulation est fixé. Néanmoins, pour un tel ensemble, le tenseur de pression \tilde{P} (10.3.28) et/ou la pression $P_{h,inst} = tr(\tilde{P})/3$ peuvent encore évoluer librement. Pour réguler la pression hydrostatique instantanée $P_{h,inst} = P_{h,inst}(t)$ autour d'une valeur de consigne $P_{h,cible}$ (système isotrope), ou bien le tenseur de pression instantané $\tilde{P}_{inst}(t) = \tilde{P}_{inst}$ autour d'un tenseur de consigne \tilde{P}_{cible} (système anisotrope), il est nécessaire de rajouter un barostat, qui va agir sur la position, la vitesse et les dimensions de la boîte de simulation. Il existe majoritairement deux approches pour atteindre un tel objectif : celle proposée par Berendsen *et al.* [131] (non présentée ici), et celle proposée par Hoover [129, 132], que nous utiliserons dans nos travaux. Dans les deux cas, le système est couplé à un piston imaginaire adaptant les dimensions de la boîte en fonction de $P_{h,cible}$ ou de \tilde{P}_{cible} .



FIGURE 10.4.3. A partir d'une boîte de simulation cubique, le barostat va modifier les dimensions de la boîte (contraintes de traction ou de compression), mais aussi éventuellement la forme (contraintes de cisaillement).

REMARQUE 10.4.5. En mécanique des matériaux, généralement le mot "isotrope" indique que le matériau a les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace, par opposition au mot "anisotrope", où le matériau n'a pas les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace. En simulations de dynamique moléculaire, le mot "isotrope" désigne plutôt le cas d'un système où les grandeurs tensorielles observées seront des tenseurs isotropes²⁴, car les sollicitations sont les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Par exemple, un système en volume soumis à un état de contraintes hydrostatique vérifie un tel cas. Le mot "anisotrope" désigne plutôt le cas d'un système où les grandeurs tensorielles observées seront des tenseurs quelconques symétriques, car les sollicitations sont différentes dans toutes les directions de l'espace. Par exemple, un système en volume soumis à un essai de traction uniaxiale vérifie un tel cas, ou encore un film de polymère dans une boîte de simulation. Il nous paraissait important de notifier cet aspect pour éviter toutes confusions.

^{24.} Un tenseur d'ordre 2 isotrope est diagonal, et s'écrit sous la forme $\vartheta \vec{e_i} \otimes \vec{e_i}$, où ϑ est un scalaire.

Considérons un ensemble de N particules contenues dans une boîte de simulation de volume $V_{box} = V_{box}(t)$. Pour simuler dans un système NPT (ensemble isotherme - isobare), Melchionna propose des équations basées sur un thermostat Nose - Hoover couplé à un barostat Nose - Hoover [129], où \vec{R}_g^0 désigne le centre de masse de l'ensemble des N particules, et $\tilde{\eta}$ est le tenseur de friction du barostat (il modifie les dimensions et la forme de la boîte de simulation) (cf. Fig 10.4.4). Le principe de base consiste en un "rescaling" appliqué à chaque instant de la simulation. Tout d'abord, le vecteur vitesse de chaque particule i est transformé, où $\vec{v}_i(t)$ devient $\check{\vec{v}}_i(t)$:

$$\check{\vec{v}}_i(t) = \vec{v}_i(t) + \widetilde{\eta}(t) \left[\vec{r}_i(t) - \vec{R}_g^0(t) \right] \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.21)

Les équations de la dynamique de Newton modifiées viennent ensuite compléter le barostat. Elles s'écrivent dans ce cas, où le terme $\zeta(t) \cdot m_i \vec{v_i}$ est associé au thermostat :

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r_i}}{\partial t^2} = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r_i})) - [\zeta(t) \cdot \widetilde{I} + \widetilde{\eta}(t)]m_i \vec{v_i} \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.22)

Enfin, les dimensions de la boîte de simulation sont modifiées, où $\widetilde{H}^{cell}(t)$ devient $\check{H}^{cell}(t)$:

$$\lim_{\delta t \to 0} \left(\frac{\widetilde{H}^{cell}(t + \delta t) - \widetilde{H}^{cell}(t)}{\delta t} \right) = \dot{\widetilde{H}}^{cell} = \widetilde{\eta} \widetilde{H}^{cell}$$
(10.4.23)

Dans la formulation originelle de Nose - Hoover, le tenseur $\tilde{\eta}$ est régit par une équation différentielle du premier ordre (10.4.24). Le paramètre τ_{baro} est à choisir judicieusement, ce dernier pouvant conduire à des oscillations parasites.

$$\frac{d\tilde{\eta}}{dt} = \dot{\tilde{\eta}}(t) = \frac{1}{\tau_{baro}^2} \cdot \frac{V_{box}(t)}{Nk_b T_{cible}} \cdot (\tilde{P} - \tilde{P}_{cible})$$
(10.4.24)

Pour illustrer un tel schéma d'intégration, prenons l'exemple d'une intégration selon le schéma d'Euler explicite sur le système. Entre deux pas t et $t + \delta t$, le "rescaling" inflige un décalage en position aux particules (10.4.25), et un changement de forme / volume à la boîte de simulation (10.4.26) et (10.4.27), par rapport au même système NVT^{25} :

$$\check{\vec{r}}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t+\delta t) + \tilde{\eta}(t)[\vec{r}_i(t) - \vec{R}_g^0(t)] \cdot \delta t \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.4.25)

$$\widetilde{H}^{cen}(t+\delta t) = [\widetilde{I}+\delta t\cdot\widetilde{\eta}(t)]\widetilde{H}^{cell}(t)$$
(10.4.26)

$$\dot{V}_{box} = \left[det[\widetilde{I} + \delta t \cdot \widetilde{\eta}(t)] - 1\right] \frac{V_{box}(t)}{\delta t}$$
(10.4.27)

Par exemple dans le cas d'un milieu isotrope où l'on régule la pression hydrostatique, $\tilde{\eta}$ s'écrit $\tilde{\eta} = \eta \delta_{ij}$, ce qui donne le résultat classique suivant :

$$\dot{V}_{box} = \frac{(1 + \delta t \cdot \eta)^3 - 1}{\delta t} \cdot V_{box}(t) \approx 3\eta \cdot V_{box}(t)$$
(10.4.28)

^{25.} En effet, nous avons notamment que $\check{\vec{r}}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \cdot \check{\vec{v}}_i(t)$, que $\widetilde{H}^{cell}(t+\delta t) = \widetilde{H}^{cell}(t)$ (système NVT), et encore que $\dot{V}_{box} \approx [\check{V}_{box}(t+\delta t) - V_{box}(t)]/\delta t$.



FIGURE 10.4.4. Le barostat NH consiste en un "rescaling" de la vitesse des particules, puis en une intégration des équations du mouvement modifiées. Les dimensions de la boîte sont également changées. Dans cet exemple en deux dimensions, deux contraintes $P_{xx,cible}$ et $P_{yy,cible}$ sont appliquées sur les deux faces (pas de cisaillement). Si $P_{xx} > P_{xx,cible}$, la boîte est dilatée suivant la direction x. Si $P_{yy} < P_{yy,cible}$, la boîte est raccourcie suivant la direction y. Dans le cadre de nos travaux, $\tilde{\eta}$ restera sous forme d'un tenseur diagonal avec comme valeurs propres η_{11} , η_{22} et η_{33} .

REMARQUE 10.4.6. Le coefficient ζ provient du thermostat, et vérifie donc les relations (10.4.5) et (10.4.6). Il sera montré un peu plus loin que d'un point de vue algorithmique, l'application d'un barostat NH peut être prise en compte, soit par l'intégration directe des équations, soit par l'application d'un facteur correctif aux vitesses entre deux pas t et $t + \delta t$, noté ζ_{scale} , séparé de l'influence des forces conservatives. Sous **LAMMPS**, il a été rajouté un paramètre τ_{drag} (sans grand sens physique), en plus de τ_{baro} , permettant d'amortir plus ou moins d'éventuelles oscillations parasites²⁶. Le paramètre ζ_{scale} s'écrit alors comme dans la relation (10.4.30)²⁷. L'intégration dans le temps du paramètre $\tilde{\eta}(t)$ se fait grâce à la relation (10.4.29).

$$\widetilde{\eta}(t) = \widetilde{\eta}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2} \cdot \left[\frac{V_{box}(t - \frac{\delta t}{2}) \cdot \left[\widetilde{P}(t - \frac{\delta t}{2}) - \widetilde{P}_{cible}\right]}{\tau_{baro}^2 N k_b T_{cible}}\right]$$
(10.4.29)

$$\zeta_{scale}\left(t;\frac{\delta t}{2}\right) = \exp\left(-\frac{\delta t}{2} \cdot \left[\left(\zeta(t) \cdot \widetilde{I} + \widetilde{\eta}(t)\right)\left(1 - \frac{\delta t \cdot \tau_{drag}}{\tau_{baro}}\right)\right]\right)$$
(10.4.30)

26. Lorsque $\tau_{drag} = 0$, on retrouve exactement la formulation originelle de Nose - Hoover.

27. On rappelle que : $\exp(\widetilde{A}) = \sum_{i=0}^{+\infty} (\widetilde{A})^i / i! = \widetilde{I} + \widetilde{A} + \frac{(\widetilde{A})^2}{2!} + \dots$

5. Algorithmique et intégration des équations

L'étude du mouvement d'une particule *i* au cours du temps nécessite l'intégration de l'équation (10.2.5). L'accélération, la vitesse et la position de la particule *i* au cours du temps sont les données nécessaire à un tel objectif. Pour ce faire, l'équation (10.2.5) va être discrétisée dans le temps (par pas de temps δt), puis intégrée à l'aide d'un algorithme de résolution. L'outil de base est la formule de développement limité de Taylor (Théorème 10.5.1).

THEORÈME 10.5.1. Si une fonction f de [a; a + h] vers \mathbf{R} , qui à la variable t associe l'image f(t), est définie, continue, et admet des dérivées continues jusqu'à l'ordre n sur l'intervalle [a; a + h] et une dérivée d'ordre n + 1 dans l'intervalle]a; a + h[, alors il existe un réel c de l'intervalle]a; a + h[tel que :

$$f(a+h) = f(a) + \sum_{i=1}^{n} \frac{h^{k}}{k!} \cdot f^{(k)}(a) + \frac{h^{n+1}}{(n+1)!} \cdot f^{(n+1)}(c) \quad avec \quad f^{(k)}(t) = \frac{d^{k}f}{dt^{k}}(t)$$
(10.5.1)

La relation (10.5.1) constitue un développement limité d'ordre n de la fonction f au voisinage de a. L'incertitude absolue ϵ d'un tel développement limité est de l'odre de $\epsilon \propto |h|^{n+1}/(n+1)!$, et sera notée $\circ(h^{n+1})$.

Tout d'abord, les vecteurs positions de la particule *i* aux instants $t + \delta t$ et $t - \delta t$ sont écrits en développement limité au troisième ordre à l'aide de (10.5.1), ce qui donne **[63]** :

$$\vec{r}_{i}(t+\delta t) = \vec{r}_{i}(t) + \delta t \cdot \frac{\partial \vec{r}_{i}}{\partial t} + \frac{\delta t^{2}}{2} \cdot \frac{\partial^{2} \vec{r}_{i}}{\partial t^{2}} + \frac{\delta t^{3}}{6} \cdot \frac{\partial^{3} \vec{r}_{i}}{\partial t^{3}} + \circ(\delta t^{4})$$
$$= \vec{r}_{i}(t) + \delta t \cdot \vec{v}_{i}(t) + \frac{\delta t^{2}}{2} \cdot \vec{a}_{i}(t) + \frac{\delta t^{3}}{6} \cdot \vec{j}_{i}^{e}(t) + \circ(\delta t^{4})$$
(10.5.2)

$$\vec{r}_{i}(t-\delta t) = \vec{r}_{i}(t) - \delta t \cdot \frac{\partial \vec{r}_{i}}{\partial t} + \frac{\delta t^{2}}{2} \cdot \frac{\partial^{2} \vec{r}_{i}}{\partial t^{2}} - \frac{\delta t^{3}}{6} \cdot \frac{\partial^{3} \vec{r}_{i}}{\partial t^{3}} + \circ(\delta t^{4})$$
$$= \vec{r}_{i}(t) - \delta t \cdot \vec{v}_{i}(t) + \frac{\delta t^{2}}{2} \cdot \vec{a}_{i}(t) - \frac{\delta t^{3}}{6} \cdot \vec{j}_{i}^{e}(t) + \circ(\delta t^{4})$$
(10.5.3)

Ensuite, le vecteur position de la particule i à l'instant t est écrit en développement limité au deuxième ordre à l'aide de (10.5.1):

$$\vec{r}_{i}(t) = \vec{r}_{i}(t+\delta t) - \delta t \cdot \frac{\partial \vec{r}_{i}}{\partial t} + \frac{\delta t^{2}}{2} \cdot \frac{\partial^{2} \vec{r}_{i}}{\partial t^{2}} + \circ(\delta t^{3})$$

$$= \vec{r}_{i}(t+\delta t) - \delta t \cdot \vec{v}_{i}(t+\delta t) + \frac{\delta t^{2}}{2} \cdot \vec{a}_{i}(t+\delta t) + \circ(\delta t^{3})$$
(10.5.4)

Enfin, un algorithme d'intégration est utilisé par accéder au vecteur position et au vecteur vitesse de la particule i à chaque pas de temps. Il existe de nombreux algorithmes de résolution, utilisant toutes ou une partie des relations précédentes. Les algorithmes de style **Verlet** seront décrits ici, car ils présentent une faible dérive dans la conservation de l'énergie pour les temps longs (mais plus importante pour les temps courts) [105].

