



**HAL**  
open science

# Un modèle de particules à patches pour l'étude numérique de la réponse mécanique des gels

Guillaume Chivot

► **To cite this version:**

Guillaume Chivot. Un modèle de particules à patches pour l'étude numérique de la réponse mécanique des gels. Matériaux. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1169 . tel-01298545

**HAL Id: tel-01298545**

**<https://pastel.hal.science/tel-01298545>**

Submitted on 6 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ  
— PARIS-EST



IFSTTAR



**THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS-EST**

Spécialité

**Physique**

École Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Présentée par

**Guillaume Chivot**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'université Paris-Est**

---

**Un modèle de particules à patchs pour  
l'étude numérique de la réponse mécanique  
des gels**

---

Soutenance prévue le 15 décembre 2015 devant le jury composé de :

Mme Emanuela DEL GADO	Rapportrice
M. Jean-Christophe GIMEL	Rapporteur
M. Cyprien GAY	Examineur
M. Xavier CHATEAU	Examineur
M. Anaël LEMAÎTRE	Directeur de thèse

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Modèles et méthodes numériques</b>	<b>11</b>
2.1	Particules à patchs . . . . .	12
2.1.1	Particules et interactions . . . . .	12
2.1.2	Interactions non-centrales et rigidité . . . . .	13
2.1.2.1	Position d'équilibre d'une paire de particules à patchs en interaction	13
2.1.2.2	Modules d'extension et de flexion . . . . .	15
2.1.3	Un détail d'implémentation : traitement des degrés de rotation . . . . .	17
2.2	Dynamique . . . . .	18
2.2.1	Equations de Langevin . . . . .	18
2.2.2	Limite suramortie . . . . .	19
2.3	Techniques d'intégration numérique . . . . .	20
2.3.1	Algorithmes classiques pour l'équation de Langevin suramortie . . . . .	20
2.3.1.1	Algorithme d'Euler-Maruyama et règles de Pastor . . . . .	20
2.3.1.2	Algorithme SRK2 . . . . .	21
2.3.2	Intégration numérique des équations de Langevin . . . . .	22
2.3.2.1	Les règles de Pastor . . . . .	22
2.3.2.2	Décomposition de la dynamique en opérateur . . . . .	23
2.3.2.3	Algorithme OVRVO . . . . .	25
2.3.2.4	Algorithme VRORV . . . . .	25
2.3.3	Commentaires et choix d'implémentation . . . . .	26
2.3.4	Systèmes sous cisaillement . . . . .	28
2.3.4.1	Conditions aux limites de Lees-Edwards et cisaillement . . . . .	28
2.3.4.2	Réécriture de l'algorithme SRK2 sous cisaillement . . . . .	29
2.3.4.3	Tenseur des contraintes . . . . .	31
2.4	Percolation et coloring . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Gels de polymères : questions et outils</b>	<b>34</b>
3.1	Introduction . . . . .	34
3.2	Modèles de chaînes polymères isolées . . . . .	36
3.2.1	Chaînes idéales flexibles . . . . .	36
3.2.1.1	Définition du modèle . . . . .	36

3.2.1.2	Conformations à l'équilibre . . . . .	37
3.2.1.3	Forces . . . . .	39
3.2.2	Chaînes idéales semiflexibles, chaînes réelles . . . . .	40
3.2.2.1	Chaînes idéales semi-flexibles . . . . .	40
3.2.2.1.1	Chaînes de Kratky Porod . . . . .	40
3.2.2.1.2	Modèle de MacKintosh . . . . .	42
3.2.2.1.3	Conformations des chaînes . . . . .	45
3.2.2.2	Chaînes réelles . . . . .	45
3.2.3	Dynamique des chaînes : temps de Rouse . . . . .	47
3.3	Des chaînes aux gels : modèles numériques . . . . .	48
3.3.1	Modèles numériques de chaînes polymères . . . . .	48
3.3.2	Modèles de gels de polymères . . . . .	48
3.3.2.1	Modèles effectifs . . . . .	48
3.3.2.2	Méthodes de simulations . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Construction d'un modèle de polymères linéaires</b>	<b>51</b>
4.1	Définition du modèle . . . . .	51
4.1.1	Potentiels d'interaction . . . . .	51
4.1.2	Module de flexion . . . . .	53
4.1.2.1	Module de flexion théorique . . . . .	53
4.1.2.2	Module de flexion numérique . . . . .	54
4.1.3	Equations du mouvement et échelles physiques . . . . .	57
4.1.4	Paramètres . . . . .	59
4.2	Caractérisation d'une chaîne isolée . . . . .	60
4.2.1	Chaînes idéales flexibles . . . . .	62
4.2.2	Chaînes idéales semiflexibles . . . . .	63
4.2.3	Chaînes réelles . . . . .	66
4.3	Réponse d'une chaîne à des forces extérieures . . . . .	69
4.3.1	Méthode . . . . .	69
4.3.2	Chaînes soumises à des forces dirigées suivant un axe fixe dans le référentiel du laboratoire . . . . .	70
4.3.3	Chaînes soumises à des forces dirigées suivant la direction du vecteur reliant les centres de ses extrémités . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Gels de polymères</b>	<b>73</b>
5.1	Protocole numérique de réticulation . . . . .	73
5.2	Suivi et caractérisation de la réticulation . . . . .	77
5.2.1	Croissance et saturation du nombre de ponts . . . . .	77
5.2.2	Percolation . . . . .	82
5.3	Propriétés du gel réticulé . . . . .	85
5.3.1	Propriétés à l'équilibre . . . . .	86
5.3.2	Réponse à un chargement mécanique . . . . .	87
5.4	Conclusion . . . . .	90

<b>6</b>	<b>Réponse mécanique de gels colloïdaux</b>	<b>92</b>
6.1	Modèle et interactions . . . . .	95
6.1.1	Sphère dure avec patchs attractifs . . . . .	96
6.1.2	Sphère dure avec patchs attractifs et terme de van der Walls . . . . .	97
6.1.3	Paramètres utilisés . . . . .	99
6.2	Phases et cinétique d'aggrégation . . . . .	100
6.2.1	Relaxation de l'énergie . . . . .	100
6.2.2	Microstructures . . . . .	102
6.2.2.1	Structures cristallines . . . . .	103
6.2.2.2	Réseau de percolation . . . . .	105
6.2.3	Nombres de coordination . . . . .	106
6.2.4	Diagramme de phases . . . . .	107
6.2.5	Conclusion intermédiaire . . . . .	108
6.3	Réponse mécanique de gels colloïdaux . . . . .	108
6.3.1	Méthodes . . . . .	108
6.3.2	Cisaillement à température nulle . . . . .	109
6.3.3	Cisaillement à température non nulle . . . . .	109
6.4	Conclusion . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>118</b>
<b>A</b>	<b>Éléments de théorie sur le mouvement d'un corps solide</b>	<b>120</b>
A.1	Observables . . . . .	121
A.1.1	Vitesse . . . . .	121
A.1.2	Energie . . . . .	122
A.1.3	Impulsion . . . . .	122
A.1.4	Moment cinétique . . . . .	123
A.2	Dynamique du système . . . . .	123
A.2.1	Dynamique de l'impulsion . . . . .	123
A.2.2	Dynamique du moment cinétique . . . . .	124
A.2.3	Angles d'Euler et matrice de rotation . . . . .	125
A.2.4	Equation d'Euler . . . . .	127
<b>B</b>	<b>Equation des poutres</b>	<b>128</b>
B.1	Energie par unité de longueur et moment des forces d'une poutre en flexion faible . . . . .	128
B.2	Equation de la forme des poutres en flexion faible . . . . .	129
<b>C</b>	<b>Rayon de giration d'une chaîne de taille finie</b>	<b>132</b>
C.1	Rayon de giration d'une chaîne idéale flexible . . . . .	132
C.2	Rayon de giration d'une chaîne rigide . . . . .	133

<b>D</b>	<b>Equation du modèle de MacKintosh</b>	<b>135</b>
D.1	Transformée de Fourier . . . . .	135
D.2	Energie . . . . .	136
D.3	Contraction . . . . .	137
D.4	Résolution de l'équation de la contraction . . . . .	138

# Chapitre 1

## Introduction

Dans le langage courant, le terme "gel" réfère à un grand nombre de matériaux comme le gel à cheveux, la gelée de pomme ou la gélatine, qui ont des comportements intermédiaires entre solides et liquides. Ils présentent en général une faible contrainte seuil, et peuvent aussi bien être mous et ductiles que durs et cassants. Ils sont présents dans des industries aussi diverses que l'agro-alimentaire [7], la cosmétique [26], ou le génie civil [85].

Le terme "gel" fait donc d'abord référence à un type de comportement macroscopique. Il recouvre une grande diversité de compositions à l'échelle microscopique. En particulier, on peut identifier deux grandes familles : les gels colloïdaux et les gels de polymères. Les premiers sont formés de particules de tailles inférieures au micron en suspension dans un liquide. C'est le cas des gels de C-S-H qui se développent dans le ciment au cours de son hydratation [85], du dentifrice ou de certaines peintures. Les gels de polymères, quant à eux, sont formés de faibles concentrations de polymères, de l'ordre de 5 à 10 %, également en suspension dans un liquide, et enchevêtrés entre eux. Ce sont, par exemple, les gels que l'on utilise pour se coiffer ou la gélatine utilisée comme stabilisant, épaississant ou texturant dans l'alimentation. Le cytoplasme des cellules est aussi essentiellement un gel de polymères[10].

Ce qui est commun à tous les gels, à l'échelle microscopique, c'est que la matière dont ils sont formés, colloïdes ou polymères, est suspendue et diluée dans un liquide, qui assure un caractère essentiellement incompressible à l'ensemble. Les polymères, comme les colloïdes, sont soumis à l'agitation thermique qui leur confère une certaine capacité à se réorganiser, ce qui permet à certains gels de s'écouler comme des liquides. Mais par définition, les gels présentent aussi une contrainte seuil qui leur permet d'être stables en l'absence de sollicitation mécanique : les colloïdes ou polymères qui les composent sont alors attachés entre eux de sorte à former une structure en réseau. Il est donc essentiel que ces éléments soient sujets à des interactions attractives, qui permettent la formation d'un réseau faible, mais mécaniquement stable, au sein du fluide porteur.

Les propriétés mécaniques que présentent différents gels résultent donc essentiellement de la capacité de ce réseau à résister à certain niveau de contrainte, ou à se réorganiser sans s'effondrer sous écoulement. Mais comprendre comment la microstructure du réseau détermine les propriétés macroscopiques de ces systèmes reste une question très largement ouverte. C'est seulement depuis dix ou quinze ans, grâce au développement de méthodes expérimentales (comme la microscopie

confocale [89]) et à l'augmentation des capacités de calcul numérique, que l'on commence à être capable d'accéder aux échelles d'espace pertinentes pour aborder cette question. Ces travaux sont stimulés par l'espoir de pouvoir mieux prédire le comportement microscopique de ces matériaux connaissant leur composition et l'histoire de leur formation, avec d'importants enjeux aussi bien dans l'industrie que dans le domaine médical.

L'objectif de cette thèse est de construire des outils numériques de type dynamique moléculaire pour étudier la formation et le comportement mécanique de gels. Une des principales difficultés dans la mise en oeuvre de ce type de simulations est de définir une échelle de représentation des unités élémentaires qui forment le gel. En effet, il n'est pas pertinent, si l'on cherche à représenter un gel colloïdal, de décrire tous les atomes de chaque particule. De même, les polymères ne sont pas représentés à l'échelle atomique, mais à une échelle de l'ordre de la taille d'un monomère. On va donc chercher à construire des modèles numériques en agglomérant des briques élémentaires qui représentent des molécules ou des particules. De par leur caractère macroscopique, ces briques élémentaires sont sujettes à des interactions complexes, qui ne se réduisent pas à des potentiels à symétrie centrale, comme il est plus courant en dynamique moléculaire : par exemple, les monomères qui composent un polymère s'accrochent les uns aux autres par des liaisons covalentes qui peuvent s'établir uniquement en des points très particuliers des molécules. De même, la littérature [60] nous incite à penser que les interactions entre particules colloïdales peuvent être sensibles à des hétérogénéités de surface qui induisent des anisotropies. Dans certains cas, les particules colloïdales peuvent même être traitées pour posséder des sites d'accrochages spécifiques (patches) à leur surface. Pour mettre en oeuvre des simulations numériques, il est ainsi utile d'avoir un modèle qui puisse s'adapter et représenter différent type de molécules ou de particules.

Ces questions diverses motivent une intense activité de recherche autour d'objets numériques que l'on appelle des "particules à patches" [6, 65]. Ce type de modèle est apparu initialement pour construire le PMW (Primitive Model for Water) [47], dont l'objectif est de mimer le comportement d'une molécule d'eau. Il consiste en une sphère dure sur laquelle sont greffés quatre sites ponctuels attractifs modélisés par des puits de potentiel de faibles largeurs. Ces sites, qui sont donc les patches du modèle, sont placés de manière tétraédrique. Leur distance par rapport au centre des particules définit le type d'interaction qu'ils représentent (hydrogène ou ionique). Un modèle similaire, construit pour simuler le comportement des réseaux de silice [4], fait intervenir deux types de particules à patches : une particule à deux patches et une à quatre patches qui servent à représenter les particules de silice et d'oxygène. Dans ce modèle, les patches de deux molécules du même type ne peuvent interagir entre eux, c'est à dire que seules les liaisons silice-oxygène peuvent être formées. Ce modèle est capable de décrire les phases denses de la silice.

Les particules à patches sont aussi utilisées pour simuler l'aggrégation des protéines. Les protéines étant des molécules complexes, aux interactions fortement anisotropes, les modèles des particules à patches s'adaptent bien à leur étude. Un des modèles les plus simples est le modèle de Sear [78] qui a adapté le placement des patches du modèle PMW au cas de protéines. Ce modèle a cependant connu moins de succès que le modèle de Kern-Frenkel [46] qui, dans la définition du potentiel, sépare la composante radiale des composantes angulaires. Ces modèles ont été largement utilisés dans la littérature pour étudier les diagrammes de phases des protéines [69, 70, 92] et ont montré

que la taille des patchs jouait un rôle important dans la cinétique d'aggrégation pour ces systèmes.

Le modèle des particules à patchs a pris une importance toute particulière dans l'étude des suspensions colloïdales quand il est devenu expérimentalement possible de fabriquer des particules possédant des sites d'accrochage en des points particuliers de leurs surface. Ainsi, en 1989, Casagrade et al [14] ont synthétisé des particules, dites de Janus, ayant une face hydrophile et une face hydrophobe. Et depuis, il est apparu qu'il était possible de synthétiser des particules ayant des structures de plus en plus complexes [62]. Ces avancées expérimentales ouvrent la porte vers la fabrication de systèmes colloïdaux qui s'autoassemblent en des structures déterminées, que l'on peut sélectionner par le choix des particules et les conditions de l'aggrégation. Cela permet d'envisager de fabriquer expérimentalement des objets de formes complexes (tubes, sphères,...), avec d'importants enjeux industriels. Certains travaux numériques ont cherché à reproduire précisément les conditions expérimentales, et ainsi à prédire les diagrammes des phases des suspensions de telles particules [69, 70, 74, 94, 96, 97].

Il existe aujourd'hui beaucoup de modèles de particules à patchs. Certains font intervenir des interactions centrales de type sphères-dures, dans l'esprit de simuler des suspensions de particules macroscopiques essentiellement rigides. Dans ce cas, on peut vraiment penser que les patchs sont des éléments placés à la surface des particules. D'autres modèles ne font intervenir que des potentiels "mous" entre particules. Dans ce cas, on ne peut pas vraiment identifier une surface. Dans les modèles "primitifs", les patchs sont des objets ponctuels placés sur une surface virtuelle à une certaine distance du centre des particules, et développent entre eux des interactions centrales. Dans le modèle de Kern-Frenkel, l'interaction induite par les patchs est décomposée en fonction du positionnement relatif des deux particules en une contribution radiale et une contribution angulaire. Ce modèle a été utilisé pour étudier l'auto-assemblage de particules [96, 94]. Son diagramme de phase a également été servi à identifier les conditions nécessaires à la formation de cristaux de diamant [59].

La construction du diagramme des phases et l'étude des cinétiques d'aggrégation de suspensions colloïdales sont des questions certes anciennes, mais qui s'avèrent particulièrement riches dans le cas de particules présentant des interactions anisotropes[76]. Ainsi certains auteurs [32] ont tenté d'identifier l'ensemble des paramètres qui pourraient servir à qualifier les types de particules à patchs, et avancent que de larges classes de systèmes présentent des comportements semblables, déterminés par exemple par certaines symétries des interactions. Cela suggère que des systèmes expérimentaux de natures microscopiques différentes pourraient présenter des diagrammes de phases semblables, parce qu'en gommant certains détails microscopiques, il se résument à des particules à patchs ayant les mêmes symétries.

Un cas particulier important d'aggrégation est la réaction de polymérisation. Dans le cas simple où les polymères sont linéaires, et sous quelques hypothèses simplificatrices – absence de cyclisation – Wertheim [93] a pu calculer perurbativement l'énergie libre du système et en déduire par exemple les distributions des longueurs des chaînes ainsi formées. Plusieurs travaux récents [77, 84, 66] ont ainsi montré que les modèles de particules à patchs étaient capables de rendre compte des cinétiques et distributions attendues en polymérisation. Il ressort aussi de ces travaux que les modèles de particules à patchs peuvent servir à construire des chaînes polymères pertinentes : en particulier,

les paramètres des interactions permettent de fixer une propriété physique importante, la longueur de persistance [65, 18].

Les questions théoriques liées à la construction de diagrammes des phases et aux cinétiques d'aggrégation pour des particules anisotropes sont d'une grande richesse, et on comprend qu'elles motivent beaucoup de travaux. Mais un autre problème tout aussi important du point de vue pratique et expérimental a été jusqu'à présent très peu étudié. Il s'agit de comprendre comment un gel développe certaines propriétés mécaniques. Ainsi, dans d'autres communautés de recherche, en rhéologie des pâtes colloïdales[19], ou dans l'étude des gels de polymères[67], on s'intéresse aux mécanismes microstructuraux qui déterminent les propriétés mécaniques des assemblages formés. Mais les modèles qui sont utilisés pour aborder ces questions sont encore très rudimentaires : par exemple, des modèles populaires pour étudier l'élasticité des gels de polymères sont les modèles dit "Mikado", initialement proposé par Wilhelm et Frey [95] qui consistent à former des réseaux aléatoires (en 2D) en jettant aléatoirement des bâtonnets rigides[37, 48, 68] et en les remplaçant ensuite par des éléments Hookéens. On étudie ensuite la réponse élastique des systèmes ainsi formés. Ces modèles sont construits en deux dimensions et bien sûr ne peuvent prendre en compte aucune cinétique d'aggrégation.

Or on doit penser que le réseau formé par un gel, et par voie de conséquence ses propriétés mécaniques, dépendent de la cinétique d'aggrégation. Il nous a semblé important de chercher à comprendre comment cela pouvait être qualifié et étudié par simulation numérique. Cela nous a conduit à mettre en place un modèle de particules à patchs proche des modèles primitifs et inspiré initialement des travaux de Sciortino et Russo [74], en considérant qu'il constituerait un outil flexible susceptible de représenter aussi bien des particules colloïdales que des polymères linéaires formés par l'assemblage de particules.

En fait, notre étude de gels de polymères a vite pris le devant et constitue la partie principale de ce travail. Sur cette question, nous ne chercherons pas à étudier la polymérisation, comme dans un certain nombre de travaux récents [77, 84, 65, 66, 65]. Nous nous interrogeons plutôt sur la réticulation d'un gel à partir d'une suspension de polymères semi-flexibles préexistants. Dans notre modèle, les patchs seront utilisés aussi bien pour former les liaisons covalentes qui définissent les chaînes polymères, que pour définir des sites réactionnels permettant la réticulation. Nous commencerons donc par construire un modèle de chaînes linéaires formées de l'association de particules à patchs en montrant en détail comment les paramètres des interactions peuvent être calibrés de sorte à fixer la longueur de persistance des chaînes. Ensuite, nous simulerons la réticulation d'un ensemble de ces chaînes et étudierons les propriétés mécaniques élémentaires (réponse élastique) du réseau produit. Cela nous permettra de montrer très clairement que des chaînes de rigidités différentes, mais par ailleurs identiques, forment des réseaux de structures différentes, avec des conséquences mesurables sur les modules d'élasticité.

Une seconde partie de ce travail portera sur l'initiation de l'écoulement dans des gels colloïdaux formés par aggrégation. Ce travail, qui s'est déroulé à l'occasion du stage d'un étudiant en master, est plus préliminaire, mais ouvre des pistes vers la modélisation d'une expérience menée au laboratoire.

Comme nous avons touché à deux sujets différents cette thèse incorpore des éléments disjoints et s'organise de la façon suivante :

- Dans le chapitre 2, nous présentons les outils numériques – les particules à patches – et les algorithmes utilisés dans le reste de notre étude.
- Puis nous aborderons aux chapitres 3, 4 et 5 la construction et l'étude d'un modèle de gel polymère.
  - Le chapitre 3 nous servira à présenter les problèmes spécifiques associés à l'étude des gels de polymères et à présenter les outils théoriques nécessaires à la caractérisation de chaînes de polymères.
  - Le chapitre 4 sera dédié à la construction et à l'analyse d'un modèle de chaîne polymère constituée par l'assemblage de particules à patches.
  - Enfin, c'est au chapitre 5 que nous montrerons comment on peut former des gels de polymères numériquement et étudier leurs propriétés mécaniques.
- Le chapitre 6 clora ce travail par une étude de l'initiation de la déformation de gels colloïdaux (à deux dimensions) formés par l'aggrégation de particules anisotropes.

# Chapitre 2

## Modèles et méthodes numériques

Dans les systèmes que nous étudierons, les particules colloïdales ou éléments de chaînes polymères sont immergés dans un fluide et du fait de leurs faibles tailles, sujets au mouvement Brownien. Les efforts exercés par le fluide suspendant sur les particules sont donc de deux types : des efforts d’origine hydrodynamique, qui sont dissipatifs, et des forces stochastiques, dues aux collisions avec les atomes du fluide. Dans tous les cas qui nous occupent, nous allons supposer que les effets hydrodynamiques se résument à un amortissement Stokésien. Nous négligerons tout effet qui serait issu de couplage hydrodynamique entre particules, ce qui dans certains cas pourrait être important [31], et décrirons donc le mouvement de nos particules par l’équation de Langevin, qui revient à combiner additivement l’amortissement Stokésien et les forces stochastiques.

Beaucoup de méthodes de simulation numérique existent pour simuler l’évolution de tels systèmes au cours du temps. On peut en distinguer principalement deux familles : les méthodes de type “dynamique moléculaire” [86], qui visent à intégrer les équations du mouvement au cours du temps – ici, une équation stochastique ; et les méthodes de type Monte Carlo dynamique [86], qui remplacent la dynamique du système par un processus Markovien construit de façon ad hoc pour reproduire une exploration pertinente des états du système.

Les méthodes de Monte Carlo sont les plus utilisées pour la simulation de particules colloïdales [34, 3, 45], et en particulier, de particules à patches [41, 59, 94]. En fait, elles sont indispensables dès que l’on travaille avec des potentiels de type sphères-dures, puisque les équations du mouvement seraient alors singulières. Dans toutes ces méthodes, partant d’une configuration donnée, on construit un déplacement possible de particules, puis on construit une probabilité d’acceptation de ce mouvement à partir des poids de la distribution de Boltzmann de la configuration initiale et de celle qui serait obtenue après le déplacement. Un tirage aléatoire détermine si le mouvement est accepté ou non. Toute la difficulté de ces méthodes consiste à choisir les déplacements tests de façon à permettre au système d’explorer les états pertinents le plus efficacement possible. Des déplacements impliquant un trop grand nombre de particules conduisent souvent à des variations d’énergie qui ont une très faible probabilité de succès, de sorte qu’ils sont la plupart du temps rejetés. Souvent, ces méthodes se donc limitent à des mouvements impliquant une seule particule, mais il faut alors un très grand nombre d’itérations pour permettre au système d’évoluer.

Une méthode de Monte-Carlo adaptée tout récemment à la simulation de particules à patches [65, 66, 71, 72], la “Brownian Cluster Dynamics” (BCD), permet d’optimiser très efficacement l’avance-

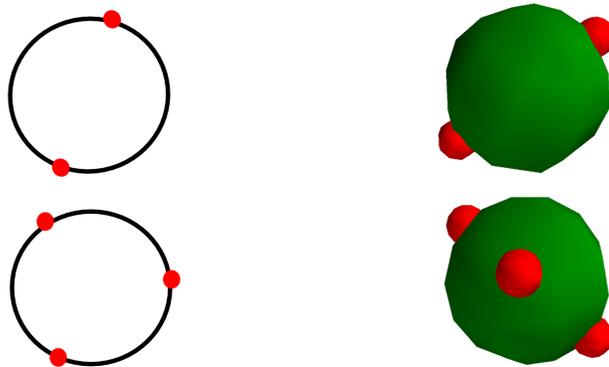
ment de la dynamique en combinant des déplacements tests qui impliquent une seule particule avec des mouvements d'amas de particules. C'est un développement très prometteur, puisqu'il permet une accélération considérable des méthodes de Monte-Carlo [66].

Notre choix s'est porté vers l'utilisation de méthodes d'intégration directe de l'équation de Langevin. Leur intérêt est de simuler la dynamique du systèmes sans – en principe – introduire d'approximation même si, comme nous le verrons, l'identification de méthodes pertinentes pour les équations stochastiques reste encore un problème très largement ouvert [80, 52].

Nous commencerons ce chapitre par présenter, en section 2.1, la brique élémentaire de nos simulation : notre modèle de particule à patchs. Nous définissons les potentiels utilisés et montrons comment ils confèrent aux liens entre particules un certain degré de rigidité en flexion. Nous rappellerons en section 2.2 l'équation de Langevin et commenterons sur le fait que dans nos systèmes, elle s'applique en particulier dans la limite sur-amortie. La section 2.2 sera dédiée à une revue des techniques d'intégrations de l'équation de Langevin suramortie. Enfin, nous nous tournerons section 2.3, vers les outils nécessaires à l'étude de la réponse du comportement mécaniques des gels : la cellule de simulation de Lees-Edwards, qui permet d'imposer une déformation dans une cellule de simulation à conditions de bords périodiques, et les techniques de mesure de contrainte. Enfin, nous présenterons, section 2.4, les outils permettant de caractériser la structure géométrique des gels : identification des amas formés au cours d'une prise, conditions de formation d'un réseau percolant.

## 2.1 Particules à patchs

### 2.1.1 Particules et interactions



**FIGURE 2.1** – Exemples de particules à patchs en deux et trois dimensions. Les points rouges représentent les patchs.

Les briques élémentaires de nos simulations sont des particules à patchs inspirées des travaux de Russo et Sciortino[74]. Comme illustré figure 2.1, chaque particule se présente comme un corps

solide doté de patches ponctuels qui sont disposés à égale distance de son centre. Les patches de différentes particules interagissent entre eux par des interactions centrales attractives. Les efforts résultants sont non-centraux et induisent donc des couples qui font intervenir les degrés de liberté de rotation des particules.

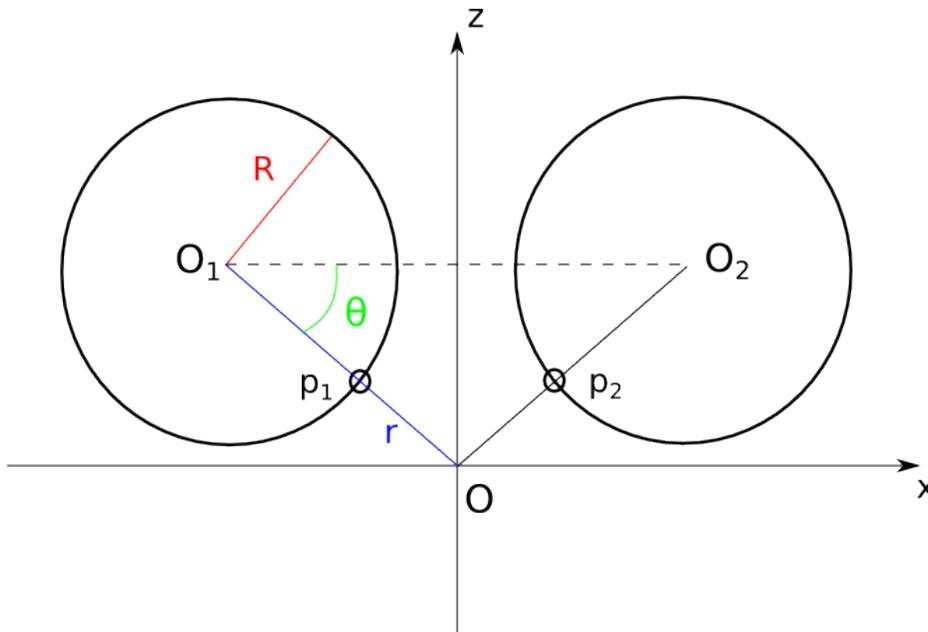
Dans l'ensemble du manuscrit, nous ferons en sorte (à travers le choix des paramètres des interactions [74]) que pour chaque paire de particules, il ne puisse y avoir qu'une paire de patches en interaction. L'interaction entre particules ne fera donc jamais intervenir plus de deux termes : une interaction répulsive  $C_c$  entre centres et une interaction attractive  $C_p$  entre patches. L'énergie totale d'une paire de particules s'écrit donc de façon générale comme :

$$u(r_{ij}, r_{pq}) = C_c(r_{ij}) + C_p(r_{pq}) \quad (2.1)$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre les centres des particules et  $r_{pq}$  la distance entre les patches en interaction.

## 2.1.2 Interactions non-centrales et rigidité

### 2.1.2.1 Position d'équilibre d'une paire de particules à patches en interaction



**FIGURE 2.2** – Schéma de deux particules à patches. Nous ne représentons ici que les deux patches en interactions,  $p_1$  et  $p_2$ .

Nous allons montrer ici que la présence de patches à la surface des particules conduit à l'apparition d'une rigidité dans l'interaction. Pour cela, on considère deux particules en interaction comme illustré sur la figure 2.2. Pour simplifier l'analyse, nous nous limitons à étudier les mouvements qui maintiennent les centres des particules et les patches en interaction dans le même plan. Les centres des particules, que nous nommerons  $O_1$  et  $O_2$ , et les patches  $p_1$  et  $p_2$  en interaction sont

donc dans un plan  $(O, \vec{x}, \vec{z})$ . On définit  $\theta$  l'angle entre l'axe  $\vec{x}$  et le vecteur  $\overrightarrow{O_1 p_1}$  et  $r$  la distance entre  $O_1$  et l'origine  $O$  du repère, qui est aussi l'intersection des droites  $O_1 p_1$  et  $O_2 p_2$ . L'interaction de répulsion entre coeurs  $C_c$  ne dépend que de la distance entre les points  $O_1$  et  $O_2$ , égale à  $2r \cos \theta$ . L'interaction attractive entre patches  $C_p$  ne dépend que de la distance entre  $p_1$  et  $p_2$ , c'est à dire de la distance  $2(r - R) \cos \theta$ . L'énergie totale ne dépend donc que des paramètres  $\theta$  et  $r$  et s'écrit :

$$u(r, \theta) = C_c(2r \cos \theta) + C_p(2(r - R) \cos \theta) \quad (2.2)$$

La position d'équilibre de la paire  $(r_{eq}, \theta_{eq})$  est atteinte lorsque les forces et couples s'exerçant sur chaque particule sont nuls. Cela revient à écrire :

$$\vec{\nabla} u(r, \theta) = \frac{\partial u}{\partial r}(r, \theta) \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta}(r, \theta) \vec{e}_\theta = \vec{0} \quad (2.3)$$

$$R \vec{e}_r \wedge \vec{\nabla} C_p(2(r - R) \cos \theta) = \frac{R}{r} \frac{\partial C_p(2(r - R) \cos \theta)}{\partial \theta} \vec{e}_r \wedge \vec{e}_\theta = \vec{0} \quad (2.4)$$

Dans le calcul qui suit, pour simplifier les notations, nous omettrons  $(2r \cos \theta)$  dans  $C_c(2r \cos \theta)$  et ses dérivées ainsi que  $(2(r - R) \cos \theta)$  dans  $C_p(2(r - R) \cos \theta)$  et ses dérivées. En utilisant l'équation (2.2), on obtient

$$\frac{\partial u}{\partial r}(r, \theta) = 2 \cos \theta [C'_c + C'_p] \quad (2.5)$$

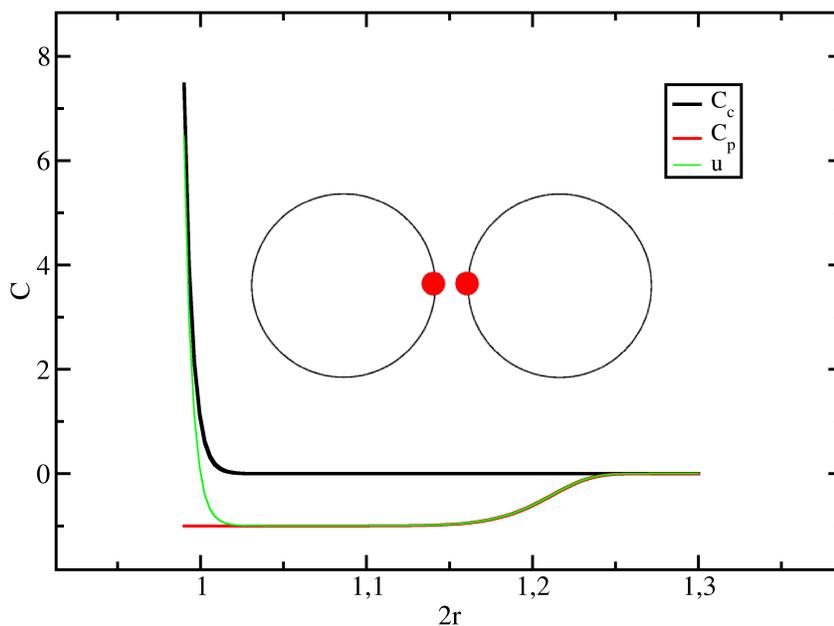
$$\frac{\partial u}{\partial \theta}(r, \theta) = -2r \sin \theta C'_c + 2(R - r) \sin \theta C'_p \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial \theta} = -2(r - R) \sin \theta C'_p \quad (2.7)$$

La position d'équilibre de la paire est évidemment atteinte quand les centres des particules et les patches sont alignés, soit quand  $\theta = 0$ . Cela résulte du fait que les équations (2.6) et (2.7) sont incompatibles dans le cas contraire. En revanche, dès que  $\theta = 0$ , ces deux équations sont valides et ne reste que la condition  $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ , qui est équivalente à  $C'_c(2r_{eq} \cos \theta_{eq}) + C'_p(2(r_{eq} - R) \cos \theta_{eq}) = 0$ . L'équilibre est donc atteint dès que :

$$\begin{aligned} C'_c(2r_{eq}) + C'_p(2(r_{eq} - R)) &= 0 \\ \theta_{eq} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

À ce stade, il n'est pas nécessaire de préciser quelle sont les formes des interactions  $C_c$  et  $C_p$ . Il suffit pour l'instant de noter que la première équation ci-dessus prescrit la valeur de  $r_{eq}$  au minimum d'énergie. Pour fixer les idées, on peut cependant considérer que  $C_c$  est un potentiel répulsif et que  $C_p$  est un potentiel attractif à symétrie centrale, comme illustré sur la figure 2.3. L'équilibre est donc atteint quand la force attractive  $-C'_p$  entre les patches s'opposera exactement à la répulsion entre coeurs. La (demi-)distance d'équilibre  $r_{eq}$ , qui résulte du bilan entre ces deux interactions, ne peut pas être égale à  $R$ , puisque dans ce cas les patches se superposent et  $C'_p = 0$ , mais lui sera supérieure. Cependant, dans tous les cas que nous considérerons, l'interaction entre patches sera suffisamment rigide pour que l'écart  $r_{eq} - R$  reste faible par rapport au diamètre des particules.



**FIGURE 2.3** – Graphes typiques de potentiels d’interaction  $C_c$  (noir) et  $C_p$  (rouge) et de l’énergie totale  $u$  (vert), en fonction de la distance  $2r$  entre les centres des particules de la figure 2.2 dans le cas où patches et centres sont alignés ( $\theta = 0$ ). On note que le minimum de l’énergie totale correspond nécessairement à une distance  $2r > 2R$ .

### 2.1.2.2 Modules d’extension et de flexion

Autour de ce point d’équilibre, la rigidité de l’interaction est en principe caractérisée par les dérivées secondes de l’énergie potentielle, dont l’expression générale est, dans la géométrie considérée :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}(r, \theta) = 4 \cos^2 \theta [C_c'' + C_p''] \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}(r, \theta) = (2r \sin \theta)^2 C_c'' + (2(r - R) \sin \theta)^2 C_p'' - 2r \cos \theta C_c' - 2(r - R) \cos \theta C_p' \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial \theta}(r, \theta) = -2 \sin \theta [C_c' + C_p'] + 2 \cos \theta [-2r \sin \theta C_c'' + -2(r - R) \sin \theta C_p''] \quad (2.11)$$

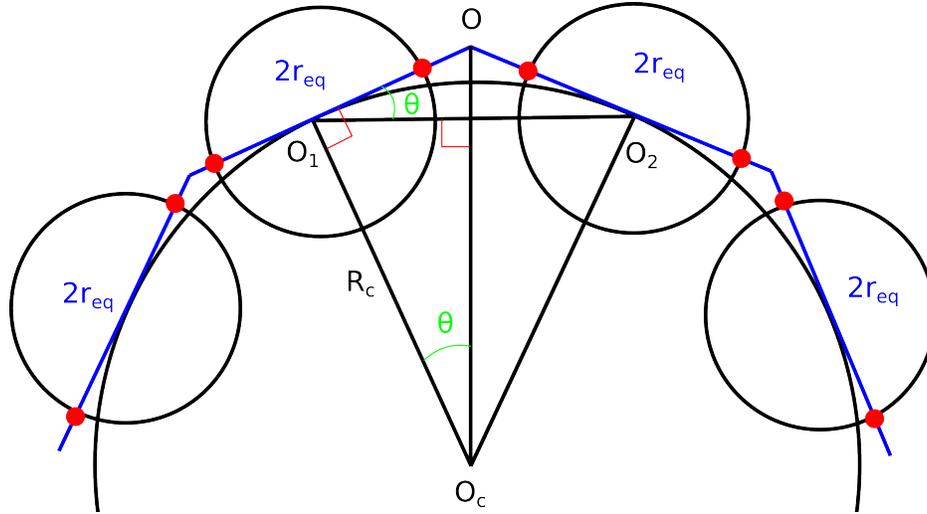
Au point d’équilibre, ces équations se réduisent à :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}(r_{eq}, \theta_{eq}) = 4 [C_c'' + C_p''] \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}(r_{eq}, \theta_{eq}) = 2RC_p' \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial \theta}(r_{eq}, \theta_{eq}) = 0 \quad (2.14)$$

Le coefficient  $\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}$  caractérise la rigidité de la paire en extension. C'est un module qui prendra des valeurs élevées afin de garantir que les liaisons entre particules soient relativement inextensibles. Cela nous permettra de raisonner sur ces modèles numériques comme si les liaisons médiées par les patchs étaient essentiellement de longueur fixée. Cette grande raideur, cependant, sera aussi un facteur limitant important dans nos simulations. C'est elle qui fixera la plus haute fréquence dans le problème, et contraindra donc les pas de temps qui pourront être utilisés lors de l'intégration des équations du mouvement.



