

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **23 septembre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Roshan SHRESTHA**

Titre de la thèse : Modélisation à gros grains des nanomatériaux à base de carbone

### Résumé



Les nanomatériaux offrent des opportunités technologiques uniques, mais posent également des défis importants en matière de sécurité pour l'homme et l'environnement. Ma recherche doctorale s'inscrit dans le cadre du projet européen Horizon 2020 SUNSHINE, qui vise à développer des stratégies Safe and Sustainable by Design (SSbD) pour les matériaux avancés. Comprendre les relations structure–propriété de matériaux tels que les nanomatériaux à base de carbone, les polysaccharides et les polymères à l'échelle moléculaire est essentiel. Cependant, les méthodes expérimentales montrent des limites à l'échelle nanométrique. Les simulations peuvent compléter la caractérisation expérimentale, mais l'étude des interactions bio-nano implique souvent des échelles de temps et d'espace dépassant les capacités des calculs quantiques et de la dynamique moléculaire tout-atome. Les simulations de dynamique moléculaire en représentation grossière (CG), notamment avec le champ de force Martini, offrent une approche puissante pour combler cette lacune. Cependant, la disponibilité de modèles robustes et cohérents pour une large gamme de matériaux reste limitée. Cette thèse vise à élargir l'espace chimique couvert par Martini en développant, validant et appliquant de nouveaux modèles CG pour trois classes de matériaux clés : nanomatériaux à base de carbone, chitosane et polyamides, utilisés dans les plastiques industriels étudiés dans SUNSHINE. Une stratégie systématique de paramétrisation a été adoptée, combinant données thermodynamiques (par exemple, énergies libres de partition) et propriétés structurales issues de simulations atomistiques, assurant précision et transférabilité. Tout d'abord, un ensemble cohérent de modèles a été développé pour les principaux nanomatériaux carbonés, incluant le fullerène  $C_{60}$ , les nanotubes et le graphène. Ces modèles ont été validés par des données expérimentales et atomistiques, incluant les propriétés de l'état solide, la partition dans les solvants et les interactions avec les membranes lipidiques. Ils reproduisent des phénomènes clés comme l'agrégation du fullerène ou la formation de coquilles lipidiques autour des pores nanotubulaires. Le modèle de graphène capture ses propriétés structurales et élastiques ainsi que les tendances expérimentales

des enthalpies d'adsorption des molécules organiques. Ensuite, un modèle CG original du chitosane a été développé, avec des degrés d'acétylation et de protonation modulables. Cette caractéristique permet de simuler la chitine, le chitosane complètement désacétylé et les copolymères hétérogènes. Le modèle reproduit la longueur de persistance du polymère en fonction de l'acétylation et ses interactions différentielles avec des monocouches lipidiques zwitterioniques ou anioniques. Enfin, les premiers modèles Martini 3 ont été élaborés pour des polyamides d'intérêt industriel : polyamide-3, polyamide-6 et polyamide-66. Ces modèles ont été validés rigoureusement à l'aide de données expérimentales, reproduisant avec précision les densités amorphes et fondues ainsi que des caractéristiques conformationnelles comme le rayon de giration en solution. Au-delà des développements méthodologiques, cette thèse montre la pertinence des approches CG pour explorer le comportement structural, mécanique et interfacial de matériaux complexes. Ces modèles offrent un bon compromis entre réalisme moléculaire et efficacité numérique, ouvrant la voie à l'étude de systèmes multiéchelles et à la modélisation de matériaux multifonctionnels. Enfin, les résultats de cette recherche s'alignent sur les objectifs du projet SUNSHINE en fournissant des outils adaptés à l'évaluation SSbD des matériaux. Grâce à leur précision et transférabilité, ces modèles constituent une base solide pour la conception rationnelle de matériaux durables.

**Mots-clés :** Simulations, nanomatériaux multicomposants, systèmes biologiques,