5.1. Algorithme "Basic Verlet"

Il est l'algorithme de base. En additionnant les équations (10.5.2), (10.5.3), en réarrangeant le résultat ^{28 29}, il vient l'approximation suivante, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^4)$:

$$\vec{r}_i(t+\delta t) \simeq 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\delta t) + \delta t^2 \cdot \vec{a}_i(t)$$
(10.5.5)

Les deux équations (10.5.2), (10.5.3) sont tronquées maintenant au premier ordre, et l'approximation suivante est obtenue par soustraction de ces deux dernières, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^2)^{30}$:

$$\vec{v}_i(t) \simeq \frac{\vec{r}_i(t+\delta t) - \vec{r}_i(t-\delta t)}{2\delta t}$$
(10.5.6)

Les deux approximations (10.5.5) et (10.5.6) constituent au final l'algorithme appelé **Basic Verlet**. Il s'écrit de la façon suivante :

ALGORITHME 10.5.1. Pour chaque particule i d'un système contenant N particules, connaissant son accélération initiale $\vec{a}_i(t=0)$, sa vitesse initiale $\vec{v}_i(t=0)$ et sa position initiale $\vec{r}_i(t=0)$, l'intégration du mouvement se fait par la séquence suivante :

(1) *Début*.

- (2) Aux instants $t \delta t$ et t, on connaît $\vec{r_i}$, $\vec{v_i}$ et $\vec{a_i}^{31}$.
- (3) A l'instant t, on calcule les forces sur la particule i avec (10.2.4), et donc \vec{a}_i .
- (4) A l'instant $t + \delta t$, on calcule $\vec{r_i}$ avec la relation (10.5.5).
- (5) A l'instant t, on calcule \vec{v}_i avec la relation (10.5.6).
- (6) Par récurrence, t devient $t \delta t$ et, $t + \delta t$ devient t.
- (7) Retour à début.

Mise à part la simplicité dans sa mise en oeuvre, il présente l'avantage d'être symétrique par rapport au temps ³². Cet algorithme permet d'obtenir les deux grandeurs suivantes :

- la position de la particule *i* à l'instant $t + \delta t$, uniquement en fonction de sa position aux instants t et $t - \delta t$, ainsi qu'en fonction des forces qui lui sont appliquées, et ceci avec avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^4)$.
- la vitesse de la particule *i* à l'instant *t*, uniquement en fonction de sa position aux instants $t + \delta t$ et $t \delta t$, et ceci avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^2)$.

Néanmoins, cet algorithme présente un caractère implicite, souvent gênant, dans le calcul des vitesses ³³, et il existe d'autres algorithmes, qui lui sont souvent préférés, offrant notamment une meilleure estimation de la vitesse des particules. Egalement, il est très important de noter que dans ce premier cas il est supposé que les forces sur la particule i (donc $\vec{a}_i(t)$) ne dépendent que de $\vec{r}_i(t)$.

- 28. $\vec{r_i}(t+\delta t) + \vec{r_i}(t-\delta t) = 2\vec{r_i}(t) + \delta t^2 \cdot \partial^2 \vec{r_i}/\partial t^2 + o(\delta t^4)$ et $\vec{a_i}(t) = \partial^2 \vec{r_i}/\partial t^2$.
- 29. En l'absence de thermostat ou de barostat, $\vec{a}_i(t) = -\overrightarrow{grad}(E_i^p(\vec{r}_i(t)))/m_i$, d'après (10.2.4).
- 30. $\vec{r}_i(t+\delta t) \vec{r}_i(t-\delta t) = 2\delta t \cdot \partial \vec{r}_i / \partial t + o(\delta t^2).$
- 31. Sauf à t = 0, mais on peut considérer que $\vec{v}_i(t = -\delta t) = \vec{v}_i(t = 0)$ pour lancer le calcul.
- 32. Si on remplace δt par $-\delta t$, les particules retourneront à leur position initiale.
- 33. Le calcul de $\vec{v}_i(t)$ nécessite le calcul de $\vec{r}_i(t + \delta t)$.

5.2. Algorithme "Velocity Verlet"

Il utilise le même principe que l'algorithme "Basic Verlet", mais inclue explicitement le vecteur vitesse d'une particule *i* dans le calcul de son vecteur position. Il est possible de montrer que cet algorithme est équivalent à l'algorithme "Basic Verlet" [**105**]. En tronquant la relation (10.5.2) à l'ordre 2, on obtient l'approximation suivante, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^3)$:

$$\vec{r_i}(t+\delta t) \simeq \vec{r_i}(t) + \delta t \cdot \vec{v_i}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \cdot \vec{a_i}(t)$$
(10.5.7)

En faisant la somme de la relation (10.5.2) tronquée à l'ordre 2^{34} et de la relation (10.5.4), en simplifiant les $\vec{r_i}(t + \delta t)$ et les $\vec{r_i}(t)$ des deux cotés, alors il vient que, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^3)$ [105] :

$$\vec{v}_i(t+\delta t) \simeq \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} \cdot \left[\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t+\delta t)\right]$$
(10.5.8)

Les deux approximations (10.5.7) et (10.5.8) constituent au final l'algorithme appelé **Velocity Verlet**. Il s'écrit de la façon suivante :

ALGORITHME 10.5.2. Pour chaque particule i d'un système contenant N particules, connaissant son accélération initiale $\vec{a}_i(t=0)$, sa vitesse initiale $\vec{v}_i(t=0)$ et sa position initiale $\vec{r}_i(t=0)$, l'intégration du mouvement se fait par la séquence suivante :

- (1) *Début*.
- (2) A l'instant t, on connaît $\vec{r_i}$, $\vec{v_i}$ et $\vec{a_i}$.
- (3) A l'instant $t + \delta t$, on calcule $\vec{r_i}$ avec la relation (10.5.7).
- (4) A l'instant $t + \delta t$, on calcule les forces sur la particule i avec (10.2.4), et donc \vec{a}_i .
- (5) A l'instant $t + \delta t$, on calcule \vec{v}_i avec la relation (10.5.8).
- (6) Par récurrence, t devient $t \delta t$ et, $t + \delta t$ devient t.
- (7) Retour à début.

Cet algorithme est aussi symétrique par rapport au temps. Il permet d'obtenir les grandeurs nécessaires au même instant, avec une erreur absolue inférieure à l'algorithme précédent et sans avoir à calculer certaines grandeurs à l'instant suivant, d'où son caractère explicite. Cet algorithme sera d'ailleurs souvent utilisé dans nos simulations utilisant **Md-Spherical**³⁵ ou **LAMMPS**. Malgrès tout, il est très important de noter qu'il est toujours supposé que les forces sur la particule *i* (donc $\vec{a}_i(t)$) ne dépendent que de $\vec{r}_i(t)$. Il sera développé par la suite un moyen empirique pour palier au problème apparaissant dans la relation (10.5.8), lorsque les forces sur la particule *i* (donc $\vec{a}_i(t)$) dépendent de $\vec{r}_i(t)$ et de $\vec{v}_i(t)$.

^{34.} $\vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \cdot \vec{v}_i(t) + (\delta t^2/2) \cdot \vec{a}_i(t) + o(\delta t^3).$

^{35.} Développé par H. MEYER de L'Institut Charles Sadron.

5.3. Algorithme "Verlet Leap - frog"

Dans cet algorithme, il est introduit la notion de demi - pas de temps $\delta t/2$. Tout d'abord, la vitesse d'une particule est définie aux instants $t+\delta t/2$ et $t-\delta t/2$ par les relations suivantes [105]:

$$\vec{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) :\simeq \frac{\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{\delta t} \quad et \quad \vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) :\simeq \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t)}{\delta t} \tag{10.5.9}$$

A partir de (10.5.9), il vient immédiatement que :

$$\vec{r}_i(t+\delta t) \simeq \vec{r}_i(t) + \delta t \cdot \vec{v}_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)$$
(10.5.10)

En faisant la soustraction des deux relations dans (10.5.9), en utilisant (10.5.5)³⁶, puis en réarrangeant le résultat, il vient alors, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^3)$:

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \simeq \vec{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \delta t \cdot \vec{a}_i(t)$$
 (10.5.11)

Enfin, la vitesse d'une particule est écrite aux instants $t + \delta t/2$ et $t - \delta t/2$ en développement limité au premier ordre, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^2)$, de la façon suivante :

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \simeq \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t) \quad et \quad \vec{v}_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) \simeq \vec{v}_i(t) - \frac{\delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t) \tag{10.5.12}$$

En faisant la somme des deux relations dans (10.5.12), il vient immédiatement que, avec une erreur absolue de l'ordre de $\circ(\delta t^2)$:

$$\vec{v}_i(t) \simeq \frac{1}{2} \cdot \left[\vec{v}_i \left(t + \frac{\delta t}{2} \right) + \vec{v}_i \left(t - \frac{\delta t}{2} \right) \right]$$
(10.5.13)

Les trois approximations (10.5.10), (10.5.11) et (10.5.13) constituent au final l'algorithme appelé Verlet Leap - frog. Il s'écrit de la façon suivante :

ALGORITHME 10.5.3. Pour chaque particule i d'un système contenant N particules, connaissant son accélération initiale $\vec{a}_i(t=0)$, sa vitesse initiale $\vec{v}_i(t=0)$ et sa position initiale $\vec{r}_i(t=0)$, l'intégration du mouvement se fait par la séquence suivante :

- (1) *Début*.
- (2) A l'instant $t \delta t/2$, on calcule \vec{v}_i avec (10.5.9).
- (3) A l'instant t, on connaît $\vec{r_i}$ et $\vec{a_i}$.
- (4) A l'instant $t + \delta t/2$, on calcule \vec{v}_i avec la relation (10.5.11).
- (5) A l'instant t, on calcule \vec{v}_i avec la relation (10.5.13).
- (6) A l'instant $t + \delta t$, on calcule $\vec{r_i}$ avec la relation (10.5.10).
- (7) Par récurrence, t devient $t \delta t$, $t + \delta t/2$ devient $t \delta t/2$ et, $t + \delta t$ devient t.
- (8) Retour à début.

36. $\vec{v}_i(t + \delta t/2) - \vec{v}_i(t - \delta t/2) \simeq [\vec{r}_i(t + \delta t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t - \delta t)]/\delta t \simeq \delta t \cdot \vec{a}_i(t)$

6. Discussion sur les algorithmes d'intégration

Il existe de nombreux algorithmes de résolution comme les algorithmes de style Verlet, de Gear, de Runge et Kutta, de θ - méthode, et bien d'autres encore. Les décrire tous serait largement prétencieux et fastidieux, et nous nous attarderons ici à expliquer succintement ce qui est utilisé pour nos simulations de dynamique moléculaire³⁷. En effet, seuls les algorithmes de style Verlet sont utilisés en grande majorité dans les simulations de dynamique moléculaire. Ils fonctionnent très bien dans le cas d'un système NVE, car les forces appliquées sur les particules ne dépendent que de leur vecteur position.

Néanmoins, lorsque l'on thermostate ou barostate le système, les forces appliquées sur les particules dépendent alors de leur vecteur position mais aussi de leur vecteur vitesse, ce qui pose des problèmes d'intégration numérique. Par exemple dans le cas de l'algorithme de "Velocity Verlet", le vecteur $\vec{v}_i(t + \delta t)$ est fonction notamment du vecteur $\vec{a}_i(t + \delta t)$, qui lui même est fonction de $\vec{v}_i(t + \delta t)$ lorsqu'un thermostat est appliqué au système, au regard de la relation (10.5.8).

On a alors souvent recours à quelques modifications, souvent basées sur des pré - estimations de certaines quantités, permettant de palier plus ou moins bien à ces problèmes. Il sera présenté ici quelques étapes, utilisées dans nos simulations, d'intégration des équations.

6.1. Logiciel Md-Spherical

Concernant les simulations réalisées avec Md-Spherical ³⁸, l'algorithme "Velocity Verlet" est utilisé, car il présente une bonne stabilité aux temps longs, en dépit d'une moins bonne précision aux temps courts. Le pas d'intégration prendra la valeur $\delta t = 0.01\tau_{LJ}$. Pour le calcul des forces, une variante est néanmoins introduite [130]. On calcul d'abord $\vec{r}_i(t + \delta t)$ avec la relation (10.5.7). On estime ensuite $\vec{v}_i(t + \delta t)$ par la relation suivante, où \vec{F}_i désigne l'ensemble des forces conservatives, dissipatives et stochastiques appliquées sur la partivule *i* (la valeur $\lambda = 0.5$ est souvent prise) :

$$\vec{v}_i(t+\delta t) = \underline{\vec{v}}_i(t+\delta t) \approx \vec{v}_i(t) + \lambda \delta t \cdot \vec{F}_i(t)$$
(10.6.1)

Ensuite, la force $\vec{F}_i(t + \delta t)$ est estimée par $\vec{F}_i[\vec{r}_i(t + \delta t); \vec{v}_i(t + \delta t)]$. Enfin, la vitesse $\vec{v}_i(t + \delta t)$ est réactualisée par la relation (10.5.8). Cette façon d'intégrer les équations constitue la manière directe, où la force \vec{F}_i sur la particule *i* contient toutes les interactions possibles (conservatives, dissipatives et stochastiques).

6.2. Logiciel LAMMPS

Concernant les simulations utilisant **LAMMPS**, l'algorithme "Velocity Verlet" est également utilisé, mais est implanté de façon différente. Le pas d'intégration prendra la valeur $\delta t = 0.005\tau_{LJ}$, ce qui n'occasionne quasiment pas de différence avec $\delta t = 0.01\tau_{LJ}$, puisque ces deux valeurs sont couramment admises et validées. Pour mieux comprendre ce qui est implanté

^{37.} Pour ce qui concerne les simulations utilisant la méthode des éléments finis, le logiciel **Cast3M** utilise une formulation des plus classiques, utilisant notamment l'algorithme de θ - méthode.