**FIGURE 2.4** – Une batonnet de particules à patchs a été déformé pour se placer sur un cercle de rayon  $R_c$ . Les notations sont les mêmes que sur la figure 2.2

Le terme  $\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}$  rend compte de l'existence d'une rigidité de la paire en flexion. Pour en construire une interprétation physique, il est utile de voir comment ce coefficient peut être relié à un module de flexion, tel qu'on le définit en théorie des solides élastiques. Pour ce faire, on considère, comme illustré figure 2.4, la réponse en flexion d'un bâtonnet constitué de particules attachées entre elles. Chaque particule est dotée de deux patchs opposés par rapport à son centre. Dans cette illustration, la courbure est fortement amplifiée pour être visible, mais l'on se placera dans le cas limite des flexions faibles, ce qui permet de calculer (voir annexe B) les variations d'énergie de chaque paire dans la limite harmonique.

En mécanique, l'énergie élastique par unité de longueur d'une poutre en flexion est égale à  $\kappa/(2R_c^2)$ , avec  $\kappa$  le module de flexion et  $R_c$  le rayon de courbure. Pour calculer le module de flexion de notre système, nous considérons la variation d'énergie associée à une déformation en pure flexion, et de faible amplitude, de notre bâtonnet. L'énergie de chaque paire s'écrit  $u(r_{eq} + r_h, \theta_{eq} + \theta_h)$  avec  $\|r_h\| \ll 1$  et  $\|\theta_h\| \ll 1$ , où  $r_h$  et  $\theta_h$  sont de petits écarts. La condition de pure flexion revient à supposer que la courbure s'effectue sans aucune variation du paramètre  $r = r_{eq}$  au niveau des paires, soit  $r_h = 0$ , ce qui impose pour des raisons géométriques que :

$$\tan \theta_h = \frac{r_{eq}}{R_c} \quad (2.15)$$

En conséquence, la densité linéique de particules est :

$$\frac{1}{2\theta_h R_c} = \frac{\tan \theta_h}{2\theta_h r_{eq}} = \frac{1}{2r_{eq}} + O(\theta_h^2) \quad (2.16)$$

De plus, le développement au second ordre de l'énergie de chaque paire s'écrit :

$$u(r_{eq}, \theta_{eq} + \theta_h) = u(r_{eq}, \theta_{eq}) + \frac{1}{2}\theta_h^2 \left. \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \right|_{r_{eq}, \theta_{eq}} + O(\theta_h^3) \quad (2.17)$$

Finalement, la variation d'énergie par unité de longueur due à la pure flexion, s'écrit donc à l'ordre le plus bas :

$$\frac{u(r_{eq}, \theta_{eq} + \theta_h) - u(r_{eq}, \theta_{eq})}{2\theta_h R_c} \simeq \frac{1}{4r_{eq}} \theta_h^2 \left. \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \right|_{r_{eq}, \theta_{eq}} \simeq \frac{r_{eq}}{4R_c^2} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \right|_{r_{eq}, \theta_{eq}} \quad (2.18)$$

En identifiant cette variation d'énergie à  $\kappa/(2R_c^2)$  et en rappelant que le facteur  $\left. \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \right|_{r_{eq}, \theta_{eq}} = 2RC'_p$  a été calculé équation (2.13), nous trouvons finalement que le module de flexion de notre système est :

$$\kappa = r_{eq}RC'_p \quad (2.19)$$

Il ressort de ces calculs que les interactions médiées par les patchs présentent une résistance à la flexion qui est déterminée principalement par la dérivée  $C'_p$  au point d'équilibre des paires. Nous savons donc en principe contrôler le module de flexion en fixant  $C_p$ , la distance  $r_{eq}$  et la position des patchs par rapport au centre de la particule  $R$ .

### 2.1.3 Un détail d'implémentation : traitement des degrés de rotation

Les particules ainsi définies doivent être traitées comme des corps solides rigides. Au cours d'une simulation, il faudra être capable de modéliser non seulement les mouvements de translation, mais aussi ceux de rotation. L'orientation d'un corps solide en trois dimensions peut être caractérisé par différents triplet d'angles que l'on appelle angles d'Euler (voir annexe A.2.3). Cette représentation pose un problème de perte de degré de liberté pour certaines valeurs des angles d'Euler, connu sous le nom de blocage de Cardan [53]. Pour éviter les difficultés numériques associées, on a coutume de représenter l'orientation d'un solide par un quaternion unitaire.

Un quaternion unitaire  $Q$  est défini par un ensemble de quatre scalaires  $q_0, q_1, q_2$  et  $q_3$ . Il se note  $Q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$ , où  $i, j, k$  sont des nombres satisfaisant la relation  $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$ . Ses composantes satisfont la contrainte  $q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$ . Plusieurs conventions existent [23] pour relier les quaternions unitaires aux angles d'Euler  $(\psi, \theta, \phi)$ . Une des plus courantes consiste

à écrire :

$$\begin{aligned}
 q_0 &= \cos \frac{1}{2}\theta \cos \frac{1}{2}(\psi + \phi) \\
 q_1 &= \sin \frac{1}{2}\theta \cos \frac{1}{2}(\psi - \phi) \\
 q_2 &= \sin \frac{1}{2}\theta \sin \frac{1}{2}(\psi - \phi) \\
 q_3 &= \cos \frac{1}{2}\theta \sin \frac{1}{2}(\psi + \phi)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

qui possède pour relation inverse :

$$\begin{pmatrix} \phi(q_1, q_2, q_3, q_4) \\ \theta(q_1, q_2, q_3, q_4) \\ \psi(q_1, q_2, q_3, q_4) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \arctan \left( \frac{b_\phi}{\sqrt{a_\phi^2 + b_\phi^2 + a_\phi}} \right) \\ \arccos a_\theta \\ 2 \arctan \left( \frac{b_\psi}{\sqrt{a_\psi^2 + b_\psi^2 + a_\psi}} \right) \end{pmatrix} \tag{2.21}$$

et où

$$\begin{aligned}
 a_\phi &= 2q_1q_3 + 2q_0q_2 \\
 b_\phi &= -2q_2q_3 + 2q_0q_1 \\
 a_\theta &= q_3^2 - q_2^2 - q_1^2 + q_0^2 \\
 a_\psi &= 2q_2q_3 + 2q_0q_1 \\
 b_\psi &= 2q_1q_3 - 2q_0q_2
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

En pratique, dans l'algorithme de simulation numérique, un quaternion est associé à chaque particule pour représenter son orientation. Notons de plus que si une particule a une vitesse de rotation  $\vec{\Omega}$ , alors la dérivée temporelle de son quaternion vérifie :

$$\begin{pmatrix} \frac{dq_0}{dt} \\ \frac{dq_1}{dt} \\ \frac{dq_2}{dt} \\ \frac{dq_3}{dt} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \Omega_1 \\ \Omega_2 \\ \Omega_3 \end{pmatrix} \tag{2.23}$$

$\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  et  $\Omega_3$  désignant les coordonnées des  $\vec{\Omega}$  dans la base d'Euler. Dans cette représentation, la singularité observée dans les équations (A.16), (A.17) et (A.18) disparaît. C'est à partir de cette équation qu'il sera possible d'intégrer au cours du temps l'évolution du quaternion associé à chaque particule et ainsi de suivre le mouvement des patches par rapport aux centres des particules.

## 2.2 Dynamique

### 2.2.1 Equations de Langevin

La dynamique de particules Browniennes est classiquement modélisée par les équations de Langevin, qui ajoutent forces Stokésiennes et termes stochastiques. Comme nous avons à traiter

des objets solides, il faut prendre en compte les rotations, ce qui conduit à écrire :

$$m_i \frac{d\vec{V}_i}{dt} = -\mu \vec{V}_i + \vec{F}_i + \vec{X}_i \quad (2.24)$$

$$I_i \frac{d\vec{\Omega}_i}{dt} = -\nu \vec{\Omega}_i + \vec{K}_i + \vec{\Theta}_i \quad (2.25)$$

où  $\vec{F}_i$  et  $\vec{K}_i$  sont la force et le couple exercés sur la particule  $i$ . Ces efforts peuvent inclure aussi bien les efforts résultant des interactions entre particules que des sollicitations extérieures.  $\mu$  et  $\nu$  sont des coefficients d'amortissement qui rendent compte de la traînée due au fluide porteur.  $\vec{X}_i$  et  $\vec{\Theta}_i$  sont une force et un couple stochastique.

Pour simplifier, l'ensemble des coefficients entrant dans ces équations, les masses  $m_i$ , les moments d'inertie  $I_i$  ainsi que les coefficients de traînée  $\mu$  et  $\nu$  seront pris égaux à leurs valeurs pour une sphère de diamètre  $a$ , de densité homogène  $\rho$ , et baignant dans un fluide homogène de viscosité  $\eta$ , c'est à dire,  $m_i = \frac{1}{6}\rho\pi a^3$ ,  $I_i = \frac{1}{10}m_i a^2$ ,  $\mu = 3\pi\eta a$  et  $\nu = \pi\eta a^3$ . La matrice d'inertie est donc diagonale et  $I_i$  scalaire.

Les forces et couples stochastiques sont des variables aléatoires non corrélées en temps et de moyennes nulles[27] :

$$\langle \vec{X} \rangle_i = \vec{0} \quad (2.26)$$

$$\langle \vec{\Theta} \rangle_i = \vec{0} \quad (2.27)$$

$$\langle X_i^\alpha(t) X_i^\beta(t') \rangle = 2\mu kT \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (2.28)$$

$$\langle \Theta_i^\alpha(t) \Theta_i^\beta(t') \rangle = 2\nu kT \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (2.29)$$

où  $kT$  est l'énergie thermique.

On peut montrer que pour une particule isolée, la moyenne du déplacement brownien  $\langle x \rangle$  est nulle et que pour des temps suffisamment longs  $\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\mu} t$ . L'écart type entre la position initiale de la sphère avec sa position finale croît donc comme la racine carré du temps : la particule diffuse sous l'effet des forces stochastiques.

Nous trouvons que pour qu'une particule de taille  $a \approx 10^{-9}m$  se déplace de sa taille dans de l'eau, il faut un temps  $t \approx 10^{-8}s$ . Ce temps est très faible et peut être comparé avec le cas d'une particule de taille  $a \approx 10^{-6}m$ . Le même calcul nous donne  $t \approx 1s$ . On voit qu'au-dessus du micron, le temps pour qu'une particule se déplace de sa taille devient très long. C'est pour cette raison que le micron est souvent considéré comme la limite brownienne. Le micron définit donc la limite entre les colloïdes, de nature brownienne, et les granulaires pour lesquelles l'équation de Langevin n'est plus nécessaire.

## 2.2.2 Limite suramortie

Dans les équations (2.24) et (2.25), la vitesse et la vitesse angulaire subissent un amortissement dû aux frottements avec le fluide. Ces amortissements définissent deux temps caractéristiques

$\tau_t = \frac{m_i}{\mu}$  et  $\tau_r = \frac{I_i}{\nu}$  associés à la décorrélation temporelle des fluctuations de vitesse de translation et de rotation, respectivement. Au-delà de ces temps, les corrélations du champ de vitesse induites par l'inertie s'effacent. Dès que l'on s'intéresse à des phénomènes qui se déroulent sur des temps plus long que  $\tau_t$  et  $\tau_r$ , on peut réécrire les équations de Langevin comme

$$\mu \vec{V}_i = \vec{F}_i + \vec{X}_i \quad (2.30)$$

$$\nu \vec{\Omega}_i = \vec{K}_i + \vec{\Theta}_i \quad (2.31)$$

Ces équations sont appelées équations de Langevin suramorties, car la masse et le moment d'inertie n'y jouent plus aucun rôle. Utiliser les équations suramorties implique que certains effets liés aux corrélations des vitesses aux temps courts sont négligés. C'est une hypothèse qui sera légitime dans les cas qui nous occupent, puisque l'on cherchera à décrire des phénomènes d'aggrégation ou de réticulation, qui sont limités par la diffusion des particules sur des échelles de temps bien supérieures à  $\tau_t$  et  $\tau_r$ . Cette simplification permet d'améliorer significativement les temps de simulation.

## 2.3 Techniques d'intégration numérique

La construction d'intégrateurs numériques pour les équations de Langevin et Langevin suramortie reste aujourd'hui un problème mathématique particulièrement difficile qui reçoit beaucoup d'attention à travers les travaux de différents groupes [21, 80, 81, 52]. Nous allons maintenant passer en revue certaines de ces techniques afin de montrer comment on peut identifier une méthode applicable à notre problème.

Dans toutes les équations ci-dessous, on discrétise le temps en intervalles de longueur fixée,  $\Delta t$ , et on définit les temps  $t_n = n\Delta t$ . On dénote  $r^n = r(t_n)$  les coordonnées du système au temps  $t_n$  et  $F^n = F(t_n)$  les forces généralisées appliquées sur le système au temps  $t_n$ .

### 2.3.1 Algorithmes classiques pour l'équation de Langevin suramortie

Il existe beaucoup d'algorithmes pour simuler les équations de Langevin suramortie. Nous allons ici nous intéresser à deux algorithmes parmi les plus classiques : Euler-Maruyama et Honeycutt, même si d'autres pourraient être cités, tels que Gunsteren-Berendsen ou l'algorithme dit d'expansion stochastique [9, 8].

#### 2.3.1.1 Algorithme d'Euler-Maruyama et règles de Pastor

Le plus simple des algorithmes permettant de simuler les équations de Langevin suramorties est l'algorithme d'Euler Maruyama [28]. Il généralise les équations d'Euler au cas d'équations différentielles stochastiques satisfaisant le mouvement Brownien. Pour simuler l'évolution d'une particule de position généralisée  $\vec{r}_{EM_i}$ , on écrit

$$\vec{r}_{EM_i}^{n+1} = \vec{r}_i^n + \frac{\vec{F}_i^n}{\mu} \Delta t + \sqrt{\frac{2kT\Delta t}{\mu}} \vec{\zeta}_i^n \quad (2.32)$$

où  $\vec{\zeta}_i^n$  est un vecteur dont les composantes sont des variables aléatoires gaussiennes de moyenne nulle et de variance unitaire. Ce vecteur est tiré aléatoirement à chaque pas de temps.

L'algorithme d'Euler-Maruyama produit une erreur d'ordre un en temps. Il est donc a priori peu efficace, puisqu'il demanderait d'utiliser des pas de temps très petits pour réduire l'erreur, et en pratique n'est pas utilisé.

### 2.3.1.2 Algorithme SRK2

Honeycutt a proposé un algorithme [39] qui permet de corriger Euler-Maruyama et d'obtenir une convergence d'ordre 2. Cet algorithme peut aussi être vu comme une version stochastique de l'algorithme de Runge Kutta d'ordre deux et est donc aussi appelé SRK2 (Stochastic Runge Kutta 2). Il s'écrit en deux étapes, sous une forme "prédicteur-correcteur", l'étape de prédiction étant donnée par Euler-Maruyama. Ainsi, pour passer du pas de temps  $n$  au pas de temps  $n + 1$ , on commence par calculer  $\vec{r}_{EM_i}^{n+1}$  grâce à l'équation (2.32). Puis, on écrit :

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_{EM_i}^{n+1} + \frac{(\vec{F}_{EM_i}^{n+1} - \vec{F}_i^n)}{2\mu} \Delta t \quad (2.33)$$

où  $\vec{F}^n$  représente les forces généralisées au temps  $t_n$  et  $\vec{F}_{EM_i}^{n+1}$  les forces généralisées obtenues au temps  $t_{n+1}$  dans la configuration prédite par Euler-Maruyama. Notons que le terme stochastique n'apparaît que dans le pas d'Euler. Notons aussi que la dérivation de SRK2 peut être itérée pour obtenir des algorithmes à l'ordre 4 (et plus) [39].

Dans l'équation ci-dessus,  $\vec{r}$  représentent les coordonnées généralisées d'un problème incluant les positions et degrés de liberté angulaires des particules. C'est un algorithme que nous avons utilisé, et il est donc utile de comprendre comment son utilisation se traduit concrètement pour un système de N corps rigides. Aussi nous écrirons l'algorithme SRK2 explicitement sous la forme :

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_{EM_i}^{n+1} + \frac{(\vec{F}_{EM_i}^{n+1} - \vec{F}_i^n)}{2\mu} \Delta t \quad (2.34)$$

$$\vec{\theta}_i^{n+1} = \vec{\theta}_{EM_i}^{n+1} + \frac{(\vec{K}_{EM_i}^{n+1} - \vec{K}_i^n)}{2\nu} \Delta t \quad (2.35)$$

où, cette fois,  $\vec{r}$  désigne les positions,  $\vec{F}$  les forces,  $\vec{\theta}$  les positions angulaires et  $\vec{K}$  les couples. L'équation (2.35) représente l'évolution en temps de l'orientation de la particule, et  $\vec{\theta}$  en est une représentation angulaire dans la base d'Euler. En fait, les orientations sont représentées par des quaternions, et nous devons donc retranscrire cette équation sur  $Q$ , ce qui introduit des non-linéarités dans le problème. Pour cela, nous effectuons un développement limité au premier ordre  $Q(t + \Delta t) = Q(t) + \Delta t \frac{dQ(t)}{dt}$ , ce qui nous donne

$$\begin{pmatrix} q_{0i}^{n+1} \\ q_{1i}^{n+1} \\ q_{2i}^{n+1} \\ q_{3i}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{0i}^n \\ q_{1i}^n \\ q_{2i}^n \\ q_{3i}^n \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_{0i}^n & -q_{1i}^n & -q_{2i}^n & -q_{3i}^n \\ q_{1i}^n & q_{0i}^n & -q_{3i}^n & q_{2i}^n \\ q_{2i}^n & q_{3i}^n & q_{0i}^n & -q_{1i}^n \\ q_{3i}^n & -q_{2i}^n & q_{1i}^n & q_{0i}^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \theta_{1i}^{n+1} - \theta_{1i}^n \\ \theta_{2i}^{n+1} - \theta_{2i}^n \\ \theta_{3i}^{n+1} - \theta_{3i}^n \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

où les différences impliquant les angles  $\theta_{1i}$ ,  $\theta_{2i}$  et  $\theta_{3i}$  sont données par l'équation (2.35).

L'algorithme complet pour la translation peut se résumer :

- 1 On sauvegarde les forces exercées sur les particules
- 2 On fait évoluer les positions des particules d'un pas d'Euler Maruyama (2.32)
- 3 On récupère les forces exercées sur les particules
- 4 On fait évoluer les positions des particules d'un pas de Runge Kutta (2.34)

L'algorithme complet pour la rotation peut se résumer :

- 1 On sauvegarde les couples exercées sur les particules
- 2 On effectue un changement de base sur les couples (base galiléenne vers base d'Euler)
- 3 On fait évoluer les positions angulaires des particules d'un pas d'Euler Maruyama (2.32)
- 4 On fait évoluer les quaternions des particules (2.36)
- 5 On normalise les quaternions  $q_{0i}^2 + q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2 = 1$
- 6 On récupère les couples exercés sur les particules
- 7 On effectue un changement de base sur les couples (base galiléenne vers base d'Euler)
- 8 On fait évoluer les positions angulaires des particules d'un pas de Runge Kutta (2.35)
- 9 On fait évoluer les quaternions des particules (2.36)
- 10 On normalise les quaternions  $q_{0i}^2 + q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2 = 1$

## 2.3.2 Intégration numérique des équations de Langevin

### 2.3.2.1 Les règles de Pastor

Les algorithmes classiques que nous venons de décrire présentent certaines pathologies. Par exemple, nous avons constaté que l'algorithme SRK2 permet effectivement d'intégrer des trajectoires qui sont statistiquement pertinentes (la diffusion des particules étant bien reproduite), mais à tout instant  $n$  les valeurs des forces sont erronées. Cela vient du fait que la série des positions  $\vec{r}_i^n$  générée par l'algorithme est systématiquement décalée par rapport à la trajectoire qui serait

effectivement suivie, d'une façon qui ne permet pas de réduire l'erreur sur les forces. Pour l'intégration des équations stochastiques, l'ordre de convergence, en effet, n'est pas une condition suffisante pour garantir que toutes les observables soit bien échantillonnées.

Ces difficultés sont connues. Ainsi Pastor et al [61] ont proposé qu'un intégrateur d'équations stochastiques discret en temps doit respecter les sept quantités associées aux équations continues qui sont résumées dans le tableau 2.1. A l'heure actuelle, aucun intégrateur ne permet le respect de toutes ces lois. Cela est dû au fait qu'il est très difficile d'imposer la réversibilité quand on décompose une dynamique stochastique à l'échelle d'un pas de temps. Cela fait apparaître un travail parasite que l'on appelle "shadow work"[80]. Il est à noter que que les simulations de Markov-chain Monte Carlo et leurs dérivées [57] ne présentent pas de tels problèmes.

Pour avancer dans l'identification d'algorithmes pour l'équation de Langevin suramortie, il est en fait nécessaire à ce stade de s'intéresser à l'équation de Langevin dans son expression la plus générale. C'est en effet ainsi qu'il est possible de comparer les ensembles explorés par les algorithmes de ceux qui sont physiquement pertinents.

force extérieure	expression	limite continue
0	$\langle (r_i^n)^2 \rangle$	$\frac{2kT}{\mu} t_n$
0	$\langle (v_i^n)^2 \rangle$	$\frac{kT}{m_i}$
0	$\langle v_i^n v_i^{n+n'} \Delta t \rangle$	$\frac{kT}{m_i} e^{-\frac{\mu t_{n'}}{m_i}}$
uniforme	$\langle r_i^{n+1} - r_i^n \rangle$	$\frac{kT}{m_i}$
linaire (-Kr)	$\langle (r_i^n)^2 \rangle$	$\frac{kT}{K}$
linaire (-Kr)	$\langle (v_i^n)^2 \rangle$	$\frac{kT}{m_i}$
linaire (-Kr)	$m_i \langle (v_i^n)^2 \rangle - K \langle (r_i^n)^2 \rangle$	0

TABLE 2.1 – Table regroupant les sept conditions de Pastor [61]

### 2.3.2.2 Décomposition de la dynamique en opérateur

Construire un intégrateur pour l'équation de Langevin consiste à définir un algorithme qui permet d'explorer les états qui sont statistiquement pertinents. La construction des intégrateurs de Langevin s'appuie donc sur l'équation de Fokker-Planck [12] qui définit l'évolution de la distribution des états d'un système gouvernés par l'équation de Langevin. L'équation de Fokker-Planck s'écrit de façon générale comme

$$\frac{\partial P(r, v; t)}{\partial t} = -\mathcal{L}P(r, v; t) \quad (2.37)$$

où  $P(r, v; t)$  est l'opérateur densité de probabilité sur l'état des particules et où l'opérateur de Langevin-Liouville  $\mathcal{L}$  est :

$$\mathcal{L} = \frac{F}{m_i} \frac{\partial}{\partial v} + v \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mu}{m_i} \frac{\partial}{\partial v} v - \frac{\mu}{m_i^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \quad (2.38)$$

Ici  $r$  et  $v$  représentent de positions et vitesses généralisés qui combinent dans notre cas translation et rotation.

La solution de l'équation (2.37) pour tout intervalle de temps  $\Delta t$  est

$$P(r, v; t + \Delta t) = e^{-\Delta t \mathcal{L}} P(r, v; t) \quad (2.39)$$

mais bien sûr cette équation ne peut être résolue explicitement même pour un petit pas de temps  $\Delta t$ . Le principe général sur lequel s'appuie la construction d'intégrateurs de Langevin consiste à construire des approximations pertinentes de l'opérateur d'évolution du système comme une somme de termes de la forme

$$\mathcal{L} = \sum_i \mathcal{L}_i \quad (2.40)$$

et de décomposer le propagateur grâce aux équations de Trotter

$$e^{\Delta t \mathcal{L}} \approx \prod_{j=M}^1 e^{-\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_j} \prod_{k=1}^M e^{-\frac{\Delta t}{2} \mathcal{L}_k} + o(\Delta t^3) \quad (2.41)$$

Dans ce type d'expression, chaque terme correspond à un opérateur d'évolution simple qui représente une sous étape de l'algorithme. Dans les simulations, nous aurons besoin de quatre opérateurs : l'opérateur d'Ornstein-Uhlenbeck qui représente la thermalisation stochastique du système

$$\mathcal{L}_0 = -\frac{\mu}{m_i} \frac{\partial}{\partial v} v - \frac{\mu}{m_i^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \quad (2.42)$$

les opérateurs représentant l'évolution déterministe newtonnienne de la position et de la vitesse

$$\mathcal{L}_v = \frac{F}{m_i} \frac{\partial}{\partial v} \quad (2.43)$$

$$\mathcal{L}_r = v \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.44)$$

et le dernière opérateur  $\mathcal{L}_h$  qui représente l'évolution en temps du Hamiltonien. L'équation de Trotter permet alors d'écrire :

$$e^{\Delta t(A+B+C+D)} \approx e^{\frac{\Delta t}{2} A} e^{\frac{\Delta t}{2} B} e^{\frac{\Delta t}{2} C} e^{\Delta t D} e^{\frac{\Delta t}{2} C} e^{\frac{\Delta t}{2} B} e^{\frac{\Delta t}{2} A} + o(\Delta t^3) \quad (2.45)$$

où (A,B,C,D) représentent une permutation de  $(\mathcal{L}_0, \mathcal{L}_v, \mathcal{L}_r, \mathcal{L}_h)$ . Ces permutations donnent lieu à un certain nombre d'algorithmes ayant leurs avantages et leurs inconvénients [81].

### 2.3.2.3 Algorithme OVRVO

Récemment, Sivak, Chodera et Crooks ont publié un algorithme qui permet d'utiliser un équivalent de l'algorithme de Velocity Verlet, mais pour les équations stochastiques de Langevin [81]. Dans leur modèle, l'opérateur  $\mathcal{L}$  se décompose, grâce aux équations de Trotter, comme

$$e^{\Delta t(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_v + \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_h)} \approx e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_0} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_v} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_r} e^{\Delta t\mathcal{L}_h} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_r} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_v} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_0} + o(\Delta t^3) \quad (2.46)$$

Pour cette décomposition de l'opérateur  $\mathcal{L}$ , les opérations nécessaires pour faire évoluer le pas de temps de  $\Delta t$  sont données par les équations

$$\vec{v}_i^{n+\frac{1}{4}} = \sqrt{a}\vec{v}_i^n + \sqrt{\frac{1-a}{\beta m_i}} \vec{N}_i^+ \quad (2.47)$$

$$\vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}} = \vec{v}_i^{n+\frac{1}{4}} + \frac{b\Delta t}{2} \frac{\vec{F}_i^n}{m_i} \quad (2.48)$$

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + b\Delta t \vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}} \quad (2.49)$$

$$\vec{v}_i^{n+\frac{3}{4}} = \vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}} + \frac{b\Delta t}{2} \frac{\vec{F}_i^{n+1}}{m_i} \quad (2.50)$$

$$\vec{v}_i^{n+1} = \sqrt{a}\vec{v}_i^{n+\frac{3}{4}} + \sqrt{\frac{1-a}{\beta m_i}} \vec{N}_i^- \quad (2.51)$$

où  $N_i^+$  et  $N_i^-$  sont des vecteurs de variables aléatoires normales, indépendantes, de moyenne nulle et de variance unitaire ;  $a$  et  $b$  des constantes.

Cet algorithme a la particularité de généraliser d'autres algorithmes, en fonction des valeurs des constantes  $a$  et  $b$ . Sivak, Chodera et Crooks ont montré qu'en prenant  $a = e^{-\gamma\Delta t}$  et  $b = \sqrt{\frac{2}{\gamma\Delta t}} \tanh \frac{\gamma\Delta t}{2}$ , avec  $\gamma = \frac{\mu}{m_i}$ , leur algorithme permet de vérifier six des sept quantités associées aux équations continues définies par Pastor et al [61]. De plus quand  $\gamma = 0$ , le terme stochastique n'a plus d'effet, et on retrouve un intégrateur de velocity Verlet déterministe.

Au début de ce travail, nous nous sommes donc intéressés à l'algorithme OVRVO pour ses "bonnes" propriétés. Mais très curieusement, cet intégrateur se réduit, dans la limite suramortie qui nous intéresse,  $\gamma \rightarrow \infty$ , à l'algorithme d'Euler-Maruyama qui est d'ordre 1 en temps [28].

### 2.3.2.4 Algorithme VRORV

Un autre algorithme, étudié plus particulièrement par Leimkuhler et al. [51] est l'algorithme dit VRORV (BAOAB dans leur terminologie). Il se décompose de la manière suivante :

$$e^{\Delta t(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_v + \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_h)} \approx e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_v} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_r} e^{\Delta t\mathcal{L}_h} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_0} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_h} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_r} e^{\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_v} + o(\Delta t^3) \quad (2.52)$$

Pour cette décomposition de l'opérateur  $\mathcal{L}$ , les opérations nécessaires pour faire évoluer le pas de temps de  $\Delta t$  sont données par les équations

$$\vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}} = \vec{v}_i^n - \frac{\Delta t}{2m_i} \vec{F}_i^n \quad (2.53)$$

$$\vec{r}_i^{n+\frac{1}{2}} = \vec{r}_i^n + \frac{\Delta t}{2m_i} \vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}} \quad (2.54)$$

$$\vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}'} = c_1 \vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}} + \frac{c_3}{\sqrt{m_i}} \vec{N}_i \quad (2.55)$$

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^{n+\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{2m_i} \vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}'} \quad (2.56)$$

$$\vec{v}_i^{n+1} = \vec{v}_i^{n+\frac{1}{2}'} + \frac{\Delta t}{2m_i} \vec{F}_i^{n+1} \quad (2.57)$$

où  $\vec{N}_i$  est un vecteur de variables aléatoires distribuées normalement, indépendantes, de variance unitaire et de moyenne nulle et  $c_1 = \exp(-\gamma\Delta t)$  et  $c_2 = \frac{1-c_1}{\gamma}$  et  $c_3 = \sqrt{kT(1-c_1^2)}$  et  $\gamma = \frac{\mu}{m_i}$ .

Cet algorithme a l'avantage d'avoir une limite suramortie à l'ordre deux en temps.

### 2.3.3 Commentaires et choix d'implémentation

Outre les algorithmes OVRVO et VRORV, les équations de Trotter permettent de définir quatre autres algorithmes (ORVRO, RVOVR, VOROV et ROVOR) pour simuler les équations de Langevin. Ils ont différentes propriétés[81]. La plupart d'entre eux se réduisent à l'équation d'Euler-Maruyama dans la limite suramortie, de sorte qu'ils sont d'un faible intérêt dans notre cas.

Nous retenons donc de la discussion précédente l'algorithme VROVR au sujet duquel Leimkuhler et al[51] ont remarqué que sa limite suramortie est d'ordre 2. Il permet d'explorer l'espace de façon pertinente, c'est à dire produit une distribution d'états qui converge vers la solution de l'équation de Langevin-Liouville [52].

Dans la limite suramortie, l'algorithme VRORV s'écrit [51] :

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + \frac{\vec{F}_i^n}{\mu} \Delta t + \sqrt{\frac{kT\Delta t}{2\mu}} \left( \vec{\zeta}_i^n + \vec{\zeta}_i^{n+1} \right) \quad (2.58)$$

où nous avons pris les coordonnées généralisées.

L'algorithme complet pour la translation peut se résumer :

- 1 On fait évoluer les positions des particules d'un pas VRORV
- 2 On sauvegarde les coordonnées du vecteur  $\vec{\zeta}_i$  correspondant à la translation

L'algorithme complet pour la rotation peut se résumer :

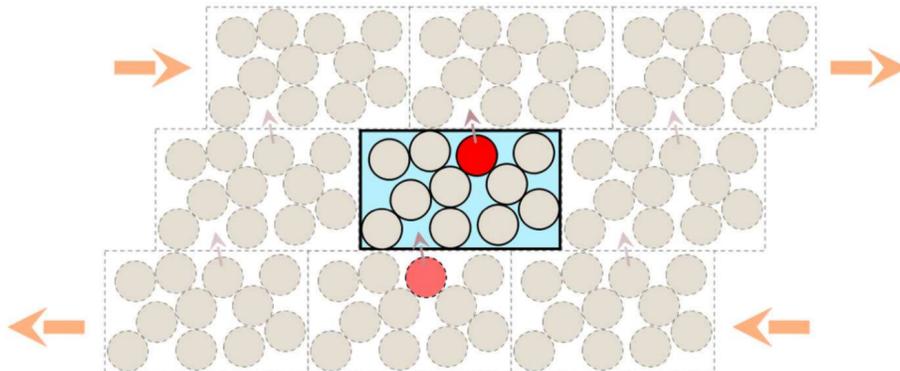
- 1 On effectue un changement de base sur les couples (base galiléenne vers base d'Euler)
- 2 On fait évoluer les positions angulaires des particules d'un pas VRORV
- 3 On fait évoluer les quaternions des particules (2.36)
- 4 On normalise les quaternions  $q_{0i}^2 + q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2 = 1$
- 5 On sauvegarde les coordonnées du vecteur  $\vec{\zeta}_i$  correspondant à la translation

Au cours de ce travail, différents algorithmes ont été utilisés. D'abord, nous avons implémenté OVRVO pour l'équation de Langevin complète, puis constaté que la limite suramortie était bien pertinente dans notre situation. Euler-Maruyama étant seulement d'ordre 1, nous avons mis en œuvre SRK2, et constaté qu'il présentait des résultats cohérents quand on s'intéressait aux observables associées aux mouvements des particules (diffusion, conformations de chaînes polymères). C'est assez tardivement, à travers l'étude de la pression dans les gels de polymères, que nous avons constaté une erreur dans la prédiction de la pression par SRK2. Cela nous a conduit à implémenter l'algorithme VRORV suramorti, de Leimkuhler *et al* [51].

Au moment de la fin de la rédaction de ce manuscrit, un ensemble complet de données n'est encore disponible que pour l'algorithme SRK2. Cela entache toute nos mesures actuelles de contrainte et de pression d'une erreur qui trouve son origine, au fond, dans l'existence d'un "shadow work" [80]. Nous avons commencé à reproduire tout cet ensemble de données en utilisant VRORV, mais n'avons pas encore pu avoir un jeu complet. Nous avons donc fait le choix de ne conserver pour l'instant que les données SRK2, tout en mettant en œuvre les simulations nécessaires.

## 2.3.4 Systèmes sous cisaillement

### 2.3.4.1 Conditions aux limites de Lees-Edwards et cisaillement



**FIGURE 2.5** – Représentation en 2D des conditions aux limites de Lees-Edwards. Un exemple de la position d’une image par rapport à sa particule est représenté en rouge.

Les limitations matérielles ne nous permettent pas de simuler des systèmes macroscopiques. Il est courant, pour atténuer ce problème, de définir des conditions aux limites périodiques : le système est défini comme un milieu infini constitué de la cellule de simulation et d’une infinité de copies qui se placent sur un réseau de bravais dont les vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont définis comme

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} L_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ L_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ L_z \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

avec  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  les dimensions du système de référence.

Dans la suite de cette thèse, nous serons conduits à étudier la réponse mécanique de différents types de gels. La méthode classique pour solliciter une cellule de simulation périodique en déformation consiste à introduire les conditions de bord dites de Lees-Edwards. L’idée de Lees et Edwards [50] est d’utiliser ces conditions aux limites pour simuler le cisaillement en déformant le réseau de Bravais en ajoutant un paramètre  $D$  possiblement dépendant du temps, qui déforme le système de référence de la manière suivante

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} L_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ L_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} D \\ 0 \\ L_z \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Ces conditions de Lees-Edwards peuvent être utilisées pour introduire deux types de sollicitations mécaniques. Soit en maintenant  $D$  constant, soit en le laissant croître à taux constant  $D = \dot{\gamma}L_x$ . Ce second cas revient à imposer un gradient de vitesse moyen de la forme :

$$\vec{\nabla} \vec{u} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

où  $\dot{\gamma}$  est l'amplitude du gradient de vitesse. Ce gradient de vitesse correspond à un écoulement suivant l'axe  $\vec{x}$  et dont le gradient est dirigé suivant la direction  $\vec{z}$ .