^{38.} Développé par H. MEYER de L'Institut Charles Sadron.

dans le logiciel **LAMMPS**, considérons alors l'équation différentielle du premier ordre (10.4.2), qui s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\dot{\vec{v}}_i + \tilde{A}\vec{v}_i = \frac{1}{m_i} \cdot (\vec{F}_i^C + \vec{F}_i^R) \qquad \forall i = 1 \cdots N$$
(10.6.2)

Une solution d'une telle équation se trouve par résolution de l'équation à second membre nul par séparation des variables d'une part, puis par résolution de l'équation complète par la méthode de la variation de la constante (à partir de la solution obtenue par résolution de l'équation à second membre nul) d'autre part, ce qui donne dans ce cas, où le symbole \int désigne une primitive de la fonction associée :

$$\vec{v}_i(t) = e^{\tilde{F}(t)} \vec{K}_i(t) \tag{10.6.3}$$

$$avec \quad \widetilde{F}(t) = \left(\int -\widetilde{A}(\tau)d\tau\right)(t)$$
 (10.6.4)

avec
$$\vec{K}_{i}(t) = \left(\int e^{-\tilde{F}(\tau)} \frac{[\vec{F}_{i}^{C}(\tau) + \vec{F}_{i}^{R}(\tau)]}{m_{i}} d\tau\right)(t)$$
 (10.6.5)

On introduit ensuite les approximations classiques suivante :

$$\widetilde{F}\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) \approx \widetilde{F}(t) - \frac{\delta t}{2} \cdot \widetilde{A}(t)$$
 (10.6.6)

$$\vec{K}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \approx \vec{K}_i(t) + \frac{\delta t}{2} \cdot e^{-\widetilde{F}(t)} \frac{\left[\vec{F}_i^C(t) + \vec{F}_i^R(t)\right]}{m_i}$$
(10.6.7)

En utilisant (10.6.6) et (10.6.7), on trouve alors que de t à $t + \delta t/2$, les vitesses sont multipliées par un facteur de correction ζ_{scale} , ce qui s'écrit, où $\vec{v}_i(...)_{No,D}$ désigne la vitesse d'une particule i résultant d'une intégration classique sans forces de friction :

$$\vec{v}_{i}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = e^{\widetilde{F}(t + \delta t/2)}\vec{K}_{i}(t + \delta t/2)$$

$$\vec{v}_{i}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \approx e^{-(\delta t/2)\cdot\widetilde{A}(t)}\left(\vec{v}_{i}(t) + \frac{\delta t}{2}\cdot\frac{[\vec{F}_{i}^{C}(t) + \vec{F}_{i}^{R}(t)]}{m_{i}}\right)$$
(10.6.8)

$$\vec{v}_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) \approx \zeta_{scale}\left(t;\frac{\delta t}{2}\right)\vec{v}_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)_{No,D}$$
(10.6.9)

$$avec \quad \zeta_{scale}\left(t;\frac{\delta t}{2}\right) = e^{-(\delta t/2)\cdot\widetilde{A}(t)} = \widetilde{I} - \frac{\delta t}{2}\cdot\widetilde{A}(t) + \dots \tag{10.6.10}$$

De la même façon, on trouverais alors que :

$$\vec{v}_i(t+\delta t) \approx \left[\zeta_{scale}\left(t;\frac{\delta t}{2}\right)\right]^2 \left[\vec{v}_i(t) + \delta t \cdot \frac{\left[\vec{F}_i^C(t) + \vec{F}_i^R(t)\right]}{m_i}\right]$$
(10.6.11)

Le paramètre $\zeta_{scale}(t; (\delta t/2))$, qui sera noté désormais ζ_{scale} , est le facteur correctif appliqué aux vitesses, qui permet d'intégrer les équations du mouvement en séparant l'influence des forces de friction, de celle des forces conservatives et stochastiques. L'étude de quelques codes sources du logiciel **LAMMPS** a révélé que les équations du mouvement sont intégrées de cette façon, à la différence près que quelques étapes different légèrement du véritable algorithme "Velocity Verlet", ceci étant dû très probablement à la recherche d'un compromis entre précision de calcul et nombre d'opérations de calcul réalisées pour une particule ³⁹. Il nous semblait important de nous attarder sur cet aspect, afin de bien définir les conditions numériques de nos simulations de dynamique moléculaire.

Ainsi, l'intégration débute par une étape de "rescaling" éventuel (10.6.12).

$$\begin{cases} \check{\vec{v}}_i = \vec{v}_i(t) + \widetilde{\eta}(t)[\vec{r}_i(t) - \vec{R}_g^0(t)] & si \ barostat \\ \check{\vec{v}}_i = \vec{v}_i(t) & sinon \end{cases}$$
(10.6.12)

Ensuite, l'algorithme "Velocity Verlet" permet de calculer la position (10.6.13) et la vitesse (10.6.14) de chaque particule *i*. Dans le cas d'un thermostat NH, ζ_{scale} est donné par la relation (10.4.7) et $\vec{F}_i^R = \vec{0}$. Dans le cas d'un barostat NH (couplé à un thermostat NH), ζ_{scale} est donné par la relation (10.4.30) et $\vec{F}_i^R = \vec{0}$.

$$\vec{r}_{i}(t+\delta t) = \vec{r}_{i}(t) + \delta t \cdot \zeta_{scale} \check{\vec{v}}_{i} + \frac{(\delta t)^{2}}{2} \cdot \frac{[\vec{F}_{i}^{C}(t) + \vec{F}_{i}^{R}(t)]}{m_{i}}$$
(10.6.13)

$$\vec{v}_i(t+\delta t) = \zeta_{scale} \left[\zeta_{scale} \check{\vec{v}}_i + \frac{\delta t}{2} \cdot \frac{[\vec{F}_i^C(t;t+\delta t) + \vec{F}_i^R(t;t+\delta t)]}{m_i} \right]$$
(10.6.14)

Enfin, l'intégration procède à une étape de "rescaling" éventuel de la boîte de simulation, et donc aussi de son volume (10.6.15).

$$\begin{cases} \tilde{H}^{cell}(t+\delta t) = e^{\delta t \cdot \tilde{\eta}(t)} \tilde{H}^{cell}(t) & si \ barostat \\ \tilde{H}^{cell}(t+\delta t) = \tilde{H}^{cell}(t) & sinon \end{cases}$$
(10.6.15)

Bien évidemment, les quantités T(t), $\tilde{P}(t)$ et $V_{box}(t)$ sont calculées en début et en fin de chaque pas de calcul, ceci pour réactualiser les paramètres de régulation des thermostats et barostats.

^{39.} On rappelle que rajouter un calcul pour une particule en rajoutera en fait autant qu'il y a de particules dans le système.

7. Outils d'analyse pour les propriétés des chaînes

Les propriétés structurales représentent une donnée importante dans l'étude de la dynamique des fondus vitreux de polymères. Lorsque la pointe s'enfonce dans le film ou raye ce dernier, l'orientation des vecteurs de chaînes et la configuration des chaînes sont modifiées à plus ou moins longue distance. Pour analyser l'influence du déplacement de l'indenteur sur l'orientation et la configuration des chaînes, de nombreux outils existent comme par exemple le facteur de structure, les polynômes de Legendre, le tenseur de gyration, etc... Dans cette section, nous ne developperons que les polynômes de Legendre pour l'étude de l'orientation et de rayure. La famille des polynômes de Legendre est aux problèmes à symétrie sphérique ce qu'est la décomposition en série de Fourier aux signaux périodiques. Pour justifier notre choix d'utiliser le polynôme de Legendre d'ordre 2, il est proposé ici une brève étude sur les premiers polynômes de Legendre. Leur définition est la suivante :

THEORÈME 10.7.1. On rappelle que toute fonction continue f de [-1;+1] vers \mathbf{R} , qui à la variable x associe l'image f(x), se décompose en une série d'harmoniques circulaires, notées C_n , à partir des polynômes de Legendre $P_n(x)$, avec :

$$f(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} C_n \cdot P_n(x) \quad avec \quad P_n(x) = \frac{1}{2^n \cdot n!} \cdot \frac{d^n \left[(x^2 - 1)^n \right]}{dx^n} \quad , \forall n \in \mathbf{N}$$
(10.7.1)

Les relations de récurrence, concernant les $P_n(x)$, suivantes sont aussi remarquables :

$$(n+1) \cdot P_{n+1}(x) = (2n+1)x \cdot P_n(x) - n \cdot P_{n-1}(x) , n \ge 1$$
(10.7.2)

$$\frac{d[P_{n+1}(x)]}{dx} = (2n+1) \cdot P_n(x) + \frac{d[P_{n-1}(x)]}{dx} , n \ge 1$$
(10.7.3)

Ces polynômes sont orthogonaux sur [-1;+1] avec $|P_n(x)| \leq 1$, et scindés à racines simples sur]-1;+1[. Ils vérifient que $P_n(\cos[\alpha + \pi]) = (-1)^n \cdot P_n(\cos \alpha)$, et présentent une symétrie d'ordre n + 1, ce qui se traduit par l'égalité suivante :

$$P_n\left(\cos\left[\alpha + \frac{2\pi}{(n+1)}\right]\right) = P_n(\cos\alpha) \tag{10.7.4}$$

Par les relations (10.7.1), (10.7.2) et (10.7.3), les cinq premiers polynômes de Legendre, leur degré d'invariance et leur dérivée sont récapitulés dans le tableau 10.7.1.

Ordre	Fonction	Symétrie	Dérivée
0	$P_0(x) = 1$	$2\pi/1[rad] = 360^\circ$	$P_0'(x) = 0$
1	$P_1(x) = x$	$2\pi/2[rad] = 180^\circ$	$P_{1}'(x) = 1$
2	$P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}$	$2\pi/3[rad] = 120^{\circ}$	$P_2'(x) = 3x$
3	$P_3(x) = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x$	$2\pi/4[rad] = 90^{\circ}$	$P_3'(x) = \frac{15}{2}x^2 - \frac{3}{2}$
4	$P_4(x) = \frac{35}{8}x^4 - \frac{30}{8}x^2 + \frac{3}{8}x^4 - \frac{30}{8}x^4 - \frac{30}{8}x^2 + \frac{3}{8}x^4 - \frac{30}{8}x^4 - $	$2\pi/5[rad] = 72^{\circ}$	$P_4'(x) = \frac{70}{4}x^3 - \frac{30}{4}x$

TABLEAU 10.7.1. Les cinq premiers polynômes de Legendre, et leur symétrie.

Pour représenter les harmoniques circulaires dans le plan, il est possible de représenter les $P_n(\cos \alpha)$ dans le plan en coordonnées cartésiennes (cf. Fig 10.7.1 et 10.7.2), mais il est souvent préferré la représentation en coordonnées polaires $(r; \alpha)$ des fonctions suivantes, où $\alpha \in [0; +2\pi]$, et r_0, r_1 sont des réels avec $r_1 < r_0^{40}$:

 la fonction à la relation (10.7.5) (cf. Fig 10.7.3, 10.7.5, 10.7.7, 10.7.9 et 10.7.11), qui permet de voir la répartition autour du cercle matérialisant l'isotropie :

$$r = r(\alpha) = r_0 \cdot P_0(\cos \alpha) + r_1 \cdot P_n(\cos \alpha) = r_0 + r_1 \cdot P_n(\cos \alpha) \tag{10.7.5}$$

 la fonction à la relation (10.7.6) (cf. Fig 10.7.4, 10.7.6, 10.7.8, 10.7.10 et 10.7.12), montrant plutôt les orientations préférentielles, c'est à dire celles pour lesquelles la fonction atteint un extremum :

$$r = r(\alpha) = [P_n(\cos\alpha)]^2 \tag{10.7.6}$$

- la fonction à la relation (10.7.7), qui est similaire à la précédente :

$$r = r(\alpha) = P_n(\cos \alpha) \tag{10.7.7}$$

A partir de ces représentations, il est possible de mieux cerner le rôle de chaque polynôme de Legendre dans l'étude d'une fonction angulaire $x = \cos \alpha$, qui peut être le produit scalaire normalisé de deux vecteurs par exemple. On s'aidera d'ailleurs du tableau récapitulatif 10.7.2 sur les racines. Il vient alors que :

- (1) le polynôme de degré 0 est une constante, et donne donc un cercle de rayon r_0 en coordonnées polaires. Il ne présente pas d'orientation préférentielle, et définit par conséquent l'**isotropie**.
- (2) le polynôme de degré 1 au carré (10.7.6) est représenté en coordonnées polaires à la figure 10.7.4. Le maximum est atteint pour $\alpha = 0^{\circ}$ et $\alpha = 180^{\circ}$, et s'annule pour $\alpha = 90^{\circ}$ et $\alpha = 270^{\circ}$. La fonction $r(\alpha)$ (10.7.5) s'écarte donc au plus loin de l'isotropie pour $\alpha = 0^{\circ}$ et $\alpha = 180^{\circ}$, mais se confond avec l'isotropie (coupe le cercle) pour $\alpha = 90^{\circ}$ et $\alpha = 270^{\circ}$ (cf. Fig 10.7.3). Par conséquent, ce polynôme permet de mettre en évidence une orientation préférentielle de parallélisme, **avec** distinction de sens, mais ne fera pas la différence entre l'amorphe et la perpendicularité.
- (3) le polynôme de degré 2 au carré (10.7.6) est représenté en coordonnées polaires à la figure 10.7.6. Un extremum (maximum ou minimum) est atteint pour $\alpha = 0^{\circ}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\alpha = 180^{\circ}$ et $\alpha = 270^{\circ}$, et s'annule pour les 4 valeurs du tableau 10.7.2. La fonction $r(\alpha)$ (10.7.5) s'écarte donc au plus loin de l'isotropie pour $\alpha = 0^{\circ}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\alpha = 180^{\circ}$ et $\alpha = 270^{\circ}$, mais se confond avec l'isotropie (coupe le cercle) pour 4 valeurs (cf. Fig 10.7.5). Par conséquent, ce polynôme permet de mettre en évidence une orientation préférentielle de parallélisme et de perpendicularité, **sans** distinction de sens. L'amorphe sera

^{40.} Les réels r_0 et r_1 représentent en fait l'intensité de l'harmonique circulaire correspondante, mais pour illustrer les harmoniques, nous prendrons comme exemple $r_0 = 1.00$ et $r_1 = 0.25$.

mis en évidence quand la valeur moyenne du polynôme s'annule, même si 4 orientations préférentielles peuvent aussi donner un tel cas (valeurs pour $P_n(\cos \alpha) = 0$).

- (4) le polynôme de degré 3 au carré (10.7.6) est représenté en coordonnées polaires à la figure 10.7.8. Un extremum (maximum ou minimum) est atteint pour $\alpha = 0^{\circ}$, $\alpha = 63.43^{\circ}$, $\alpha = 116.57^{\circ}$, $\alpha = 180^{\circ}$, $\alpha = 243.44^{\circ}$, et $\alpha = 296.57^{\circ}$, et s'annule pour les 6 valeurs du tableau 10.7.2. La fonction $r(\alpha)$ (10.7.5) s'écarte donc au plus loin de l'isotropie pour $\alpha = 0^{\circ}$, $\alpha = 63.43^{\circ}$, $\alpha = 116.57^{\circ}$, $\alpha = 180^{\circ}$, $\alpha = 243.44^{\circ}$, et $\alpha = 296.57^{\circ}$, mais se confond avec l'isotropie (coupe le cercle) pour 6 valeurs (cf. Fig 10.7.7). Par conséquent, ce polynôme permet de mettre en évidence les orientations $\alpha = 0^{\circ}$, $\alpha = 63.43^{\circ}$, $\alpha = 116.57^{\circ}$, $\alpha = 180^{\circ}$, $\alpha = 243.44^{\circ}$, et $\alpha = 296.57^{\circ}$, **avec** distinction de sens pour le parallélisme. L'amorphe sera mis en évidence quand la valeur moyenne du polynôme s'annule, même si 6 orientations préférentielles peuvent aussi donner un tel cas (valeurs pour $P_n(\cos \alpha) = 0$).
- (5) le polynôme de degré 4 au carré (10.7.6) est représenté en coordonnées polaires à la figure 10.7.10. Un extremum (maximum ou minimum) est atteint pour α = 0°, α = 49.11°, α = 90°, α = 130.39°, α = 180°, α = 229.11°, α = 270°, et α = 310.89°, et s'annule pour les 8 valeurs du tableau 10.7.2. La fonction r(α) (10.7.5) s'écarte donc au plus loin de l'isotropie pour α = 0°, α = 49.11°, α = 90°, α = 130.39°, α = 180°, α = 229.11°, α = 229.11°, α = 270°, et α = 310.89°, mais se confond avec l'isotropie (coupe le cercle) pour 8 valeurs (cf. Fig 10.7.9). Par conséquent, ce polynôme permet de mettre en évidence les orientations α = 0°, α = 49.11°, α = 90°, α = 130.39°, α = 180°, α = 229.11°, α = 270°, et α = 310.89°, sans distinction de sens pour le parallélisme et la perpendicularité. L'amorphe sera mis en évidence quand la valeur moyenne du polynôme s'annule, même si 8 orientations préférentielles peuvent aussi donner un tel cas (valeurs pour P_n(cos α) = 0).

Ainsi au regard de ces analyses, tous les polynômes de Legendre peuvent mettre en évidence une orientation préférentielle de parallélisme. Cependant, les polynômes d'ordre impair font une distinction dans le sens (0° ou 180°), ce qui nous importe peu : les polynômes d'ordre impair sont alors exclus. Ensuite, les polynômes d'ordre pair peuvent mettre en évidence une orientation préférentielle de parallélisme ou de perpendicularité, sans distinction dans le sens (0° ou 180°), ce qui convient mieux. Toutefois pour n > 2, d'autres orientations préférentielles sont également mises en évidence, ce qui ne nous apportera pas forcément de détails supplémentaires, sachant que quand n augmente, les pics autour des orientations préférentielles diminuent en intensité, et sont donc plus délicats à mettre en évidence. Enfin toujours quand n augmente, beaucoup plus d'orientations préférentielles peuvent se confondre avec l'isotropie, ce qui peut prêter à confusion. C'est pour toutes ces raisons que nous optons pour utiliser uniquement **le polynôme de Legendre d'ordre** 2, qui s'écrit $P_2(x) = 1.5 \cdot x^2 - 0.5$.

			TABLEAU 10.7.2.
et $\arcsin(x) = \sin^{-1}(x)$.	vée (solutions de l'équation $-\sin \alpha \cdot P'_n(\cos \alpha) = 0$). On note : $\arccos(x) = \cos^{-1}(x)$	tions de l'équation $P_n(\cos \alpha) = 0$), et les racines sur l'intervalle $[0; +2\pi]$ de leur déri-	Les racines sur l'intervalle $]0;+2\pi[$ des cinq premiers polynômes de Legendre (solu-

n	$P_n(\cos\alpha) = 0$	$P_n'(\cos\alpha) = 0$	n	$P_n(\cos\alpha) = 0$	$P_n'(\cos\alpha) = 0$
	$\alpha = \dots$	$\alpha = \dots$		$\alpha = \dots$	$\alpha = \dots$
0	Néant	$\forall \alpha \in [0; +2\pi]$	4	$x_1 = \frac{\sqrt{-35(2\sqrt{30} - 15)}}{35}$	
1	$\frac{\pi}{2} = 90^{\circ}$	Néant		$x_2 = \frac{\sqrt{35(2\sqrt{30}+15)}}{35}$	
_	$\frac{3\pi}{2} = 270^{\circ}$			$\cos^{-1}(x_2) \approx 30.56^{\circ}$	$\cos^{-1}(\frac{\sqrt{21}}{7}) \approx 49.11^{\circ}$
2	$\cos^{-1}(\frac{\sqrt{3}}{3}) \approx 54.74^{\circ}$	$\frac{\pi}{2} = 90^{\circ}$		$\cos^{-1}(x_1) \approx 70.12^{\circ}$	$\frac{\pi}{2} = 90^{\circ}$
	$\pi - \cos^{-1}(\frac{\sqrt{3}}{3}) \approx 125.27^{\circ}$	$\frac{3\pi}{2} = 270^{\circ}$		$\pi - \cos^{-1}(x_1) \approx 109.88^{\circ}$	$\cos^{-1}(\frac{-\sqrt{21}}{7}) \approx 130.89^{\circ}$
	$\pi + \cos^{-1}(\frac{\sqrt{3}}{3}) \approx 234.74^{\circ}$			$\pi - \cos^{-1}(x_2) \approx 149.44^{\circ}$	$2\pi - \cos^{-1}(\frac{-\sqrt{21}}{7}) \approx 229.11^{\circ}$
	$2\pi - \cos^{-1}(\frac{\sqrt{3}}{3}) \approx 305.26^{\circ}$			$\pi + \cos^{-1}(x_2) \approx 210.56^{\circ}$	$\frac{3\pi}{2} = 270^{\circ}$
3	$\sin^{-1}(\frac{\sqrt{10}}{5}) \approx 39.23^{\circ}$	$\cos^{-1}(\frac{\sqrt{5}}{5}) \approx 63.43^{\circ}$		$\pi + \cos^{-1}(x_1) \approx 250.124^{\circ}$	$2\pi - \cos^{-1}(\frac{\sqrt{21}}{7}) \approx 310.89^{\circ}$
	$\frac{\pi}{2} = 90^{\circ}$	$\pi - \cos^{-1}(\frac{\sqrt{5}}{5}) \approx 116.57^{\circ}$		$2\pi - \cos^{-1}(x_1) \approx 289.88^\circ$	
	$\pi - \sin^{-1}(\frac{\sqrt{10}}{5}) \approx 140.77^{\circ}$	$\pi + \cos^{-1}(\frac{\sqrt{5}}{5}) \approx 243.44^{\circ}$		$2\pi - \cos^{-1}(x_2) \approx 329.44^{\circ}$	
	$\pi + \sin^{-1}(\frac{\sqrt{10}}{5}) \approx 219.23^{\circ}$	$2\pi - \cos^{-1}(\frac{\sqrt{5}}{5}) \approx 296.57^{\circ}$			+ pour chaque polynôme :
	$\frac{3\pi}{2} = 270^{\circ}$				$\{0;\pi;2\pi\}$
	$2\pi - \sin^{-1}(\frac{\sqrt{10}}{5}) \approx 320.77^{\circ}$				$\operatorname{car} - \sin \alpha \cdot P'_n(\cos \alpha) = 0$



FIGURE 10.7.1. Polynômes de Legendre d'ordre 0 à 2 en coordonnées cartésiennes.



FIGURE 10.7.3. Polynôme de Legendre d'ordre 1.



FIGURE 10.7.5. Polynôme de Legendre d'ordre 2.



FIGURE 10.7.2. Polynômes de Legendre d'ordre 3 à 5 en coordonnées cartésiennes.



FIGURE 10.7.4. Polynôme de Legendre d'ordre 1.



FIGURE 10.7.6. Polynôme de Legendre d'ordre 2.



FIGURE 10.7.7. Polynôme de Legendre d'ordre 3.



FIGURE 10.7.9. Polynôme de Legendre d'ordre 4.



FIGURE 10.7.11. Polynôme de Legendre d'ordre 5.



FIGURE 10.7.8. Polynôme de Legendre d'ordre 3.



FIGURE 10.7.10. Polynôme de Legendre d'ordre 4.



FIGURE 10.7.12. Polynôme de Legendre d'ordre 5.

Table des figures

0.i	Illustration du cadre général de ce doctorat.	16
1.0.1	Principales notations utilisées en indentation / rayure.	23
1.1.1	Analyse qualitative de l'état de sollicitation de la matière sous le contact.	24
1.1.2	Evolution de la déformation représentative ϵ_r en indentation.	26
1.2.1	Transition d'un contact viscoplastique vers un contact viscoélastique.	29
1.3.1	Phénomènes adhésifs majeurs dans le contact.	30
1.3.2	Interaction de LJ entre deux particules.	31
1.3.3	Force d'adhésion entre deux surfaces.	31
1.3.4	Origine de la tension de surface	33
1.4.1	Différence entre aire apparente de contact et aire réelle de contact.	35
1.4.2	Les différentes visions du frottement.	36
1.4.3	Photographie du contact pendant la rayure.	39
1.4.4	Illustration schématique sur le principe du modèle développé par Lafaye $et~al.$	39
1.4.5	Courbes maîtresses, ramenées à $20^{\circ}C$, pour un $PMMA$.	40
1.4.6	Plasticité sous le contact et images représentatives du volume plastifié sous le contact.	41
1.4.7 struct	Comparaison des propriétés de frottement à $30[^{\circ}C]$ d'une surface rajeunie ayant un état tural d'équilibre à $110[^{\circ}C]$ ou $100[^{\circ}C]$.	41
1.4.8	Courbes maîtresses pour un époxy.	42
1.4.9	Illustration schématique concernant les longueurs caractéristiques en rayure.	42
2.0.1	Evolution de la masse spécifique en fonction du volume élémentaire.	46
2.0.2	Illustration sur les différentes techniques de simulation de la matière.	47
2.1.1	Idéalisation d'un matériau en milieu continu.	49
2.i	Echelles pertinentes en simulations numériques de DM et par EF .	59
2.ii	Illustration de la modélisation du contact en simulations de DM .	61
2.iii	Estimation de la rugosité conventionnelle et effective des pointes utilisées.	64
2.iv	Illustration schématique sur la génération des pointes.	65
2.v	Transition vitreuse pour les films 64×192 et 64×576 .	66
2.vi	Transition vitreuse pour les films 64×1536 .	66
2.vii	Différence entre épaisseur et hauteur du film de polymère.	67
2.viii	Hauteur moyenne du profil du film.	68
2.ix	Profil de densité pour différentes températures (film 64×192).	68
2.x	Profil de densité pour différentes températures (film 64×576).	68
2.xi	Profil de densité pour différentes températures (film 64×1536).	68

3.1.1	Illustration schématique sur la courbe "force vs. enfoncement" et sur les paramètres importants.	71
3.1.2	Evolution de la température pour les vitesses d'indentation étudiées.	71
3.1.3	Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 30^{\circ}$.	72
3.1.4	Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 60^{\circ}$.	72
3.1.5	Essais $(T = 0.2)$ pour différents angles θ .	73
3.1.6	Essais $(T = 0.4)$ pour différents angles θ , montrant une diminution de A avec θ .	73
3.1.7	Essais expérimentaux pour différents angles θ .	74
3.1.8	Paramètres A et C pour les trois cônes, les deux températures et une vitesse $V = 10^{-3}$.	74
3.1.9	Indentation à $T = 0.2$ pour deux vitesses de chargement V.	74
3.1.10	Indentation à $T = 0.4$ pour deux vitesses de chargement V.	74
3.1.11	Indentations pour deux températures différentes.	75
3.1.12	Comparaison entre les forces pour $\delta = Cte$.	75
3.1.13	Influence de la vitesse de décharge à $T = 0.2$.	75
3.1.14	Influence de la vitesse de décharge à $T = 0.4$.	75
3.1.15	Test de relaxation à $T = 0.2$ pour $\delta = 6.04\sigma$.	76
3.1.16	Test de relaxation à $T = 0.4$ pour $\delta = 6.50\sigma$.	76
3.1.17	Tests de relaxation pour une même vitesse d'indentation et pour deux températures.	76
3.1.18	Récapitulatif des P_{relax}^m pour les trois cônes et les deux températures.	76
3.1.19	Test de répétabilité pour un cône de $\theta = 30^{\circ}$, à $T = 0.2$. La courbe en trait plein est la moyenne	
des a	utres courbes.	77
3.1.20	Test de répétabilité pour un cône de $\theta=30^\circ,$ à $T=0.4.$ La courbe en trait plein est la moyenne	
des a	utres courbes.	77
3.1.21	Oscillations observées lorsque la pointe "fleurte" avec la surface du film.	78
3.1.22	Indentations à $T = 0.2$ pour le cône $\theta = 30^{\circ}$.	79
3.1.23	Indentations à $T = 0.4$ pour le cône $\theta = 30^{\circ}$.	79
3.1.24	Indentations à $T = 0.2$ pour le cône $\theta = 45^{\circ}$.	79
3.1.25	Indentations à $T = 0.4$ pour le cône $\theta = 45^{\circ}$.	79
3.1.26	Indentations à $T = 0.2$ pour le cône $\theta = 60^{\circ}$.	80
3.1.27	Indentations à $T = 0.4$ pour le cône $\theta = 60^{\circ}$.	80
3.1.28	Phénomène du "nez" durant la phase de déchargement.	80
3.1.29	Tests de fluage pour deux températures et un cône avec $\theta = 60^{\circ}$.	81
3.1.30	Tests de fluage avec un cône ($\theta = 30^{\circ}$).	81
3.1.31	Tests de fluage avec un cône ($\theta = 45^{\circ}$).	81
3.2.1	Comparaison entre des indentations à $d\delta/dt = Cte$ pour MdS et LAMMPS .	82
3.2.2	Comparaison entre des indentations à $dP/dt = Cte$ pour MdS et LAMMPS .	82
3.2.3	Ajustements des courbes de décharge pour le cône 45° à $T = 0.2$ (film 64×192).	83
3.2.4	Ajustements des courbes de décharge pour le cône 60° à $T = 0.2$ (film 64×192).	83
3.2.5	Illustration sur les conséquences des conditions périodiques sur l'indentation.	84
3.2.6	Comparaisons d'indentations entre les deux films 64×192 et 64×1536 à $T = 0.2$.	85
3.2.7	Comparaisons d'indentations entre les deux films 64×192 et 64×1536 à $T = 0.4$.	85
3.2.8	Ajustements des courbes de décharge pour le cône 70.3° à $T = 0.2$ (film 64×1536).	85