À l'instant initial, la cellule n'est pas déformée, le paramètre  $D$  est nul. Nous avons vu que chaque particule  $i$  était représentée une infinité de fois, grâce aux images de la cellule de référence. On peut définir leurs positions grâce à trois paramètres  $(l, m, n)$  de la manière suivante

$$\vec{r}_i^{(l,m,n)} = \vec{r}_i^0 + l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c} \quad (2.62)$$

Où  $\vec{r}_i^0$  désigne la position de la particule  $i$  dans le système de référence. On définit la vitesse non affine  $\vec{c}_i^{l,m,n}$  comme la vitesse de la particule  $\vec{r}_i^{l,m,n}$  moins la vitesse du champ de cisaillement  $\vec{\nabla}\vec{u}$ .

$$\vec{c}_i^{(l,m,n)} = \dot{\vec{r}}_i^{l,m,n} - \vec{\nabla}\vec{u} \cdot \vec{r}_i^{(l,m,n)} \quad (2.63)$$

La déformation homogène impose, qu'en moyenne, toutes les images d'une particule  $i$  ont la même vitesse non affine. Finalement, la vitesse des particules  $i$  s'écrivent

$$\vec{v}_i(t) = \vec{c}_i + \dot{\gamma}z_i(t)\vec{e}_x \quad (2.64)$$

Notons que le tenseur gradient de vitesse peut se décomposer en une partie symétrique  $\overline{\overline{D}}$  et une partie anti-symétrique  $\overline{\overline{D}}$  :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}\vec{u} &= \overline{\overline{A}} + \overline{\overline{D}} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.65)$$

La partie anti-symétrique  $\overline{\overline{D}}$  correspond au taux de rotation local. Cela nous permet de d'écrire la vitesse d'une particule dans un champs de cisaillement simple comme

$$\vec{\Omega}_i(t) = \frac{\dot{\gamma}}{2}\vec{e}_y \quad (2.66)$$

### 2.3.4.2 Réécriture de l'algorithme SRK2 sous cisaillement

Les algorithmes développés equations (2.34) et (2.35) ne prennent pas en compte le terme de cisaillement. Il est nécessaire de les réécrire. Pour illustrer comment les conditions de Lees-Edwards doivent être prises en compte, revenons vers l'algorithme de Honeycutt et sa méthode [39]. En développant l'équation (2.64), on obtient

$$\frac{d\vec{r}_i^n}{dt} = \frac{\vec{F}_i^n}{\mu} + \dot{\gamma}z_i^n\vec{e}_x \quad (2.67)$$

Le terme  $\frac{d\vec{r}_i^n}{dt}$  n'est fonction que de  $\vec{r}_i^n$ , on peut écrire une fonction  $\vec{G}_i^n$  de  $\vec{r}_i^n$  tel que

$$\frac{d\vec{r}_i^n}{dt} = G(\vec{r}_i^n) \quad (2.68)$$

On commence par écrire l'algorithme d'Euler pour l'équation (2.68)

$$\vec{r}_{EM_i}^{n+1} = \vec{r}_i^n + \Delta t \vec{G}_{1i}^n \quad (2.69)$$

L'algorithme de Runge Kutta à l'ordre 2 communément utilisé s'écrit

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_{EM_i}^n + \frac{1}{2} \Delta t \left( \vec{G}_{1i}^n + \vec{G}_{2i}^n \right) \quad (2.70)$$

Nous avons utilisé, dans les équations précédentes, deux termes  $\vec{G}_{1i}^n$  et  $\vec{G}_{2i}^n$  que nous définissons comme

$$\vec{G}_{1i}^n = G(\vec{r}_i^n) \quad (2.71)$$

$$\vec{G}_{2i}^n = G\left(\vec{r}_i^n + \Delta t \vec{G}_{1i}^n\right) \quad (2.72)$$

Cela nous donne

$$\vec{G}_{1i}^n = \frac{\vec{F}_i^n}{\mu} + \dot{\gamma} z_i^n \vec{e}_x \quad (2.73)$$

$$\vec{G}_{2i}^n = \frac{\vec{F}\left(\vec{r}_i^n + \Delta t \vec{G}_{1i}^n\right)}{\mu} + \dot{\gamma} z_{EM_i}^{n+1} \vec{e}_x \quad (2.74)$$

$\vec{F}_i^n$  est la force appliquée sur la particule au temps  $t$  et  $z_i^n = \vec{r}_i^n \cdot \vec{e}_z$  est la projection de la position de la particule suivant l'axe  $\vec{e}_z$  au temps  $t$ . De la même manière,  $\vec{F}\left(\vec{r}_i^n + \Delta t \vec{G}_{1i}^n\right)$  est la force appliquée sur la particule au temps  $t + \Delta t$  après un pas d'Euler, et  $z_{EM_i}^{n+1} = \vec{r}_{EM_i}^{n+1} \cdot \vec{e}_z$  est la projection de la position de la particule suivant l'axe  $\vec{e}_z$  après un pas d'Euler. L'algorithme d'Euler modifié s'écrit

$$\vec{r}_{EM_i}^{n+1} = \vec{r}_i^n + \Delta t \frac{\vec{F}_i^n}{\mu} + \Delta t \dot{\gamma} z_i^n \vec{e}_x \quad (2.75)$$

L'algorithme SRK2 modifié s'écrit

$$\begin{aligned} \vec{r}_i^{n+1} &= \vec{r}_{EM_i}^{n+1} + \frac{\Delta t}{2\mu} \left[ \vec{F}_{EM_i}^{n+1} - \vec{F}_i^n \right] \\ &+ \frac{1}{2} \Delta t \dot{\gamma} \vec{e}_x (z_{EM_i}^{n+1} - z_i^n) \end{aligned} \quad (2.76)$$

On peut effectuer le même raisonnement pour la rotation. On obtient les équations suivantes

$$\vec{\theta}_{EM_i}^{n+1} = \vec{\theta}_i^n + \Delta t \frac{\vec{K}_i^n}{\mu} + \Delta t \frac{\dot{\gamma}}{2} \vec{e}_y \quad (2.77)$$

$$\vec{\theta}_i^{n+1} = \vec{\theta}_{EM_i}^n + \frac{\Delta t}{2\nu} \left[ \vec{K}_{EM_i}^{n+1} - \vec{K}_i^n \right] \quad (2.78)$$

Avec  $\vec{G}_{1i}^n = \frac{\vec{K}_i^n}{\nu} + \frac{\dot{\gamma}}{2} \vec{e}_y$ . L'algorithme complet pour la translation avec un cisaillement constant peut se résumer :

- 1 On sauvegarde les forces exercées sur les particules et les positions suivant  $\vec{e}_y$
- 2 On fait évoluer les positions des particules d'un pas d'Euler Maruyama (2.75)
- 3 On récupère les forces exercées sur les particules et les positions suivant  $\vec{e}_y$
- 4 On fait évoluer les positions des particules d'un pas de Runge Kutta (2.76)

L'algorithme complet pour la rotation avec un cisaillement constant peut se résumer :

- 1 On sauvegarde les couples exercés sur les particules
- 2 On effectue un changement de base sur les couples (base galiléenne vers base d'Euler)
- 3 On fait évoluer les positions angulaires des particules d'un pas d'Euler Maruyama (2.32)
- 4 On fait évoluer les quaternions des particules (2.36)
- 5 On normalise les quaternions  $q_{0i}^2 + q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2 = 1$
- 6 On récupère les couples exercés sur les particules
- 7 On effectue un changement de base sur les couples (base galiléenne vers base d'Euler)
- 8 On fait évoluer les positions angulaires des particules d'un pas de Runge Kutta (2.35)
- 9 On fait évoluer les quaternions des particules (2.36)
- 10 On normalise les quaternions  $q_{0i}^2 + q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2 = 1$

### 2.3.4.3 Tenseur des contraintes

Nous avons vu précédemment comment cisailier un matériau grace aux conditions aux limites périodiques de Lees-Edwards. Dans le cas où le système étudié est un solide, ce cisaillement va induire des contraintes que l'on va vouloir étudier. Cependant, les simulations de dynamique moléculaire ne traitent pas le système de manière continu, mais discrète. De plus le tenseur des contraintes est une donnée macroscopique que l'on cherche à obtenir avec les données microscopiques que la simulation nous met à disposition. Il faut donc l'étudier statistiquement pour être capable de relier les observables microscopiques avec les équations macroscopiques.

Irving et al [33, 43] ont démontré que cela est possible pour le tenseur contrainte  $\bar{\bar{\sigma}}$  et que celui-ci s'écrit comme l'addition d'un terme cinétique, qui ne dépend que de la vitesse des particules  $i$  contenues dans la cellule de simulation et d'un second terme qui dépend des forces d'interaction

$\vec{F}_{ij}$  entre particules  $i$  et  $j$  ainsi que de leurs positions relatives les unes par rapport aux autres  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{L^3} \left( \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right) \quad (2.79)$$

$\alpha$  et  $\beta$  désignant les coordonnées du tenseur  $\bar{\sigma}$  et des différents vecteurs et  $L^3$  le volume de la cellule de simulation. Une remarque est à faire dans cette équation : dans notre dynamique nous ne calculons pas les vitesses, nous n'avons donc accès qu'au terme dit de contact qui dépend des forces entre paires. Cela ne signifie pas que la contrainte due aux vitesses des particules n'existe pas, mais nous n'y avons pas directement accès. Il est possible décomposer le tenseur des contraintes pour obtenir la pression exercée dans le système.

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2.80)$$

On peut aussi remonter au module de cisaillement  $G$  grâce à la contrainte de cisaillement  $\sigma_{xz}$  et à la déformation  $\gamma$

$$G = \frac{\sigma_{xz}}{\gamma} \quad (2.81)$$

## 2.4 Percolation et coloring

Pour repérer la percolation, nous nous servons de l'algorithme de Newman et Ziff [58], développé pour les méthodes de Monte-Carlo, mais que nous avons adapté à nos systèmes.

Nous commençons par numéroter les particules de 1 à  $N$ , ce qui nous permet de les différencier les unes des autres. Nous appelons le numéro assigné à chaque particule, l'id de celle-ci. Pour chaque particule, on assigne également un nombre que l'on prendra égale à  $-1$  au début du test que nous appellerons le pointeur sur la particule. On repère ensuite les paires en interactions. Trois cas s'offrent à nous :

- Les pointeurs des deux particules sont égales à  $-1$ . Cela indique que les deux particules n'ont pas encore été repérées comme faisant parties d'un cluster. On crée donc un nouveau cluster composé de ces deux particules. On assigne au pointeur de la première particule son id, et au pointeur de la deuxième particule l'id de la première particule.
- Un des pointeurs des deux particules est différent de  $-1$ . Cela implique que l'une des deux particules appartient déjà à un cluster. On change donc la valeur du pointeur de la particule n'appartenant pas au cluster par la valeur du pointeur de la particule appartenant au cluster.
- Les pointeurs des deux particules sont différent de  $-1$  : les deux particules appartiennent à un cluster. Si leurs pointeurs respectifs sont égaux, ils appartiennent au même cluster, on ne fait rien. Si leurs pointeurs respectifs sont différents, ils appartiennent à deux clusters

distincts. Dans ce cas, on fusionne les clusters en faisant pointer tous les pointeurs d'un des deux clusters vers le deuxième cluster.

Une fois toutes les paires étudiées, on obtient un tableau de pointeurs. Le nombre de cluster, c'est à dire d'ensemble contenant au moins deux particules, est donné par le nombre de numéros différents que contient ce tableau. On obtient le nombre de particules par cluster en comptant le nombre de numéros identiques. Cela nous permet également de faire du coloring : on assigne à chaque particule d'un même cluster une couleur spécifique. Cette couleur change pour chaque cluster. On peut ainsi repérer facilement les différents clusters dans les visualisations.

Finalement, on repère la percolation en appliquant les méthodes précédentes uniquement sur les particules contenues dans la cellule de simulation, en ne prenant pas en compte les effets de bord périodique. On vérifie ensuite la percolation en regardant les paires particules/images : si les pointeurs de ces paires ont la même valeur, alors elles appartiennent au même cluster et il y a percolation.

# Chapitre 3

## Gels de polymères : questions et outils

### 3.1 Introduction

Un polymère est une molécule formée de l'assemblage d'un grand nombre d'unités élémentaires, appelées monomères, jointes entre elles par des liaisons covalentes. Ils présentent de très nombreuses formes : des chaînes linéaires plus ou moins longues, des structures étoilées, ou différents types de branchements. Ils peuvent être constitués de monomères identiques, ou de quelques monomères semblables, ou encore inclure des monomères très différents qui peuvent conférer à certaines parties des chaînes des propriétés physiques variées (hydrophile ou hydrophobe, par exemple). De ce fait, les polymères sont présents dans un très grand nombre de matériaux et y remplissent des rôles divers [90, 79, 64].

Des matériaux tels que les thermoplastiques sont essentiellement des polymères enchevêtrés. Ils subissent une transition de phase à haute température vers un état liquide. On les appelle alors des "fondus" de polymères. Les polymères tels que l'amidon ou le polyacrylamide sont solubles dans des solvants comme l'eau. Les solutions diluées de ces polymères présentent des propriétés visco-élastiques qui sont utiles pour l'industrie. Les élastomères sont des enchevêtrements de polymères que l'on rigidifie par réticulation, conférant au matériau des propriétés de solide élastique. On peut citer comme exemple la vulcanisation du caoutchouc. On retrouve également les polymères dans les ciments, où ils jouent des rôles encore mal compris, soit en évitant l'agglomération de particules colloïdales, soit en formant entre elles des ponts attractifs.

Les matériaux qui vont nous intéresser ici sont des gels de polymères : ce sont des solutions diluées de polymères qui peuvent s'attacher entre eux de sorte à former un réseau. On distingue généralement deux types de gels :

- les gels chimiques sont formés de polymères attachés entre eux par des liaisons irréversibles, typiquement covalentes. Le réseau est formé lors d'une réaction de prise, faisant, par exemple, intervenir certains catalyseurs, qui vont créer les liaisons (ou ponts) entre polymères. Une fois cette réaction interrompue, le réseau formé est invariant au cours du temps.
- les gels physiques sont constitués de polymères qui interagissent entre eux par des liaisons dites faibles, comme les liaisons de Van Der Waals, ou les liaisons hydrogènes. La formation

et la stabilité du réseau résulte de l'affinité de certaines branches de polymère entre elles. Les propriétés de ces gels dépendent d'un ensemble de facteurs extérieurs tels que leur degré de polymérisation, c'est à dire la taille moyenne des polymères individuels qui les compose, de la nature du solvant, de la température ou du pH

La gélatine est un exemple de gel physique. À température ambiante, le collagène est organisé le plus souvent sous forme de fibrilles composées de trois brins de polymères organique (des protéines) enroulés entre eux. La gélatine est obtenue par hydrolyse partielle du collagène : les brins se séparent en solution et forment des amas reliés entre eux par des triples hélices, formant ainsi un gel physique. La gélification de la gélatine est étudiée depuis de nombreuses années [30], mais le lien entre microstructure et rigidité macroscopique reste largement incompris [35].

Les hydrogels sont principalement des gels chimiques [38]. On les retrouve dans les lentilles de contact, et dans diverses applications biomédicales [38, 82]. Ils sont composés d'une matrice de chaînes polymères gonflée par une grande quantité d'eau ou de fluide biologique. On peut citer également les réseaux formés de polymères biologiques comme le chitosan qui réagit grâce au glutaraldehyde et forme des ponts covalents [1], l'actine, ou le collagène, qui constitue la matière première permettant la production de gélatine.

Les gels chimiques ou physiques sont donc essentiellement des réseaux ténus immergés dans des liquides et soumis à l'agitation thermique. Dès lors que le réseau est suffisamment ponté ces gels sont susceptibles de développer une résistance en contrainte. Ce sont alors des solides qui présentent, en général, un domaine élastique très étendu, les seuils de ruptures se situant typiquement à des déformations de l'ordre de 100 à 1000 pourcent [2, 10]. Cette propriété est une conséquence directe du fait que la contrainte est supportée par un réseau dilué et donc très déformable. Du fait de la dilution, les modules élastiques sont inévitablement faibles, de l'ordre de 1 à 10 kPa.

Le comportement des gels aux faibles déformations est donc a priori entièrement déterminé par la structure du réseau. Dans le cas des gels physiques, le réseau peut se restructurer au cours du temps ce qui introduit des effets visco-élastiques [88], mais cet effet est absent pour les gels chimiques. Dans tous les cas, comprendre comment le réseau détermine la réponse macroscopique des gels aux faibles déformations reste une question très largement ouverte. Par exemple, des différences notables existent entre des gels qui font intervenir des polymères très flexibles comme le polyéthylène, et des gels qui sont construits à partir de polymères ayant une rigidité importante comme l'ADN, ou comme l'actine qui compose le cortex des cellules.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de comprendre comment rationaliser le passage entre structure microscopique du réseau et comportement élastique macroscopique. Par souci de simplicité, nous nous concentrerons ici sur le cas de gels chimiques formés de polymères linéaires afin de nous concentrer exclusivement sur les effets liés à la topologie du réseau. Dans cette situation, les paramètres pertinents du problème sont la longueur des chaînes, leurs propriétés physiques (flexibilité, affinité avec le solvant, affinité entre elles), ainsi que les mécanismes de pontage lors de la réaction de prise. Pour les prendre en compte, nous allons nous attacher d'abord à construire un modèle de chaîne polymère puis nous chercherons à construire numériquement un réseau en simulant une réaction de prise. Enfin nous étudierons la réponse élastique du matériau obtenu.

La construction et la validation de notre modèle numérique nécessiteront de faire appel à un certain nombre d'éléments de la littérature, en particulier concernant les propriétés de chaînes polymères. Les notions nécessaires sont introduites dans ce chapitre où nous discutons aussi brièvement quelques modèles de gels de polymères. C'est au chapitre 4 que nous construirons et caractériserons un modèle de chaîne polymère qui nous permettra, au chapitre 5, d'étudier la formation et les propriétés de gels chimiques.

## 3.2 Modèles de chaînes polymères isolées

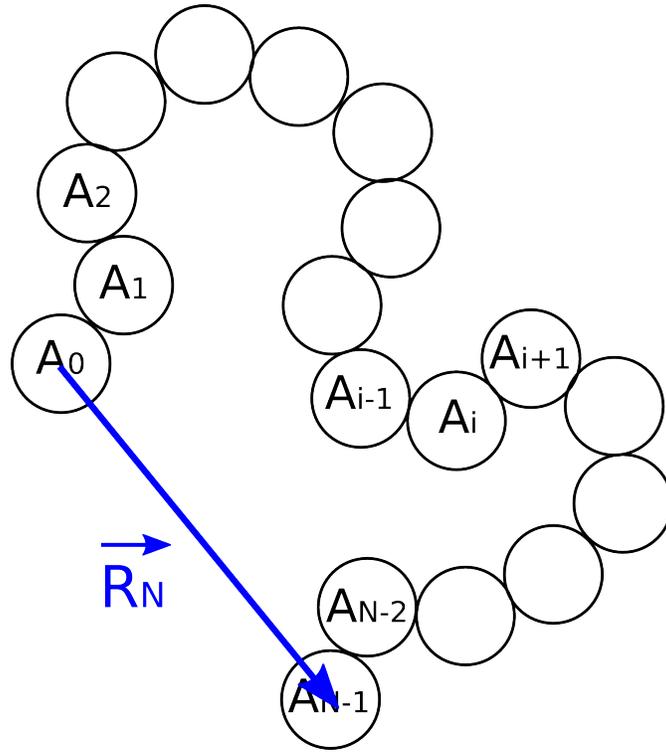
Nous nous concentrerons exclusivement dans le cas de gels formés de polymères linéaires semiflexibles. Pour calibrer notre modèle, il est nécessaire de faire appel à un certain nombre de propriétés connues d'une chaîne de polymère simple en solution. Une chaîne polymère linéaire est en effet un objet physique assez complexe. Les modèles qui peuvent être traités analytiquement s'appuient sur des hypothèses très simplificatrices, par exemple en négligeant toute interaction entre monomères éloignés, ce qui n'est pas très réaliste. Nous examinons ici quelques éléments théoriques qui nous aideront à calibrer notre modèle numérique de chaîne semiflexible.

### 3.2.1 Chaînes idéales flexibles

#### 3.2.1.1 Définition du modèle

Le modèle le plus classique de polymère linéaire est celui dit des "chaînes idéales" [73]. Il consiste à représenter un polymère par une chaîne de particules ponctuelles, dont chacune représente un monomère, en imposant uniquement que des particules voisines le long de la chaîne restent à distance fixée  $a$ . Toute interaction entre monomères non-voisins est complètement négligée : c'est une approximation très grossière, qui mène à des prédictions erronées sur certaines d'observables. Cependant, ce modèle reste d'un intérêt majeur, d'abord parce qu'il permet de comprendre l'origine et l'importance des effets entropiques en physique des polymères, et parce qu'il fournit une situation idéalisée de référence dans laquelle certains calculs peuvent être menés jusqu'au bout. Nous commencerons donc cette discussion par une présentation rapide des principales prédictions de ce modèle avant d'en examiner les limites.

## 3.2.1.2 Conformations à l'équilibre



**FIGURE 3.1** – Une conformation possible d'une chaîne flexible de  $N$  monomères. Le vecteur  $\vec{R}_N$  relie le centre du premier monomère au centre du dernier monomère.

Soit un polymère linéaire flexible composé de  $N$  monomères. Nous les numérotons dans l'ordre du contour de 0 à  $N - 1$  (voir figure 3.1). Nous noterons  $\vec{R}_i$  la position du centre du monomère  $i$ , et  $\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}$ , le vecteur reliant le centre de la particule  $i - 1$  au centre de la particule  $i$  et  $\vec{R}_N$ , le vecteur reliant le centre des monomères situés aux extrémités de la chaîne. Le vecteur reliant les extrémités du polymère est dénoté :

$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^{N-1} \vec{r}_i \quad (3.1)$$

D'une façon générale, on caractérise les conformations à l'équilibre d'un polymère par des grandeurs qui sont moyennées sur l'ensemble des configurations qu'il présente. Dans la suite la notation  $\langle \cdot \rangle$  dénotera cette moyenne qui à l'équilibre peut être vue aussi bien comme une moyenne d'ensemble que comme une moyenne temporelle. À partir de l'équation ci-dessus, il est évident que  $\langle \vec{R}_N \rangle = 0$ , ce qui est aussi nécessaire par isotropie. Les fluctuations du vecteur  $\vec{R}_N$  peuvent être

caractérisées simplement en écrivant :

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_N^2 \rangle &= \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N-1} \vec{r}_i \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^{N-1} \vec{r}_i \right) \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \end{aligned} \quad (3.2)$$

Puisque la norme des vecteurs  $\vec{r}_i$  est la même pour toute valeur de  $i$ , le produit scalaire  $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$  peut se reformuler en fonction de cette norme et des angles  $\theta_{ij}$  entre les vecteurs  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$ . On a alors

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle = a^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (3.3)$$

avec  $a$  la valeur de la norme des vecteurs  $\vec{r}_i$ .

Dans le modèle des chaînes idéales flexibles, la seule contrainte imposée est que les monomères voisins restent à distance  $a$ . Les angles  $\theta_{ij}$  entre segments successifs sont parfaitement indépendants, en conséquence de quoi, on a  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$  dès que  $i \neq j$ , de sorte qu'il ne reste que  $N - 1$  termes non nuls dans la somme ci-dessus, et donc  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle = (N - 1)a^2$ .

L'observable  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle$  fournit une information globale sur l'extension des chaînes. Des informations plus précises sont contenues dans la distribution de probabilités des valeurs de la distance  $\|\vec{R}_N\|$ . Pour un polymère linéaire idéal flexible composé de  $N$  monomères tel que  $N \gg 1$ , la distribution de probabilités  $P_{3dI}(\vec{R}_N)$  pour que le vecteur reliant les centres des extrémités de la chaîne soit le vecteur  $\vec{R}_N$  est le produit de trois gaussiennes [73]. Ces gaussiennes sont centrées en zéro et ont une variance  $\sigma_v = \frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{3}$ . La distribution de probabilités  $P_{3dI}(\vec{R}_N)$  s'écrit

$$P_{3dI}(\vec{R}_N) = \left( \frac{3}{2\pi \langle \vec{R}_N^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3\vec{R}_N^2}{2\langle \vec{R}_N^2 \rangle} \right) \quad (3.4)$$

La distribution de probabilités  $P_{3dI}(\|\vec{R}_N\|)$  pour que les centre monomères en bout de chaîne soient éloignés d'une distance  $\|\vec{R}_N\|$  est obtenue en intégrant l'équation précédente sur une sphère de rayon  $\|\vec{R}_N\|$

$$\begin{aligned} P_{3dI}(\|\vec{R}_N\|) &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \left( \frac{3}{2\pi \langle \vec{R}_N^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3r^2}{2\langle \vec{R}_N^2 \rangle} \right) \delta(\|\vec{R}_N\| - r) r^2 \cos \theta dr d\theta d\phi \\ &= 4\pi \|\vec{R}_N\|^2 \left( \frac{3}{2\pi \langle \vec{R}_N^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3\vec{R}_N^2}{2\langle \vec{R}_N^2 \rangle} \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

La conformation d'une chaîne peut aussi être caractérisée par son rayon de giration,  $R_g$  qui est défini comme :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \quad (3.6)$$

où  $\vec{R}_i$  est la position du centre du monomère  $i$  et  $\vec{R}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_i \vec{R}_i$  est la position du centre de masse du polymère. Le rayon de giration fournit une information sur la taille pour tout type de polymère (polymère branché, polymère en étoile, dendrimère, etc...). Il est notamment accessible dans les expériences grâce aux méthodes de diffusion aux petits angles. On peut réécrire l'équation précédente comme [73] :

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \left( \vec{R}_i - \vec{R}_j \right)^2 \quad (3.7)$$

Les quantités  $\langle R_N^2 \rangle$  et  $\langle R_g^2 \rangle$  donnent toutes deux des informations sur l'espace occupé par un polymère. En fait, elles sont reliées : dans le cas considéré ici de chaînes idéales, on a en effet [73]  $\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{6}$ , dans la limite des chaînes de longueur de contour infinie. Dans la suite, nous ne considérerons en fait que des chaînes de longueurs assez faibles. On peut montrer (voir annexe C.1) que la correction à apporter s'écrit comme  $\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{6} \frac{N+1}{N}$ .

### 3.2.1.3 Forces

Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés aux propriétés de la chaîne à l'équilibre, en l'absence de sollicitation. Considérons maintenant la façon dont une telle chaîne répond quand elle est soumise à des forces extérieures. Une sollicitation pertinente du point de vue mécanique consiste en deux forces opposées  $\vec{f}$  et  $-\vec{f}$ , alignées suivant un axe fixe dans le référentiel du laboratoire  $\vec{x}$ . Ces forces sont appliquées respectivement sur les centres des monomères de bout de chaîne. Un exemple expérimental de cette situation est une chaîne étirée dans un écoulement uniforme [63].

L'énergie libre d'une chaîne idéale flexible est exclusivement entropique. Les conformations d'une chaîne flexible idéale libre ne sont pilotées que par l'entropie. Si on ajoute des forces extérieures faibles, le travail qu'elles génèrent reste faible par rapport à l'énergie entropique [73]. L'énergie de la chaîne reste donc principalement d'origine entropique. La chaîne suit alors la loi de Hooke. La force nécessaire  $f$  pour que les monomères situés aux extrémités de la chaîne soient éloignés en valeur moyenne d'une distance  $\langle R_N \rangle$  s'écrit

$$f = \frac{3k_B T}{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}} \langle R_N \rangle \quad (3.8)$$

Le coefficient  $\frac{3k_B T}{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}}$  est appelé constante de raideur entropique d'une chaîne idéale flexible. Il varie linéairement avec la température. Cela implique que plus on chauffe la chaîne, plus il sera difficile de l'étirer. La nature purement entropique de ce type de polymère rend donc leurs propriétés très différentes d'autres matériaux comme les métaux qui perdent de la rigidité quand on les chauffe.

La loi de Hooke que nous avons énoncé pour les forces faibles n'est plus applicable quand les forces deviennent suffisamment fortes pour étirer les liaisons covalentes : leur énergie va concurrencer l'énergie entropique de la chaîne. Il devient alors de plus en plus difficile de l'étirer au fur et à mesure que l'on se rapproche de la conformation limite d'une ligne droite. En prenant en compte

l'énergie interne de la chaîne dans les calculs, on peut généraliser l'équation (3.8) [73]. La distance moyenne entre les extrémités d'une chaîne  $\langle R_N \rangle$  en fonction de la force  $f$  s'écrit alors comme

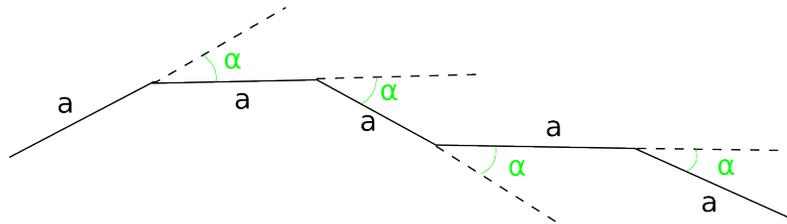
$$\langle R_N \rangle = R_c \left[ \coth \left( f \frac{\langle \bar{R}_N^2 \rangle_{f=0}}{k_B T R_c} \right) - \frac{1}{\left( f \frac{\langle \bar{R}_N^2 \rangle_{f=0}}{k_B T R_c} \right)} \right] \quad (3.9)$$

où  $R_c$  est la longueur du contour de la chaîne. Quand  $f \rightarrow 0$ , on retrouve l'équation linéaire (3.8). Quand  $f$  devient suffisamment grand, l'équation précédente dévie fortement de la linéarité et sature à sa valeur limite  $R_c$ .

### 3.2.2 Chaînes idéales semiflexibles, chaînes réelles

Le modèle de chaînes idéales flexibles permet d'expliquer l'apparition d'une raideur élastique associée à l'entropie. Mais il présente beaucoup de défauts. En particulier, il suppose que (i) les liaisons portées par un monomère sont parfaitement indépendantes, ce qui permet en principe aux chaînes de se déformer à très petite échelle ; (ii) que de monomères distants n'interagissent pas du tout. En pratique, ces deux hypothèses doivent être reconsidérées. D'abord parce que les liaisons covalentes dans lesquelles est engagé un monomère doivent en général être orientées de façon spécifiques les unes par rapport aux autres. Cela interdit des contorsions des chaînes à trop petites échelle, ce qui revient essentiellement à leur conférer un certain degré de rigidité. D'autre part, des monomères même distants ne peuvent pas se recouvrir à cause d'effet stériques. Il peuvent même dans certains cas développer des interactions attractives ou répulsives qu'il faut pouvoir prendre en compte.

#### 3.2.2.1 Chaînes idéales semi-flexibles



**FIGURE 3.2** – Modélisation d'une chaîne d'après le modèle de Kratky Porod. La chaîne est représentée par des segments de droites de longueurs  $a$  formant un angle  $\alpha$  entre chaque segment voisin

**3.2.2.1.1 Chaînes de Kratky Porod** Souvent, les angles entre monomères successifs ne sont pas arbitraires. L'idée de Kratky et Porod a été de les rendre constants. Ils ont représenté une chaîne comme un ensemble de maillons de longueur fixe  $a$  et tels que chaque paire de maillons successifs forme un angle  $\alpha$  constant. Une illustration schématique est visible sur la figure 3.2.

Soit  $\vec{r}_i$  le vecteur définissant le maillon d'ordre  $i$ , les contraintes sur ce vecteur s'expriment par les conditions :

$$\langle \vec{r}_i^2 \rangle = a^2 \quad (3.10)$$

$$\langle \vec{r}_{i+1} \cdot \vec{r}_i \rangle = a^2 \cos \alpha \quad (3.11)$$

La dépendance en angle, entre maillons successifs, induit des corrélations à longue distance sur la chaîne. En utilisant une relation de récurrence sur l'équation (3.11) on obtient la relation :

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = a^2 \cos \alpha^{\|j-i\|} \quad (3.12)$$

Comme  $\cos \alpha < 1$ , ces corrélations décroissent rapidement le long de la chaîne. On en déduit :

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle = a^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cos \alpha^{\|j-i\|} \quad (3.13)$$

Nous supposons par la suite que  $\alpha \ll 1$  et que la chaîne possède un grand nombre de maillons. On a alors  $\cos \alpha^{\|j-i\|} \approx \left(1 - \frac{\alpha^2}{2}\right)^{\|j-i\|} \approx e^{-\frac{\|j-i\|\alpha^2}{2}}$ . On pose  $\frac{\alpha^2}{2} = \frac{a}{l_p}$  où  $l_p$  est une longueur de corrélation liée aux chaînes de Kratky Porod que l'on nomme longueur de persistance. Elle définit la distance nécessaire entre deux maillons le long de la chaîne pour que les évolutions au cours du temps de leurs angles respectifs ne soient plus dépendantes l'un de l'autre. En utilisant ces relations dans l'équation (3.13), on obtient :

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle = a^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-\frac{\|j-i\|a}{l_p}} \quad (3.14)$$

Le fait que la chaîne possède un grand nombre de maillons, dont les paires sont reliées par des angles faibles, nous permet de passer d'un modèle discret à un modèle continu. On peut montrer [73] que dans ce modèle :

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle = 2l_p R_c - 2l_p^2 \left(1 - e^{-\frac{R_c}{l_p}}\right) \quad (3.15)$$

L'équivalent continu du modèle de Kratky Porod est nommé modèle des Worm Like Chains (WLC).

Notons que l'évolution des Worm Like Chains soumis à des forces extérieures est différente de celle des chaînes idéales flexibles. La relation (3.9) n'est donc plus valide. Pendant longtemps, il n'y avait pas de solutions analytiques simple à ce problème. On pouvait, cependant, approximer la solution grâce à la relation [56] :

$$f \frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}}{k_B T R_c} \approx \frac{2\langle R_N \rangle}{R_c} + \frac{1}{2} \left( \frac{R_c}{R_c - \langle R_N \rangle} \right)^2 - \frac{1}{2} \quad (3.16)$$

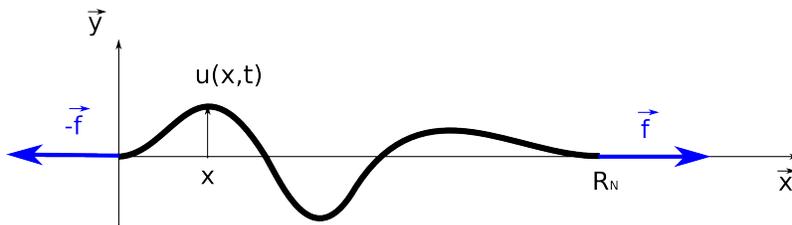
Cette relation n'est valide que pour les petites forces (régime entropique) et les grandes forces (chaînes étirée). Pour les forces intermédiaires, un décalage d'environ 15% apparaît.

Récemment, Dobrynin, Carillo et Rubinstein ont démontré une expression valable pour toutes valeurs de forces appliquées [24]. Elle s'écrit

$$\frac{f}{k_B T} = \frac{3\langle R_x \rangle}{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}} + \frac{2\langle R_x \rangle}{R_c a} \left[ \sqrt{\left( \frac{\kappa^2}{k T a} \right) + \left( 1 - \frac{2\langle R_x \rangle^2}{R_c^2} \right)^{-2}} - \sqrt{\left( \frac{\kappa^2}{k T a} \right) + 1} \right] \quad (3.17)$$

où  $R_x = \vec{R}_N \cdot \vec{e}_x$  la projection du vecteur reliant le centre des extrémités sur l'axe d'application des forces.

Cette expression permet de décrire à la fois le comportement des chaînes idéales flexibles et des chaînes idéales semiflexibles. Elle a également la particularité de bien décrire, pour toute intervalle de forces appliquées, la déformation des chaînes semiflexibles. Il est à noter que dans cette expression, le comportement d'une chaîne semiflexible dépend de son module de rigidité.



**FIGURE 3.3** – Chaîne de polymère assimilée à une poutre soumise à l'agitation thermique et à une force  $f$ . La position suivant  $\vec{y}$  de la chaîne au point  $x$  et au temps  $t$  est représentée par  $u(x, t)$

**3.2.2.1.2 Modèle de MacKintosh** Le modèle de MacKintosh [10] s'intéresse aux polymères linéaires presque totalement rigides sur les extrémités desquelles sont appliquées des forces. Dans ce modèle, on compare la chaîne semiflexible à un modèle de poutre de module de rigidité  $\kappa$ .

On considère un polymère linéaire dont les centres des monomères situés aux extrémités de la chaîne sont placés suivant un axe  $\vec{x}$  et sont distants au temps  $t$  de  $R_N$ . Ces centres sont soumis respectivement à deux forces  $\vec{f}$  et  $-\vec{f}$  dirigées suivant l'axe  $\vec{x}$ . Le premier centre définit l'origine d'un repère orthonormé  $O\vec{x}\vec{y}$ . Soit  $u(x, t)$  la position suivant  $\vec{y}$  du polymère au point  $x$  et au temps  $t$ . Les conditions aux limites sont fixées par  $u(0, t) = u(R_N, t) = 0$ . Une illustration de la chaîne est visible sur la figure 3.3.

Nous allons chercher une relation entre la contraction  $\Delta R = R_c - R_N$  et les forces appliquées. On suppose que la longueur du contour  $R_c$  est fixe dans le temps, c'est à dire que la poutre est inextensible. La contraction due aux fluctuations thermiques s'écrit (voir annexe D.3) :

$$\begin{aligned} \Delta R &= \int_0^{R_N} dx \left( \sqrt{1 + \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|^2} - 1 \right) \\ &\approx \frac{R_N}{4} \sum_q q^2 u_q^2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

avec  $u_q$  l'amplitude du mode  $q$  de la transformée de Fourier de  $u(x, t) = \sum_q u_q(t) \sin qx$ . L'énergie par unité de longueur  $H$  d'une poutre s'écrit (voir annexe D.2)

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \int_0^{R_N} dx \left[ \kappa \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + f \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] \\ &\approx \frac{R_N}{4} \sum_q (\kappa q^4 + f q^2) u_q^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

où nous avons utilisé les transformées de Fourier de  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$  et  $\frac{\partial u}{\partial x}$ . La chaîne étant assimilée à un modèle de poutre, on considère que cette énergie est celle de la chaîne. Sous une tension  $f$  constante, chaque mode est un degré de liberté indépendant du système. En appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, on trouve

$$\langle u_q^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\langle R_N \rangle (\kappa q^4 + f q^2)} \quad (3.20)$$

En prenant la moyenne par rapport au temps de l'équation (3.18) et en insérant le résultat précédent, on obtient l'équation :

$$\langle \Delta R \rangle (\kappa, f) = k_B T \sum_q \frac{1}{\kappa q^2 + f} \quad (3.21)$$

Il est à noter que le résultat précédent a été multiplié par deux. En effet, les raisonnements précédents ont été fait dans un plan. Le même raisonnement peut être fait dans les deux plans transverses à la chaîne. Il aboutit au même résultat, d'où la multiplication par un facteur deux.

Ici, nous pouvons d'abord étudier le cas où aucune force n'est appliquée sur la chaîne ( $f=0$ ). On a alors  $\langle \Delta R \rangle (\kappa, f = 0) = k_B T \sum_q \frac{1}{\kappa q^2} = \frac{\langle R_N \rangle^2 k_B T}{6\kappa}$ . On voit que  $\langle \Delta R \rangle$  varie linéairement avec l'inverse du module de rigidité  $\kappa$  et dépend linéairement de la température. Pour une force appliqués  $f$ , l'équation (3.21) se résout analytiquement. On peut montrer que (voir annexe D.4)  $\langle \Delta R \rangle (\kappa, f) = -\frac{k_B T}{2f} + \frac{\langle R_N \rangle k_B T}{2\sqrt{\kappa f}} \coth \left( \sqrt{\frac{f}{\kappa} \langle R_N \rangle} \right)$ . Il est à noter que le comportement des chaînes dans le modèle de MacKintosh est l'inverse de celui des chaînes flexibles. En effet, les chaînes étant presque rigides, leurs énergies sont majoritairement d'origine enthalpique. Cela implique que plus on augmente la température, plus elles se ramolissent.