3.2.9	Ajustements des courbes de décharge pour le cône 70.3° à $T = 0.4$ (film 64×1536).	85
3.2.10	Raideur équivalente de contact E_{eq} en fonction du confinement en simulations de DM .	87
3.2.11	Raideur équivalente de contact E_{eq} en fonction du confinement (travaux de Gacoin [72]).	87
3.3.1	Essais de nano-indentation avec tête DCM sur E_{00} .	89
3.3.2	Evolution du paramètre C pour ajuster les courbes de chargement (E_{00}) .	89
3.3.3	Essais de nano-indentation avec tête DCM sur E_{30} .	90
3.3.4	Evolution des paramètres pour ajuster les courbes de chargement (E_{30}) .	90
3.3.5	Essais de nano-indentation avec tête DCM sur E_{50} .	91
3.3.6	Evolution des paramètres pour ajuster les courbes de chargement (E_{50}) .	91
3.3.7	Comparaison entre pilotage à $\dot{P} = Cte$ et à $\dot{\delta} = Cte$.	91
3.3.8	Comparaison d'essais entre les trois epoxy.	91
3.3.9	Profilométrie AFM sur E_{50} après $\approx 13[min]$ que l'indentation ait été faite.	92
3.3.10	Profilométrie AFM sur E_{50} après $\approx 13[min]$.	93
3.3.11	Profilométrie AFM sur E_{50} après $\approx 65[min]$	93
3.3.12	Profil de surface étudié (résolution radiale).	94
3.3.13	Profil radial lorsque la pointe est enfoncée.	94
3.3.14	Profil radial lorsque la pointe est retirée.	94
3.3.15	Profil radial après recouvrance dans le contact.	94
3.3.16	Evolution de $\delta_p^{recov}(t)$ pour un δ_p initial de $9[\sigma]$.	95
3.3.17	Evolution de $\delta_p^{recov}(t)$ pour un δ_p initial de 11[σ].	95
3.3.18	Essais de recouvrance avec palier de changement de la température.	95
3.3.19	Recouvrance après fluage pour $T = 0.2$.	96
3.3.20	Recouvrance après fluage pour $T = 0.4$.	96
4.1.1	Illustration de la modélisation de l'essai de rayure en simulations de DM .	100
4.1.2	Allures des différents potentiels LJ attractifs utilisés.	101
4.1.3	Conditions de rayures étudiées dans le chapitre 4.	101
4.1.4	Evolution de F_n en fonction de t à $T = 0.2$.	102
4.1.5	Evolution de μ_{app} en fonction de t à $T = 0.2$.	102
4.1.6	Profil longitudinal du sillon à $T = 0.2$.	102
4.1.7	Profil transversal du sillon à $T = 0.2$.	102
4.1.8	Evolution de T en fonction de t dans le cas de rayures à $V_s = 10^{-2}$.	103
4.1.9	Evolution de T en fonction de t dans le cas de rayures à $V_s = 10^{-3}$.	103
4.2.1	Photographie du contact pendant la rayure.	104
4.2.2	Vues de profil d'un essai de rayure à différents confinements.	104
4.2.3	Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$ (<i>Tip</i> : $L \rightarrow R$; faibles confinements).	105
4.2.4	Profils de rayure transversaux pour $V_s = 10^{-3}$ (<i>Tip</i> : $L \rightarrow R$; faibles confinements).	105
4.2.5	Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3} (Tip : L \rightarrow R)$ en fin de rayure.	105
4.2.6	Profils résiduel longitudinaux après recouvrance.	105
4.2.7	Profils transversaux de rayure : quasiment aucun bourrelet latéral n'est à observer.	106
4.2.8	Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$, $V_s = 10^{-2}$ et $V_s = 10^{-1}$.	106
4.2.9	Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = \{10^{-3}; 10^{-2}; 10^{-1}\}$ en fonction du temps t_{sh} .	106

4.2.10	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à $T = 0.2$ et avec "Tip 1×".	108
4.2.11	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à $T = 0.4$ et avec "Tip 1×".	108
4.2.12	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à $T = 0.2$ et avec "Tip 2×".	108
4.2.13	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à $T = 0.4$ et avec "Tip 2×".	108
4.2.14	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-2}$, à $T = 0.2$ et avec "Tip 2×".	109
4.2.15	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-2}$, à $T = 0.4$ et avec "Tip 2×".	109
4.2.16	Illustration sur les valeurs trouvées pour le paramètre ω .	109
4.2.17	Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$ à $T = 0.2$ et pour les différentes pointes	
attr	factives $(Tip: L \to R)$.	110
4.2.18 attr	Profils de rayure longitudinaux pour $V_s = 10^{-3}$ à $T = 0.4$ et pour les différentes pointes ractives $(Tip: L \to R)$.	110
4.2.19	Illustration de l'étirement et de l'alignement des chaînes de polymère dans la direction du	111
100	Illustration sur les limites des modèles d'angluss du facttement ennement	111
4.2.20	Industration sur les finites des modeles d'analyse du frottement apparent.	111
4.3.1	Coefficient μ_{plough} en fonction de l'angle θ du cone.	112
4.3.2	Exclusion do E_{app} .	114
4.3.3	Evolution de F_z (F_t) pour des rayunes à $V_s = 10^{-3}$ (1).	114
4.3.4	Evolution de F_z (F_t) pour des rayures à $V_s = 10^{-3}$ (2).	114
4.3.5	Evolution de $F_y(F_n)$ pour des regules à $V_s = 10^{-3}$ (1). Evolution de $F_z(F_n)$ pour des regules à $V_s = 10^{-3}$ (2)	114
4.3.0	Evolution de F_y (F_n) pour des rayures à $v_s = 10^{-4}$ (2).	114
4.3.7	Phenomene a inversion possible du signe de F_y .	115
4.3.8	Instabilité possible dans le calcul de μ_{app} . Modèle 2D de frottement apparent μ_{app} avec présence de forces attractives à l'interface entre	110
4.3.9 l'inc	Modele 2D de frottement apparent μ_{app} avec presence de forces attractives à l'interface entre denteur et le polymère.	115
4.3.10	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à $T = 0.2$ et avec "Tip 2×" attractive d8.	116
4.3.11	Dissymétrie du contact à $V_s = 10^{-3}$, à $T = 0.4$ et avec "Tip 2×" attractive d8.	116
4.3.12	Valeurs trouvées pour le frottement local μ .	118
4.3.13	Le frottement local est probablement piloté par une zone cisaillée à l'interface indenteur/film.	118
4.4.1	Histogramme montrant les évolutions de μ (tableau 4.3.4).	119
5.0.1	Force de friction entre surfaces de mica recouvertes de films de $Plys$ - $PDMS$ - $Plys$ de	
diffé	érentes morphologies.	122
5.1.1	Vecteur position et vecteur de liaison.	123
5.1.2	Pour le contact normal, l'orientation des liaisons de chaînes est traitée en axisymétrique.	124
5.1.3	Illustration sur les vecteurs de référence introduits pour l'étude de l'orientation des liaisons.	124
5.1.4	Illustration sur la discrétisation spatiale du film pour l'étude de l'orientation des liaisons.	124
5.1.5	Orientation des liaisons avant l'indentation (zone $In DZ$).	127
5.1.6	Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{par}$ et zone In DZ).	127
5.1.7	Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{per}$ et zone In DZ).	127
5.1.8	Orientation des liaisons avant l'indentation ($X = \cos \alpha^{tan}, \cos \alpha^{gen}, \cos \alpha^{nor}$ et zone Out DZ).	128
5.1.9	Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{nor}$ et zone <i>Out DZ</i>).	128
5.1.10	Orientation des liaisons pour les deux températures ($X = \cos \alpha^{tan}$ et zone Out DZ).	129

5.1.11	Orientation des liaisons pour les deux températures $(X = \cos \alpha^{gen}$ et zone $Out DZ$).	129
5.1.12	Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{nor}$ dans le temps à $T = 0.2$ (zone <i>Out DZ</i>).	130
5.1.13	Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{nor}$ dans le temps à $T = 0.4$ (zone <i>Out DZ</i>).	130
5.1.14	Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{tan}$ dans le temps à $T = 0.2$ (zone <i>Out DZ</i>).	130
5.1.15	Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{tan}$ dans le temps à $T = 0.4$ (zone <i>Out DZ</i>).	130
5.1.16	Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{gen}$ dans le temps à $T = 0.2$ (zone <i>Out DZ</i>).	131
5.1.17	Evolution de l'ordre $X = \cos \alpha^{gen}$ dans le temps à $T = 0.4$ (zone <i>Out DZ</i>).	131
5.1.18	Illustration sur les deux domaines : domaine frontal à l'avant de l'indenteur et domaine latéral	à
l'arri	ère de l'indenteur.	132
5.1.19	Définition des vecteurs de référence introduits en rayure.	133
5.1.20	Présentation générale des graphes pour l'orientation des vecteurs de liaison à l'avant de	10-
l'inde	enteur.	137
5.1.21	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.2$ et pour SC.	138
5.1.22	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.4$ et pour SC.	138
5.1.23	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à $T = 0.2$ et pour SC.	139
5.1.24	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à $T = 0.4$ et pour SC.	139
5.1.25	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à $T = 0.2$ et pour SC.	139
5.1.26	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à $T = 0.4$ et pour SC.	139
5.1.27	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.2$ et pour WC .	140
5.1.28	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.4$ et pour WC .	140
5.1.29	Présentation générale des graphes pour l'orientation des vecteurs de liaison à l'arrière de	1 / 1
l'inde	enteur.	141
5.1.30	Définition des coupes $Cut \ 1$ et $Cut \ 2$ basées sur des "prismes évidés".	141
5.1.31	Orientation des haisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.2$ et pour SC (Cut 1).	142
5.1.32	Orientation des haisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.2$ et pour SC (Cut 2).	142
5.1.33	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.4$ et pour SC (Cut 1).	142
5.1.34	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.4$ et pour SC (Cut 2).	142
5.1.35	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à $T = 0.2$ et pour SC (Cut 1).	143
5.1.36	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à $T = 0.2$ et pour SC (Cut 2).	143
5.1.37	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à $T = 0.4$ et pour SC (Cut 1).	143
5.1.38	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{gen}$, à $T = 0.4$ et pour SC (Cut 2).	143
5.1.39	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à $T = 0.2$ et pour SC (Cut 1).	144
5.1.40	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à $T = 0.2$ et pour SC (Cut 2).	144
5.1.41	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à $T = 0.4$ et pour SC (Cut 1).	145
5.1.42	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{tan}$, à $T = 0.4$ et pour SC (Cut 2).	145
5.1.43	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.2$ et pour WC (Cut 1).	145
5.1.44	Orientation des liaisons avec $X = \cos \alpha^{nor}$, à $T = 0.2$ et pour WC (Cut 2).	145
5.1.45	Etirement des chaînes dans le domaine dorsal du contact avec une pointe attractive.	146
5.1.46	Orientation des liaisons avec une pointe R , $2 \times$.	146
5.1.47	Orientation des liaisons avec une pointe $A d1, 2 \times .$	146
5.1.48	Orientation des liaisons avec une pointe R , $2 \times (T = 0.2)$.	147

5.1.49	Orientation des liaisons avec une pointe R , $2 \times (T = 0.4)$.	147
5.1.50	Orientation des liaisons avec une pointe $A d1$, $2 \times (T = 0.2)$.	147
5.1.51	Orientation des liaisons avec une pointe $A d1$, $2 \times (T = 0.4)$.	147
5.2.1	Etudes préliminaires sur le rayon de giration dans des films avec $N_p = 64$ [80].	148
5.2.2	Etude de la résolution des composantes du tenseur de giration.	150
5.2.3	Profil de R_g^2 avec une pointe A d8, 2×.	151
5.2.4	Profil de R_g^2 avec une pointe A d4, 2×.	151
5.2.5	Profil de R_g^2 avec une pointe $A d2, 2 \times$.	151
5.2.6	Profil de R_g^2 avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et WC .	152
5.2.7	Profil de R_g^2 avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et SC .	152
5.2.8	Profil de $R_{g,xx}^2$ avec une pointe $A \ d8, 2 \times$.	152
5.2.9	Profil de $R_{g,xx}^2$ avec une pointe $A d4, 2 \times$.	152
5.2.10	Profil de $R_{g,xx}^2$ avec une pointe $A d2, 2 \times$.	153
5.2.11	Profil de $R_{g,xx}^2$ avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et WC .	153
5.2.12	Profil de $R_{g,xx}^2$ avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et SC .	153
5.2.13	Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe A d8, 2×.	154
5.2.14	Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe A d4, 2×.	154
5.2.15	Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe $A d2, 2 \times$.	154
5.2.16	Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et WC .	155
5.2.17	Profil de $R_{g,yy}^2$ avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et SC .	155
5.2.18	Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe A d8, 2×.	155
5.2.19	Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe A d4, 2×.	155
5.2.20	Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A d2, 2 \times$.	155
5.2.21	Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et WC .	156
5.2.22	Profil de $R_{g,zz}^2$ avec une pointe $A \ d1, 2 \times$ et SC .	156
5.2.23	Illustrations d'essais de rayure montrant l'étirement progressif des chaînes à l'arrière de	
l'inde	enteur.	157
5.3.1	Valeurs moyennes, maximas et minimas pour les N_{sbox}^k dans les cas des pointes répulsives.	158
5.3.2	Valeurs moyennes, maximas et minimas pour les N_{sbox}^k dans les cas des pointes attractives.	158
5.3.3	Discrétisation partielle du film en parallelépipèdes pour étudier les contraintes virielles.	159
5.3.4	Présentation générale des graphes pour les contraintes virielles sous l'indenteur.	160
5.3.5	Contrainte σ_{yz} pour un indenteur R ($T = 0.2$).	161
5.3.6	Contrainte σ_{yz} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).	161
5.3.7	Contrainte σ_{yy} pour un indenteur R ($T = 0.2$).	161
5.3.8	Contrainte σ_{yy} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).	161
5.3.9	Contrainte σ_{zz} pour un indenteur R ($T = 0.2$).	162
5.3.10	Contrainte σ_{zz} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).	162
5.3.11	Contrainte σ_{xx} pour un indenteur R ($T = 0.2$).	162
5.3.12	Contrainte σ_{xx} pour un indenteur A d2 (T = 0.2).	162
5.3.13	Pression P_h pour un indenteur R ($T = 0.2$).	163
5.3.14	Pression P_h pour un indenteur R ($T = 0.4$).	163
5.3.15	Contrainte σ_{VM} pour un indenteur R (WC).	163
--------	---	----------
5.3.16	Contrainte σ_{VM} pour un indenteur R (SC).	163
5.3.17	Pression P_h pour un indenteur $A d2 (T = 0.2)$.	164
5.3.18	Contrainte σ_{VM} pour un indenteur $A \ d2 \ (T = 0.2)$.	164
5.3.19	Evolution moyenne de $P_h(t)$ sous le contact pour un indenteur R $(T = 0.2, SC)$.	164
5.3.20	Evolution moyenne de $\sigma_{VM}(t)$ sous le contact pour un indenteur R ($T = 0.2, SC$).	164
5.4.1	Récapitulatif des résultats sur l'orientation en indentation.	166
5.4.2	Récapitulatif des résultats sur l'orientation en rayure.	167
5.4.3	Récapitulatif des résultats obtenus en simulations de DM concernant la rayure sur film de	
poly	mère.	168
3.i	Tableau récapitulatif sur les travaux de Mapping provenant de la thèse de Schnell $et \ al. \ [71]$.	173
3.ii	Illustration de la modélisation d'un essai de déformation uniaxiale en simulations de DM .	177
6.1.1	Introduction des notations et conventions de signe en déformation et contrainte (simulations de	<u>)</u>
DM).	180
6.1.2	Essais de $DMTA$ à pilotage en contrainte.	182
6.1.3	Essais de $DMTA$ à pilotage en déformation.	182
6.1.4	Evolution de E' en fonction de T pour les trois fréquences.	183
6.1.5	Evolution de E'' en fonction de T pour les trois fréquences.	183
6.1.6	Coefficient ν en fonction de t sur un cycle.	183
6.1.7	Evolution de $\ln(V_{box})$ en fonction de ϵ_{zz} .	183
6.1.8	Essais de compression à pilotage en déformation à $T = 0.2$ et $T = 0.4$.	185
6.1.9	Essais uniaxiaux sur cube 64×192 à $T = 0.2$.	186
6.1.10	Essais uniaxiaux sur cube 64×192 à $T = 0.4$.	186
6.1.11	Essais de compression modérés à $T = 0.2$.	187
6.1.12	Essais de compression modérés à $T = 0.4$.	187
6.2.1	Introduction des notations et conventions de signe en déformations et contraintes (simulations	
par .	EF).	188
6.2.2	Module conservatif $E'(f;T)$ en simulations de DM et par EF .	189
6.2.3	Tangente de perte tan $\varphi(f;T)$ en simulations de DM et par EF .	189
6.2.4	Simulations EF : consigne σ_{zz} en fonction de t .	190
6.2.5	Simulations EF : réponse ϵ_{zz} en fonction de t .	190
6.2.6	Simulations EF : courbe $(\sigma_{zz}; \epsilon_{zz})$.	190
6.2.7	Identification pour les essais à pilotage en déformation.	190
6.2.8	Identification pour les essais à pilotage en contrainte $(T = 0.2)$.	191
6.2.9	Identification pour les essais à pilotage en contrainte $(T = 0.4)$.	191
7.1.1	Maillage et notations utilisés pour le problème de contact normal.	194
7.1.2	Principe et équilibre d'une peau de tambour (membrane précontrainte).	198
7.1.3	Equilibre local en un point P de la membrane déformée.	199
7.1.4	Influence de la tension de surface sur la réponse force - enfoncement d'un matériau élastique.	200
7.1.5	Maillages utilisés pour les deux modèles de tension de surface.	201
7.2.1	Différence entre δ et δ^{recov} .	202

7.2.2	Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à $T = 0.2$.	203
7.2.3	Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à $T = 0.4$.	203
7.2.4	Comparaison $(P;t)$ EF et DM à $T = 0.2$.	204
7.2.5	Comparaison $(P;t)$ EF et DM à $T = 0.4$.	204
7.2.6	Comparaison $(\delta; t)$ EF et DM à $T = 0.2$.	204
7.2.7	Comparaison $(\delta; t)$ EF et DM à $T = 0.4$.	204
7.2.8	Les trois phénomènes adhésifs majeurs dans le contact (a) (adhésion), (b) (tension de surface),	
et (c)	(adhérence).	205
7.2.9	Comparaison à $T = 0.2$ entre pointe collante (EF) et pointe rugueuse $2 \times$ attractive $d1$ (DM) .	205
7.2.10	Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à $T = 0.2$.	206
7.2.11	Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à $T = 0.4$.	206
7.2.12	Comparaison $(P;t)$ EF et DM à $T = 0.2$.	206
7.2.13	Comparaison $(P;t)$ EF et DM à $T = 0.4$.	206
7.2.14	Comparaison $(\delta; t) EF$ et DM à $T = 0.2$.	207
7.2.15	Comparaison $(\delta; t) EF$ et DM à $T = 0.4$.	207
7.2.16	Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à $T = 0.2$.	209
7.2.17	Comparaison $(P; \delta)$ EF et DM à $T = 0.4$.	209
7.2.18	Comparaison $(\delta; t) EF$ et DM à $T = 0.2$.	209
7.2.19	Comparaison $(\delta; t) EF$ et DM à $T = 0.4$.	209
4.i	Illustration schématique sur les longueurs caractéristiques adéquates dans l'étude de la rayure.	215
4.ii	Exemple d'ajustements des courbes de décharge pour le cône 70.3° à $T=0.2$ (film $64\times1536).$	216
4.iii	Exemple d'évolution de $\delta_p^{recov}(t)$ pour un δ_p initial de 9[σ].	216
4.iv l'arri	Etirement et alignement des chaînes de polymère dans la direction du mouvement de rayure (à ère de l'indenteur), dans le cas d'un essai de rayure avec une pointe fortement attractive.	217
4.v avec	Histogramme rappelant les évolutions du frottement local (μ) dans le cas d'un essai de rayure une pointe répulsive ou faiblement attractive.	217
4.vi	Orientation des vecteurs de liaison avec le vecteur normal à la surface du cône à l'avant du	
cont a	uct.	218
4.vii	Evolution de la pression hydrostatique P_h (comparée à la position de la pointe) en fonction du	
temp	s pour un indenteur répulsif (à $T = 0.2$).	218
4.viii	Exemple de rayure avec une pointe conique $\theta = 70.3^{\circ}$ et moyennement attractive.	219
4.ix crista	Pointes coniques générées à partir d'un ensemble de particules arrangées selon des structures allographiques différentes.	219
4.x	Evolutions de G' et de la tangente de perte en fonction de la température et de la pression	
moye	nne de contact.	220
4.xi	Essais de compression en simulations de DM .	221
4.xii affini	Comparaison entre simulations de DM et par EF lors de l'indentation avec une pointe sans té avec le matériau.	221
4.xiii	Différence entre "plasticité homogène" dans le volume (essai $1D$) et "plasticité confinée" dans le	e –
cont	act (essai $3D$).	222
4.xiv	Ouverture vers des techniques de modélisation multi - échelles mêlant conjointement les	
simul	ations de DM et par EF .	222
4.xv	Exemple d'essai d'indentation avec une pointe collante en simulation par EF .	223

4.xvi (inde	Influence de la tension de surface sur la réponse force - enfoncement d'un matériau élastique nteur sphérique).	223
4.xvii	Essais d'indentation sur matériau élastique avec tension de surface pour différents cones (1).	224
4.xviii	Essais d'indentation sur matériau élastique avec tension de surface pour différents cones (2).	224
8.1.1	Description langrangienne et eulérienne.	230
8.2.1	Déformation d'un milieu continu.	231
8.2.2	Système de coordonnées cartésiennes et cylindriques.	231
8.2.3	Définition du tenseur des contraintes de Cauchy en un point P d'un milieu.	233
8.2.4	Décomposition multiplicative du tenseur nominal gradient de la transformation.	235
8.2.5	Schéma du modèle rhéologique utilisé.	237
9.1.1	Principe de l'homogénéisation.	240
9.2.1	Définition de quelques grandeurs effectives en homogénéisation.	242
9.3.1	Conditions aux limites homogènes.	243
9.3.2	Définition des conditions aux limites périodiques.	245
9.3.3	Définition de l'équilibre microscopique et macroscopique en simulations de DM .	247
10.2.1	Illustration des potentiels d'élongation et de courbure.	259
10.2.2	Coordonnées de repérage pour la définition des potentiels de paires.	260
10.2.3	Exemple de potentiel d'élongation harmonique.	262
10.2.4	Illustration des potentiels de courbure.	263
10.2.5	Exemple de potentiels de torsion tronqués.	263
10.2.6	Illustration sur les potentiels de Lennard - Jones $12 - 6$, $9 - 3$ et $9 - 6$.	264
10.2.7	Exemple de potentiel FENE.	266
10.2.8	Exemple de potentiel de Lennard - Jones tronqué.	267
10.2.9	Les conditions aux limites périodiques.	269
10.2.10	Choix de la taille de boîte en fonction du rayon de coupure.	269
10.2.11	Exemple d'un film de polymère entre deux "murs".	270
10.2.12	Illustration des lois de distribution de Maxwell - Boltzmann.	272
10.2.13	Préparation des fondus de polymères équilibrés.	273
10.3.1	Maille élémentaire portée par trois vecteurs de maille élémentaire.	274
10.3.2	Exemple d'une maille élémentaire en parallélépipède rectangle.	274
10.3.3	Définition du tenseur des contraintes de Cauchy effectif.	277
10.3.4	Contraintes dur la boîte de simulation ou sur des sous - boîtes.	284
10.4.1	Principe d'un thermostat de régulation	286
10.4.2	Exemple de l'influence du thermostat.	286
10.4.3	Principe d'un barostat de régulation des contraintes.	291
10.4.4	Principe du barostat NH .	293
10.7.1	Polynômes de Legendre d'ordre 0 à 2 en coordonnées cartésiennes.	305
10.7.2	Polynômes de Legendre d'ordre 3 à 5 en coordonnées cartésiennes.	305
10.7.3	Polynôme de Legendre d'ordre 1.	305
10.7.4	Polynôme de Legendre d'ordre 1.	305

∞ Chap. 10 Table des figures

10.7.5	Polynôme de Legendre d'ordre 2.	305
10.7.6	Polynôme de Legendre d'ordre 2.	305
10.7.7	Polynôme de Legendre d'ordre 3.	306
10.7.8	Polynôme de Legendre d'ordre 3.	306
10.7.9	Polynôme de Legendre d'ordre 4.	306
10.7.10	Polynôme de Legendre d'ordre 4.	306
10.7.11	Polynôme de Legendre d'ordre 5.	306
10.7.12	Polynôme de Legendre d'ordre 5.	306

Liste des tableaux

1.1.1	Grandeurs représentatives en déformation pour l'indentation et la rayure.	26
1.4.1	Nombres de Peclet pour quelques valeurs de L_c et de $\ \vec{v}_{S_1/S_2}\ $.	37
1.4.2	Grandeurs introduites dans l'étude de la rayure.	40
2.i	Unités LJ utilisées dans les simulations.	60
2.ii	Tableau expliquant la correspondance entre les différents systèmes d'unités.	60
2.iii	Taille des boîtes de simulation utilisées.	63
2.iv	Hauteurs moyennes des films étudiés.	68
3.1.1	Taille des fenêtres de moyenne par paquets utilisées pour les indentations à $V = Cte$.	73
3.1.2	Taille des fenêtres de moyenne par paquets utilisées pour les indentations à $\dot{P} = Cte$.	78
3.2.1	Récapitulatif des grandeurs calculées à la décharge pour les films 64×192 .	83
3.2.2	Récapitulatif des grandeurs calculées à la décharge pour les films 64×1536 .	86
3.3.1	Durée du palier de fluage correspondant aux différentes décharges indiquées sur les figures	3.3.19
et 3	.3.20.	96
4.2.1	Paramètres quantifiant la dissymétrie du contact lors des essais de rayure.	107
4.3.1	Valeurs moyennes du coefficient μ_{app} pour les différentes conditions de rayure avec un inde	nteur
rép	ılsif.	113
4.3.2	Valeurs moyennes de μ_{app} (rayures) avec un indenteur attractif (1 ^{ère} série).	116
4.3.3	Valeurs moyennes de μ_{app} (rayures) avec un indenteur attractif (2 ^{ème} série).	116
4.3.4 poin	Récapitulatif des différentes parts du "frottement" dans le cas d'une pointe répulsive et d'inte faiblement attractive $A \ d8$.	'une 117
5.1.1	Epaisseur $h_{nor} = h$ en fonction des différentes conditions de rayures testées.	140
3.i	Unités LJ utilisées dans les simulations.	174
3.ii	Tableau expliquant la correspondance entre les différents systèmes d'unités.	174
6.1.1	Propriétés viscoélastiques brutes pour le cube de polymère $64 imes 192$.	182
6.1.2	Paramètres d'ajustement (avec l'erreur standard) de la loi $f(T) = A \cdot (1 - (T/T_g))^{\gamma}$.	182
6.1.3	Dimensions moyennes des boîtes de simulation utilisées (1^{ire} série) .	184
6.1.4	Dimensions moyennes des boîtes de simulation utilisées $(2^{\grave{e}me} \text{ série})$.	186
6.2.1	Résultats traités des propriétés visco élastiques mesurées par $DMTA$.	189
6.2.2	Paramètres de la loi matériau utilisée en simulations par EF .	191
7.2.1	Tableau de correspondance entre une adhérence $\sigma^*_{us}[LJ]$ et sa valeur en unités SI.	207
7.2.2	Tableau de correspondance entre une tension de surface réelle et sa valeur adimensionnée.	208
10.2.1	Unités LJ utilisées dans les simulations.	265