Nous reprenons le modèle précédent, dans le cas où aucune force n'est appliquée sur la chaîne. L'énergie de la chaîne s'écrit :

$$H = \frac{\kappa}{2} \int_0^R dx \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 \quad (3.22)$$

Le modèle précédent suppose un système continu. Cependant, un polymère est un objet discret, composé de monomères rigides, reliés entre eux par des liaisons covalentes. Dans un modèle discret, le terme  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$  peut être assimilé au changement d'angle par unité de taille  $\frac{\theta_{i,i+1}}{a} = \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{a}$  entre les

monomères  $i$  et  $i + 1$ ,  $\theta_i$  et  $\theta_{i+1}$  étant défini comme les angles formés respectivement entre  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_{i+1}$  et l'axe  $\vec{x}$ . On peut modifier l'équation précédente de cette manière :

$$H = \frac{\kappa}{2} \sum_i \left( \frac{\theta_{i,i+1}}{a} \right)^2 \quad (3.23)$$

Par la suite, nous supposons que chaque angle  $\theta_{i,i+1}$  est indépendant des autres et constitue un degré de liberté du système. On peut alors utiliser le théorème d'équipartition de l'énergie. On obtient :

$$\langle (\theta_{i,i+1})^2 \rangle = \frac{ak_B T}{\kappa} \quad (3.24)$$

Soit deux points  $i$  et  $j$  de la chaîne tels que  $j > i$  et  $\theta_{i,j} = \theta_j - \theta_i$ , la différence des angles entre  $\theta_i$  et  $\theta_j$ . On a :

$$\begin{aligned} \langle \cos(\theta_{i,j}) \rangle &= \langle \cos(\theta_{i,i+1}) \cos(\theta_{i+1,j} - \theta_j) + \sin(\theta_{i,i+1}) \sin(\theta_{i+1,j} - \theta_j) \rangle \\ &\approx \langle \cos(\theta_{i,i+1}) \rangle \langle \cos(\theta_{i+1,j} - \theta_j) \rangle \\ &\approx \langle \cos(\theta_{i,i+1}) \rangle^{j-i} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Pour cette équation, nous avons utilisé l'indépendance des angles  $\theta_{i,i+1}$  et nous avons supposé que la chaîne était suffisamment rigide pour que  $\theta_{i,i+1} \ll 1$ . Il est possible d'utiliser un développement limité sur l'équation précédente. On a alors  $\langle \cos(\theta_{i,i+1}) \rangle^{j-i} \approx 1 - \frac{(j-i)\langle \theta_{i,i+1}^2 \rangle}{2} \approx e^{-\frac{(j-i)\langle \theta_{i,i+1}^2 \rangle}{2}}$ . Nous pouvons maintenant introduire l'équation (3.24) dans l'équation (3.25), ce qui nous donne :

$$\langle \cos(\theta_{i,j}) \rangle = \exp\left(-\frac{(j-i)ak_B T}{\kappa}\right) \quad (3.26)$$

Comme précédemment, nous avons multiplié le terme dans l'exponentielle par deux, pour prendre en compte des deux dimensions transverses à la chaîne. On voit qu'une longueur caractéristique  $\frac{k_B T}{\kappa}$  apparaît dans l'exponentielle. Ce terme définit la longueur à partir de laquelle les angles se décorrèlent le long de la chaîne. Par analogie avec le modèle de Worm Like Chains et l'équation (3.14), nous appellerons cette longueur de persistance  $l_p = \frac{\kappa}{k_B T}$ .

On peut désormais comparer le modèle des WLC au modèle de MacKintosh, dans le cas où aucune force extérieure n'est appliquée sur la chaîne. Le modèle de MacKintosh suppose des chaînes telles que  $\frac{R_c}{l_p} \ll 1$ . Pour comparer les deux modèles, nous allons nous placer dans cette limite et utiliser un développement limité à l'ordre 3 en  $\frac{R_c}{l_p}$  dans l'équation (3.15). Nous obtenons après développement :

$$\langle R_N^2 \rangle \approx R_c^2 \left( 1 - \frac{R_c}{3l_p} \right) \quad (3.27)$$

En prenant la racine de cette equation, nous avons :

$$\begin{aligned} \sqrt{\langle R_N^2 \rangle} &\approx R_c \sqrt{1 - \frac{R_c}{3l_p}} \\ &\approx R_c \left( 1 - \frac{R_c}{6l_p} \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Cela nous permet de définir  $\langle \Delta R \rangle = R_c - \sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle} \approx \frac{R_c^2}{6l_p}$ . La rigidité de la chaîne impose que  $R_c \approx \sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle} \approx \langle R_N \rangle$  et l'équation précédente se réécrit  $\langle \Delta R \rangle = \frac{\langle R_N \rangle^2}{6l_p}$ . On retrouve ici le même résultat que dans le modèle de MacKintosh. Ainsi, malgré la différence de nature, les deux modèles ont le même comportement pour des chaînes presque totalement rigides.

**3.2.2.1.3 Conformations des chaînes** On a vu que pour des chaînes idéales flexibles, il y avait un ratio précis entre le rayon de giration et les fluctuations de la distance entre extrémités. Il n'y a pas d'expression générale pour définir ce ratio pour des chaînes semi-flexibles. On notera, cependant, que pour des chaînes complètement rigides, c'est à dire pour des bâtonnets, on trouve que ce ratio est aussi constant[73] :  $\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{12}$ . Cette valeur est à corriger pour les chaînes de tailles finies (voir annexe C.2) et s'écrit :  $\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{12} \frac{N+1}{N-1}$ .

Le rapport  $\frac{\langle R_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$  varie donc en fonction de la rigidité de la chaîne sur l'intervalle  $[6 \frac{N}{N+1}, 12 \frac{N-1}{N+1}]$ . Plus ce rapport sera proche de la borne inférieure et moins la chaîne sera rigide. Inversement, plus ce rapport sera proche de la borne supérieure et plus la chaîne sera rigide.

### 3.2.2.2 Chaînes réelles

Tous les modèles dont on a discuté jusqu'à présent sont "idéaux" dans le sens où l'on néglige toute interaction entre monomères éloignés, c'est à dire qu'on inclut dans l'ensemble des configurations possibles des conformations de polymères dans lesquelles certains monomères non-voisins pourraient occuper la même position. C'est évidemment une approximation grossière puisque les effets stériques interdisent ce type de configurations.

Ces effets de volume exclu sont classiquement quantifiés dans la littérature en définissant [73] :

$$V_{exclu} = - \int_0^\infty f(r) d^3r \quad (3.29)$$

où  $f(r)$  est une fonction appelée fonction de Mayer. Elle est définie comme la différence entre le facteur de Boltzmann de deux particules dont les centres sont éloignés d'une distance  $r$  et le facteur de Boltzmann de deux particules dont les centres sont éloignés d'une distance infinie

$$f(r) = e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} - 1 \quad (3.30)$$

et où  $U(r)$  définit le potentiel d'interaction entre deux monomères qui ne sont pas en interaction covalente. Si les monomères "n'aiment pas" le solvant (par exemple des monomères hydrophobes dans de l'eau), ils auront tendance à se regrouper pour que la surface en contact avec celui-ci soit minimale. Le volume exclu sera alors négatif ( $V_{exclu} < 0$ ) et le polymère formera une structure compacte. Inversement, si les monomères "préfèrent" être en contact du solvant plutôt qu'entre eux, le polymère aura tendance à s'étirer et prendra des conformations plus proches d'une ligne droite. Le volume exclu sera alors positif ( $V_{exclu} > 0$ ).

Pour la distance au carré moyenne entre les centres des monomères, le volume exclu fait que certaines conformations sont plus difficiles d'accès que d'autres. Cela crée des corrélations entre les

angles. Il est d'usage, dans la littérature [73], d'utiliser la relation  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle \approx (N-1)^{2\nu} a^2$ ,  $\nu$  étant un exposant qui dépend de l'affinité entre les monomères et le solvant. A haute température, quand les monomères se comportent comme des sphères dures, on a  $\nu \approx 0.588$  [22]. Nous appellerons ces systèmes chaînes athermales.

Pour un polymère linéaire réel flexible composé de  $N$  monomères tel que  $N \gg 1$ , la distribution de probabilités  $P_{3dR}(\|\vec{R}_N\|)$  pour que les centres des monomères en bout de chaîne soient éloignés d'une distance  $\|\vec{R}_N\|$  se déduit des théories de renormalisation [22]. Elle n'est pas calculable analytiquement et nécessite des approximations. On peut l'estimer grâce à la formule

$$P_{3dR}(\|\vec{R}_N\|) \approx \|\vec{R}_N\|^2 \left( \frac{\|\vec{R}_N\|}{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}} \right)^{\theta_p} \exp \left( -D \left( \frac{\|\vec{R}_N\|}{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}} \right)^{\frac{1}{1-\nu}} \right) \quad (3.31)$$

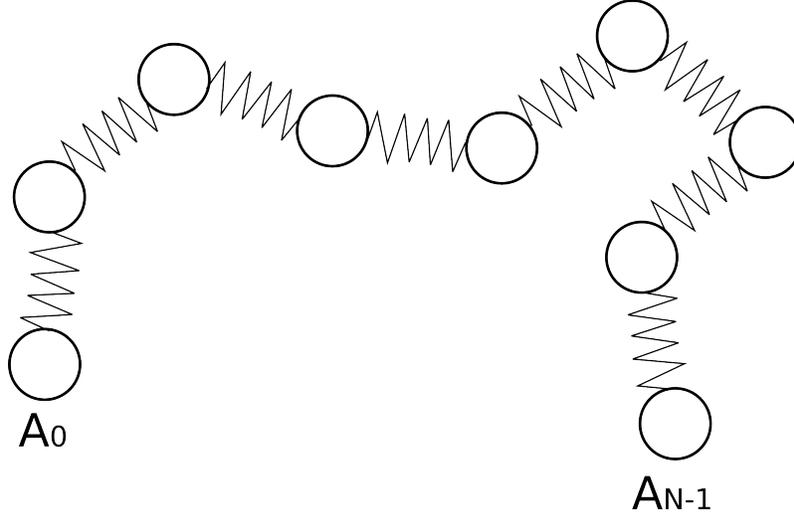
où  $\theta_p$  et  $D$  sont des constantes dépendantes du coefficient  $\nu$  et d'un coefficient  $\gamma$  qui ne dépend que de la dimension de l'espace. Ce coefficient est égal à  $\gamma = 1.16$  en trois dimensions [22]. On a alors  $\theta_p = \frac{\gamma-1}{\nu}$  et  $D = \left( \frac{(4-5\nu+\theta_p-\nu\theta_p)!}{(2-3\nu+\theta_p-\nu\theta_p)!} \right)^{\frac{1}{2(1-\nu)}}$ . Comme pour les chaînes idéales flexibles, cette approximation n'est valable que pour les longues chaînes.

L'énergie d'une chaîne réelle flexible n'est plus purement entropique : il faut prendre en compte l'énergie due au volume exclu des monomères. La force nécessaire pour que les monomères situés aux extrémités de la chaîne soient éloignés en valeur moyenne d'une distance  $\langle R \rangle$  s'écrit [73]

$$f \approx \frac{k_B T}{\sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}}} \left( \frac{\langle R_N \rangle}{\sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}}} \right)^{\frac{\nu}{1-\nu}} \quad (3.32)$$

On remarque que contrairement aux chaînes idéales flexibles, l'équation (3.32) n'est pas linéaire et dépend du coefficient  $\nu$ . Il est à noter que si le volume exclu est positif, c'est à dire si  $\nu > 0.5$ , la force nécessaire pour étirer la chaîne est plus faible que la force nécessaire pour étirer une chaîne idéale flexible.

### 3.2.3 Dynamique des chaînes : temps de Rouse



**FIGURE 3.4** – Polymère dans le modèle de Rouse. Les monomères, de taille  $a$ , sont reliés par des ressorts de constante de raideur  $\frac{3k_B T}{a}$

Les observables que nous avons vu jusqu'ici sont définies à l'équilibre. Elles ne fournissent aucune information sur la dynamique des chaînes. Pour cela, il est courant d'utiliser le modèle de Rouse [25].

Dans ce modèle, on représente un polymère par un ensemble de  $N$  sphères de taille identique  $a$ . Les liaisons covalentes sont représentées par des ressorts de constante de raideur  $\frac{3k_B T}{a}$ . Chaque sphère obéit aux équations de Langevin suramorties définies équations (2.30) et (2.31). Hormis les sphères situées aux extrémités, chaque particule  $i$  subit deux forces extérieures au fluide, dus aux particules  $i-1$  et  $i+1$ . Ces forces s'écrivent  $\vec{f}_{i-1 \rightarrow i} = -\frac{3k_B T}{a}(\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1})$  et  $\vec{f}_{i+1 \rightarrow i} = -\frac{3k_B T}{a}(\vec{r}_i - \vec{r}_{i+1})$ . L'équation régissant le mouvement de la particule  $i$  s'écrit :

$$\mu \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} = -\frac{3k_B T}{a} (2\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1} - \vec{r}_{i+1}) + \vec{\zeta}_i \quad (3.33)$$

Si la chaîne est suffisamment longue et la valeur de  $a$  suffisamment petite, on peut passer à la limite continue. L'équation précédente devient

$$\mu \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} = -\frac{3k_B T}{a} \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial n^2} + \vec{\zeta}_i \quad (3.34)$$

En ajoutant les conditions aux limites des extrémités de la chaîne  $\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial n} \Big|_0 = 0$  et  $\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial n} \Big|_{N-1} = 0$ , on peut montrer que cette équation possède une infinité de solutions correspondant au modes propres de la forme [25, 20] :

$$\vec{r}_{ip} = A_p \cos \frac{\pi i p}{N} e^{-\frac{t}{\tau_p}} \quad (3.35)$$

avec  $p = 1, 2, \dots$  un entier positif appelé mode et  $A_p$  l'amplitude du mode  $p$ . On voit apparaître le temps de relaxation  $\tau_p$  du mode  $p$  qui s'écrit :

$$\tau_p = \frac{\mu(Na)^2}{3\pi^2 k_B T p^2} \quad (3.36)$$

Le temps de relaxation le plus long  $\tau_1 = \tau_R$  est appelé "temps de Rouse". Il est égal à  $\tau_R = \frac{2\eta N^2 a^3}{\pi k_B T}$  et conditionne le comportement de la chaîne. Sur des temps supérieurs à celui-ci, la chaîne évolue de manière diffusive et se comporte comme un liquide. Sur des temps inférieurs, la chaîne a un comportement viscoélastique.

## 3.3 Des chaînes aux gels : modèles numériques

### 3.3.1 Modèles numériques de chaînes polymères

Un grand nombre de méthodes numériques ont été développées pour simuler des polymères, soit dans le but d'étudier les propriétés de chaînes simples, soit pour appuyer les études de fondus et verres polymériques, et enfin pour étudier les gels. Nous les classons ici en fonction du degré de réalisme qui est utilisé, en commençant par les plus approximatives parce qu'elles sont souvent les premières qui ont été utilisées.

D'abord on trouve les modèles de type "Dumbbell", qui s'appuient sur les prédictions des modèles théoriques, en particulier, des chaînes idéales, pour réduire un polymère à un ressort entropique. Dans ce modèle, le polymère est représenté par un couple de particules de masse nulle, connectées entre elles par un ressort, et dont la taille correspond à la distance moyenne entre les extrémités de la chaîne. Dans ce modèle, la force évolue de manière quadratique avec la distance : ce modèle ne pose pas de limite quant à la distance maximum entre les extrémités de celle-ci. Cette distance ne peut cependant pas être plus grande que la distance du contour de la chaîne. Pour remédier à ce problème, d'autres modèles ont été développés, comme le modèle FENE [73]. On peut également contrôler la rigidité des chaînes en ajoutant au potentiel une dépendance angulaire [36].

Les particules à patchs nous offrent une autre manière de simuler des polymères. Avec ces objets, chaque monomère, ou chaque blob peut être simulé. Il permet d'étudier la polymérisation de polymères en solution [41], ou des polymères isolés.

### 3.3.2 Modèles de gels de polymères

#### 3.3.2.1 Modèles effectifs

Un certain nombre de modèles de gels s'appuient sur une représentation effective des chaînes polymères. En deux dimensions, le Mikado Model [95] représente les polymères comme des filaments élastiques de longueur identique, placés aléatoirement en position et en angle dans la boîte de simulation. Leurs intersections sont identifiées comme les ponts du réseau. Ce modèle est purement mécanique et traite les filaments comme des tiges parfaitement élastiques. Les effets non linéaire

ne sont donc pas pris en compte. On peut cependant remédier à cela grâce au “floppy modes” [54]. D’autres modèles ont été développés pour simuler des gels de polymères en trois dimensions comme le modèle développé par Huisman et al. [42] qui utilise des simulation de Monte Carlo thermalisées sur des chaînes semiflexibles ou le modèle développé par Broedersz et al. qui ont développé un système basé sur un réseau en trois dimensions qui permet la simulation de longues chaînes [11].

Des modèles théoriques ont également été développés pour prédire le comportement sous contraintes des gels de polymères. Le plus simple est le Affine Network Model. Dans ce modèle, on considère un réseau élastique de dimension  $L_{x0}$ ,  $L_{y0}$  et  $L_{z0}$ . Si le réseau subit une déformation, ces dimensions vont changer. On peut alors les écrire comme  $L_x = \lambda_x L_{x0}$ ,  $L_y = \lambda_y L_{y0}$  et  $L_z = \lambda_z L_{z0}$ . On suppose que le réseau est formé de brin de polymères, chacun composés de  $N$  monomères. La distance entre les extrémité d’un brin avant la déformation s’écrit  $\vec{R}_0$  et ces projections suivant les axes  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$   $R_{x0}$ ,  $R_{y0}$  et  $R_{z0}$ . Dans le Affine Network Model, après la déformation, ces projections deviennent  $R_x = \lambda_x R_{x0}$ ,  $R_y = \lambda_y R_{y0}$  et  $R_z = \lambda_z R_{z0}$ . Le changement d’entropie de la chaîne pour les faibles déformations peut alors s’écrire

$$\begin{aligned} S(N, \vec{R}) - S(N, \vec{R}_0) &= -\frac{3}{2}k \frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}} - \frac{3}{2}k \frac{R_{x0}^2 + R_{y0}^2 + R_{z0}^2}{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}} \\ &= -\frac{3}{2}k \frac{(\lambda_x^2 - 1)R_{x0}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{y0}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{z0}^2}{\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}} \end{aligned} \quad (3.37)$$

L’entropie du réseau est la somme de la différence d’entropie des  $n$  brins individuels le composant.

$$\Delta S_{net} = -\frac{3k}{2\langle \vec{R}_N^2 \rangle_{f=0}} \left( (\lambda_x^2 - 1) \sum_{i=1}^n R_{x0}^2 + (\lambda_y^2 - 1) \sum_{i=1}^n R_{y0}^2 + (\lambda_z^2 - 1) \sum_{i=1}^n R_{z0}^2 \right) \quad (3.38)$$

Si les brins formant le réseau sont des chaînes idéales, on a  $\langle R_{x0}^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{x0}^2 = \frac{Nb^2}{3} = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle$ . L’équation précédente s’écrit alors

$$\Delta S_{net} = -\frac{nk}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (3.39)$$

En ignorant la contribution enthalpique, l’énergie libre s’écrit comme :

$$\Delta F_{net} = -T\Delta S_{net} = \frac{nk_B T}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (3.40)$$

Dans le cas d’un cisaillement simple, on a  $\lambda_x = \lambda$ ,  $\lambda_y = \frac{1}{\lambda}$  et  $\lambda_z = 1$  [87]. La contrainte de cisaillement s’écrit alors

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \frac{1}{V} \frac{\partial F_{net}}{\partial \gamma_c} \\ &= \frac{nk_B T \gamma_c}{V} \end{aligned} \quad (3.41)$$

avec  $\gamma_c = \left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right)$ .

Le Affine Network Model a été étendu récemment aux polymères semiflexibles de module de rigidité  $\kappa$  par Carrillo et al. [13]. La contrainte de cisaillement, dans ce modèle s'écrit

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \frac{1}{V} \frac{\partial F_{net}}{\partial \gamma_c} \\ &= \frac{nk_B T}{3V} \gamma_c \left( 3 + \frac{b_k}{a} \sqrt{\kappa + \left(1 - \frac{\gamma_c^2 - 3}{3k_B T}\right)^{-2}} - \frac{b_k}{a} \sqrt{\kappa^2 + 1} \right)\end{aligned}\quad (3.42)$$

avec  $b_k = \frac{a}{2} \frac{1 + \coth \kappa - \kappa^{-1}}{1 - \coth \kappa + \kappa^{-1}}$

### 3.3.2.2 Méthodes de simulations

Diverses méthodes de simulations sont utilisées pour simuler des gels de polymères. Les méthodes de Monte Carlo permettent de simuler des systèmes de grandes tailles mais restituent difficilement la dynamique. Ces méthodes peuvent être encore accélérées grâce à des algorithmes tels que la Brownian Cluster Dynamics ou la Event Driven Brownian Dynamics [66, 5]. En utilisant les particules à patches pour modéliser les monomères, ces algorithmes permettent aux auteurs d'étudier la polymérisation et le diagramme de phase de solutions de polymères.

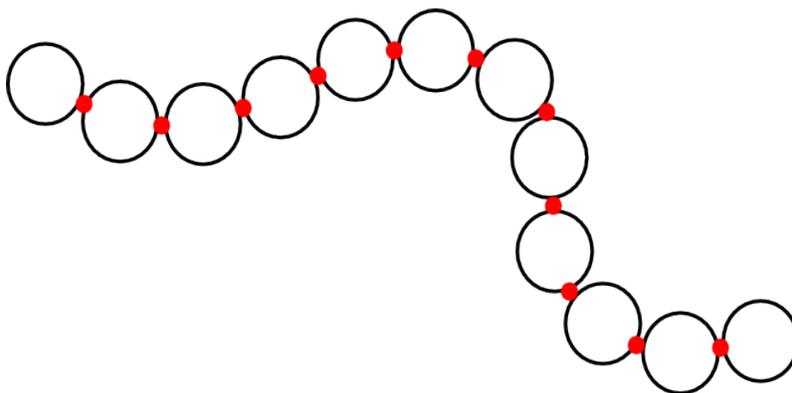
Cependant, les modèles actuels ne permettent pas de caractériser finement les propriétés des polymères individuels, et notamment l'effet de la rigidité sur le vieillissement et le module élastique d'un gel reste un sujet ouvert. Dans ce travail, nous chercherons à comprendre le rapport entre structure et comportement macroscopique pour des gels chimiques de polymères en suspension. On s'attachera en particulier à construire un modèle qui nous permette de mettre en oeuvre une cinétique réaliste de la formation de ponts, de sorte à travailler sur des topologies de réseaux qui sont pertinentes. On se limitera à des gels formés de polymères linéaires mais qui présentent différents degrés de rigidité afin de comprendre comment le caractère semiflexible des chaînes influence la topologie du réseau formé pendant la prise et, en fin de compte, les propriétés mécaniques. La construction de ce modèle s'effectuera en deux étapes. On commencera par construire un modèle de polymères linéaires que l'on va caractériser. Nous utiliserons ensuite ces chaînes pour former des gels chimiques dont on étudiera la réponse mécanique. Au cours de cette étude, un certain nombre d'éléments de la littérature nous seront utiles, d'une part concernant les propriétés des polymères linéaires isolés dans un solvant et d'autre part concernant l'état de l'art des propriétés des gels. Nous commencerons donc par rappeler les éléments de la littérature qui nous seront utiles dans cette partie.

# Chapitre 4

## Construction d'un modèle de polymères linéaires

### 4.1 Définition du modèle

#### 4.1.1 Potentiels d'interaction



**FIGURE 4.1** – Illustration en deux dimensions d'un polymère linéaire formé de 12 monomères. Les points rouges représentent les patches de notre modèle

On représente un polymère linéaire par une chaîne de monomères sphériques de taille identique, attachés entre eux par des liaisons insécables (covalentes). Ces liaisons mettront en jeu des patches qui rendent compte de l'existence de groupes chimiques spécifiques qui permettent la formation des liaisons covalentes avec les monomères voisins. Toutes les particules formant un polymère linéaire comporteront donc deux patches, sauf celles qui en définissent les extrémités, qui elles ne comporteront qu'un patch. Il sera possible de contrôler les propriétés des chaînes en jouant sur les paramètres des interactions. Une illustration d'une chaîne composée de douze monomères est donnée figure 4.1.

Nous distinguerons l'interaction entre monomères voisins qui représente les liaisons covalentes

et l'interaction entre monomères éloignés qui traduit les effets de volume exclu. L'interaction covalente s'écrit comme la somme de deux potentiels  $C_c(r_{ij})$  et  $C_p(r_{pq})$  où  $r_{ij}$  est la distance entre les centres et  $r_{pq}$  la distance entre leurs patchs qui assurent la liaison.

$$\begin{aligned} u(r_{ij}, r_{pq}) &= C_c(r_{ij}) + C_p(r_{pq}) \\ &= \epsilon \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} + \frac{1}{2} K r_{pq}^2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

L'interaction entre monomères qui ne sont pas reliés par une liaison covalente est centrale. Elle s'écrit :

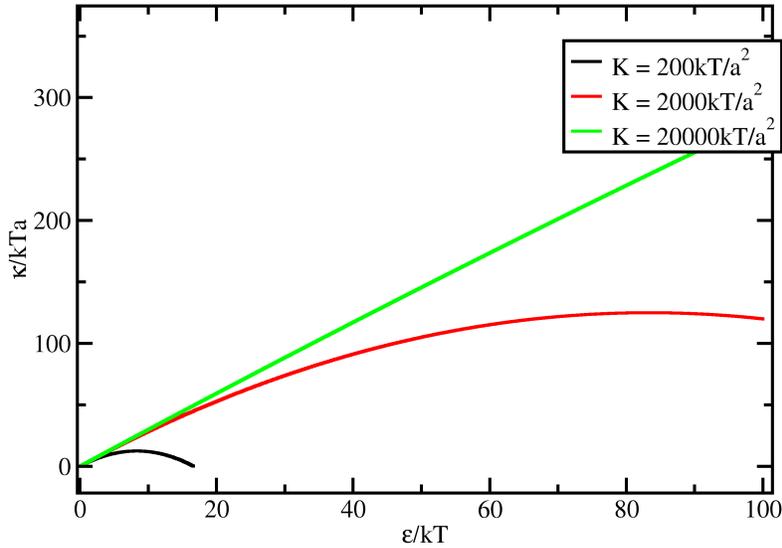
$$\begin{aligned} u(r_{ij}) &= C_0(r_{ij}) \\ &= \epsilon_0 \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Dans ces deux expressions, les interactions entre cœurs ont la même forme répulsive. Leurs énergies caractéristiques sont notées respectivement  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$ . L'interaction entre patchs est harmonique, ce qui interdit aux patchs liés de pouvoir se détacher et permet de mimer le comportement de liaisons covalentes. Cette interaction est caractérisée par une constante de raideur  $K$ .

Nous définissons une distance de cutoff égale à  $1.2a$  au-delà de laquelle les interactions sont nulles. A cette distance, le potentiel d'interaction entre monomères non voisins est  $u(r_{ij}) = 0.11\epsilon_0$ . Il y a donc un léger saut d'énergie. On s'assurera, lors de la mise en oeuvre de la simulation, que les monomères en interaction covalente soient maintenus à des distances très inférieures à ce cutoff ce qui nécessite d'utiliser des valeurs suffisamment grandes de la constante de raideur  $K$ . Etant donné qu'au cutoff, la distance minimale entre patchs est de  $0.2a$ , pour interdire l'ouverture de ces liaisons "covalentes" il faudra imposer  $\frac{1}{2}K(0.2a)^2 \gg k_B T$ .

## 4.1.2 Module de flexion

### 4.1.2.1 Module de flexion théorique



**FIGURE 4.2** – Courbes du module de flexion  $\kappa$  en fonction du paramètre  $\epsilon$ , obtenues grâce à l'équation (4.4) pour trois valeurs de  $K$ .

Au vu de la discussion du chapitre 2, on s'attend à ce que les liaisons covalentes définies par l'introduction de patches présentent une résistance en flexion. Les polymères linéaires de notre modèle seront donc, en fonction des paramètres choisis, plus ou moins semiflexibles. Pour caractériser leur rigidité d'un point de vue mécanique, on s'intéresse d'abord à la réponse d'une chaîne en flexion en l'absence de fluctuations thermiques. La conformation d'une chaîne à l'équilibre mécanique, ce qui correspond au minimum de l'énergie totale, est réalisée quand tous les monomères sont alignés. Les équations développées nous indiquent que la distance d'équilibre entre monomères  $2r_{eq}$  est solution de l'équation  $C'_c(2r_{eq}) + C'_p(2(r_{eq} - R)) = 0$ ,  $R$  étant la distance entre un patch et le centre de la particule à laquelle il est attaché. Pour notre modèle de chaîne de polymères, nous avons  $C'_c(r_{ij}) = -12\epsilon \frac{a^{12}}{r_{ij}^{13}}$  et  $C'_p(r_{pq}) = Kr_{pq}$  qui nous mène à

$$R = r_{eq} - \frac{6\epsilon a^{12}}{2^{13} K r_{eq}^{13}} \quad (4.3)$$

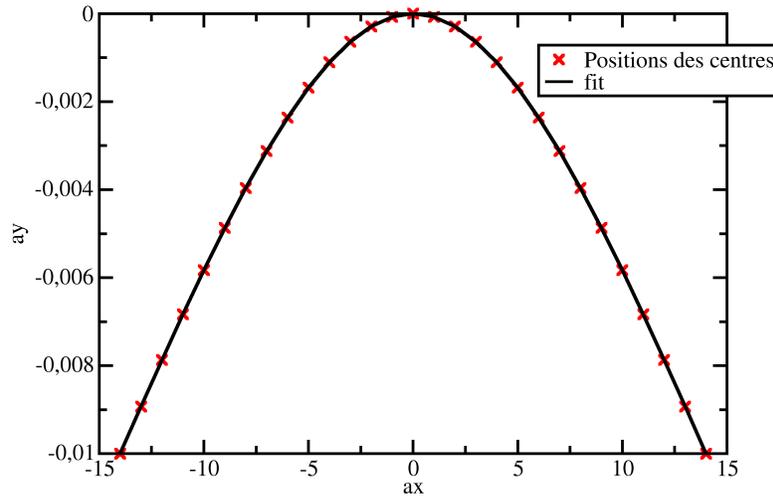
Pour garantir que la taille des monomères soit égale à  $a$ , on fixe  $r_{eq} = 0.5a$ . Cela impose  $R = 0.5a - \frac{6\epsilon}{Ka}$ , où l'on voit que  $R$  dépend linéairement du rapport  $\frac{\epsilon}{K}$ . Ces paramètres étant calculés, on peut obtenir la valeur du module de flexion  $\kappa$  grâce à l'équation (2.19)

$$\kappa = 3\epsilon a - 36 \frac{\epsilon^2}{Ka} \quad (4.4)$$

On remarque que le module de flexion théorique  $\kappa$  dépend des deux variables  $\epsilon$  et  $K$ . Nous avons représenté sur la figure 4.2 la courbe  $\kappa(\epsilon, K)$  en fonction de  $\epsilon$  pour trois valeurs de  $K$  ( $K = \frac{200k_B T}{a^2}$ ,  $K = \frac{2000k_B T}{a^2}$  et  $K = \frac{20000k_B T}{a^2}$ ).

Comme  $\kappa(\epsilon, K)$  est non monotone, nous n'avons accès, pour chaque valeur de  $K$ , qu'à un intervalle limité  $[0, \kappa_{max}]$  de valeurs. Pour pouvoir accéder à une large gamme de modules de flexion, il faut utiliser de grandes valeurs de  $K$ , ce qui garantit également que les patches des interactions covalentes restent proches, condition indispensable à la cohérence de la simulation. Mais utiliser de grandes valeurs de  $K$  pose des problèmes de stabilité algorithmique. Il sera donc nécessaire de trouver un compromis entre ces deux contraintes. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de prendre  $K = \frac{2000k_B T}{a^2}$ . Cela nous permet d'aller jusqu'à la valeur  $\epsilon_{max} = 83k_B T$ , soit un module de flexion théorique maximum égal à  $\kappa_{max} = 124k_B T a$ .

#### 4.1.2.2 Module de flexion numérique



**FIGURE 4.3** – Courbe de flexion obtenue pour  $N = 29$  et une déflexion  $\Delta y = 0.01a$ . Les croix rouges représentent les points numériques et la courbe noire représente le fit obtenu grâce à l'équation (4.5)

Pour valider notre modèle numérique, nous allons chercher à accéder numériquement au module de flexion des chaînes en effectuant un test à trois points en l'absence de fluctuations thermiques.

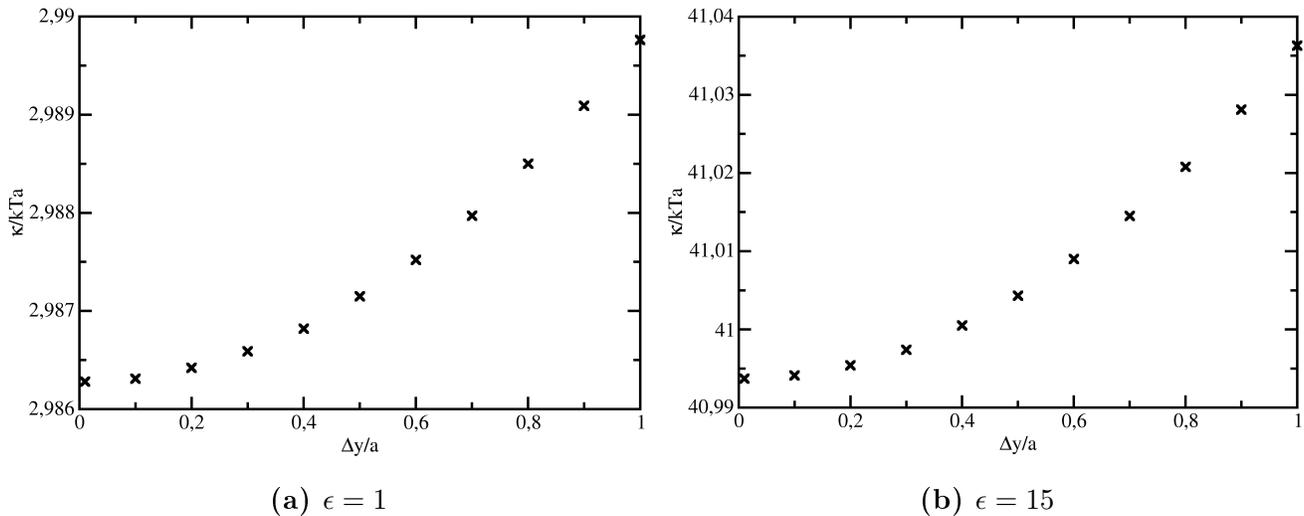
Nous commençons par placer les monomères à leurs positions d'équilibre ( $r_{eq} = 0.5a$  et  $\theta_{eq} = 0$ ). Nous obtenons une chaîne linéaire de longueur  $Na$ ,  $N$  étant le nombre de monomères. Pour effectuer le test à trois points, on place le polymère de sorte qu'il soit aligné avec l'axe  $\vec{x}$ . On déplace ensuite le monomère situé au milieu de la chaîne d'une distance  $\Delta y$  suivant l'axe  $\vec{y}$ , tout en maintenant les monomères de bout de chaîne attachés à l'axe  $\vec{x}$  ( $y = z = 0$ ). À noter que les monomères de bout de chaîne doivent pouvoir se déplacer librement le long de l'axe  $\vec{x}$  pour éviter de coupler la flexion avec un étirement de la chaîne qui introduirait une très forte contribution à la variation d'énergie,

étant données la valeur (large) du paramètre  $K$ . On rappelle que la théorie des poutres prédit qu'un cylindre rigide soumis à un test à trois points doit prendre la forme définie par l'équation suivante :

$$y = \frac{F}{12\kappa}|x^3| - \frac{FL}{8\kappa}x^2 \quad (4.5)$$

avec  $F$  la force exercée au centre du cylindre et  $x$  et  $y$  les positions de la ligne neutre. On compare cette expression avec les données numériques sur la figure 4.3 et on trouve une excellente concordance nous permettant d'obtenir une valeur numérique de  $\kappa$

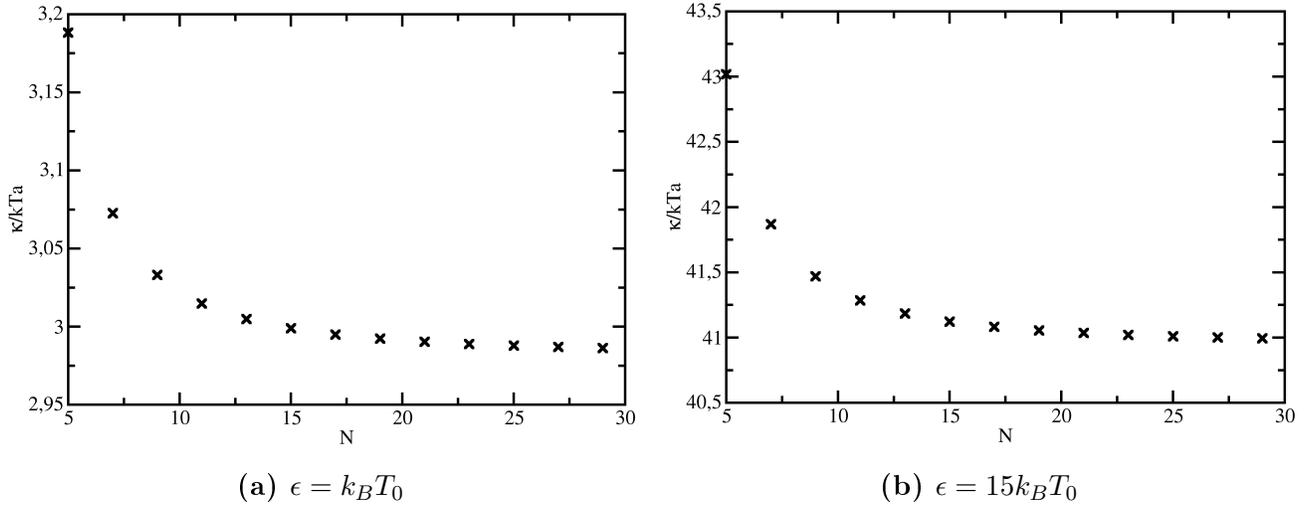
L'équation (4.5) n'est valable que dans une limite de réponse linéaire (flexion infiniment faible) et pour des chaînes de tailles suffisamment grandes pour que l'approximation continue puisse s'appliquer. Pour tester les effets non linéaires, nous commençons par utiliser différentes valeurs de déflexion  $\Delta y$  à une longueur de chaîne fixée ( $N = 29$ ). La figure 4.4 montre les mesures numériques de  $\kappa$  en fonction de  $\Delta y$  pour deux valeurs de  $\epsilon$ ,  $\epsilon = 1$  et  $\epsilon = 15$  (Dans la section suivante, nous précisons comment nos unités sont choisies. Notre unité d'énergie sera  $k_B T = \frac{1}{40} \text{eV}$ , l'énergie thermique à température ambiante. C'est dans cette unité que les valeurs de  $\epsilon$  sont donc à interpréter. Le test de flexion que l'on décrit ici, est cependant bien effectué en l'absence de fluctuations thermiques.) Il est à noter que, sur cette figure, l'échelle des valeurs de  $\kappa$  est très étirée et que les fluctuations de la mesure restent très faibles dans toute la gamme de  $\Delta y$  explorée. Pour une déflexion de  $\Delta y = a$  à  $\epsilon = 1$ , l'erreur relative n'est que de 0.7%. Nous prendrons, dans nos tests, une déflexion  $\Delta y = 0.01a$ .