10.3.1	Quelques valeurs de h_{ϵ} pour différents N .	276
10.7.1	Polynômes de Legendre	301
10.7.2	Quelques zéros des polynômes de Legendre et de leur dérivée	304

Bibliographie

- [1] L.E. MALVERN. Appendix I: Tensors. Prentice Hall, Inc., 1969.
- [2] B. DOUBROVINE, A. FOMENKO, and S. NOVIKOV. Chap.2 : Théorie des surfaces. Mir, Paris, 1982.
- [3] P. STEINMANN. On boundary potential energies in deformational and configurational mechanics. J. Mech. Phys. Solids, (doi: 10.1016/j.jmps.2007.07.001), 2007.
- [4] J. GARRIGUES. Statique des coques élastiques. Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille, mai 1999.
- [5] http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp.
- [6] http://lammps.sandia.gov/.
- B.J. BRISCOE. Composite materials series Volume 1 : Friction and wear of polymer composites. Elsevier, Ed. K. Friedrich, Amsterdam, 1986.
- [8] N. CHEN, N. MAEDA, M. TIRRELL, and J. ISRAELACHVILI. Adhesion and friction of polymer surfaces : The effect of chain ends. *Macromolecules*, 38 :3491 – 3503, 2005.
- [9] L. LEGER, H. HERVET, and L. BUREAU. Friction mechanisms at polymer-solid interfaces. C. R. Chimie, 9:80-89, 2006.
- [10] K. L. JOHNSON. Contact Mechanics. Cambridge University Press, UK, 1985.
- [11] W.C. OLIVER and G.M. PHARR. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advance in understanding and refinements to methodology. J. Mater. Res., 19(1):3 - 20, 2004.
- [12] J.-L. BUCAILLE, S. STAUSS, P. SCHWALLER, and J. MICHLER. A new technique to determine the elastoplastic properties of thin metallic films using sharp indenters. *Thin Solid Films*, 447 - 448 :239 – 245, 2004.
- [13] G. KERMOUCHE, J.L. LOUBET, and J.M. BERGHEAU. Cone indentation of time-dependent materials : The effects of the indentation strain rate. *Mechanics of Materials*, 39:24 – 38, 2007.
- [14] G. HOCHSTETTER, A. JIMENEZ, and J.L. LOUBET. Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. comparison between quasi - static and continuous stiffness measurements. J. Macromol. Sci. - Phys., B38(5 - 6):681 - 692, 1999.
- [15] A.H.W. NGAN, H.T. WANG, B. TANG, and K.Y. SZE. Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation. *International Journal of Solids and Structures*, 42:1831-1846, 2005.
- [16] Y.-T. CHENG, C.-M. CHENG, and N. WANGYANG. Methods of obtaining instantaneous modulus of viscoelastic solids using displacement-controlled instrumented indentation with axisymmetric indenters of arbitrary smooth profiles. *Materials Science and Engineering A*, 423 :267 – 275, 2006.
- [17] J.L. BUCAILLE, E. FELDER, and G. HOCHSTETTER. Identification of the viscoplastic behavior of a polycarbonate based on experiments and numerical modeling of the nano-indentation test. *Journal of Materials Science*, 37:3999-4011, 2002.
- [18] B.J. BRISCOE. Isolated contact stress deformations of polymers : the basis for interpreting polymer tribology. *Tribology International*, 31(1 - 3) :121 - 126, 1998.
- [19] V. JARDRET and P. MOREL. Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers : Relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures. *Progress in Organic Coa*tings, 48:322-331, 2003.
- [20] C. GAUTHIER, S. LAFAYE, and R. SCHIRRER. Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface : experiments and analysis. *Tribology International*, 34:469-479, 2001.
- [21] H. PELLETIER, C. GAUTHIER, and R. SCHIRRER. Experimental and finite-element analysis of scratches on amorphous polymeric surfaces. *Proc. IMechE*, 222 (Part J : J. Engineering Tribology), 2008.

- [22] X.-L. GAO. An expanding cavity model incorporating strain-hardening and indentation size effects. International Journal of Solids and Structures 43, pages 6615 – 6629, 2006.
- [23] C. GAUTHIER and R. SCHIRRER. Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces. *Journal of Materials Science*, 35:2121-2130, 2000.
- [24] J. LEMAITRE and J.-L. CHABOCHE. Mécanique des matériaux solides. DUNOD, Paris, 1988.
- [25] E. FELDER and J.L. BUCAILLE. Mechanical analysis of the scratching of metals and polymers with conical indenters at moderate and large strains. *Tribology International*, 39:70-87, 2006.
- [26] J.L. BUCAILLE. Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des verres organiques. PhD thesis, Thèse Ecole des Mines de Paris, 9 novembre 2001.
- [27] J.L. BUCAILLE, E. FELDER, and G. HOCHSTETTER. Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modeling. Wear, 249:422-432, 2001.
- [28] J.L. BUCAILLE, C. GAUTHIER, E. FELDER, and R. SCHIRRER. The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests : Experiments and numerical modelling. Wear, 260 :803 - 814, 2006.
- [29] Y.-T. CHENG and C.-M. CHENG. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. Materials Science and Engineering R, 44:91 – 149, 2004.
- [30] M. SOLAR, H. PELLETIER, C. GAUTHIER, and H. MEYER. Essais de nano indentation sur polymères : influence du pilotage en force lors de la phase de chargement. Acte de colloque, Colloque National sur l'Indentation, Rennes, 7 - 8 octobre 2008.
- [31] A.W. ADAMSON. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [32] M.P. ALLEN and D.J. TILDESLEY. Computer Simulation of Liquids. Oxford Science Publications, USA, 1987.
- [33] C. FOND, O. NOËL, and M. BROGLY. Modélisation de l'influence de la tension de surface sur la force d'indentation. Colloque Mécanique - Physique des Surfaces de Polymères Solides - France, pages 1 – 6, avril 2005.
- [34] J. ISRAELACHVILI. Direct measurements of forces between surfaces in liquids at the molecular level. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 84:4722 - 4724, 1987.
- [35] Y. GOLAN, C. DRUMMOND, J. ISRAELACHVILI, and R. TENNE. In situ imaging of shearing contacts in the surface forces apparatus. Wear, 245 :190 – 195, 2000.
- [36] D. MAUGIS. Extension of the Johnson Kendall Roberts theory of the elastic contact of spheres to large contact radii. Langmuir, 11:679-682, 1996.
- [37] K. L. JOHNSON and J. A. GREENWOOD. An approximate JKR theory for elliptical contacts. Journal of Physics D : Applied Physics, 38 :1042 - 1046, 2005.
- [38] J. A. GREENWOOD. On the DMT theory. Tribology Letters, 26(3), 2007.
- [39] E. BARTHEL and S. ROUX. Velocity dependent adherence : An analytical approach for the JKR and DMT models. *Langmuir*, 16:8134-8138, 2000.
- [40] E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE, and R. SCHIRRER. Experimental and theoretical analysis of a dynamic JKR contact. *Langmuir*, 25(10):5847-5854, 2009.
- [41] S. CUENOT, C. FRETIGNY, S. DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, and B. NYSTEN. Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. *Physical Review B*, 69(165410) :1 - 5, 2004.
- [42] S. CUENOT, C. FRETIGNY, S. DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, and B. NYSTEN. Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 93(9):5650-5655, 2003.
- [43] Volume Chairman BLAU, P. J. ASM Handbook, Volume 18 Friction, Lubrification and Wear Technology. ASM Handbook, USA, 1992.
- [44] D. DOWSON. History of Tribology. Bookcraft (Bath) Ltd., 1998.
- [45] S. LAFAYE, C. GAUTHIER, and R. SCHIRRER. Analysis of the apparent friction of polymeric surfaces. J Mater Sci, 41:6441-6452, 2006.
- [46] R.S. COWAN and W.O. WINER. Frictional heating calculations. Materials Park, OH : ASM International, pages 39 – 44, 1992.

- [47] J.-L. BUCAILLE, S. STAUSS, P. SCHWALLER, and J. MICHLER. Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. Acta Materialia, 51 :1663 – 1678, 2003.
- [48] F.P. BOWDEN and D. TABOR. The friction and lubrification of solids. 1954.
- [49] S. LAFAYE, C. GAUTHIER, and R. SCHIRRER. A surface flow line model of a scratching tip : apparent and true local friction coefficients. *Tribology International*, 38 :113 127, 2005.
- [50] I. M. WARD and J. SWEENEY. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. John Wiley and Sons, Ltd UK, 2004.
- [51] N. G. McCRUM, C. P. BUCKLEY, and C. B. BUCKNALL. Principles of polymer engineering. Oxford University Press, New York, 1988.
- [52] E. CHARRAULT, C. GAUTHIER, P. MARIE, and R. SCHIRRER. Structural recovery (physical ageing) of the friction coefficient of polymers. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 46 :1337 – 1347, 2008.
- [53] I. DEMIRCI. Mécanique de l'endommagement par rayure des polymères. PhD thesis, Thèse UdS, 24 novembre 2004.
- [54] E. CHARRAULT. Analyse mécanique et physico chimique de la relation entre le frottement et l'adhésion. PhD thesis, Thèse UdS, 14 décembre 2007.
- [55] S. S. CANDEL. Mécanique des fluides. DUNOD, Paris, 1995.
- [56] T. VETTOREL. Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique. Discipline : Physique
 Chimie. PhD thesis, Thèse UdS, 28 juin 2005.
- [57] J. BESSON, G. CAILLETAUD, J.L. CHABOCHE, and S. FOREST. Mécanique non linéaire des matériaux. Hermes, Paris, 2001.
- [58] A. IBRAHIMBEGOVIC. Mécanique non linéaire des solides déformables. Hermes Lavoisier, Paris, 2006.
- [59] A. CURNIER. Mécanique des solides déformables, Tome 1. PPUR, Lausanne, 2004.
- [60] P. JOUANNA and S. BROCAS. Approche statistique du tenseur des contraintes par le viriel généralisé. C.R. Acad. Sci. Paris, Série II b :775 - 782, 2001.
- [61] M. BORNERT, T. BRETHEAU, and P. GILORMINI. Homogénéisation en mécanique des matériaux, tomes 1 et 2. Hermes Science, 2000.
- [62] M. NOUARI and I. IORDANOFF. Effect of the third-body particles on the tool chip contact and toolwear behaviour during dry cutting of aeronautical titanium alloys. *Tribology International*, 40 :1351 – 1359, 2007.
- [63] P. CHANTRENNE and S. VOLZ. Thermique à l'échelle submicronique Introduction à la dynamique moléculaire. In : Techniques de l'Ingénieur, traité Génie Energétique, vol. BE2. Paris : Techniques de l'Ingénieur, pages BE 8 290-1 - BE 8 290-20, 2002.
- [64] R. EVERAERS, S.K. SUKUMARAN, G.S. GREST, C. SVANEBORG, A. SIVASUBRAMANIAN, and K. KREMER. Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids. *Science*, 303 :823 – 826, 2004.
- [65] W. PAUL and G.D. SMITH. Structure and dynamics of amorphous polymers : computer simulations compared to experiment and theory. *Rep. Prog. Phys.*, 67 :1117 – 1185, 2004.
- [66] S. PETER, H. MEYER, and J. BASCHNAGEL. Thickness dependent reduction of the glass-transition temperature in thin polymer films with a free surface. *Journal of Polymer Science B*, 44 :2951 – 2967, 2006.
- [67] G. PÄTZOLD, A. LINKE, T. HAPKE, and D.W. HEERMANN. Computer simulation of nanoindentation into polymer films. *Zeitschrift für Physik B*, 104:513-521, 1997.
- [68] G. PÄTZOLD, T. HAPKE, A. LINKE, and D.W. HEERMANN. Deformation of polymer films by bending forces. *Thin Solids Films*, 295 :199 – 205, 1997.
- [69] K. YASHIRO, A. FURUTA, and Y. TOMITA. Nanoindentation on crystal/amorphous polyethylene : Molecular dynamics study. Computational Materials Science, 38:136-143, 2006.
- [70] W.-J. LEE, S.-P. JU, and C.-H. CHENG. A molecular dynamics study of nanoindentation on a methyl methacrylate ultrathin film on a au(111) substrate : Interface and thickness effects. *Langmuir*, 24 :13440 - 13449, 2008.

- [71] B. SCHNELL. Etude par simulation numérique de la transition vitreuse et de l'état vitreux de polymères denses amorphes : propriétés mécaniques et phénomène de cavitation. Discipline : Physique - Chimie. PhD thesis, Thèse UdS, 23 juin 2006.
- [72] E. GACOIN. Viscoélasticité et plasticité de polymères confinés dans des contacts. PhD thesis, Thèse Université de Paris 6, 11 juillet 2006.
- [73] L. C. ZHANG, K. L. JOHNSON, and W. C. D. CHEONG. A molecular dynamics study of scale effects on the friction of single asperity contacts. *Tribology Letters*, 10(1 2):23 28, 2001.
- [74] S. LAFAYE, C. GAUTHIER, and R. SCHIRRER. Analyzing friction and scratch tests without in situ observation. Wear, 265 :664 - 673, 2008.
- [75] H. PELLETIER, C. GAUTHIER, and R. SCHIRRER. Experimental measurement and numerical simulation of the plastic strain during indentation and scratch tests on polymeric surfaces. *Journal of Materials Research*, 24(3):1169-1181, 2009.
- [76] A. SAVITZKY and GOLAY M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, 36(8):1627 – 1639, 1964.
- [77] C. DRUMMOND, J. RODRIGUEZ HERNANDEZ, S. LECOMMANDOUX, and P. RICHETTI. Boundary lubricant films under shear : Effect of roughness and adhesion. *The journal of chemical physics*, 126(184906) :1 - 12, 2007.
- [78] C. DRUMMOND, M. IN, and P. RICHETTI. Behavior of adhesive boundary lubricated surfaces under shear : Effect of grafted diblock copolymers. *The European Physical Journal E*, 15:159-165, 2004.
- [79] C. DRUMMOND, J. ISRAELACHVILI, and P. RICHETTI. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Physical Review E*, 67(066110) :1 – 15, 2003.
- [80] S. PETER. Structure et relaxation structurale des fondus de polymères vitrifiables en couches minces. Discipline : Physique - Chimie. PhD thesis, Thèse UdS, 21 juin 2007.
- [81] C. MISCHLER, J. BASCHNAGEL, and K. BINDER. Polymer films in the normal-liquid and supercooled state : a review of recent monte carlo simulation results. Advances in Colloid and Interface Science, 94:197 - 2277, 2001.
- [82] A. MESBAH, F. ZAIRI, S. BOUTALEB, J. M. GLOAGUEN, M. NAIT ABDELAZIZ, S. XIE, T. BOU-KHAROUBA, and J. M. LEFEBVRE. Experimental characterization and modeling stiffness of polymer / clay nanocomposites within a hierarchical multiscale framework. *Journal of Applied Polymer Science*, 114:3274-3291, 2009.
- [83] A. MESBAH, F. ZAIRI, S. BOUTALEB, J. M. GLOAGUEN, M. NAIT ABDELAZIZ, S. XIE, T. BOU-KHAROUBA, and J. M. LEFEBVRE. Micromechanics - based modelling of stiffness and yield stress for silica / polymer nanocomposites. *International Journal of Solids and Structures*, 46 :1716-1726, 2009.
- [84] J. BADRO, J. L. BARRAT, and P. GILLET. Numerical simulation of α quartz under nonhydrostatic compression : Memory glass and five-coordinated crystalline phases. *Physical Review Letters*, 76(5):772 775, 1996.
- [85] K. YASHIRO, T. ITOB, and Y. TOMITA. Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer : nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension. International Journal of Mechanical Sciences, 45 :1863 – 1876, 2003.
- [86] M. TSAMADOS, A. TANGUY, C. GOLDENBERG, and J. L. BARRAT. Local elasticity map and plasticity in a model lennard-jones glass. *Physical Review E*, 80(026112) :1 – 17, 2009.
- [87] A. MAKKE, M. PEREZ, O. LAME, and J. L. BARRAT. Mechanical testing of glassy and rubbery polymers in numerical simulations : Role of boundary conditions in tensile stress experiments. *The Journal* of Chemical Physics, 131(014904) :1 - 8, 2009.
- [88] M. VLADKOV and J. L. BARRAT. Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt : Molecular dynamics and rouse modes analysis. *Macromolecular Theory Simulations*, 15:252-262, 2006.
- [89] T. BELYTSCHKO, W. K. LIU, and B. MORAN. Nonlinear Finite Elements for Continua and Structures. John Wiley & Sons : New York, 2000.
- [90] F. COSTANZO, G.L. GRAY, and P.C. ANDIA. On the definitions of effective stress and deformation gradient for use in MD : Hill's macro - homogeneity and the virial theorem. *International Journal of Engineering Science*, 43:533-555, 2005.
- [91] P. ROUGEE. Chap.6 : L'équilibre. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.

- [92] E. FACCIO-TOUSSAINT, Z. AYADI, P. PILVIN, and C. CUNAT. Modeling of the mechanical behavior of a nickel alloy by using a time-dependent thermodynamic approach to relaxations of continuous media. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 5 :1 – 25, 2001.
- [93] G. ANCIAUX, O. COULAUD, and J. ROMAN. http://libmultiscale.gforge.inria.fr/.
- [94] G. ANCIAUX, O. COULAUD, and J. ROMAN. High performance multiscale simulation for crack propagation. Parallel Processing Workshops, ICPP, 2006.
- [95] G. ANCIAUX and J.F. MOLINARI. Contact mechanics at the nanoscale, a 3D multiscale approach. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 79:1041 – 1067, 2009.
- [96] T. BELYTSCHKO and S.P. XIAO. Coupling methods for continuum model with molecular model. International Journal for Multiscale Computational Engineering, 1(1):115-126, 2003.
- [97] H. LUMBROSO. Problèmes résolus de mécanique des fluides. DUNOD Université, Paris, 1989, 1989.
- [98] K. MRADET, R. RAHOUADJ, and C. CUNAT. An irreversible thermodynamic model for semicrystalline polymers submitted to multisequence loading at large strain. *Polymer Engineering and Science*, 2005.
- [99] C. CUNAT. The DNLR approach and relaxation phenomena. part i historical account and dnlr formalism. Mechanics of Time-Dependent Materials, 5:39-65, 2001.
- [100] A. AHAROUNE, P. MARCERON BALLAND, and C. CUNAT. The DNLR approach and relaxation phenomena. part ii - application : Volume recovery of pvac. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 5:345-377, 2001.
- [101] S. ANDRE, Y. MESHAKA, and C. CUNAT. Rheological constitutive equation of solids : a link between models based on irreversible thermodynamics and on fractional order derivative equations. *Rheol. Acta*, 42:500-515, 2003.
- [102] C. CUNAT. Lois constitutives de matériaux complexes stables ou vieillissants. apports de la thermodynamique de la relaxation. Rev Gen Therm, 35:680–685, 1996.
- [103] B. MARTIN, Z. AYADI, M. NIVOIT, A. GALTIER, and C. CUNAT. Formulation DNLR intégrale des lois de comportement : généralisation du principe de superposition de boltzmann. C. R. Mecanique, 332 :907 - 913, 2004.
- [104] F. COSTANZO, G.L. GRAY, and P.C. ANDIA. On the notion of average mechanical properties in MD simulation via homogenization. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12:S333 - S345, 2004.
- [105] D. FRENKEL and B. SMIT. Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications. Academic Press, UK, 1996.
- [106] L. SCHUFFENECKER et J. N. JAUBERT et R. SOLIMANDO. Formalisme et principes de la thermodynamique. In : Techniques de l'Ingénieur, traité Physique - Chimie, vol. AFP3. Paris : Techniques de l'Ingénieur, pages AF 4 040-1 - AF 4 040-24, 1999.
- [107] C. COLINET. Thermodynamique statistique Présentation générale. In : Techniques de l'Ingénieur, traité Physique - Chimie, vol. AFP3. Paris : Techniques de l'Ingénieur, pages AF 4 060–1 – AF 4 060–14, 1998.
- [108] B. DEMOULIN. Fonctions aléatoire. In : Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures Généralités, vol. RB1. Paris : Techniques de l'Ingénieur, pages R 220–1 – R 220–15, 1990.
- [109] A. SOLDERA. Modélisation moléculaire des polymères linéaires. In : Techniques de l'Ingénieur, traité Physique - Chimie, vol. AFP4. Paris : Techniques de l'Ingénieur, pages AF 6 042–1 – AF 6 042–21, 2003.
- [110] J. BASCHNAGEL and F. VARNIK. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry. Journal of Physics : Condensed Matter, 17(doi:10.1088/0953-8984/17/32/R02):R851 R953, 2005.
- [111] R. AUHL, R. EVERAERSA, G.S. GREST, K. KREMER, and S.L. PLIMPTON. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *Journal of Chemical Physics*, 119(24) :12718-12728, 2003.
- [112] S. VOLZ et P. CHANTRENNE. Thermique à l'échelle submicronique Conduction thermique aux nanoéchelles. In : Techniques de l'Ingénieur, traité Génie Energétique, vol. BE2. Paris : Techniques de l'Ingénieur, pages BE 8 291-1 - BE 8 291-10, 2002.
- [113] F. COSTANZO and G.L. GRAY. On stress deformation behavior of particle systems. 2006.
- [114] P.C. ANDIA, F. COSTANZO, and G.L. GRAY. A lagrangian based continuum homogenization approach applicable to molecular dynamics simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 42:6409-6432, 2005.

- [115] P.C. ANDIA, F. COSTANZO, and G.L. GRAY. A classical mechanics approach to the dandermination of the stress - strain response of particle systems. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14:741-757, 2006.
- [116] M. ZHOU. A new look at the atomic level virial stress : on continuum molecular system equivalence. The Royal Society, A 459 :2347 - 2392, 2003.
- [117] M. ZHOU. Thermomechanical continuum representation of atomistic deformation at arbitrary size scales. The Royal Society, A 461 :3437 – 3472, 2005.
- [118] S. SHEN and S.N. ATLURI. Atomic level stress calculation and continuum molecular system equivalence. Tech Science Press, 6(1):91 – 104, 2004.
- [119] F. VARNIK, J. BASCHNAGEL, and K. BINDER. Molecular dynamics results on the pressure tensor of polymer films. *Journal of Chemicals Physics*, 113(10):4444-4453, 2000.
- [120] A.G. MCLELLAN. Virial theorem generalized. American Journal of Physics 42, 42:239-243, 1974.
- [121] D.H. TSAI. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. Journal of Chemicals Physics, 70:1375-1382, 1979.
- [122] J.S. ROWLINSON and B. WIDOM. Molecular theory of capillarity. Oxford : Clarendon, 1982.
- [123] R.J. SWENSON. Comments for virial systems for bounded systems. American Journal of Physics, 51:940 - 942, 1983.
- [124] M. DOI and S.F. EDWARDS. Oxford Science Publications, Oxford, 1986.
- [125] C. BRAGA and K.P. TRAVIS. A configurational temperature Nosé Hoover thermostat. The Journal of Chemical Physics, 123 :134101-1 - 134101-15, 2005.
- [126] S. NOSE. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. The Journal of Chemical Physics, 81(1):511 - 519, 1984.
- [127] D.J. EVANS and B.L. HOLIAN. The Nose Hoover thermostat. The Journal of Chemical Physics, 83(8):4069-4074, 1985.
- [128] W.G. HOOVER. Canonical dynamics : Equilibrium phase space distributions. Physical Review A, 31(3):1695-1697, 1985.
- [129] S. MELCHIONNA. Constrained systems and statistical distribution. Physical Review E, 61(6):6165 6170, 2000.
- [130] T. SODDEMANN, B. DÜNWEG, and K. KREMER. Dissipative particle dynamics : A useful thermostat for equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Physical Review E*, 68 :046702–1 – 046702–8, 2003.
- [131] H.J.C. BERENDSEN, J.P.M. POSTMA, W.F. VAN GUNSTEREN, A. DINOLA, and J.R. HAAK. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684 - 3690, 1984.
- [132] W.G. HOOVER. Constant pressure equations of motion. Physical Review A, 34(3):2499-2500, 1986.

Résumé : du fait de leurs propriétés volumiques et surfaciques complexes, l'amélioration du comportement surfacique des polymères nécessite une meilleure compréhension de la physique locale du contact. La Mécanique des Milieux Continus (MMC) trouve ses limites dans l'analyse de phénomènes aux petites échelles, puisque tributaire d'une formulation globale et d'une vision continue de la matière. Le recours aux simulations de Dynamique Moléculaire (DM) trouve ici son sens. En effet, cette technique de simulation permet de modéliser la matière avec des détails moléculaires, et utilise une formulation thermodynamique statistique. Des simulations de DM de l'essai de nano-indentation et de nano-rayure ont été réalisées pour des Volumes Elémentaires Représentatifs (VER) d'un modèle de polymère amorphe linéaire. L'essai d'indentation avec un cône parfait sur des films reposant sur un substrat infiniment rigide a été modélisé. L'analyse des résultats a montré de fortes similitudes avec des résultats d'essais de nano-indentation sur des films d'époxy de températures de transition vitreuse diverses. Puis, l'essai de rayure a été modélisé et les résultats ont permis d'aborder une étude originale du frottement local. Par ailleurs, nos investigations ont permis de mettre en évidence l'existence d'une fine couche cisaillée sous le contact lors de l'indentation et de la rayure, puisqu'il est possible de montrer que l'orientation des chaînes est modifiée. L'épaisseur de cette couche cisaillée dépend de la nature du potentiel d'interaction pointe / film de polymère, de la rugosité de la pointe, mais aussi du motif cristallographique de cette dernière. Enfin, des essais mécaniques uniaxiaux sur un cube de polymère amorphe linéaire ont été réalisés, pour estimer le comportement mécanique du "polymère numérique". Par identification des paramètres d'une loi de comportement mécanique implantée en simulations par Eléments Finis (EF), il a été possible de faire un lien original entre simulations de DM et par EF. Finalement des premières informations sur les changements locaux de microstructure du polymère, consécutivement au processus d'indentation et de rayure, ont pu être mises en évidence. Cette meilleure connaissance de la physique locale du contact peut contribuer à une amélioration des modélisations numériques par EF concernant la rayure et l'indentation, et donc à terme à mieux maitriser l'impact de la rayure sur l'aspect d'une surface.

<u>Mot-clés</u>: film, RVE, surface, volume, polymère amorphe linéaire, indentation, rayure, dynamique moléculaire, méthode des éléments finis.

<u>Abstract</u> : polymers present viscoelastic and viscoplastic properties and display complex surface and bulk behavior. The improvement of their surface behavior requires a better understanding of the local physics of their contact mechanics. Continuum Mechanics (CM) approach is nevertheless limited when the local physics contributes to the global behaviour (at scales where surface mechanisms take place), because the matter is seen as a continuous medium, disregarding its molecular structure. The Molecular Dynamics (MD) simulations are more relevant in such a situation, because they consider molecular details and use a statistic thermodynamic formulation. In this work, MD simulations of nano-indentation and nano-scratch tests are studied on linear amorphous polymer surfaces. The tested volume elements are close to the Representative Volume Element (RVE) of the model of linear amorphous polymer. Firstly, results of MD simulations exhibit good agreement with experimental indentation data, and a study of local friction during scratch tests reveals contributing factors to local friction coefficient. Secondly, an analysis of bond orientation in polymer chains display the existence of a small sheared layer under the tip, during indentation and scratch. The thickness of this small sheared layer depends on the interaction between the tip and the polymer film, on the roughness of the tip, and on the cristallographic pattern of the tip. Finally, we sketch out an original link between DM and CM by investigating one-dimensional mechanical behavior of the numerical model of polymer. In conclusion, our results on local microstructural changes in the polymer (during indentation and scratch) are a first step for a better comprehension of local physics of contact mechanics on polymer surfaces. The presented results can enrich at the long term FE simulations of the scratch test.

Key words : film, VER, surface, bulk, linear amorphous polymer, indentation, scratch, molecular dynamics, finite element method.