**FIGURE 4.4** – Module de flexion  $\kappa$  trouvé grâce à l'équation (4.5) en fonction du déplacement  $\Delta y$  pour une chaîne de  $N = 29$  monomères

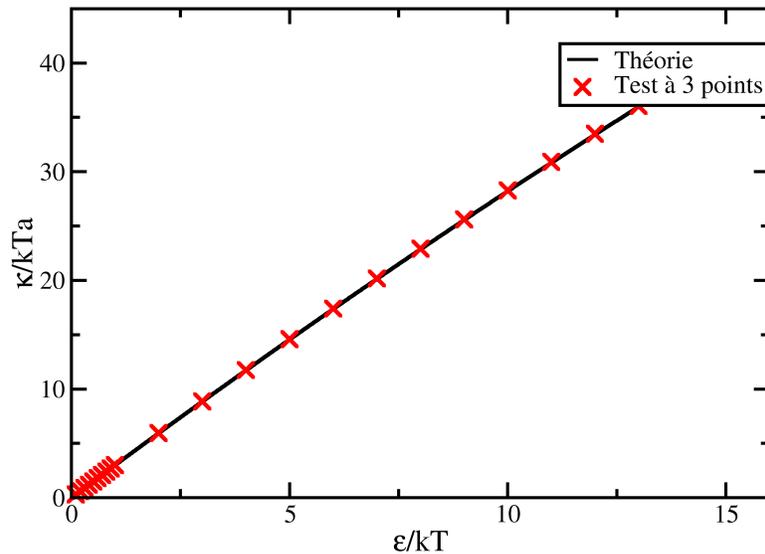
Pour qualifier l'effet de la taille des chaînes, on mesure les valeurs de  $\kappa$  pour différents  $N$  et deux valeurs de  $\epsilon$  ( $\epsilon = 1k_B T$  et  $\epsilon = 15k_B T$ ). Les résultats sont présentés sur la figure 4.5. Ici encore, l'échelle des  $\kappa$  est fortement dilatée mais on note très clairement des écarts à la prédiction

théorique pour les petites valeurs de  $N$  ce qui est manifestement un effet de discrétisation. Cela dit, la convergence vers une valeur limite avec  $N$  croissant est très rapide et l'on trouve déjà pour  $N = 19$  une erreur relative de 0.8% dans le cas où  $\epsilon = k_B T_0$  et de 0.1% dans le cas où  $\epsilon = 15k_B T_0$ .



**FIGURE 4.5** – Module de flexion  $\kappa$  en fonction du nombre de monomères  $N$  qui composent le polymère pour une deflection  $\Delta y = 0.01a$

Le test à trois points nous permet clairement d'accéder à la réponse linéaire pour  $N = 19$  et  $\Delta y = 0.01a$ . Nous avons donc mesuré  $\kappa$  pour différents  $\epsilon$  avec ces paramètres. Les données sont reportées figure 4.6 et comparées avec la prédiction théorique du module de flexion. Nous obtenons un excellent accord entre la théorie et le test à trois points.



**FIGURE 4.6** – Module de flexion  $\kappa$  en fonction de  $\epsilon$ . La courbe en trait plein correspond à la théorie et les croix correspondent aux tests de flexion à 3 points

### 4.1.3 Equations du mouvement et échelles physiques

Le modèle de chaîne que nous venons de définir va être utilisé par la suite pour modéliser des polymères linéaires en suspension dans un solvant et donc soumis à l'agitation brownienne. Le modèle a vocation à être utilisé d'une part pour représenter de façon pertinente la cinétique de prise d'un gel, un processus dont on peut penser qu'il est gouverné principalement par la diffusion des polymères, et d'autre part pour étudier les propriétés du gel ainsi formé. Dans les deux cas, les phénomènes qui nous intéressent interviennent à des temps longs par rapport au temps de Rouse. En effet, dans les systèmes dilués que nous regarderons, la formation de ponts chimiques durant la prise ne peut se produire que quand des segments de chaînes se positionnent de façon adéquate pour former des liaisons covalentes entre deux monomères. Par ailleurs, les propriétés mécaniques de la chaîne seront étudiées uniquement sous chargement statique, en cherchant à accéder à la réponse du gel moyennée sur des temps longs. Ces restrictions vont nous permettre de négliger les fluctuations de vitesse aux temps courts dont on sait qu'elle se décorrèle avec un temps caractéristique  $\tau_r = \frac{m}{\mu}$  et les vitesses angulaires au delà du temps caractéristique  $\tau_t = \frac{l}{v}$ . Pour un monomère de diamètre  $a$  évoluant dans l'eau, et en supposant sa masse volumique  $\rho \approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ , on peut estimer  $\tau_t = \frac{\rho a^2}{18\eta} \approx 10^{-14} \text{ s}$  et  $\tau_r = \frac{\rho a^2}{15\eta} \approx 10^{-14} \text{ s}$ .

Les équations de la dynamique utilisées dans notre modèle sont détaillées dans le chapitre 2. Nous les rappelons ici

$$\mu \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{F} + \sqrt{\mu 2k_B T} \vec{\zeta} \quad (4.6)$$

$$\nu \frac{d\vec{\theta}_s}{dt} = \vec{K} + \sqrt{\nu 2k_B T} \vec{\zeta} \quad (4.7)$$

Ces équations étant suramorties, aucun terme inertiel n'y apparaît. Nous pouvons donc les adimensionner en choisissant trois constantes  $a$ ,  $E_0$  et  $t_0$  qui fixent respectivement une échelle de longueur, une échelle d'énergie et une échelle de temps. L'échelle de longueur est fixée naturellement par le diamètre des monomères  $a$  mais les échelles d'énergie et de temps restent à définir. On introduit les variables adimensionnées suivantes

$$\vec{r} = \frac{\vec{r}}{a}, \quad \vec{\theta}_s = \vec{\theta}_s \quad (4.8)$$

$$\vec{F} = \frac{a}{E_0} \vec{F}, \quad \vec{K} = \frac{\vec{K}}{E_0} \quad (4.9)$$

$$\tau = \frac{t}{t_0}, \quad \tilde{\eta} = \frac{a^3}{E_0 t_0} \eta \quad (4.10)$$

$$\vec{\zeta}(\tau) = \sqrt{t_0} \vec{\zeta}(t) \quad (4.11)$$

Avec ces définitions, les équations (4.6) et (4.7) s'écrivent :

$$\frac{d\vec{r}}{d\tau} = \frac{\vec{F}}{3\pi\tilde{\eta}} + \sqrt{\frac{2k_B T}{3\pi\tilde{\eta}E_0}} \vec{\zeta} \quad (4.12)$$

$$\frac{d\vec{\theta}_s}{d\tau} = \frac{\vec{K}}{\pi\tilde{\eta}} + \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi\tilde{\eta}E_0}} \vec{\zeta} \quad (4.13)$$

où l'on vérifie que

$$\begin{aligned} t_0 \langle \zeta_\alpha(t) \zeta_\beta(t') \rangle &= \delta_{\alpha\beta} \delta\left(\frac{1}{t_0}(t - t')\right) \\ &= \langle \tilde{\zeta}_\alpha(\tau) \tilde{\zeta}_\beta(\tau') \rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

et où  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les indices cartésiens et  $\delta$  la fonction de Dirac.

Dans l'ensemble de cette étude, on adimensionnera les paramètres en fixant  $\tilde{\eta} = 1$  et  $E_0 = k_B T$ . Cela réduit les équations (4.12) et (4.13) à

$$\frac{d\vec{r}}{d\tau} = \frac{\vec{F}}{3\pi} + \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \vec{\zeta} \quad (4.15)$$

$$\frac{d\vec{\theta}_s}{d\tau} = \frac{\vec{K}}{\pi} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \vec{\zeta} \quad (4.16)$$

De ce choix d'adimensionnement, il résulte que l'unité de temps de notre simulation  $t_0$  s'écrit

$$t_0 = \frac{d^3 \eta}{E_0} \quad (4.17)$$

que l'on estime en prenant  $a \approx 10^{-9} m$  le diamètre d'un monomère,  $E_0 = k_B T \approx 4.10^{-21} J$  l'énergie thermique à température ambiante et  $\eta \approx 10^{-3} Pa.s$  la viscosité de l'eau. On obtient une unité de temps  $t_0 \approx 2.5.10^{-10} s$ .

Dans les simulations, nous choisirons de prendre un pas de temps de l'ordre de  $\delta t = 10^{-3}t_0 = 2.5 \cdot 10^{-13}$ . Ce pas de temps est plus grand que les temps  $\tau_t$  et  $\tau_r$  vus au début du paragraphe. Cela nous assure que l'on se trouve bien dans la limite suramortie. Durant un pas de temps  $\delta t$ , la particule diffuse d'une longueur de  $\approx a10^{-2}m$  et d'un angle de  $\approx 10^{-2}rad$ . Le temps de Rouse, quant à lui, dans le cas d'une chaîne composée de  $N = 30$  monomères, est égal à  $\tau_R \approx 572t_0$  et est égal à  $\tau_R \approx 6366t_0$  pour une chaîne composée de  $N = 100$  monomères. Dans la suite de l'exposé, toutes les simulations traitant les polymères linéaires isolés tourneront sur des temps de  $1000000t_0$ , ce qui nous assurera des moyennes convenables. Notons que dans la suite, nous travaillerons dans les unités d'adimensionnement.

#### 4.1.4 Paramètres

Les unités et la constante de raideur  $K$  de l'interaction hamonique  $C_p$  étant fixées, il ne reste, dans le modèle, que deux paramètres ajustables :  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$ . Nous avons vu que  $\epsilon$  affecte les propriétés mécaniques (semiflexibilité) de la chaîne. Il peut prendre continuellement toutes les valeurs comprises entre 0 et  $\kappa_{max} = 124$ , le cas  $\epsilon = 0$  nous donnant une rigidité nulle et donc une chaîne parfaitement flexible.

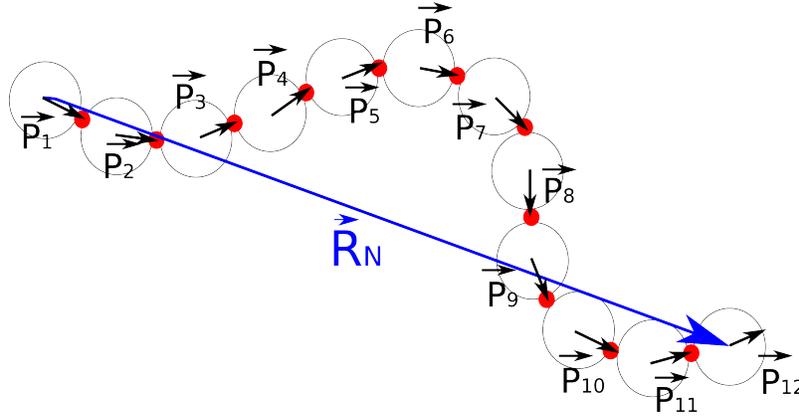
Le paramètre  $\epsilon_0$  module l'interaction entre les monomères éloignés le long de la chaîne, c'est à dire le volume exclu de ces monomères. En fonction des besoins, nous utiliserons deux valeurs de  $\epsilon_0$  :  $\epsilon_0 = 0$  ou  $\epsilon_0 = 1$ . En prenant  $\epsilon_0 = 0$ , nous rendons nulle l'interaction entre monomères éloignés. Leur volume exclu est donc nul : ce sont des chaînes idéales. Les données obtenues sur ces chaînes nous serviront à valider nos simulations. Le cas  $\epsilon_0 = 1$  nous permet de simuler des polymères "réels", c'est à dire présentant des effets de volume exclu.

On peut résumer les situations possibles comme ci-dessous :

- Les chaînes idéales flexibles ( $\epsilon = 0$  et  $\epsilon_0 = 0$ )
- Les chaînes idéales semi-flexibles ( $\epsilon \neq 0$  et  $\epsilon_0 = 0$ )
- Les chaînes réelles flexibles ( $\epsilon = 0$  et  $\epsilon_0 = 1$ )
- Les chaînes réelles semi-flexibles ( $\epsilon \neq 0$  et  $\epsilon_0 = 1$ )

Le volume exclu des monomères éloignés nous permet de définir un rayon effectif définissant une taille caractéristique des monomères. Pour  $\epsilon_0 = 1$ , le volume exclu s'écrit  $V_{exclu} = 4\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{1}{r^{12}}}\right) r^2 dr = 13.24$ . Cela nous donne un rayon d'exclusion  $r_{exclu}$  par paire de monomère en interaction de  $r_{exclu} = \left(\frac{3V_{exclu}}{4\pi}\right)^{-\frac{1}{3}} = 1.04$ . On définit le rayon effectif  $r_{eff}$  d'une particule comme la moitié du rayon d'exclusion  $r_{eff} = 0.52$ . Il est évident que dans le cas où  $\epsilon_0 = 0$ , le volume exclu et donc le rayon effectif sont nuls.

## 4.2 Caractérisation d'une chaîne isolée



**FIGURE 4.7** – Illustration en deux dimensions d'un polymère linéaire formé de 12 monomères. Les points rouges correspondent au placement des patches. Les flèches noires correspondent aux vecteurs  $\vec{p}_i$

Dans cette partie, Nous allons étudier une chaîne isolée libre, c'est à dire qui n'est soumise à aucune force extérieure autre que les forces browniennes et les forces de trainées visqueuses, dans le but de comprendre comment les paramètres du modèle déterminent les conformations de la chaîne. En particulier, nous visons à accéder à la rigidité de la chaîne à l'équilibre thermodynamique et à déterminer si elle correspond aux valeurs prévues par le calcul mécanique en flexion. La cellule est choisie suffisamment large pour éviter tout contact de la chaîne avec elle-même par périodicité.

En particulier, nous nous intéresserons aux corrélations angulaires le long des chaînes. Pour cela, nous définissons trois fonctions  $C_S$ ,  $C_E$  et  $C_{MG}$  tels que

$$C_S(i) = \langle \cos \theta_{1i} \rangle \quad (4.18)$$

$$C_E(i) = \langle \cos \theta_{iN} \rangle \quad (4.19)$$

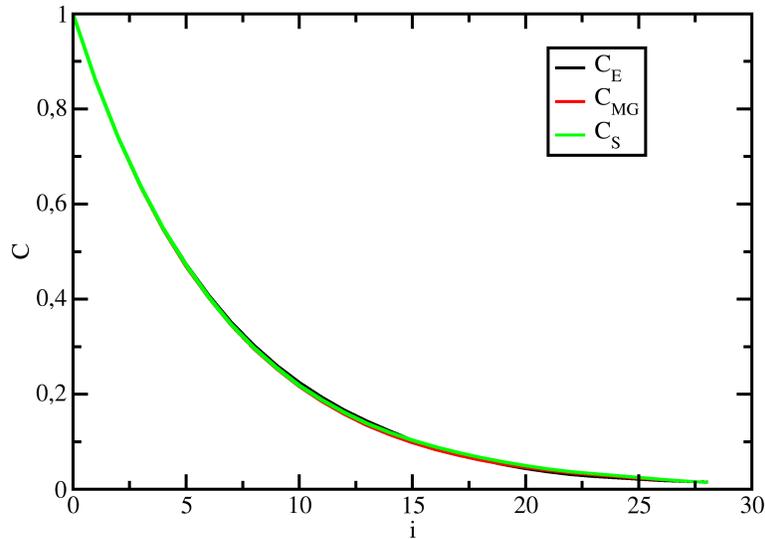
$$C_{MG}(i) = \frac{1}{M} \sum_{j=1, k=i, j-k=i}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (4.20)$$

avec  $M$  le nombre de fois ou  $j - k = i$ . Ces trois fonctions correspondent respectivement aux corrélations en angle le long de la chaîne par rapport au premier monomère, aux corrélations en angle le long de la chaîne par rapport au dernier monomère et à une moyenne glissante des corrélations en angle le long de la chaîne.

Pour déterminer  $\cos \theta_{ij}$ , nous utiliserons les vecteurs  $\vec{p}_i$  qui prennent leur origine au centre des particules  $i$  et qui ont pour direction la droite passant par les patches et le centre. Leur norme est égale au rayon des particules et ils sont dirigés vers le monomère d'indice supérieur. Une illustration est visible figure 4.7.

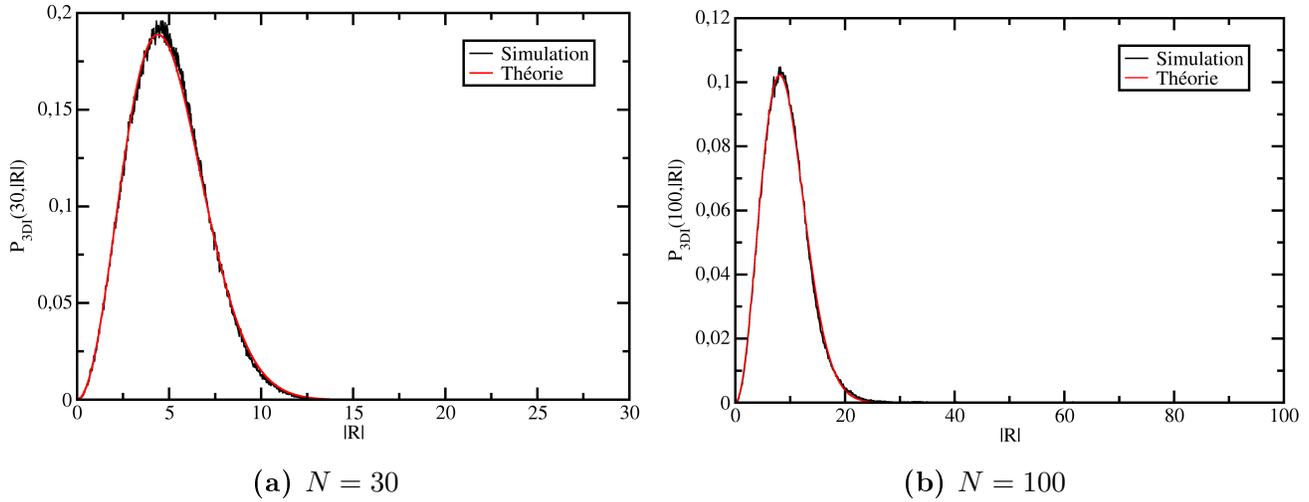
Par symétrie, les courbes obtenues grâce aux fonctions  $C_S$  et  $C_E$  doivent se superposer car  $C_S$  définit la corrélation en angle entre le premier monomère et le reste de la chaîne, et  $C_E$  entre le

dernier monomère et le reste de la chaîne. Nos polymères étant spatialement homogènes, il n'y a pas de raison physique pour que ces deux fonctions soient différentes. La comparaison avec  $C_{MG}$  est plus intéressante : elle nous permet de voir si, dans notre système, il y a un effet de bord sur la corrélation des angles. Il n'est, en effet, pas évident que la mobilité soit la même pour des particules en bout de chaîne et des particules en milieu de chaîne. Nous voyons, cependant, sur la figure 4.8 que les courbes obtenues pour ces trois fonctions dans le cas d'une chaîne semiflexible idéale composée de  $N = 30$  monomères et de module de rigidité  $\kappa = 2.98$  se superposent. Nous avons systématiquement vérifié que cette propriété reste vraie dans tous les cas étudiés et utiliserons donc systématiquement la fonction la fonction  $C_{MG}$  comme fonction de corrélation des angles. Dans la suite, nous allons successivement étudier le cas des chaînes idéales flexibles puis nous étendrons l'étude à des chaînes semiflexibles idéales. Nous terminerons par une étude des chaînes réelles dans notre modèle.



**FIGURE 4.8** – Fonctions de corrélation  $C_S$ ,  $C_E$  et  $C_{MG}$  pour une chaîne idéale semiflexible composée de  $N = 30$  monomères et de module de rigidité  $\kappa = 2.98$ , en fonction de l'éloignement entre monomères le long du contour  $i$

### 4.2.1 Chaînes idéales flexibles



**FIGURE 4.9** – Distribution de probabilités  $P_{3dI}(N, \|\vec{R}_N\|)$ . En noir : résultats numériques obtenues pour des chaînes idéales flexibles. En rouge : plot de l'équation (3.5)

Nous avons vu dans le chapitre 3 que dans le cas d'une chaîne idéale flexible, la théorie prédit que la distance entre extrémités vérifie  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle = N - 1$  alors que le rayon de giration vérifie  $\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{6} \left( \frac{N+1}{N} \right)$ . Les résultats numériques et théoriques obtenus sont résumés dans les tableaux 4.1 pour des chaînes composées de  $N = 30$  et  $N = 100$  monomères. Les résultats numériques sont en bon accord avec la théorie. Une légère déviation est mesurée pour les chaînes de  $N = 100$ , ce qui est attribuable à un problème d'échantillonnage, lié au temps de simulation. En effet, nous avons utilisé le même temps pour les deux tailles de chaînes. Cependant, le temps de Rouse des chaînes composées de  $N = 30$  monomères est très inférieur au temps de Rouse des chaînes composées de  $N = 100$  monomères. Cela implique que les moyennes sont moins bonnes pour les chaînes de  $N = 100$ .

N	$\langle \vec{R}_N^2 \rangle$	$\langle R_g^2 \rangle$	$\frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
30 <sub>th</sub>	29	4.99	5.81
30 <sub>simu</sub>	28.66	4.78	6.02

(a)  $N = 30$

N	$\langle \vec{R}_N^2 \rangle$	$\langle R_g^2 \rangle$	$\frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
100 <sub>th</sub>	99	16.66	5.94
100 <sub>simu</sub>	105.73	17.30	6.11

(b)  $N = 100$

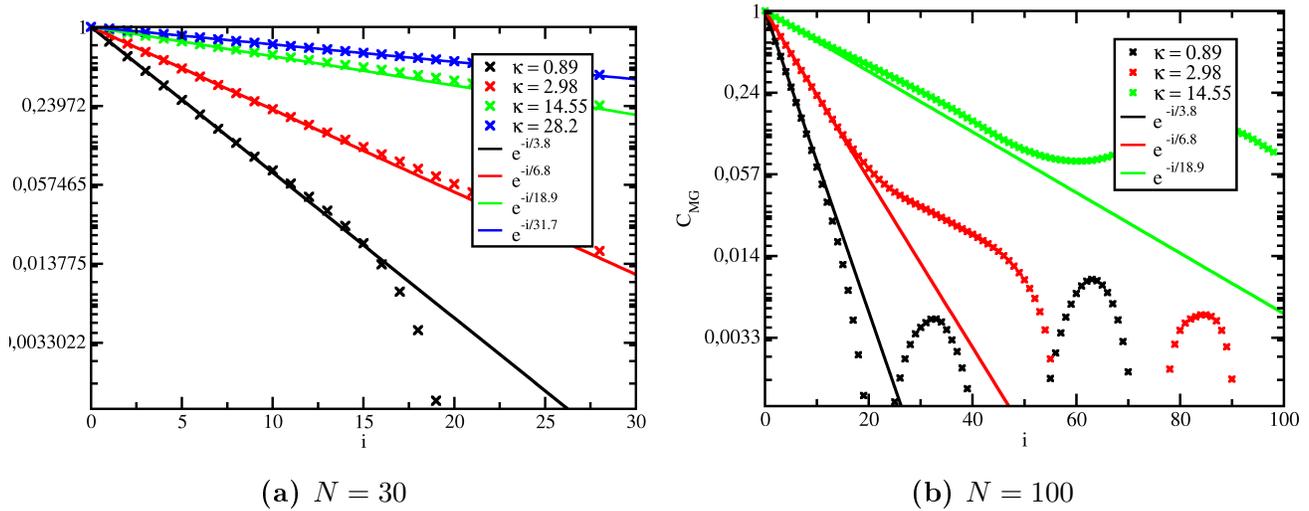
**TABLE 4.1** – Comparaison des valeurs théoriques et numériques de  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle$ ,  $\langle R_g^2 \rangle$  et  $\frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$  pour deux tailles de chaîne  $N = 30$  et  $N = 100$

Nous avons tracé sur les figures 4.9 les distributions de probabilités  $P_{3dI}(N, \|\vec{R}_N\|)$  théorique [73] et numérique pour deux chaînes composées de  $N = 30$  et  $N = 100$  monomères. Nous avons utilisé

l'équation (3.5) pour tracer la distribution de probabilités théorique. On remarque un bon accord entre la théorie et les données numériques, malgré la faible taille des chaînes.

Nous avons aussi mesuré la fonction de corrélation  $C_{MG}$  [équation (4.20)], pour deux tailles de chaîne  $N = 30$  et  $N = 100$  et constaté, comme attendu dans le modèle des chaînes idéales flexibles, qu'il n'y avait aucune corrélation entre les angles. Notre modèle numérique est donc en complète cohérence avec les prédictions du modèle théorique des chaînes idéales flexibles.

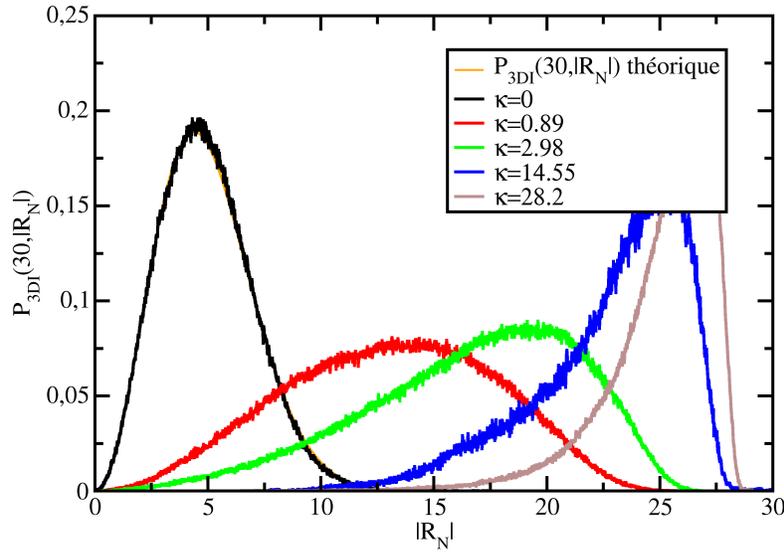
## 4.2.2 Chaînes idéales semiflexibles



**FIGURE 4.10** – Croix : fonctions de corrélation  $C_{MG}$  obtenues pour des chaînes semiflexibles. Traits : fit exponentiel

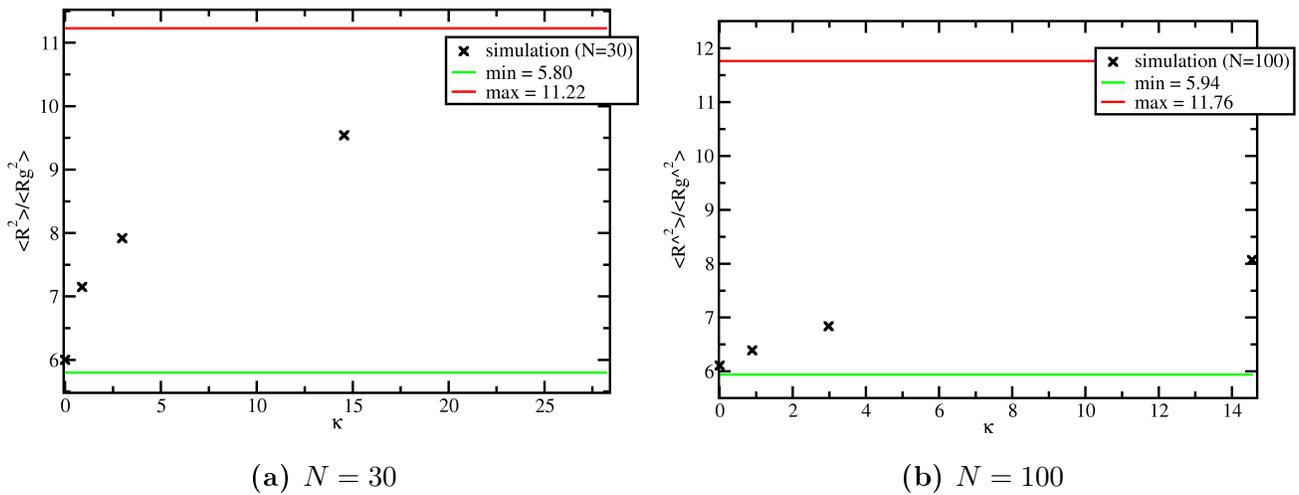
Tournons-nous maintenant vers le cas de chaîne idéales semiflexibles, qui est réalisé dans notre modèle numérique en prenant les paramètres  $\epsilon \neq 0$  et  $\epsilon_0 = 0$ . Ces résultats de simulations seront à comparer soit avec les prédictions le modèle de Kraty-Porod soit avec le modèle de MacKintosh, qui tout deux tentent de prendre en compte l'effet de la semi-flexibilité.

Nous avons vu que les angles devaient se décorréler de manière exponentielle avec une longueur caractéristique  $l_p$ . Les figures 4.10 nous montrent, en échelle logarithmique, la fonction  $C_{MG}$  définie par l'équation (4.20), ainsi qu'un fit des courbes obtenues par une exponentielle décroissante. On voit que ce fit représente bien les courbes, même si des erreurs apparaissent pour les chaînes composées de  $N = 100$  monomères au grand  $i$ . Cela nous permet de remonter aux longueurs de persistances numériques de nos chaînes.



**FIGURE 4.11** – Distributions de probabilités  $P_{3DI}(\|\vec{R}_N\|)$  pour différentes valeurs de modules de rigidités  $\kappa$ . En orange : plot de l'équation (3.5)

Nous avons tracé figure 4.11 les distributions de probabilités  $P_{3DI}(\|\vec{R}_N\|)$  pour différentes valeurs de modules de rigidité  $\kappa$ . Comme attendu, plus la chaîne est rigide, plus les distributions sont centrées sur les valeurs de  $\|\vec{R}_N\|$  les plus grandes.



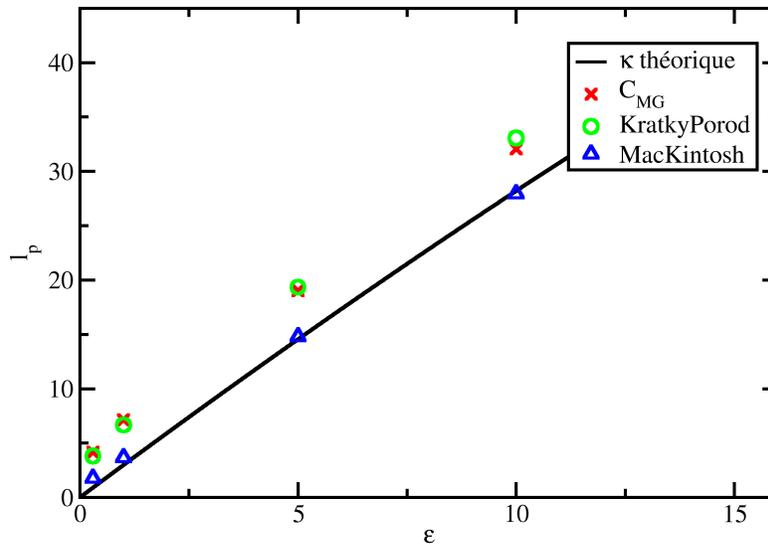
**FIGURE 4.12** – Rapports  $\frac{\langle R_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$  obtenus pour différentes valeurs de modules de rigidités  $\kappa$

Nous avons également vu que pour les chaînes idéales, le rapport  $\frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$  était borné entre deux valeurs  $\left[6 \frac{N}{N+1}, 12 \frac{N-1}{N+1}\right]$  et qu'il nous donnait une information sur la rigidité de la chaîne. Les figures 4.12 nous montrent ce rapport pour des chaînes composées de  $N = 30$  et  $N = 100$  monomères.

On voit que plus le module de rigidité  $\kappa$  augmente, plus la valeur de ce rapport augmente. Il est intéressant de remarquer que même pour un module de rigidité  $\kappa = 28.2$ , et donc une longueur de persistance proche de la longueur de la chaîne dans le cas d'une chaîne composée de  $N = 30$  monomères, le rapport  $\frac{\langle R_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$  reste éloigné de sa valeur limite 11.22. Cela laisse supposer que pour qu'une chaîne ait un comportement rigide, il faut que sa longueur de persistance nominale soit très supérieure à sa taille.

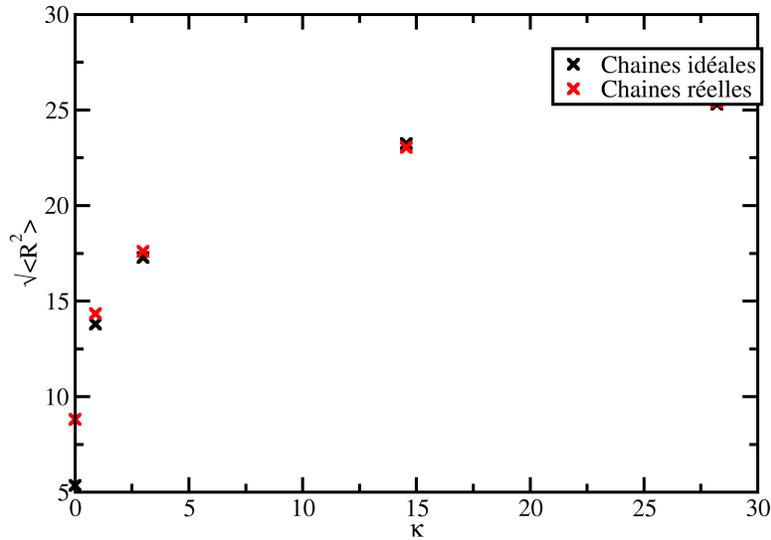
Les mesures de longueur de persistance obtenues à partir de la décorrélation angulaire des monomères, sont reportées figure 4.13. Nous avons tout d'abord, dans nos unités,  $l_p = \kappa$ . Nous avons ensuite les valeurs obtenues à partir des fonctions de corrélation des angles  $C_{MG}$ . Cette méthode est souvent utilisée pour déterminer la longueur de persistance. Elle est cependant remise en cause par certains auteurs [16, 17, 40] en comparant les valeurs obtenues avec une valeur "exacte" obtenue en sommant la corrélation en angles entre le premier monomère et les autres. Enfin, nous pouvons remonter à la longueur de persistance grâce au modèle des WLC et à l'équation (3.15), ainsi qu'au modèle de MacKintosh quand aucune force extérieure n'est appliquée sur la chaîne.

Nous avons représenté figure 4.13 les résultats obtenus. On remarque que le modèle de MacKintosh est étonnamment proche de l'équation théorique (4.4), même pour des valeurs de  $\epsilon$  faible, alors que le modèle est conçu pour étudier des chaînes presque rigides. Les valeurs obtenues grâce aux fonctions de corrélations et au modèle des WLC sont proches les unes des autres. Cela est dû au fait que l'on se sert de la corrélation des angles pour démontrer l'équation (3.15). Les valeurs mesurées pour  $l_p$  sont, cependant, un peu décalées de la valeur théorique attendue.



**FIGURE 4.13** – Longueurs de persistance obtenues par trait plein : équivalence  $l_p = \kappa$  tracé grâce à l'équation (4.4); croix rouges : équation (4.20); triangles bleus : modèle de MacKintosh; ronds verts : modèle des WLC

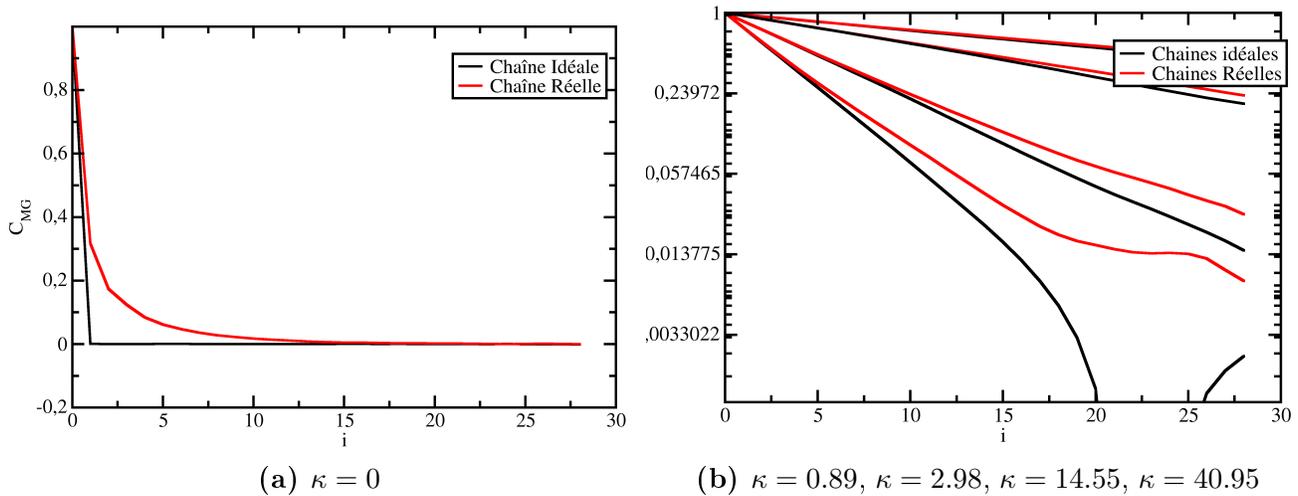
## 4.2.3 Chaînes réelles



**FIGURE 4.14** – Courbes représentant la variation de l’observable  $\sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}$  en fonction du module de rigidité  $\kappa$  pour : En noir : chaînes idéales de  $N = 30$  monomères ; En rouge : chaînes réelles de  $N = 30$  monomères

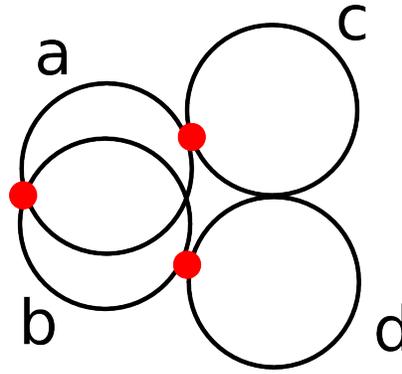
Les chaînes que nous avons considérées jusqu’à présent sont “idéales”, dans le sens où il n’y a aucune interaction entre monomères non voisins. En donnant une valeur finie au paramètre  $\epsilon_0$  nous traduisons l’existence d’effets de volume exclu qui en pratique dépendent de l’affinité des polymères pour le solvant.

La figure 4.14 compare l’observable  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle$  pour les chaînes réelles et des chaînes idéales. On voit que la valeur  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle$  est toujours plus grande pour les chaînes réelles, mais la différence entre les deux valeurs a tendance à diminuer à mesure que la chaîne devient rigide. Cela s’explique par le fait qu’une chaîne rigide n’offre pas les mêmes probabilités de rencontre entre monomères éloignés. Pour une chaîne suffisamment rigide, la probabilité devient nulle et la différence entre chaîne idéale isolée et chaîne réelle isolée perd son sens.



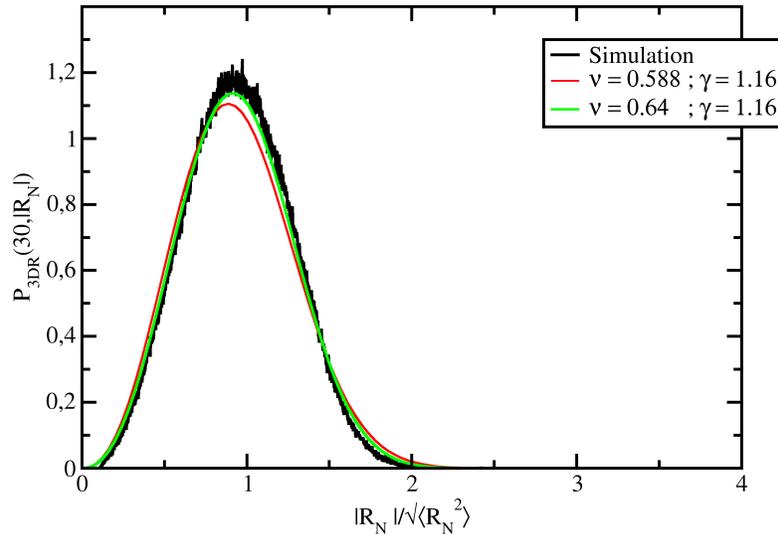
**FIGURE 4.15** – Fonctions de corrélations  $C_{MG}$  pour une chaîne de  $N = 30$  monomères en fonction de la distance entre monomère le long de la chaîne  $i$ . En noir : chaîne(s) idéale(s) ; En rouge : chaîne(s) réelle(s)

La figure 4.15a compare les fonctions de corrélations  $C_{MG}$  d'une chaîne réelle flexible et d'une chaîne idéale flexible composées chacune de  $N = 30$  monomères. Alors que les corrélations des angles des monomères deviennent nulles pour  $i > 0$  pour une chaîne idéale, les angles des monomères proches le long du contour d'une chaîne réelle sont corrélés jusqu'à une distance de quelques monomères. On peut expliquer ce phénomène dans notre modèle par le fait que bien que les monomères liés par une liaison covalente peuvent tourner librement les uns par rapport aux autres, les deuxièmes voisins possèdent un volume exclu. Ainsi, les petits angles sont plus difficiles à atteindre. On peut voir une modélisation en deux dimensions de ce phénomène figure 4.16 : la chaîne étant flexible, les monomères  $a$  et  $b$ , voisins le long de la chaîne, n'ont pas de volume exclu. Ils peuvent donc se recouvrir. Cependant, les monomères  $c$  et  $d$ , dans le cas d'un polymère réel, possède un volume exclu. On voit que cette répulsion stérique limite l'exploration des petits angles des particules  $a$  et  $b$ .



**FIGURE 4.16** – Illustration de quatre monomères voisins dans une chaîne réelle ( $\epsilon \neq 0$ ) parfaitement flexible ( $\epsilon_0 = 0$ ). Les particules  $a$  et  $b$  n'ont pas de volume exclu ( $\epsilon = 0$ ) mais les particules  $c$  et  $d$  en possèdent un ( $\epsilon_0 = 0$ ) et ne peuvent donc pas se recouvrir. Les points rouges représentent les patches.

On peut voir sur la figure 4.15b la comparaison entre les fonctions de corrélations  $C_{MG}$  de chaînes réelles semiflexibles et de chaînes idéales semiflexibles composées de  $N = 30$  monomères. On voit que cette fonction décroît moins vite pour les chaînes réelles. La décroissance exponentielle de la corrélation des angles ne marche, en effet, que pour des chaînes idéales. Il a été montré dans la littérature [75] que celle-ci ne s'applique pas pour les chaînes réelles et que la notion même de longueur de persistance reste floue pour ces polymères. Nous transposerons, cependant, les valeurs de longueur de persistance trouvées pour les chaînes idéales aux chaînes réelles.



**FIGURE 4.17** – Distributions de probabilités  $P_{3dR}(30, \|\vec{R}_N\|)$  pour une chaîne réelle flexible. En vert : plot de l'équation (3.31) pour  $\nu = 0.588$  et  $\gamma = 1.16$ ; En rouge : plot de l'équation (3.31) pour  $\nu = 0.64$  et  $\gamma = 1.16$

Nous avons représenté figure 4.17 la distribution de probabilité  $P_{3dR}(\|\vec{R}_N\|)$  obtenu numériquement pour une chaîne réelle flexible. Nous avons ensuite tracé sur cette figure l'équation (3.31) en considérant deux cas. Le premier est une chaîne réelle athermale. Les coefficients  $\nu = 0.588$  et  $\gamma = 1.16$  sont alors bien définis dans la littérature. On obtient des valeurs de  $\theta_p = 0.27$  et de  $D = 1.27$ . On obtient la courbe rouge sur la figure 4.17 qui se rapproche de distribution de probabilité  $P_{3dR}(\|\vec{R}_N\|)$  numérique, mais qui ne la fit pas parfaitement. Nous avons observé cependant qu'un meilleur fit était possible en utilisant l'équation (3.31) avec les coefficients  $\nu = 0.64$  et  $\gamma = 1.16$ , coefficient qui ne dépend que de la dimension de l'espace. On obtient alors valeurs de  $\theta_p = 0.25$  et de  $D = 1.04$ . On obtient la courbe verte sur la figure 4.17 plus proche de la distribution de probabilité numérique.

## 4.3 Réponse d'une chaîne à des forces extérieures

### 4.3.1 Méthode

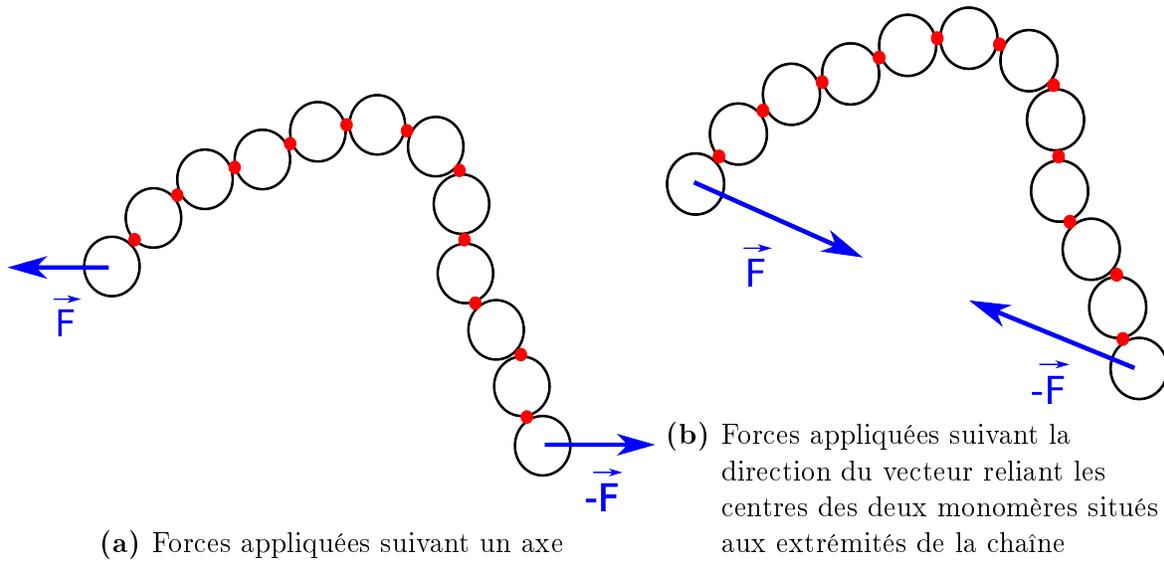
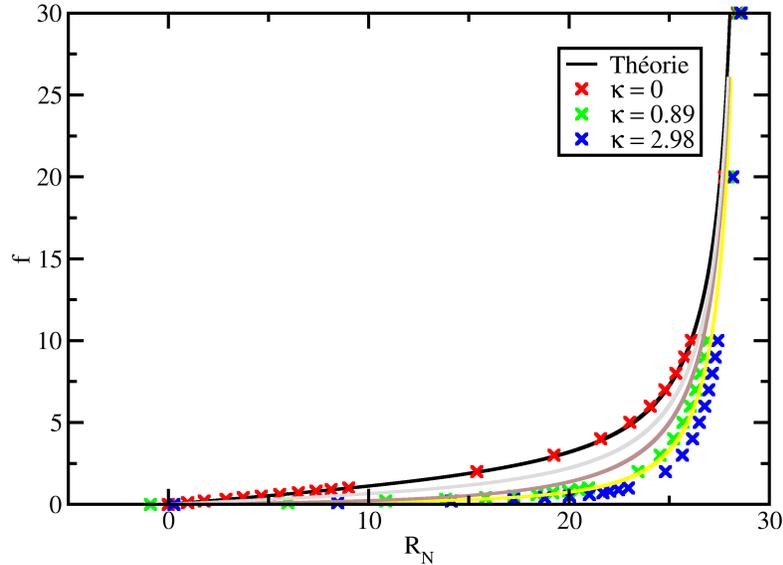


FIGURE 4.18 – Représentations schématiques de chaînes soumises à des forces extérieures.

Dans cette section, nous allons étudier la réponse de nos chaînes à des forces extérieures. Les forces seront toujours de même norme, de directions opposées, et seront appliquées sur les centres des monomères de bouts de chaîne. Deux méthodes seront utilisées : dans la première, les forces seront dirigées suivant un axe fixe dans le référentiel du laboratoire ; dans la deuxième, elles seront dirigées suivant la direction du vecteur reliant ces centres. Ces deux protocoles sont illustrés figure 4.18.

Notons que les modèles développés section 3 supposent que les chaînes étudiées sont inextensibles. En réalité il y a une très légère extensibilité de nos chaînes, car l'interaction entre patches est harmonique. Mais cet effet est essentiellement négligeable puisque nous utilisons une très grande valeur de  $K$ .

### 4.3.2 Chaînes soumises à des forces dirigées suivant un axe fixe dans le référentiel du laboratoire

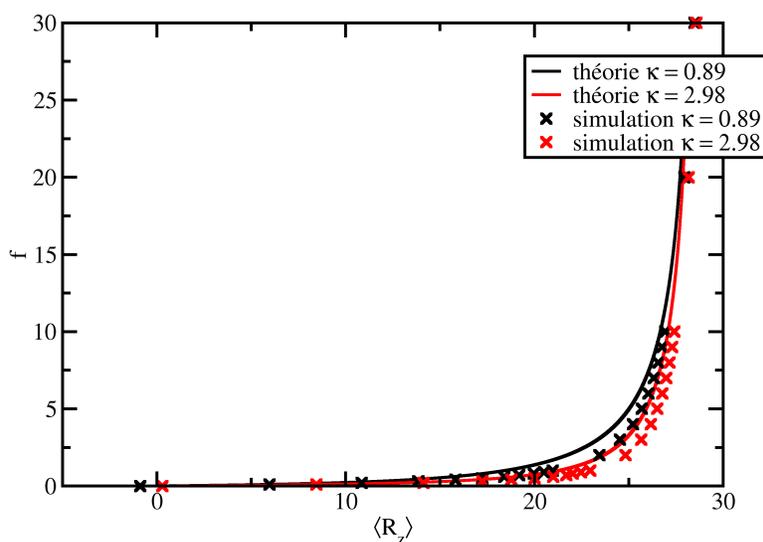


**FIGURE 4.19** – Forces  $f$  en fonction de la distance entre les centres des extrémités  $\langle R_N \rangle$ . La courbe en noire représente un fit de l'équation (3.9).

Pour commencer, nous nous intéressons au protocole dans lequel les forces sont orientées par rapport à un axe fixe dans le référentiel du laboratoire. La force est reportée figure 4.19 en fonction de la distance moyenne  $R_N$  entre les extrémités. Bien sûr, cette force s'annule quand  $R_N$  est égale à sa valeur à vide. Dans ce test, il n'est pas possible de maintenir les extrémités à des distances inférieures à  $R_N$ , parce que les configurations correspondantes sont instables (le polymère tourne dans son ensemble pour se mettre en extension). Les forces ne peuvent donc servir qu'à mettre la chaîne en extension. La courbe noire représente un fit de l'équation (3.9), valable pour les chaînes idéales flexibles. On voit que cette équation est en bon accord avec nos simulations.

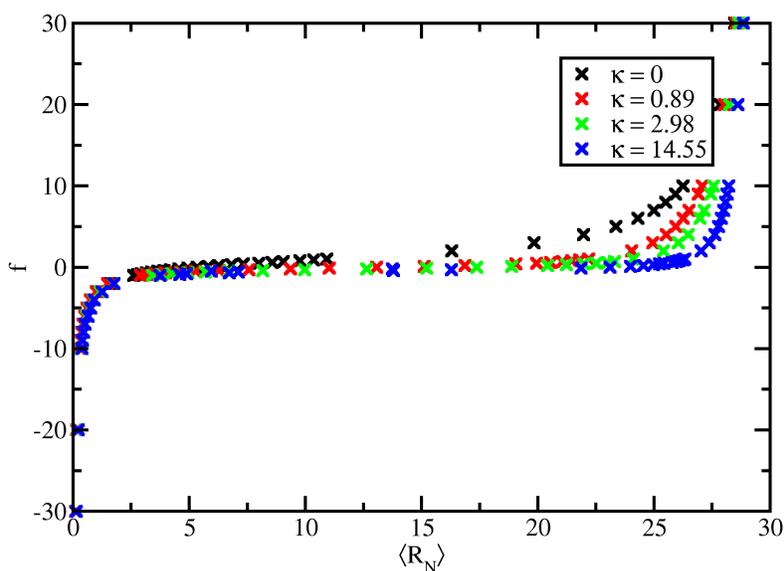
Nous voyons aussi que plus la chaîne est rigide, plus il est facile de l'étirer. Cela est évidemment parce qu'augmenter  $\kappa$ , c'est à dire la longueur de persistance  $\ell_p$ , revient à diminuer le nombre de segments de Kuhn de la chaîne [73], ce qui réduit les contributions entropiques à l'énergie libre. C'est un résultat attendu de la physique des polymères, mais assez contre-intuitif : plus les chaînes sont rigides (en flexion), plus elles présentent un module faible (en extension).

La figure 4.19 nous montre la comparaison entre l'équation développée par Dobrynin, Carrillo et Rubinstein (3.17). Les courbes obtenues sont légèrement décalées par rapport à nos données numériques.



**FIGURE 4.20** – Forces  $f$  en fonction de la projection de la distance entre les centres des extrémités  $\langle \vec{R}_N \rangle$  sur l'axe  $\vec{e}_z$ . Les courbes en traits pleins représentent des fit de l'équation (3.17)

### 4.3.3 Chaînes soumises à des forces dirigées suivant la direction du vecteur reliant les centres de ses extrémités



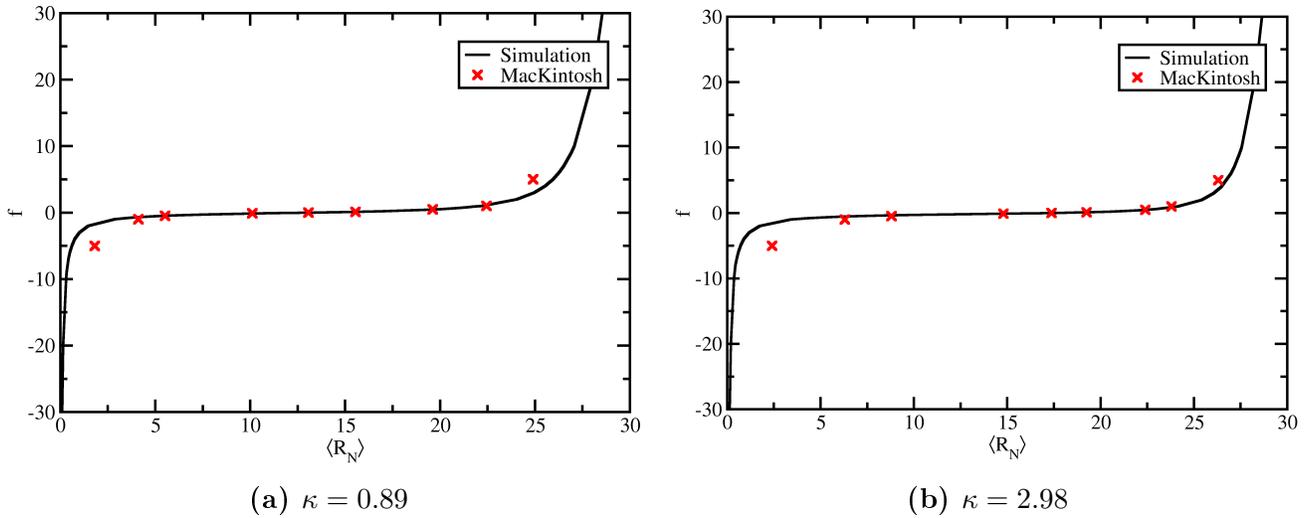
**FIGURE 4.21** – Courbes représentant la force  $f$  en fonction de la distance moyenne  $\langle R_N \rangle$ .

Nous étudions ici des chaînes soumises à des forces dirigées suivant la direction du vecteur reliant les centres de ses extrémités comme illustré sur la figure 4.18b. Dans ce cas, la chaîne peut

être aussi bien étirée que comprimée.

Nos simulations portent sur des chaînes idéales soumises à un ensemble de forces allant de  $f = -30$  à  $f = 30$ , les forces négatives correspondant à une compression de la chaîne. Nous avons étudié quatre systèmes de modules de rigidité différents ( $\kappa = 0$ ,  $\kappa = 0.89$ ,  $\kappa = 2.98$  et  $\kappa = 14.55$ ). La figure 4.21 montre les résultats obtenus. Comme précédemment, nous voyons que plus la chaîne est rigide, plus il est facile de l'étirer.

Nous utilisons le modèle développé dans la section 3.2.2.1.2 pour étudier ces systèmes. Nous avons vu que dans ce modèle  $\langle \Delta R \rangle(\kappa, f) = -\frac{k_B T}{2f} + \frac{\langle R_N \rangle k_B T}{2\sqrt{\kappa} f} \coth\left(\sqrt{\frac{f}{\kappa}} \langle R_N \rangle\right)$ . Cependant, cette équation n'est valable que pour des forces positives. Nous utiliserons donc directement l'équation (3.21) en résolvant la somme numériquement jusqu'à  $n = 10000$ , ce qui nous permet de prendre aussi en compte la compression de la chaîne. Nous utiliserons les longueurs de persistance trouvées grâce à l'équation  $l_p = \frac{\langle R_N \rangle^2}{6(\langle R_c \rangle - \langle R_N \rangle)}$ , issu du résultat analytique de l'équation (3.21) lorsque  $f = 0$ . La comparaison entre les valeurs numériques et les valeurs théorique sont visibles sur les figures 4.22. On remarque un bon accord pour les forces faibles.



**FIGURE 4.22** – Courbes représentant la force  $f$  en fonction de la distance moyenne  $\langle R_N \rangle$  entre les centres des deux monomères situés aux l'extrémités d'un polymère idéal pour différentes valeurs de module de flexion  $\kappa$

# Chapitre 5

## Gels de polymères

### 5.1 Protocole numérique de réticulation

La réticulation chimique d'un gel de polymères peut être réalisée expérimentalement de différentes façons : par catalyse, irradiation, polymérisation radicalaire, ou encore par réaction chimique sur des sites compatibles. Dans tous les cas, les grandes lignes du protocole peuvent se résumer aux étapes suivantes :

- préparation d'une suspension diluée de polymères
- “trempe” dans les conditions de la réticulation
- réticulation pendant un certain temps
- “trempe inverse”, c'est à dire, arrêt de la réticulation
- étude du gel formé

Notre objectif est ici de construire des gels selon un protocole qui reproduise ces étapes de façon suffisamment cohérente pour pouvoir étudier comment les paramètres physico-chimiques de la réticulation déterminent les propriétés mécaniques du gel formé. Nous nous attacherons donc à reproduire ces différentes étapes. Mais bien sûr, la simulation numérique reste limitée et ne peut prétendre à reproduire tous les détails des protocoles expérimentaux. En particulier, certaines méthodes semblent aujourd'hui hors de portée de la modélisation : par exemple, dans le cas de réactions catalytiques il faudrait se préoccuper la distribution des catalyseurs – qui sont souvent utilisés en très faibles fractions volumiques – ce qui compliquerait considérablement l'implémentation.

Par souci de simplicité, nous nous concentrerons sur la réticulation par réaction chimique de sites compatibles en supposant que cette réaction peut être induite par une trempe (thermique ou chimique, suite à un changement de pH, par exemple) ultrarapide. Cela nous permet de faire les hypothèses suivantes : (i) les polymères sont initialement à l'équilibre en solution, sans que les sites de réticulation ne soient actifs (ii) les sites de réticulation peuvent être activés et passivés, et ainsi la réticulation initiée et arrêtée, de façon infiniment rapide par rapport à la dynamique des chaînes. Sous ces hypothèses, les différentes étapes d'un protocole numérique peuvent être définies comme ci-après.

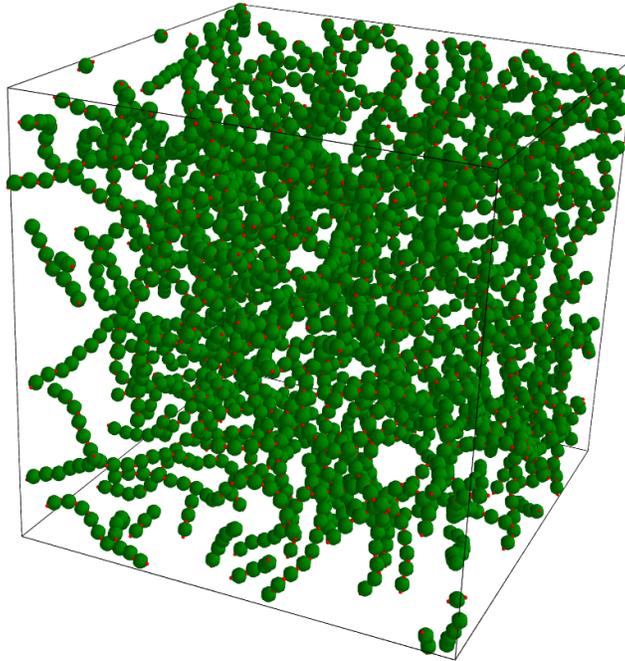
*Préparation d'une suspension diluée de polymères.* Les configurations initiales, pré-réticulation, seront obtenues en laissant s'équilibrer des suspensions diluées de chaînes polymères identiques à celles décrites dans le chapitre précédent : pendant cette étape du calcul, les seuls patchs présents dans nos systèmes sont ceux qui sont impliqués dans les liaisons covalentes "intra-chaînes". Les chaînes interagissent entre elles cependant à travers l'interaction entre monomères non-voisins,  $C_0$  (que nous avons prise répulsive). Il est à noter que, dans le cas des chaînes dites "idéales", cette interaction serait par construction nulle, de sorte que les chaînes ne se verraient pas du tout. Cette situation étant assez irréaliste, nous n'avons pas étudié les gels qui en résulterait. Nous nous limitons donc ici au cas de chaînes "réelles", c'est à dire présentant un volume exclu non-nul, en l'occurrence pour le paramètre  $\epsilon_0/(k_B T) = 1$ .

Nous nous intéresserons exclusivement à des gels formés à partir de chaînes courtes de tailles identiques (en particulier  $N = 30$ ). La densité en polymères sera caractérisée par la fraction volumique  $p_f = M\pi a^3/(6L^3)$  avec  $a$  le diamètre des monomères,  $M = N \times N_c$  leur nombre,  $N_c$  étant le nombre de chaînes. Pour garantir qu'aucune chaîne ne peut interagir avec elle-même à travers les conditions de bord périodiques, la taille  $L$  de la cellule de simulation sera prise supérieure à la longueur d'une chaîne en extension totale,  $R_c = Na$ . Notons que pour garantir cette condition, la fraction volumique étant fixée, il faut construire des systèmes comportant un nombre de monomères qui varie comme  $M \gtrsim 6p_f N^3/\pi$ , ce qui est assez contraignant numériquement et explique que nous nous sommes limités à des chaînes courtes dans ce travail. En principe, il devrait être possible de relaxer la condition sur la taille des cellules puisque la distance typique entre extrémités des chaînes reste toujours inférieure à  $R_c$ . Mais ce gain n'est réel que pour des chaînes très flexibles, et comme nous cherchons à étudier l'effet de la rigidité, nous n'avons pas tenté d'améliorer cette condition.

D'un point de vue pratique, la suspension initiale est construite par un processus itératif. On introduit dans la cellule de simulation une particule ne possédant qu'un patch ; puis on ajoute une particule à deux patchs exactement à la position requise pour former une liaison covalente à son minimum d'énergie. Cette opération est effectuée  $N - 2$  fois puis on "ferme" le polymère en introduisant une particule à un patch. Une seconde chaîne est ensuite introduite de la même façon, et ainsi de suite, jusqu'à obtenir le nombre de chaînes souhaité.

À chaque addition de monomère, nous laissons le système évoluer pendant un temps court ( $\Delta t = 1$ ). Cela permet d'éviter de former une configuration qui serait numériquement instable. En effet, il peut arriver que le monomère à ajouter doive être placé très près du centre d'un monomère déjà présent. Cela introduit dans le problème une force de très grande amplitude et peut parfois conduire à une instabilité numérique. Pour contourner cette difficulté, nous vérifions que l'ajout de chaque monomère réduit l'énergie totale (ce qui est le cas si le monomère ajouté n'interagit qu'à travers l'interaction covalente). Dans le cas inverse, le monomère est immédiatement enlevé, et on laisse la dynamique thermique se poursuivre pendant le temps  $\Delta t$ .

Ce processus permet de former un ensemble de chaînes ayant déjà une structure aléatoire. Ensuite, on laisse l'ensemble du système s'équilibrer pendant un temps  $t = 1000$ , supérieur au temps de Rouse  $\simeq 600$ . Une image typique d'une suspension ainsi équilibrée est présentée figure 5.1.



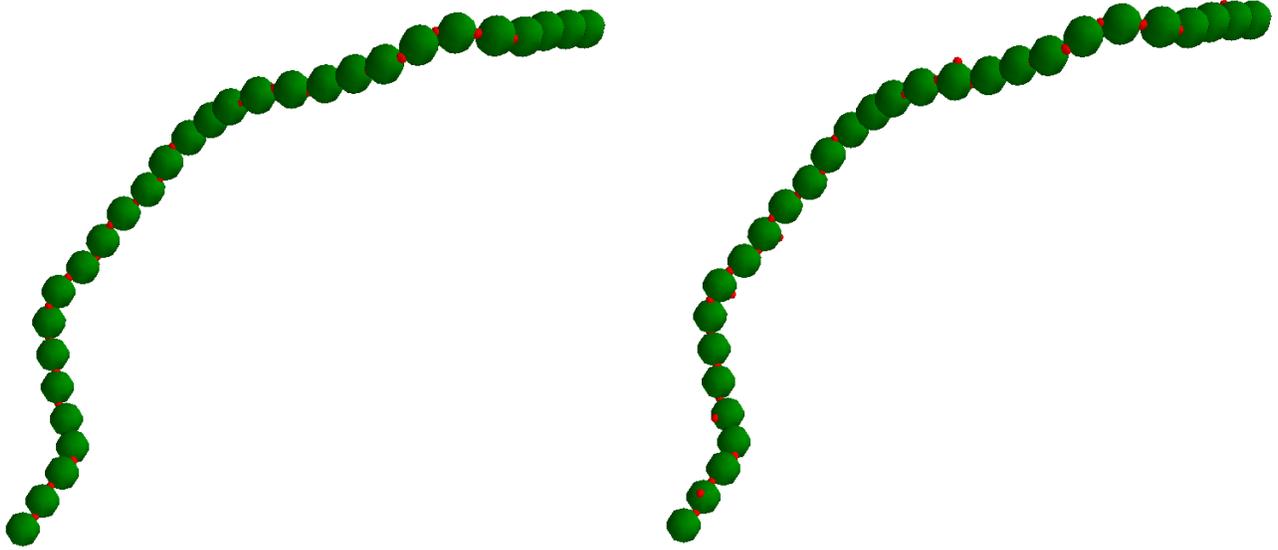
**FIGURE 5.1** – Une configuration typique d’une solution de polymères linéaires après équilibration.

*Trempe chimique.* La trempe dans les conditions de réticulation chimique est modélisée en prenant des configurations à l’équilibre de ces suspensions diluées, et en y introduisant des patches supplémentaires dont la présence mimique l’existence de sites réactifs sur certains monomères. Les monomères porteurs de ces patches sont choisis aléatoirement dans l’ensemble du système, sous les conditions suivantes :

- les monomères des extrémités de chaînes ne peuvent pas être porteurs
- chaque monomère ne peut porter qu’un patch supplémentaire
- deux monomères voisins ne peuvent pas être porteurs

Les monomères susceptibles de recevoir un patch réactif, sont donc toujours des monomères ayant initialement deux patches impliqués dans les liaisons covalentes intra-chaîne. Les patches excédentaires sont toujours positionnés dans le plan perpendiculaire à la direction entre ces deux patches : ils sont ainsi placés sur le côté des chaînes et exposés au mieux à d’éventuelles interactions. Le système ainsi formé comporte trois types de monomères, possédant respectivement 1, 2 et 3 patches.

Ce protocole est illustré sur la figure 5.2 où l’on montre à gauche une chaîne prise au sein de la configuration de la figure 5.1, et à droite, cette même chaîne après ajout des patches réactifs. Notons que seul le nombre de sites réactifs total dans le système est fixé, mais pas le nombre de sites réactifs par chaîne, qui peut donc fluctuer.



**FIGURE 5.2** – Gauche : une chaîne prise au sein de la configuration de la figure 5.1. Droite : cette même chaîne après activation de patches réactifs.

*Réticulation.* Pour modéliser le processus réactionnel, il suffit d'utiliser comme interaction entre ces patches supplémentaires, le même potentiel  $C_p$  qu'entre les patches qui forment les liaisons intra-chaînes. En effet, même si ce potentiel est harmonique, il est inefficace tant que la distance entre deux “troisièmes patches” est supérieure à une distance de coupure fixée à  $r_c = 0.12a$ . En général, ces patches ne se voient donc pas au début de la réticulation. C'est sous l'effet de l'agitation thermique que deux monomères à trois patches peuvent occasionnellement se rapprocher et orienter leur sites réactifs l'un vers l'autre.

À l'instant où deux patches réactifs s'approchent en deçà de la distance de coupure, l'interaction harmonique est enclenchée, ce qui modélise l'intervention d'une réaction chimique entre les sites concernés. Dès lors, l'interaction harmonique va rapidement rapprocher les patches impliqués puisqu'à l'équilibre thermique, la distance entre eux  $\simeq \sqrt{2k_B T/K} \simeq 0.03a$  reste très inférieure à la distance de coupure. Comme ces patches ne peuvent plus s'éloigner, la liaison formée est irréversible : un “pont” ou “nœud” de réticulation a été créé. Le nombre de ponts, dénoté  $N_p$ , est donc strictement croissant au cours du temps.

*Trempe inverse.* Nous supposons que la réticulation peut être arrêtée aussi soudainement qu'elle est initiée, tous en préservant les ponts covalents qui auront été formés. Cette “trempe inverse” est aisément réalisée numériquement en enlevant tout les “troisièmes patches” qui ne sont pas déjà impliqués dans des liaisons covalentes.

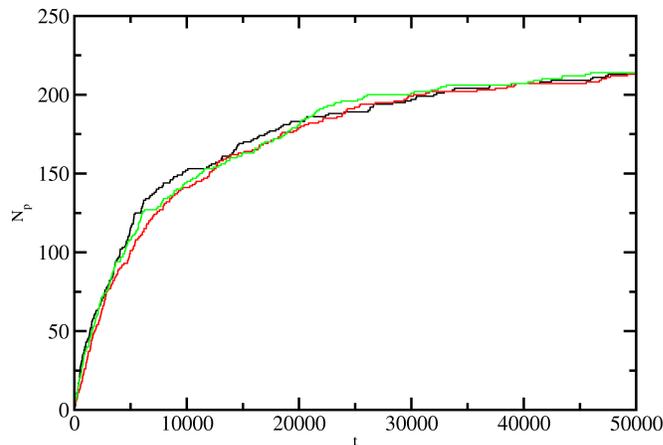
*Étude du gel.* Suite à cette opération, l'histoire thermique du système peut être poursuivie, sans qu'aucune réaction (formation de liaison covalente) n'intervienne : on a formé un réseau de topologie donnée, dont on peut étudier les propriétés physiques et mécaniques. Le nombre de ponts est évidemment constant, et constitue une observable naturelle pour *distinguer* les systèmes

obtenus. Mais comme nous allons le voir, différentes conditions de réticulation conduisent à des réseaux de micro-structure et de propriétés mécaniques différentes : le nombre de ponts ne suffira donc pas à *caractériser* les réseaux formés.

## 5.2 Suivi et caractérisation de la réticulation

Dans cette section, nous étudions le processus de réticulation, en cherchant en particulier à comprendre comment les paramètres physiques influencent la structure du réseau formé. Dans toute cette étude la fraction volumique  $p_f = 0.05$  et le nombre  $N = 30$  de monomères qui composent les chaînes sont fixés. La condition  $L \gtrsim Na$  est alors assurée en utilisant des systèmes contenant  $N_c = 86$  chaînes. Rappelons par ailleurs que, concernant les chaînes polymères, les paramètres  $\epsilon_0/(k_B T) = 1$ , associé au volume exclu, et  $K = 2000k_B T/a^2$ , qui correspond à la rigidité des chaînes en extension, sont aussi fixés. Sous ces conditions, il ne reste que deux paramètres libres : (i) l'énergie  $\epsilon$  associée à la répulsion entre monomères voisins, qui fixe indirectement le module de rigidité  $\kappa$  et la longueur de persistance  $\ell_p$ ; (ii) la fraction de troisièmes patches  $p_r$ .

### 5.2.1 Croissance et saturation du nombre de ponts

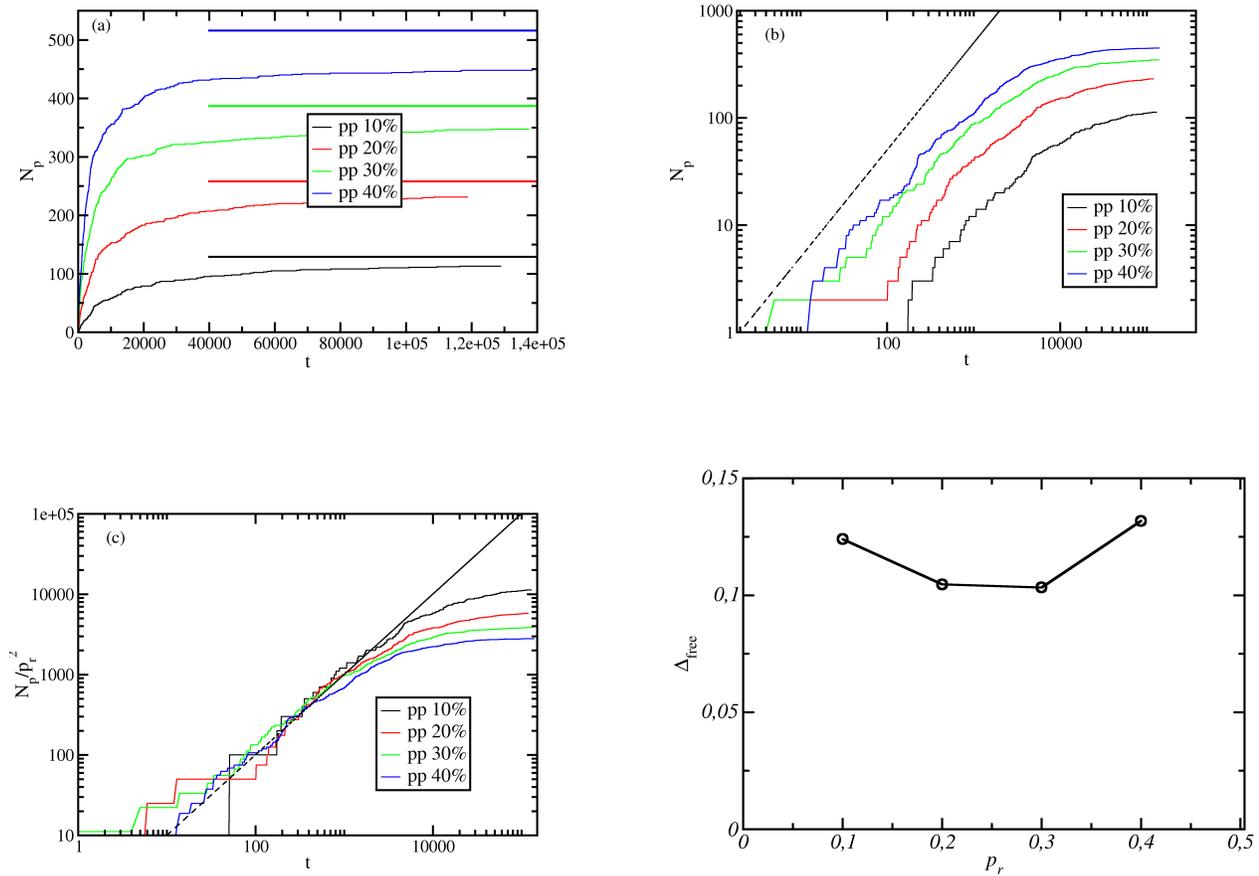


**FIGURE 5.3** – (a) : Évolution du nombre de ponts  $N_p$  en fonction du temps  $t$ , pour trois systèmes comportant 86 chaînes de taille  $N = 30$ , pour une densité de sites réactifs  $p_f = 0.2$ .

Commençons à nous intéresser à des systèmes de module de flexion  $\kappa = 2.98a k_B T$ , ce qui correspond à  $\ell_p = 2.98a$ , et est obtenu en fixant  $\epsilon/(k_B T) = 1$ . La densité de sites réactifs est prise égale à  $p_r = 0.2$ . Nous reportons sur la figure 5.3-(a) l'évolution au cours du temps du nombre

de ponts  $N_p$  pour trois de ces systèmes. On voit sur cette figure que pour chaque échantillon le nombre de ponts croît de façon très intermittente au cours du temps, avec des plateaux de plus en plus longs qui marquent les intervalles de temps entre les évènements (réactions) de pontage. Le processus de réticulation, évidemment doit devenir de plus en plus lent à mesure que les sites réactifs libres se raréfient, d'autant plus que le réseau se forme et contraint donc progressivement les mouvements des chaînes.

Les trois courbes sont relativement proches les unes des autres, avec une différence de moins d'une dizaine de ponts au temps  $t = 50000$ , pour des valeurs  $\gtrsim 200$  ponts, soit des écarts de quelques pourcents. Étonnamment, les effets de taille finie auxquels on doit s'attendre sur des systèmes de petite taille comme les nôtres sont très modérés sur cette observable. C'est probablement dû à ce que d'une part, même si le nombre de chaînes est faible, le nombre de sites réactionnels est relativement large, et d'autre part parce que la dynamique est relativement contrainte par le nombre de sites réactionnels disponibles. Cette observation nous permettra dans les quelques graphes suivants de comparer les effets de  $p_r$  et de la flexibilité des chaînes en travaillant sur un seul échantillon pour chaque valeur des paramètres.



**FIGURE 5.4** – Nombre de ponts  $N_p$  en fonction du temps  $t$ , pour des systèmes de rigidité  $\kappa = 2.98$  et différentes densités de sites réactifs  $p_r = 0.1, 0.2, 0.3$ , et  $0.4$ . (a) : en fonction du temps. (b) : les mêmes données dans une représentation logarithmique. (c) :  $N_p/p_r^2$ , qui teste la dépendance du taux de réticulation initial en fonction de  $p_r$ . (d) : la différence relative entre la valeur de saturation et le nombre maximum de ponts.

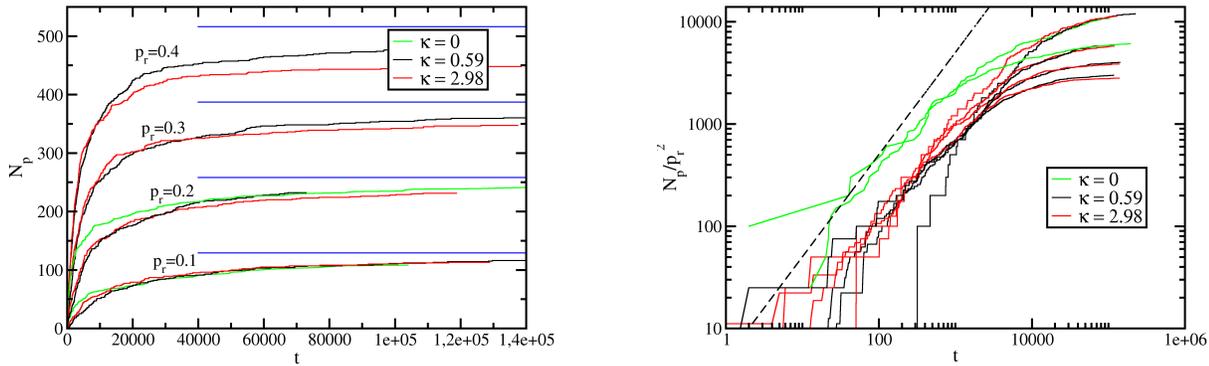
Afin d’illustrer l’effet de  $p_r$  sur la réticulation, nous reportons figure 5.4-(a) le nombre de ponts  $N_p$  en fonction du temps pour un système de rigidité  $\kappa = 2.98ak_B T$  ( $\ell_p \simeq 2.98a$ ), et différentes densités de sites réactifs  $p_r = 0.1, 0.2, 0.3$ , et  $0.4$ . Ces valeurs correspondent respectivement à 2.8, 5.6, 8.4 et 11.2 sites réactifs par chaîne, en moyenne. Dans tous les cas, le nombre de ponts croît très rapidement au début de la prise puis sature progressivement.

Le comportement aux temps courts est mieux caractérisé en reportant les données dans une représentation logarithmique comme sur la figure 5.4-(b). Très clairement, la croissance initiale est linéaire en temps, comme attendu pour une réaction “chimique” qui fonctionne à taux constant. Cela doit être le cas tant que les réactants sont suffisamment peu consommés pour que leurs concentrations initiales soient essentiellement inchangées. Si cette interprétation tient, le taux de

formation des ponts doit aussi varier comme le carré de la densité de site réactifs, soit en  $p_r^2$ , puisque la formation d'un pont est une réaction d'ordre deux. Cette idée est testée sur la figure 5.4-(c) où nous présentons, toujours en représentation logarithmique, les quantités normalisées  $N_p/p_r^2$ . On trouve effectivement que les courbes se superposent, ce qui démontre donc que la croissance s'effectue initialement à un taux  $\propto p_r^2$ . Cette croissance linéaire marque donc un régime, au début de la prise, où les événements de réticulation sont essentiellement indépendants les uns des autres et gouvernés par une réaction d'ordre 2 procédant à taux essentiellement constant.

La saturation de  $N_p$  au temps longs est inévitable puisque que le nombre maximum de ponts que le système peut créer est fixé à  $N_p^{\max} = N_r/2$ , où  $N_r = N_c \times N p_r$  est le nombre de sites réactifs dans l'ensemble du système. (Notons qu'il n'y a pas de croissance logarithmique de  $N_p$ , comme on le voit parfois pour certaines observables impliquées dans le vieillissement structural de certains systèmes). Pour les paramètres utilisés ( $N = 30$ ,  $N_c = 86$ ) les valeurs de  $p_r = 0.1, 0.2, 0.3$ , et  $0.4$  correspondent respectivement à  $N_p^{\max} = 129, 258, 387$  et  $516$ . Ces valeurs sont indiquées sur la figure 5.4-(a), pour chaque  $p_r$ , par des lignes horizontales de la couleur correspondante.

Dans tous les cas, on constate que  $N_p$  semble saturer à une valeurs  $N_p^{\text{sat}}$  visiblement inférieure à  $N_p^{\max}$ . Cela implique qu'à la fin de la réticulation, il reste une fraction  $\Delta_{\text{free}} = (N_p^{\max} - N_p^{\text{sat}})/N_p^{\max}$  de sites d'accrochage n'ayant pas réagi. Les valeurs de  $\Delta_{\text{free}}$ , reportées sur la figure 5.4-(d) en fonction de  $p_r$ , sont de l'ordre de 10%. Bien sûr, le réseau qui se forme au cours de la réticulation limite progressivement le mouvement des chaînes. On conçoit donc que certains sites réactifs peuvent se trouver irrémédiablement isolés, parce qu'il sont situés sur des brins assez contraints sans autre site libre à proximité.



**FIGURE 5.5** – (a) : Nombre de ponts  $N_p$  en fonction du temps  $t$ , pour des systèmes de rigidité  $\kappa = 0, 0.59$  et  $2.98$  et  $p_r = 0.1, 0.2, 0.3$ , et  $0.4$  (de bas en haut). Les lignes bleues indiquent les valeurs maximales accessibles,  $N_p^{\max} = N_r/2$ . (b) : Même données, normalisées par  $p_r^2$  en log-log.

L'effet de la rigidité des polymères sur le processus de réticulation est testé en reportant les mêmes données que sur la figure 5.4, mais cette fois-ci pour plusieurs valeurs du paramètre  $\epsilon/(k_B T) = 0, 0.2$ , et  $1$ , qui correspondent respectivement à  $\kappa = 0, 0.59$  et  $2.98$  ( $\ell_p$  prend les mêmes

valeurs que  $\kappa$  dans nos unités). La valeur  $\epsilon = 0$  qui produit des chaînes complètement flexibles correspond à une situation un peu caricaturale, mais nous renseignera utilement sur l'effet de la rigidité.

Sur le graphique de gauche, on voit très bien que le module de rigidité influence de façon mesurable la cinétique de réticulation. En effet, le nombre de ponts formés au temps  $t$  est systématiquement plus grand pour les systèmes les plus flexibles. On note aussi sur ces graphiques que la façon dont le module de flexion influence la cinétique dépend de la densité  $p_r$  de sites actifs. En effet, pour  $p_r = 10\%$ , on ne voit presque pas de différence entre les courbes obtenues avec nos trois rigidités. Puis, à mesure que  $p_r$  augmente, les différences sont de plus en plus marquées entre les systèmes formés à différents  $\kappa$ . Enfin, observons que,  $N_p$  sature toujours à des valeurs significativement inférieures à la valeur limite  $N_r/2$ , ce qui suggère que la cinétique de réticulation est toujours limitée par la topologie du réseau en train de se former.

Le graphique de droite nous renseigne sur la cinétique au temps courts. Dans tous les cas, on retrouve une croissance du nombre de ponts qui est linéaire en temps, mais les chaînes très flexibles présentent un préfacteur – un taux de formation de ponts – qui est presque 5 fois plus grand que pour les autres systèmes. Nous reviendrons dès la section suivante sur cette observation pour en proposer une interprétation.

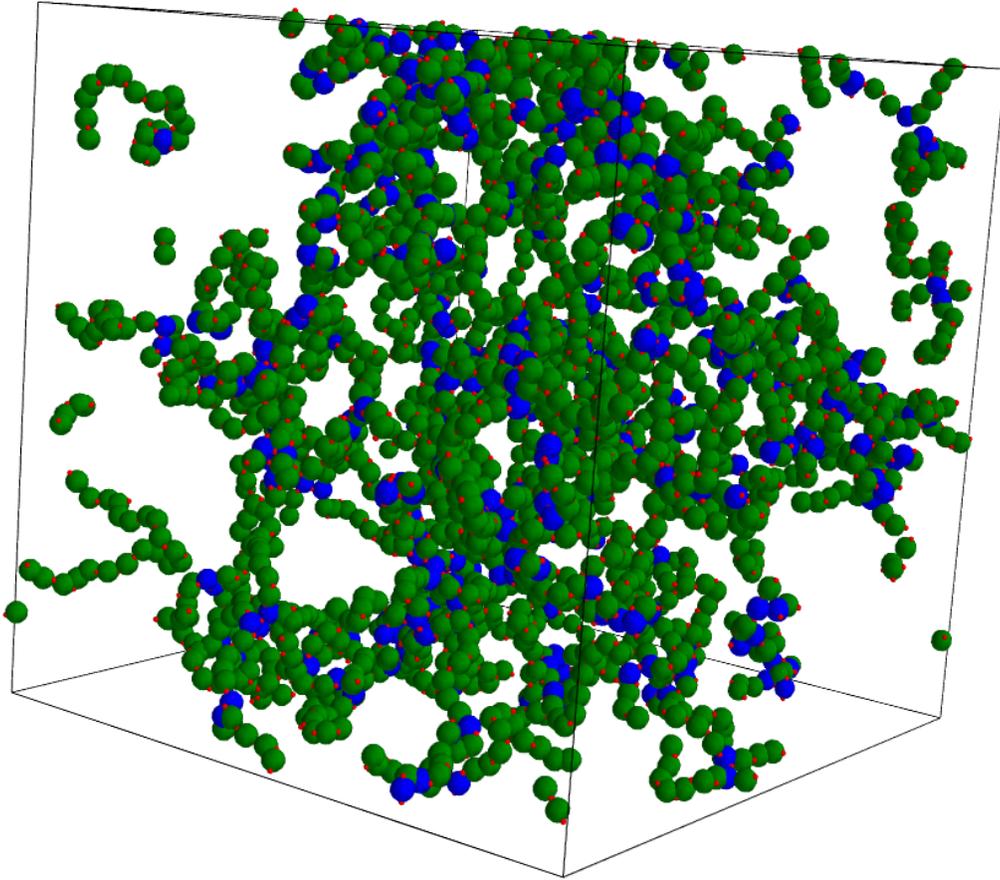
Pour interpréter ces différentes observations, commençons par remarquer qu'au début de la réticulation, les chaînes n'étant pas attachées entre elles sont encore relativement libres de leurs mouvements. La cinétique de formation des premiers ponts doit donc dépendre essentiellement de la probabilité pour deux éléments réactifs de se rencontrer par diffusion, ce qui dépend de la flexibilité des chaînes et de leur densité locale. Au cours de la réticulation un réseau se forme progressivement, les chaînes s'attachent les unes aux autres, et sont donc à mesure moins libres de leur mouvement. La dynamique aux temps courts implique donc des chaînes essentiellement libres, tandis que la dynamique aux temps longs implique les mouvements transverses de chaînes attachées en certains points.

On comprend donc que la rigidité limite la mobilité des chaînes dans les directions transverses, et donc leur capacité à réticuler aux temps longs, une fois qu'elles sont attachées en certains points. Il est donc logique que le nombre de ponts accessibles soit plus grand pour les chaînes plus flexibles. De plus, les événements de réticulation qui sont empêchés par une rigidité donnée, sont ceux qui nécessiteraient des contorsions de brins de chaînes à des échelles qui sont de l'ordre de ou inférieurs à la longueur de persistance. En conséquence, des chaînes d'une rigidité donnée ne peuvent pas utiliser de façon efficace une trop grande densité de sites réactifs, parce que cela exigerait des déformations sur de trop petites échelles. On comprend donc que les effets de la rigidité deviennent plus visibles pour les fortes densités de sites réactionnels.

La croissance et la saturation du nombre de ponts au cours de la réticulation indiquent donc que le système est progressivement en train de se figer dans une structure où (i) peu de sites réactionnels restent disponibles ; (ii) et les chaînes sont très contraintes de sorte que (iii) les éventuels sites de pontage restant deviennent isolés les uns des autres, et sont rendus inopérants.

### 5.2.2 Percolation

Pour qu'un gel développe une résistance mécanique, il est indispensable que le réseau qui se forme au cours de la réticulation finisse par percoler, c'est à dire par former un amas qui s'étend à travers tout l'espace. En utilisant l'algorithme de Newman et Ziff [58], détaillé en section 2.4, nous avons donc systématiquement analysé le caractère percolant des réseaux formés aux cours de la réticulation pour chaque jeu de paramètres.



**FIGURE 5.6** – Configuration d'un système de chaînes parfaitement flexibles ( $\epsilon = 0$ ), à l'issue de la réticulation, pour une densité de sites réactifs  $p_r = 0.2$ . Les particules en bleues représentent les monomères reliés par un troisième patch.

Ces mesures ont apporté un premier résultat très surprenant : nos systèmes sans rigidité ( $\kappa = 0$ ) ne percolent jamais. C'est a priori paradoxal puisqu'ils forment plus de ponts que les autres. Cela indique clairement que le nombre de ponts n'est pas un bon indicateur de la capacité d'un système à percoler. Pour comprendre ce qui se passe dans ces systèmes, nous représentons sur la figure 5.6 une configuration de ces chaînes parfaitement flexibles à l'issue de la réticulation, pour une densité de sites réactifs,  $p_r = 0.2$ . Les chaînes sont très clairement repliées sur elles-mêmes et isolées les

unes des autres. Les ponts impliquent le plus souvent deux sites situés sur une même chaîne, et ce faisant ne contribuent pas à la formation d'un réseau percolant.

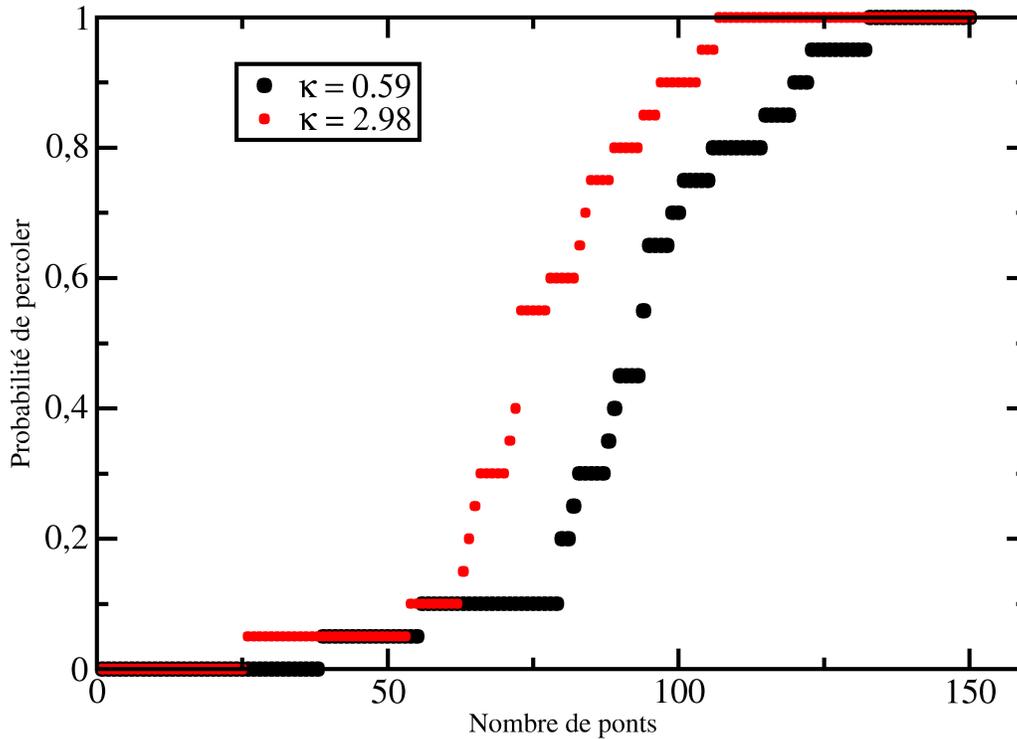
Rappelons que quand ces chaînes sont isolées, la valeur à l'équilibre de leur rayon de giration moyen est  $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = 3.43a$ . En considérant qu'au tout début de la réticulation, les chaînes sont essentiellement insensibles à la présence des autres dans la suspension, et présentent donc une extension de cette valeur, et en représentant chaque chaîne par une sphère (une "pelote") de rayon  $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ , il apparaît que la fraction de l'espace couverte par les pelotes est au plus de l'ordre de :

$$\phi_{\text{pel.}} = \frac{4\pi N_c \langle R_g^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{3 L^3} = \frac{8 \langle R_g^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{N a^3} p_f \quad (5.1)$$

soit  $\simeq 0.5$  ce qui ne suffit pas à couvrir tout l'espace. Il apparaît donc que les pelotes formées par les chaînes ne recouvrent qu'une fraction de l'espace, et laissent des régions vides. Cela est à rapprocher de notre observation d'une cinétique de réticulation plus rapide pour cette valeur de  $\kappa$  : les chaînes étant fortement repliées sur elles-mêmes, la densité de sites réactifs est grande dans chaque pelote, et la cinétique est accélérée. Cela implique qu'au début de la réticulation, des ponts intra-chaîne sont rapidement formés. La réticulation sert donc surtout à figer les pelotes en des structures rigides de plus en plus compactes. Les chaînes se replient irréversiblement sur elles-mêmes, tout en consommant les sites de pontage. La séparation entre les pelotes rend d'éventuelles connexions inter-chaînes très marginales, et l'espace occupé par les pelotes ne parvient pas à percoler.

La nette séparation des chaînes en espace est ici bien sûr une conséquence de notre faible valeur de  $N$ . C'est donc une situation un peu caricaturale, mais qui illustre très clairement que, selon le rayon de giration des chaînes, ce qui dépend autant de leur affinité pour le solvant que de leur rigidité, une fraction importante des ponts peut ne servir qu'à former des boucles, sans contribuer au développement d'un réseau percolant à travers l'espace. Le nombre de ponts n'est donc pas un bon indicateur du développement d'une rigidité macroscopique.

La percolation est parfaitement accessible dans nos simulations numériques pour les systèmes de modules de rigidité  $\kappa = 0.59$  et  $\kappa = 2.98$ . Dans ces deux cas, les rayons de giration des chaînes à l'équilibre sont respectivement de  $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = 5.3a$  et  $6.2a$ , ce qui conduit à une estimation de la couverture de l'espace par les pelotes de l'ordre de  $\phi_{\text{pel.}} \simeq 2$  et  $3$ , respectivement, soit des valeurs supérieures à 1 qui signalent un fort recouvrement entre les chaînes. Dans ces systèmes, les polymères sont semi-dilués. Il n'y a pas d'hétérogénéité de densité, ce qui explique que les taux de formation de ponts initiaux soient identiques pour nos deux valeurs de  $\kappa$ . On comprend aussi que ces systèmes sont susceptibles de former des gels percolants.



**FIGURE 5.7** – Probabilité de percoler en fonction du nombre de ponts d’un réseau, pour les systèmes de rigidités  $\kappa = 0.59$  (noir) et  $\kappa = 2.98$  (rouge).

Nous représentons sur la figure 5.7 la probabilité de percoler en fonction du nombre de ponts pour nos systèmes de rigidités  $\kappa = 0.59$  et  $\kappa = 2.98$ , avec une densité de sites réactifs de  $p_r = 0.2$ . La probabilité de percoler est nécessairement croissante puisqu’une fois établie, la percolation est irréversible pour chaque système. Cette fonction de probabilité doit bien sûr s’annuler pour les faibles  $N_p$  puisqu’au début de la prise le réseau ne percole jamais. Enfin, dans les deux cas considérés ici, la probabilité de percoler devient égale à 1 pour les grands nombres de ponts : on forme toujours un système percolant en attendant suffisamment longtemps.

Il est manifeste sur cette figure que le système le plus rigide a systématiquement une plus grande chance de percoler à nombre de ponts fixé. Une plus grande rigidité aide donc à la formation d’un réseau percolant, ce qui s’explique par le fait que les chaînes rigides sont plus étendues en vont donc plus facilement former des ponts en des points distants avec des chaînes éloignées de leur centre de gravité.

Il apparaît aussi sur ces courbes qu’il y a de larges fluctuations d’échantillon à échantillon. En effet, pour  $\kappa = 0.59$  par exemple, on peut aussi bien trouver des systèmes percolants avec vingt ponts, que des systèmes non-percolants avec 105 ponts. C’est évidemment un effet de taille finie qui demanderait à être qualifié en considérant des systèmes de tailles plus grandes. Mais ce sont des données que nous n’avons pas encore pu obtenir.

### 5.3 Propriétés du gel réticulé

Les configurations de nos systèmes sont sauvegardées à chaque fois que la formation d'un nouveau pont est détectée. Nous avons ainsi pour chaque condition de réticulation toute la série des topologies formées. Pour étudier chacun de ces systèmes, à topologie fixée, la réticulation est arrêtée en éliminant les sites réactionnels non consommés.

Notre objectif est ici de caractériser les propriétés mécaniques des gels ainsi formés, afin de comprendre dans quelle mesure elles dépendent des conditions de réticulation. La principale difficulté que nous rencontrons dans cette étude, c'est que les temps de simulation accessibles étant faibles, la taille des systèmes simulés reste très limitée, ce qui introduit d'importantes fluctuations d'échantillon à échantillon. On peut identifier deux sources de dispersion : d'une part, comme nous l'avons vu sur la figure 5.3, le nombre de ponts formés à un instant  $t$  donné fluctue légèrement de système à système (mais c'est un effet relativement faible) ; d'autre part, comme nous l'avons discuté avec la figure 5.7, pour un nombre de ponts donné, il y a d'importantes fluctuations de la topologie du réseau, de sorte que certains systèmes percolent quand d'autres non.

Du fait de ces fluctuations, caractériser la réponse mécanique sur un ensemble de systèmes pris à un temps de réticulation donné – ce qui est bien sûr l'objectif à atteindre au bout du compte – n'est pas très pertinent en utilisant nos échantillons. Un tel ensemble, en effet, inclut en général des systèmes n'ayant pas percolé, et conséquemment, ne présentant aucune résistance mécanique. Par ailleurs, il ne permet pas de distinguer les effets liés aux fluctuations induites par la cinétique – le nombre de ponts formés à un instant donné – des effets associés aux fluctuations de la topologie du réseau. Ces considérations nous conduisent à étudier la réponse mécanique en travaillant sur des ensembles constitués d'échantillons qui (i) sont tous percolants et (ii) ont un nombre de ponts  $N_p$  fixé, ce qui permet d'éliminer les fluctuations associées à la cinétique de la réticulation.

Évidemment, seuls les systèmes produits avec des chaînes de rigidités  $\kappa = 0.59$  et  $\kappa = 2.98$  peuvent être retenus pour cette étude, puisque les solutions de chaînes complètement flexibles ne percolent pas. Nous nous intéressons uniquement à des systèmes formés à une densité de sites réactifs  $p_r = 0.2$ , et pour quatre valeurs du nombre de ponts  $N_p = 130$ ,  $N_p = 150$ ,  $N_p = 170$  et  $N_p = 200$ , qui correspondent respectivement à 3, 3.5, 3.9, et 4.6 points d'ancrage par chaîne. Les valeurs de  $N_p$  ont choisies significativement au delà de la transition de percolation pour éviter les grandes fluctuations qui y sont associées. En effet, au cours d'analyses préliminaires, tout en nous restreignant aux systèmes percolants, nous avons observé de très grandes fluctuations de la réponse mécanique quand  $N_p$  est trop proche de la région marquant la transition de percolation. Nous attribuons cela au fait que, dans ce cas, il y a dans nos échantillons une importante fraction de systèmes dont la percolation n'est assurée que par un très petit nombre de chemins. La résistance mécanique de ces échantillons dépend alors entièrement d'un seul, ou de quelques brins de chaînes qui transportent toute la contrainte, ce qui conduit à un bruit statistique trop important pour fournir des données exploitables. En travaillant avec les valeurs de  $N_p$  énoncées plus tôt, en revanche, nous sommes capables d'accéder au signal de contrainte avec vingt échantillons, pour chaque jeu de paramètres.

Les valeurs choisies pour  $N_p$  sont un peu inférieures aux valeurs de saturation  $N_p^{\text{sat}}$  qui varient entre 220 et 230 pour ces deux  $\kappa$  et  $p_r = 0.2$ . En comparant avec la figure 5.4 on voit qu'elles couvrent toute la région transitoire entre la croissance linéaire initiale et le plateau de saturation,

ce qui permet d'explorer un éventail assez large d'états possibles.

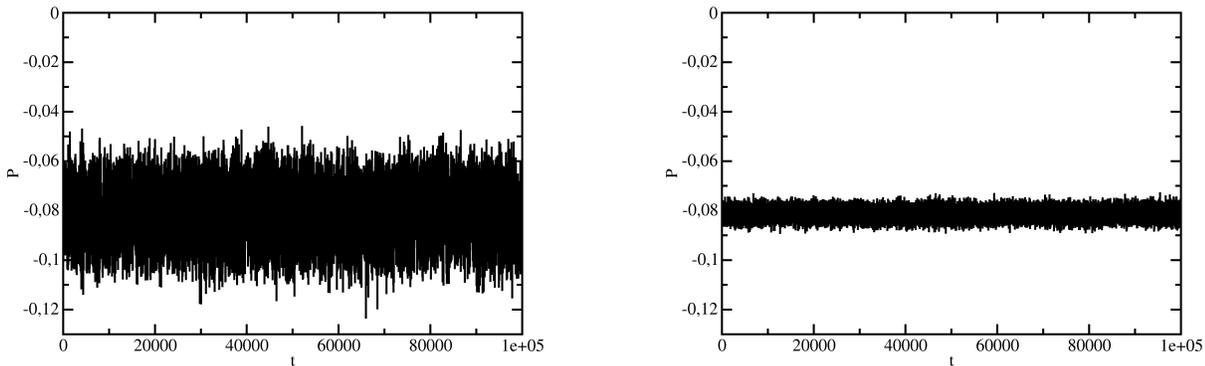
### 5.3.1 Propriétés à l'équilibre

Commençons par nous intéresser aux propriétés d'un gel à l'équilibre, sans chargement extérieur. La pression peut être calculée par l'équation (2.80), qui présente deux termes : un terme issu des fluctuations de vitesse, dit terme de Rayleigh, et un terme lié aux forces interparticulaires, dit d'Irvin-Kirkwood. La dynamique de Langevin suramortie utilisée dans nos simulations ne fournit aucune information sur la contribution des vitesses, de sorte que l'on ne peut pas calculer directement le terme de Rayleigh à partir des données numériques. Mais l'équation de Langevin suramortie est dérivée en supposant que les fluctuations de vitesse sont Gaussiennes et de variance  $k_B T/m$  pour chaque composante, ce qui, une fois remplacé dans le terme de Rayleigh de l'expression (2.80) conduit à une contribution thermique à la contrainte qui est purement diagonale, et correspond à la pression (de gaz parfait)  $P^{\text{cin.}} = M k_B T/V$  où  $M$  est le nombre total de monomères et  $V$  le volume de la cellule de simulation. La contrainte totale dans nos systèmes est donc :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -P^{\text{cin.}} \delta_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{I.K.}} \quad (5.2)$$

où  $P^{\text{cin.}} = M k_B T/V$  et  $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{I.K.}}$  est la contribution d'Irvin-Kirkwood.

À l'équilibre, toutes les composantes du tenseur des contraintes s'annulent, sauf la pression. Nous nous concentrons donc d'abord sur cette observable. Et dans tous les cas, ne reportons que les contributions d'Irvin-Kirkwood, puisque la contribution de Rayleigh est constante.

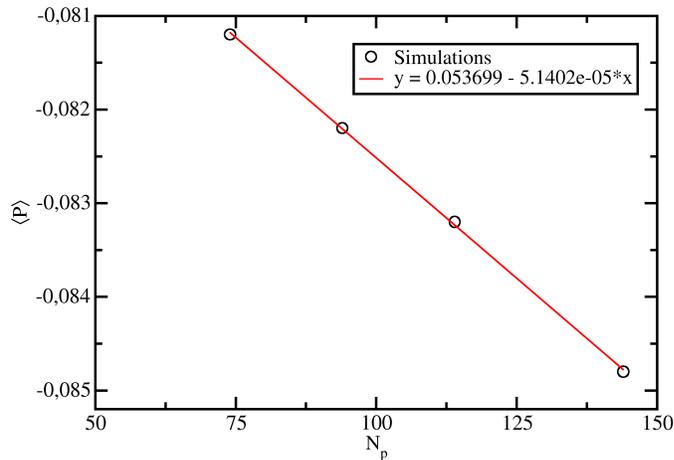


(a) Pressions brutes  $P$  en fonction du temps pour un seul échantillon. (b) Pression moyennée sur vingt systèmes,  $\langle P \rangle$ , en fonction du temps.

**FIGURE 5.8** – Pression en fonction du temps un systèmes réticulé avec  $\kappa = 2.98$  et ayant  $N_p = 130$  ponts.

Nous nous intéressons ici à des gels obtenus avec le coefficient de flexion  $\kappa = 2.98$ . Une fois la réticulation arrêtée – en enlevant les sites réactionnels non utilisés – nous laissons le système

thermaliser et mesurons à intervalles réguliers les contraintes qu'il présente. L'origine des temps correspond donc à l'arrêt de la réticulation pour chaque système considéré. Les valeurs brutes de la pression, reportées sur la figure 5.8a pour un système de  $N_p = 130$  ponts, montrent d'importantes fluctuations. Afin de tester s'il y a un transitoire après l'arrêt de la réticulation, nous moyennons les courbes  $P(t)$  sur vingt systèmes, tous de même  $\kappa = 2.98$  et de même  $N_p = 130$ . Les valeurs de  $\langle P \rangle(t)$  reportées sur la figure 5.8b ne montrent pas de transitoire visible. Nous attribuons cela au fait que la réticulation est un processus assez lent contrôlé par la diffusion. Les conformations des chaînes sont donc déjà essentiellement équilibrées au moment de la formation du dernier pont. Par ailleurs, l'adaptation d'un réseau élastique, dans son ensemble, à la formation d'un pont de réticulation, s'effectue en principe par propagation d'un signal élastique : c'est un processus considérablement plus rapide que les mécanismes qui contrôlent la réticulation elle-même. Cela nous permet de mesurer la pression en utilisant toutes les données obtenues à partir de l'arrêt de la réticulation.



**FIGURE 5.9** – Pression moyenne  $\langle P \rangle$  en fonction du nombre de ponts  $N_p$

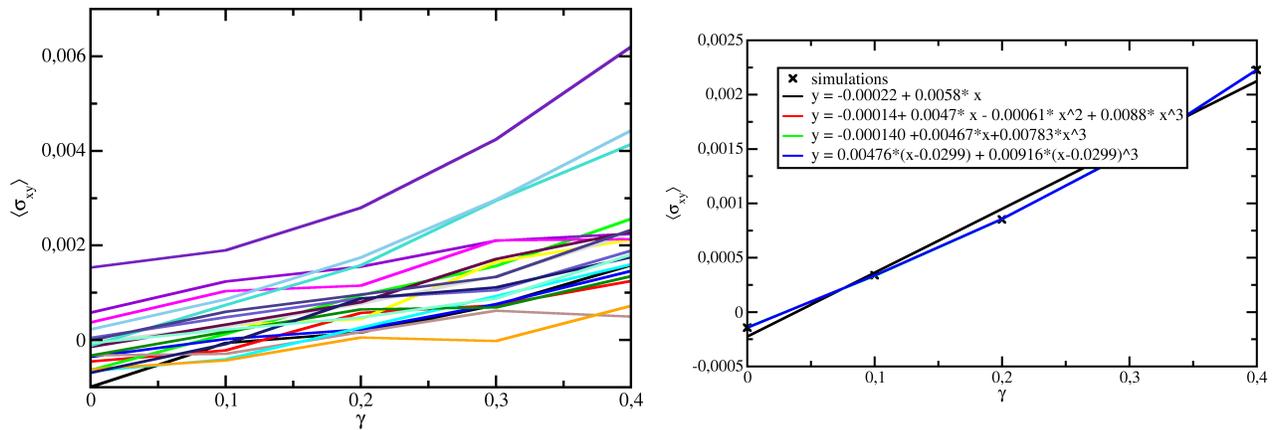
Les données de pression moyenne sont maintenant reportées sur la figure 5.9 pour des gels formés avec les mêmes chaînes ( $\kappa = 2.98$ ), mais pour différentes valeurs de  $N_p$ . On voit ici très nettement qu'à mesure que la réticulation avance, c'est à dire pour des  $N_p$  croissants, le gel se met progressivement en tension. Pour les valeurs de  $N_p$  considérées, c'est à dire relativement loin de la transition de percolation elle-même, la tension développée par le réseau est essentiellement linéaire en  $N_p$ .

### 5.3.2 Réponse à un chargement mécanique

Nous nous sommes enfin en mesure d'aborder la mesure du module d'élasticité de nos systèmes. Pour cela, nous prenons, comme auparavant, des gels percolés produits par la réticulation

aux valeurs préalablement choisies pour  $N_p$ . La réticulation a été arrêtée en supprimant les sites réactionnels non utilisés. Puis nous mettons nos systèmes sous chargement en cisaillement simple à différents niveaux de déformation  $\gamma$ . Pour cela chaque système est d'abord soumis à un taux de déformation  $\dot{\gamma}$  constant jusqu'à atteindre la valeur de  $\gamma$  choisie. Alors, les mesures de contrainte sont effectuées en maintenant la déformation constante, afin de moyennner sur les fluctuations thermiques.

Sur les systèmes de module de rigidité  $\kappa = 0.59$ , nous avons pu exercer des déformations de  $\gamma = 0\%$ ,  $20\%$ ,  $40\%$ ,  $60\%$  et même  $80\%$ . Au delà, les très grands étirements des chaînes peuvent parfois mener à des instabilités numériques, mais pour ces valeurs, les simulations restent numériquement stables. Pour des systèmes de module de rigidité  $\kappa = 2.98$ , nous avons effectué des mesures pour les valeurs  $\gamma = 0\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$ , et  $30\%$ , sans chercher à aller dans le régime des très grandes déformations.



(a) Contraintes de cisaillement  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  moyennées sur le temps pour chaque système.

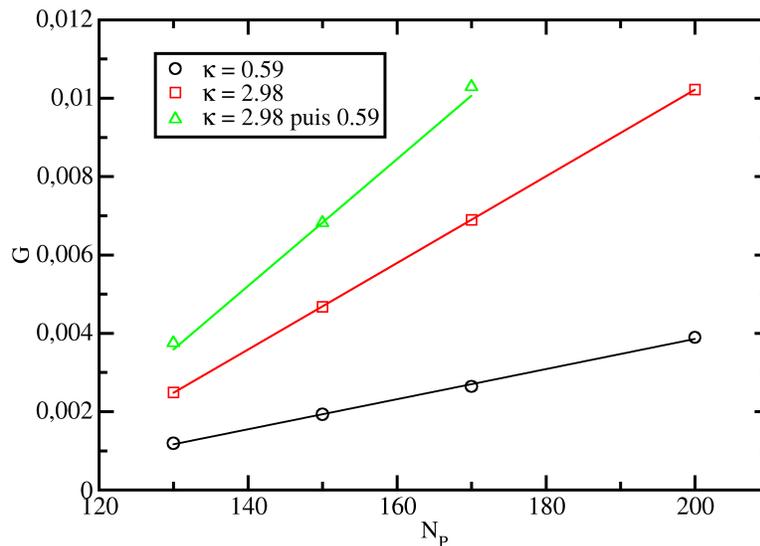
(b) Contraintes de cisaillement  $\langle \sigma_{xy} \rangle$  moyennées sur le temps et les échantillons.

**FIGURE 5.10** – Contraintes de cisaillement en fonction du temps pour plusieurs valeurs de  $\gamma$  et pour  $\kappa = 2.98$

Pour illustrer notre protocole, nous présentons sur la figure 5.10a les courbes contrainte-déformation obtenues pour nos vingt échantillons de rigidité  $\kappa = 2.98$ . Pour chaque système, et chaque  $\gamma$ , la valeur de  $\sigma_{xy}$  qui est reportée est obtenue en moyennant sur un intervalle de temps  $t = 10^5$ . On voit clairement sur ces courbes qu'il y a d'abord une importante dispersion des données de contrainte entre nos échantillons. Notons en particulier que les contraintes de cisaillement moyennes en l'absence de déformation (quand  $\gamma = 0$ ) sont assez dispersées autour de 0. Pour chaque système, l'erreur résiduelle après moyenne les fluctuations thermiques est pourtant relativement faible, de l'ordre de quelques  $10^{-4}$ , soit bien inférieure aux écarts observés entre systèmes. Évidemment dans nos systèmes de moins de 100 chaînes, les réseaux présentent des contraintes gelées, qui dépendent de la répartition des quelques chemins qui portent l'essentiel de la contrainte. Ces fluctuations de contrainte reflètent donc des disparités de structure des réseaux formés par réticulation.

On voit aussi sur ces courbes qu'à part quelques systèmes un peu pathologiques, l'essentiel de nos données s'organise à partir de ces contraintes initiales en un faisceau de lignes presque parallèles. Dans tous les cas, la réponse est très clairement celle attendue : une augmentation quasi-linéaire de la contrainte. Il n'y a ici qu'un système (en violet sur la figure 5.10a) où l'on voit un effet non-linéaire marqué : dans ce cas, on peut penser que certains éléments du réseau sont déjà fortement en tension dans la configuration de départ, à cause de la grande valeur de la contrainte en l'absence de déformation. En tout état de cause, la réponse en contrainte est essentiellement linéaire, et ce jusqu'à 40% de déformation, ce qui est tout à fait ce que l'on espère pour un gel de polymères.

Les valeurs de la contrainte moyennées sur les vingt échantillons sont présentées sur la figure 5.10b. Malgré la moyenne, il reste une faible contrainte en l'absence de chargement ( $\gamma = 0$ ). Mais la pente est nettement marquée. Un fit linéaire des données permet d'obtenir raisonnablement une valeur de pente moyenne, c'est à dire du module de cisaillement  $G$ . Mais la contribution non-linéaire (essentiellement causée ici par l'échantillon en violet sur la figure de gauche) étant assez marquée, il vaut mieux utiliser un fit non-linéaire. Comme la contrainte est une fonction impaire, nous utilisons une régression cubique de la forme :  $\sigma_{xy} = a_0 + a_1 \gamma + a_2 \gamma^3$ . Les fits linéaires et cubiques montrent parfois des différences mesurables. Dans tous les cas nous utiliserons par la suite le résultat de la régression cubique.



**FIGURE 5.11** – Module de cisaillement  $G$  en fonction du nombre de ponts  $N_p$  pour des systèmes de rigidité  $\kappa = 0.59$  (cercles) et  $\kappa = 2.98$  (carrés). Les lignes représentent des régressions linéaires des données numériques. Les triangles montrent les valeurs de module obtenues pour un système ayant été formé à  $\kappa = 2.98$  et dont on a ensuite changé la rigidité à  $\kappa = 0.59$ .

Les valeurs du module élastique  $G$  ainsi mesurées pour les chaînes de rigidités  $\kappa = 0.59$  et  $2.98$  sont reportées sur la figure 5.11. Clairement,  $G$  croît linéairement avec  $N_p$  dans les deux cas,

mais avec une pente qui augmente fortement avec  $\kappa$ . Cela étant, comme le module élastique du gel dépend à la fois de la rigidité des chaînes et de la topologie du réseau, il n'est pas évident a priori de savoir ce qui cause les plus grandes valeurs de  $G$  pour les chaînes plus rigides. Pour progresser, nous faisons deux observations.

D'une part, nos longueurs de persistance, au plus de  $\simeq 3$  restent très inférieures à la longueur des chaînes. Donc nous travaillons dans un régime où, comme on l'a vu au chapitre précédent, les conformations et la réponse des chaînes est surtout de nature entropique. Nous sommes donc loin de travailler avec des bâtonnets dont la flexion pourrait être directement mobilisée par la déformation imposée. On doit plutôt voir notre système comme un réseau de ressorts entropiques, qui répondent à la déformation en s'étirant ou en se comprimant.

D'autre part, nous avons vu au chapitre précédent que nos chaînes de plus faible  $\kappa$  ont une plus grande rigidité en traction. Donc en principe, à topologie de réseau donnée, les chaînes de  $\kappa$  plus faible devraient donner un module élastique plus grand. On vérifie cette hypothèse par une expérience numérique : on prend nos configurations réticulées à  $\kappa = 2.98$ , et on modifie leur rigidité en fixant  $\epsilon = 0.3$ , ce qui correspond à la valeur  $\kappa = 0.59$  du module de flexion. Puis on reproduit toute l'expérience : mise des systèmes sous chargement, mesure des contraintes, et extraction par régression cubique des modules d'élasticité. Les données obtenues sont représentées par des triangles sur la figure 5.11. Elles croissent aussi linéairement avec  $N_p$ , mais sont systématiquement plus grandes que les valeurs obtenues pour les mêmes réseaux avec la rigidité  $\kappa = 2.98$ .

Cette expérience numérique montre très clairement que les conditions de formation du réseau impactent significativement sa topologie et ce faisant les valeurs du module élastique qui sont développées par le gel. Rappelons que les valeurs que nous avons choisies pour  $N_p$  couvrent toute la région de transition entre le régime de temps courts – taux de croissance linéaire en nombre de ponts – et le régime de saturation. Le comportement linéaire de  $G$  avec  $N_p$ , visible dans tous les cas, suggère que les mêmes effets sont à l'œuvre sur toute cette gamme de  $N_p$ , et donc que les effets que nous discutons ne sont pas dus aux mouvements tardifs des chaînes, au cours de la saturation, mais bien à l'organisation globale du réseau dès la percolation et la sortie du régime de croissance linéaire du nombre de ponts. Avec ces éléments en tête, comparons : (i) les gels formés à  $\kappa = 0.59$  et (ii) ceux formés à  $\kappa = 2.98$  puis ramenés à  $\kappa = 0.59$ . Pour ces deux systèmes, les chaînes et les nombres de ponts sont identiques, mais les modules sont trois fois plus grand pour le second système. La seule cause possible de cet effet est donc la structure globale du réseau, qui est le fruit de la dynamique aux temps courts.

## 5.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de montrer comment notre modèle de polymères linéaires pouvait être utilisé pour simuler les conditions d'une réticulation chimique. L'intérêt principal de notre modèle, c'est que la réaction entre sites d'accrochage intervient très naturellement de fait de l'existence d'un potentiel d'interaction qui est déclenché au moment où deux patches s'approchent en deçà d'une certaine distance. En examinant en particulier la croissance du nombre de ponts au cours du temps, nous avons identifié deux régimes de réticulation : un régime aux temps courts, pendant lequel se forment les premiers ponts sans introduire de forte contraintes dans le système, et un

régime aux temps longs, qui marque l'arrêt progressif de la réticulation.

Aux temps courts, on retrouve une cinétique d'ordre 2, avec le même taux pour les deux valeurs de rigidité  $\kappa = 0.59$  et  $\kappa = 2.98$ . Cela indique que la cinétique de réaction est peu sensible à la rigidité. Les chaînes sont essentiellement libres de leurs mouvements. La cinétique est 5 fois plus rapide cependant pour les chaînes de  $\kappa = 0$ , ce que l'on attribue à un effet de densité, les chaînes étant alors repliées sur elles-mêmes. C'est ce régime de temps courts qui fixe les premiers ponts et détermine donc l'organisation globale du réseau.

Cette cinétique de temps courts s'arrête nécessairement suite à la consommation des réactants. Comme nous n'avons travaillé qu'avec des valeurs de  $p_r$  relativement élevées, dans tous les systèmes étudiés, quand la déplétion des sites réactifs se fait sentir, il y a déjà au moins un pont par chaîne, en moyenne. La cinétique aux temps longs n'intervient donc qu'après que les chaînes sont déjà partiellement attachées les unes aux autres, c'est à dire une fois que leurs mouvements de translation sont bloqués. De ce fait, la formation des derniers ponts nécessite des déformations transverses des chaînes. Cet effet a pu être mis très clairement en évidence puisque le niveau relatif de saturation de la réticulation dépend de la rigidité de flexion  $\kappa$ , qui limite ces déformations transverses, et de ce fait empêche la formation de certains ponts.

Le résultat central de notre travail est d'avoir démontré que les réseaux formés pouvaient présenter différentes valeurs des modules d'élasticité selon les conditions de réticulation, et cela pour un nombre de ponts donné. Cela résulte du fait que la rigidité des chaînes intervient dans la réticulation de deux façons. D'abord, elle influence le rayon de giration moyen des chaînes en solution, c'est à dire leur extension en espace, et donc leur capacité à se connecter avec des chaînes éloignées. C'est un effet déterminant au début de la réticulation, qui décide des premiers points d'association des chaînes entre elles et ce faisant de la structure globale du réseau. La rigidité intervient différemment à la fin de la réticulation, en limitant les mouvements transverses des chaînes, ce qui fixe le niveau de saturation du nombre de ponts.

Ces deux effets se traduisent très différemment dans les valeurs prises par le module élastique du gel. En effet, nous avons d'abord vu que  $G$  croît dans tous les cas linéairement avec  $N_p$ . Cette croissance de  $N_p$ , mesurée nécessairement après percolation, reflète la dynamique de réticulation aux temps longs. Dans ce régime, la rigidité ne peut servir qu'à limiter la valeur de saturation des chaînes, et donc la limite jusqu'à laquelle il est possible d'aller dans les valeurs de  $N_p$  et donc de  $G$ . Mais l'influence de  $\kappa$  est bien plus importante aux temps courts, où il détermine la topologie du réseau : là, une grande rigidité permet de lier entre elles des chaînes plus lointaines ; cet effet détermine le préfacteur de la loi  $G(N_p)$  et de ce fait a une grande influence sur  $G$ .

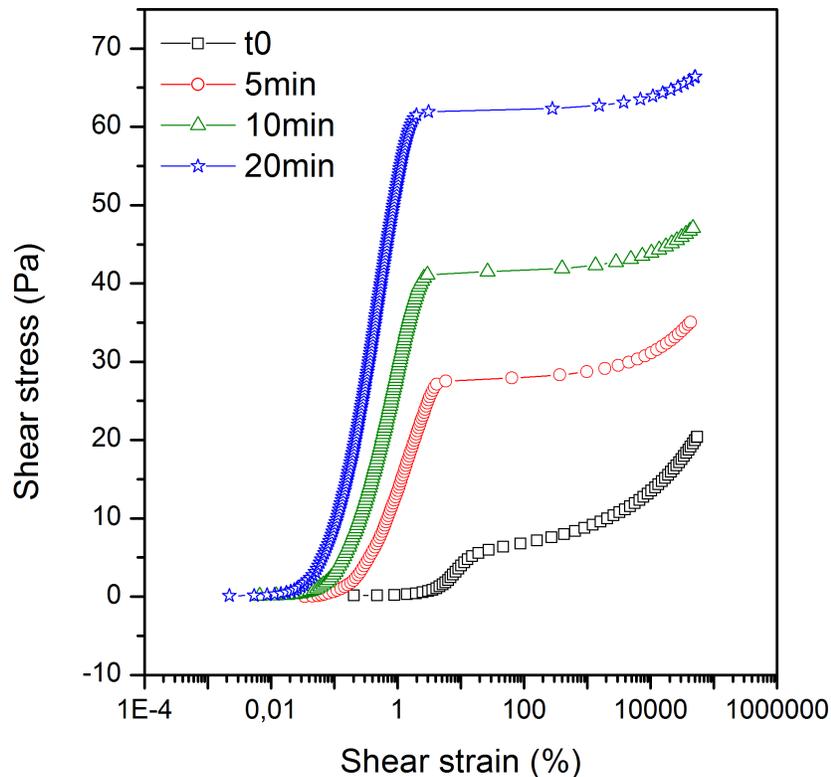
# Chapitre 6

## Réponse mécanique de gels colloïdaux

De nombreux matériaux du génie civil et de la construction sont des pâtes colloïdales. C'est le cas en particulier du ciment, dont les particules sont de l'ordre du micron. La mise en œuvre de ces matériaux dépendent très sensiblement de leur capacité à développer des rhéologies complexes – thixotropie, comportement de type fluide à seuil. Il est donc essentiel pour ces industries de comprendre comment ces rhéologies dépend de la formulation des pâtes utilisées – taille et dispersion des particules, pH, présences d'ions ou de polymères. Ces questions pratiques nécessitent donc de posséder une compréhension fondamentale de la relation entre microstructure et comportement macroscopique pour ces systèmes.

Dans ce contexte, une étude expérimentale est menée au laboratoire Navier, en collaboration avec Lafarge Centre de Recherche, afin d'explorer les facteurs qui pilotent les propriétés mécaniques élémentaires – module élastique et seuil de contrainte – d'une suspension colloïdale modèle. Cette étude vise à travailler sur des matériaux pertinents pour étudier le comportement des ciments au jeune âge, mais sans travailler directement sur du ciment, dans lequel il est difficile de distinguer les évolutions au cours du temps qui caractérisent la microstructure de celles qui sont liées à la réaction d'hydratation. Le choix d'un système modèle s'est porté en particulier, sur des suspensions de sphères de silice, synthétisées au laboratoire, en suspension dans une solution saline. Les particules sont micrométriques. On contrôle leur floculation en jouant sur la portée des interactions électrostatiques répulsives par l'ajout de sel, ou en modifiant le pH pour neutraliser les charges portées par les particules, ou encore en ajoutant des polymères de charges opposées à celle de particules, de sorte qu'ils y adhèrent et forment des ponts entre particules.

Une série de résultats typiques de cette étude est présenté sur la figure 6.2. On y voit le relation contrainte déformation de la suspension de particules sphérique de silice de diamètre 700 nm à fraction volumique 35%. On distingue clairement sur ce graphe une montée initiale de la contrainte, qui correspond à une réponse essentiellement élastique (à noter que la déformation est reportée en échelle logarithmique). Puis la contrainte atteint un plateau qui définit le seuil du matériau. Les différentes courbes qui sont présentées ont été réalisées sur des suspensions identiques, mais sollicitées en déformation à différents âges. On met donc en évidence ici un comportement thixotrope : la réponse du matériau dépend du temps, et donc potentiellement de son histoire. Ce caractère thixotrope affecte aussi bien la réponse élastique – la rapidité de la montée initiale – que la valeur du seuil de contrainte.

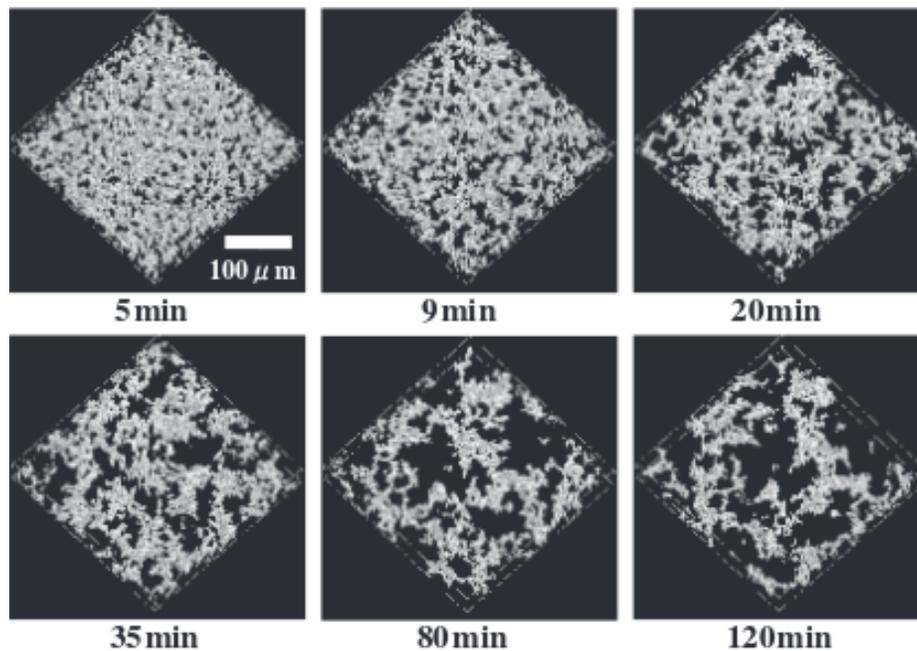


**FIGURE 6.1** – Evolution de la contrainte seuil d’une suspension de particules sphérique de Silice de diamètre 700 nm à fraction volumique 35% au cours du temps

Ce comportement thixotrope signale évidemment que la microstructure du matériau évolue au cours du temps. Pour s’en faire une idée, nous reportons sur la figure 6.2, des images obtenues par microscopie confocale au cours de l’évolution d’une suspension de billes de polystyrène de 50nm en milieu aqueux. On voit bien que le système se structure progressivement, sur des temps longs, de plusieurs heures pour ce système. On comprend très grossièrement que ce processus peut créer progressivement des chemins de plus en plus denses qui vont renforcer la structure et ainsi augmenter sa raideur élastique tout autant que la contrainte de rupture.

Le travail présenté dans ce chapitre s’est déroulé dans le cadre d’un stage visant à utiliser le modèle des particules à patches pour mettre en œuvre une étude préliminaire du comportement mécanique de gels de particules. L’intérêt de la simulation dans ce contexte est de tester quelques modèles d’interaction inter-particulaire et de comprendre comment ils impactent le comportement mécanique macroscopique.

Une des difficultés principales dans l’étude des suspensions colloïdales est que les particules peuvent interagir à travers tout un ensemble d’effets dont il est difficile d’évaluer a priori les



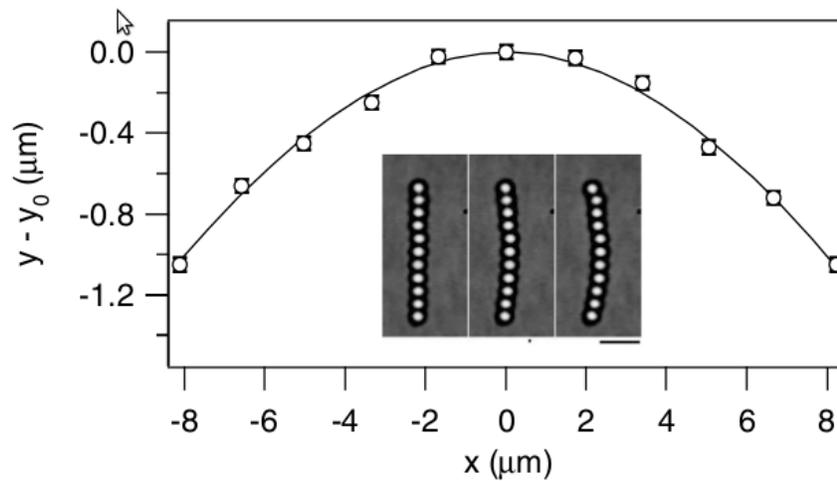
**FIGURE 6.2** – Evolution au cours du temps d’une solution de billes de polystyrène de 50 nm en milieu aqueux [83]

importances respectives. Souvent, les particules sont chargées et donc présentent des interactions repulsives à longue portée (elles portent des charges semblables). Elles sont aussi sujettes aux interactions de van der Waals, qui sont attractives, de très courte portée, et peuvent faire adhérer les particules irréversiblement entre elles. Il y a aussi les effets de double-couche, résultant de transferts de charge dans le liquide séparant deux particules, qui introduisent des interactions répulsives. Les forces de van der Waals et de double-couche sont regroupées dans la théorie de DLVO. Il y a enfin des effets dit de déplétion liés à l’entropie de polymères en suspension, et qui conduisent à des interactions attractives décrites par le modèle d’Asakura-Oosawa.

Toutes ces interactions supposent les colloïdes parfaitement sphériques, de surfaces homogènes, et sont à symétrie sphérique. Ainsi, jusqu’au début des années 2000, la plupart des simulations de suspensions utilisaient des interactions centrales. Quand de tels systèmes coagulent, rien n’interdit la rotation entre particules et celles-ci s’aggrègent en formant des précipités relativement denses [55]. Cependant, il est courant dans les expériences d’observer des structures plus filamentaires et fractales [91], ce qui peut suggérer la présence d’interactions non-centrales.

La présence d’interactions non-centrales entre particules colloïdales a été récemment mise en évidence par les expériences de Pantina et Furst [60]. A l’aide de pinces optiques, ils ont formé un batonnet de sphères micrométriques de PMMA immergées dans un solvant. Ils ont ensuite soumis cet objet à un test de flexion à trois points et démontré qu’il se comportait comme une poutre ce qui prouve ainsi l’existence d’une résistance des contacts à la flexion, et donc d’interactions non-centrales. Une visualisation de leur expérience est affichée figure 6.3.

Dans ce travail, le modèle de particules à patchs va nous permettre d’introduire artificiellement



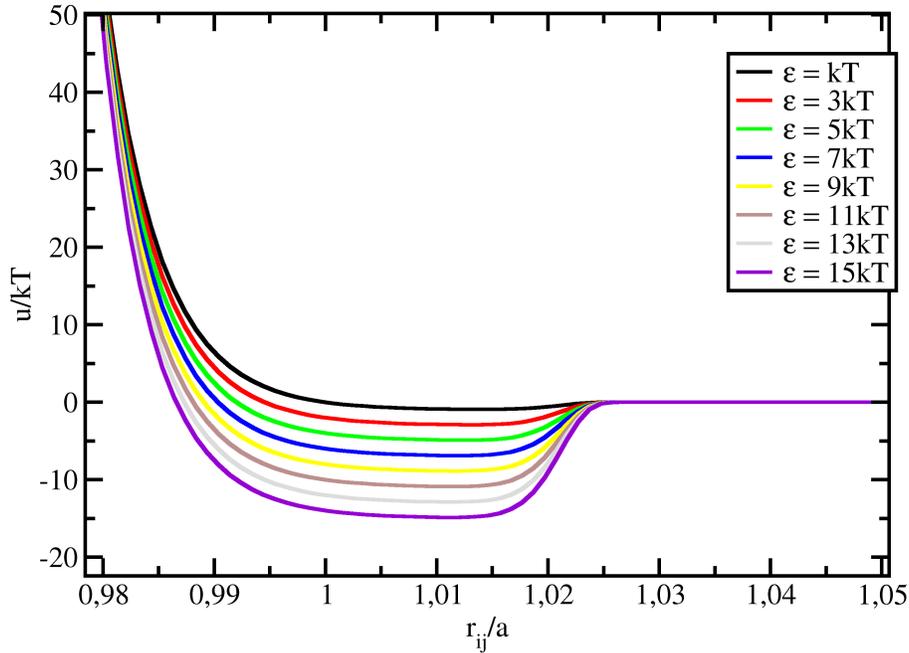
**FIGURE 6.3** – Expérience de Pantina et Furst sur des sphères colloïdales de PMMA de diamètre  $\approx 1\mu\text{m}$  immergées dans un solvant. Les colloïdes placés aux extrémités sont fixés grâce à deux pinces optiques pendant qu’une troisième pince optique tire sur le colloïde centrale

des interactions anisotropes en plus d’interactions à symétrie centrale. Cela va nous permettre de nous interroger sur l’importance relative de ces deux effets sur le comportement mécanique d’un gel modèle. Ce travail étant de nature préliminaire, il sera limité à l’étude de systèmes en deux dimensions.

## 6.1 Modèle et interactions

Nous utilisons les particules à patches pour modéliser l’existence d’interactions anisotropes et comprendre leur influence sur le comportement mécanique d’un gel. Ces interactions sont dus à la rugosité de la surface des particules, elles sont donc à très courtes portées. Nous étudierons deux cas : un potentiel avec des patches attractif, qui est essentiellement une régularisation de l’interaction de sphères dures ; et le même potentiel combiné avec une interaction de Van Der Waals.

### 6.1.1 Sphère dure avec patches attractifs



**FIGURE 6.4** – Potentiels de sphère dure avec patches pour différentes valeurs de  $\epsilon$  et pour  $\alpha = 0.02$ . Les centres des particules et les patches sont alignés.

La première interaction  $u(r_{ij}, r_{pq})$  s'écrit comme la somme de deux potentiels  $C_c(r_{ij})$  et  $C_p(r_{pq})$ . Elle est issue de la littérature [74] et a été créée pour régulariser un puits de potentiel carré, parfois utilisé dans les simulations des méthodes de Monte Carlo. On l'écrit

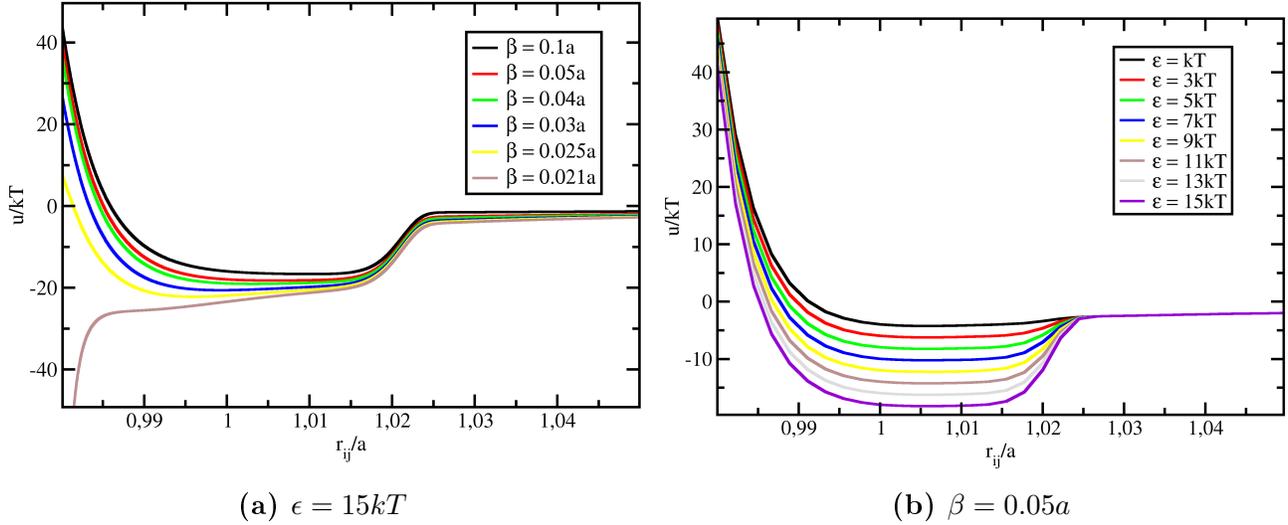
$$u(r_{ij}, r_{pq}) = C_c(r_{ij}) + C_p(r_{pq}) \quad (6.1)$$

$$= \epsilon_c \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{200} - \epsilon e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{r_{pq}}{\alpha a} \right)^{10}} \quad (6.2)$$

Avec  $a$  la taille caractéristique des colloïdes,  $r_{ij}$  la distance entre les centres des particules,  $r_{pq}$  la distance entre les patches,  $\alpha$  une constante et  $\epsilon_c, \epsilon$  des énergies caractérisant les interactions. L'exposant très élevé de l'interaction répulsive entre centres permet de mimer un comportement de type sphère dure. Les paramètres  $\alpha$  et  $\epsilon$  permettent de choisir respectivement la largeur et la profondeur du puits de potentiel. Cette interaction s'annule au-delà d'une distance de cutoff égale à  $a(1.01 + \alpha)$ . Ce choix nous assure que le saut de potentiel reste faible au cutoff.

On représente ce potentiel d'interaction figure 6.6, en se limitant au cas où deux particules de diamètre  $a$  s'approchent de telle sorte que les patches restent alignés avec les centres. Dans le cas représenté,  $\alpha = 2\%$  du diamètre des particules. Plusieurs valeurs de  $\epsilon$  sont utilisées pour montrer que ce paramètre fixe la profondeur du puits d'interaction et donc la cohésion associée à la présence de patches. Dans tous les cas, la profondeur du puits attractif entre patches  $e_f \simeq \epsilon$ .

## 6.1.2 Sphère dure avec patches attractifs et terme de van der Walls



**FIGURE 6.5** – Potentiels de sphère dure de Van Der Waals avec patches  $\alpha = 0.02$ . Les centres des particules et les patches sont alignés.

Dans le second cas considéré, nous ajoutons au précédent potentiel, une interaction centrale, de type Van Der Waals [44]. Nous n'ajoutons pas de potentiel de répulsion électrostatique en raison des difficultés numériques liées au traitement de ces interactions de longue portée.

Le potentiel de van der Walls entre deux sphères est de la forme :

$$U_{vdw}(D) = -\frac{A_h}{6D} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (6.3)$$

où  $A_h$  est la constante de Hamaker,  $R_1$  et  $R_2$  sont leurs rayons, et  $D$  la distance séparant leurs surfaces. Dans notre cas, les particules seront toujours de même taille, de sorte que  $R_1 = R_2 = a/2$ . Le potentiel se réduit donc en principe à  $-\frac{A_h a}{24(r-a)}$  pour deux particules parfaitement sphériques dont les centres sont à distance  $r$ . Une difficulté posée par cette expression est que l'énergie diverge quand  $r = a$ , c'est à dire quand les particules entrent en contact. Cela peut conduire à des instabilités numériques. Dans la réalité, les interactions de van der Walls sont toujours limitées par le fait que les particules sont rugueuses, et ne peuvent donc s'approcher comme des sphères parfaites. Nous prendrons cet effet en compte en écrivant le potentiel de van der Walls comme  $-\frac{A_h a}{24(r-a+\beta a)}$  où la constante  $\beta$  caractérise l'importance de la rugosité.

Le potentiel complet s'écrit comme :

$$u(r_{ij}, r_{pq}) = C_c(r_{ij}) + C_p(r_{pq}) \quad (6.4)$$

$$= \epsilon_c \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{200} - \frac{Aa}{r_{ij} - a + \beta a} + B - \epsilon e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{r_{pq}}{a\alpha} \right)^{10}} \quad (6.5)$$

où  $A = \frac{A_h}{24}$ . Dans tous les cas, le cut-off est pris égal à  $r_{ij}^c = 1.2a$ . Nous avons choisi de prendre le paramètre  $\alpha = 0.02a$ . Ce paramètre sert à définir la largeur des puits de potentiels des interactions. Les interactions anisotropes étant dues à la rugosité des particules, nous avons pris  $\alpha \ll a$ .

Pour estimer la valeur de  $A$ , rappelons que pour des particules de silice dans de l'eau, la constante de Hamaker est  $A_h \simeq 1.9 \times 10^{-20}$  J. De plus, nous continuerons à adimensionner l'énergie par  $k_B T = 4 \times 10^{-21}$  J à température ambiante. Cela conduit à estimer :  $A_h \simeq 4.25$  dans nos unités, soit  $A \simeq 0.2$ .

Pour évaluer l'influence du paramètre  $\beta$ , on représente sur la figure 6.6(a) le potentiel total pour différentes valeurs. On voit que si la "rugosité"  $\beta$  est trop faible, l'interaction attractive de van der Waals domine complètement l'interaction entre patches à courte portée, ce qui conduit à un effondrement des contacts. Dans la suite, nous choisirons la valeur  $\beta = 0.05$ . On représente sur la figure 6.6(b) les interactions obtenues pour cette valeur de  $\beta$ .

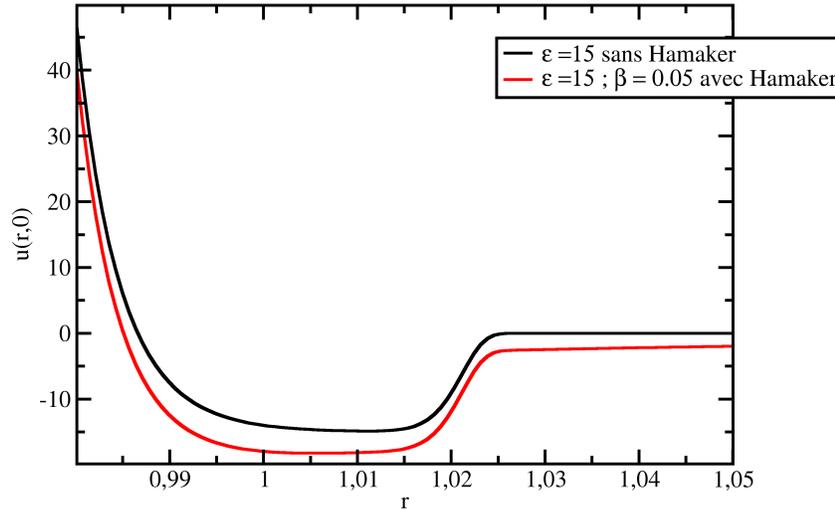


FIGURE 6.6 – Comparaison des potentiels avec et sans interaction de Van Der Waals.

On compare sur la figure 6.6 les deux potentiels définis (avec et sans le terme de van der Waals) pour un même jeu de paramètres. On remarque deux différences. La première est que le potentiel avec interaction de Van Der Waals possède une queue attractive à longue portée. L'ajout de ce terme va donc avoir tendance à favoriser l'approche de particules distantes et donc la floculation du gel colloïdal. La seconde différence est que la profondeur du puits est plus grande avec l'interaction de Van Der Waals. Cela risque de nous poser des difficultés pour comparer des systèmes formés avec ces deux potentiels, puisque les énergies caractéristiques sont un peu différentes pour le même  $\epsilon$ . Pour cette raison, on caractérisera les interactions par la profondeur du puits  $e_f$  plutôt que par  $\epsilon$ . Dans tous les cas considérés nous aurons  $e_f \approx \epsilon + 2$  pour l'interaction avec terme de van der Waals.

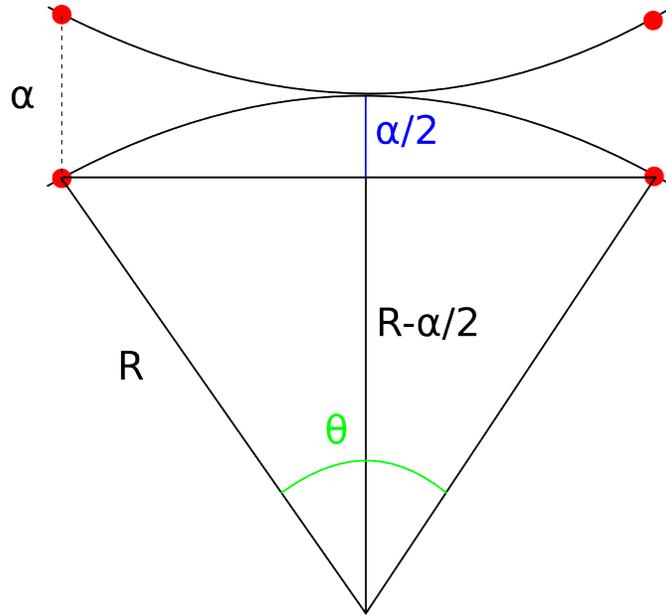


FIGURE 6.7 – Représentation schématique d'une paire de particules. Les points rouges définissent les patches.

### 6.1.3 Paramètres utilisés

Nous ne simulerons, dans la suite, que des systèmes en deux dimensions. Cela nous permettra d'obtenir des résultats sur des temps raisonnables, et cela simplifiera le placement des patches. Les patches seront placés régulièrement sur la surface des particules. Les particules auront toutes un même nombre  $n_p$  de patches. Différentes valeurs de  $n_p$  seront utilisées, mais on imposera que chaque paire de particule n'interagisse qu'avec une seule paire de patches. Cette limitation est faite géométriquement. En effet, la répulsion de sphère dure va nous donner un nombre limite de patches par particule pour que cette condition soit remplie. Des considérations géométriques simples (voir figure 6.7) nous permettent de définir le nombre maximum de patches  $n_{pmax} = \frac{\pi}{\arccos(1 - \frac{\alpha}{2R})}$ . Pour  $\alpha = 0.02$ , on obtient  $n_{pmax} = 15$ .

Les autres paramètres que nous pourrions faire varier sont la fraction volumique en colloïdes  $p_f$  et la profondeur du puits de potentiel  $e_f$ .

Nous utiliserons les adimensionnements définis au chapitre 2 bien que les simulations soient à deux dimensions. Nous choisirons donc comme unité d'énergie  $\epsilon_c = k_B T$ , et comme unité de longueur la taille des colloïdes  $a = 10^{-6} \text{m}$ . Cela nous donne une unité de temps de simulation  $t_0 = \frac{a^3 \eta}{E_0} = 0.25 \text{s}$ .

Finalement, nous utilisons les équations de Langevin suramorties pour décrire la dynamique des systèmes. Nous avons vu que, dans le problème de Langevin, les vitesses se décroissent au delà du temps caractéristique  $\tau_t = \frac{m}{\mu}$  et les vitesses angulaires se décroissent au delà du temps caractéristique  $\tau_r = \frac{I}{\nu}$ . Pour un colloïde de diamètre  $a$  évoluant dans l'eau, et en supposant sa masse volumique  $\rho \approx 1000 \text{kg.m}^{-3}$ , on peut estimer  $\tau_t = \frac{\rho d^2}{18\eta} \approx 10^{-7} \text{s}$  et  $\tau_r = \frac{\rho d^2}{15\eta} \approx 10^{-7} \text{s}$ . Ces

valeurs sont à comparer avec le temps que met un colloïde à diffuser d'une longueur égale à la largeur du puits de potentiel. Ce temps est égale à  $t_D = \frac{6\pi a^3 \eta}{10^4 kT} \approx 10^{-3} \gg \tau_t$ . C'est ce qui justifie que l'on puisse utiliser l'approximation suramortie.

## 6.2 Phases et cinétique d'aggrégation

Pour former nos systèmes, nous partons d'un état cristallin. Les particules sont alors suffisamment éloignées pour ne pas être en interaction. Au temps initial, l'énergie de notre système est donc nulle. Sous l'effet de l'agitation thermique, les particules se déplacent, se rencontrent et entrent en interaction. Nous commençons par étudier l'énergie potentielle  $e$  de différents systèmes et nous essayerons de déduire un lien entre les énergies et la microstructure des systèmes.

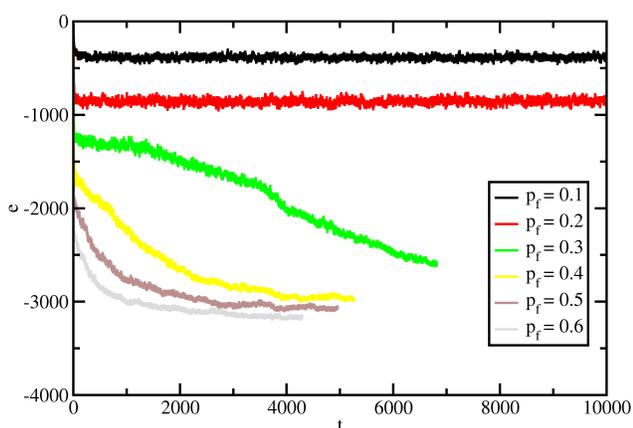
### 6.2.1 Relaxation de l'énergie

Nous allons étudier ici l'énergie potentielle  $e$  de différents systèmes. Cette énergie sera normalisée par la profondeur du puits de potentiel des interactions  $e = \frac{e_{\text{tot}}}{e_f}$ , ce qui correspond approximativement au nombre de paires formées par le système. Les figures 6.8 nous montrent l'influence des paramètres  $p_f$ ,  $e_f$  et  $n_p$  sur la relaxation de l'énergie au cours du temps pour les deux interactions étudiées.

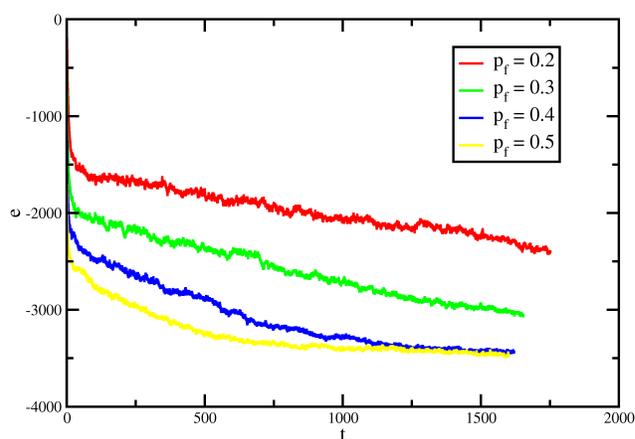
Les figures 6.8a et 6.8b illustrent l'effet de la fraction volumique sur l'énergie  $e$  du système pour des systèmes sans et avec interaction de Van Der Waals. Pour ces courbes, les paramètres  $e_f = 9$  et  $n_p = 5$  sont fixés. On remarque trois formes de courbes. Pour  $p_f = 0.1$  et  $p_f = 0.2$ , dans le cas de l'interaction de sphère dure avec patches, l'énergie se stabilise rapidement. Le système atteint un état d'équilibre. Pour  $p_f = 0.4$ ,  $p_f = 0.5$ , et  $p_f = 0.6$ , toujours dans le cas de l'interaction de sphère dure avec patches, les courbes décroissent très vite aux temps courts mais de plus en plus lentement par la suite. Ces courbes ne semblent pas avoir atteint d'état d'équilibre : les systèmes vieillissent. Finalement, pour  $p_f = 0.3$ , la courbe semble décroître linéairement avec le temps. On remarque également que l'ajout de l'interaction de Van Der Waals a pour effet sur les systèmes de fraction volumique  $p_f = 0.2$  de les empêcher de se stabiliser. On peut expliquer ce phénomène par la queue attractive à longue portée de l'interaction de Van Der Waals : les particules se "voient" plus facilement. Ces différentes formes des courbes d'énergies sont la signature d'un changement de microstructure des systèmes.

Les figures 6.8c et 6.8d illustrent l'effet du nombre de patches sur l'énergie  $e$  du système pour des systèmes sans et avec interaction de Van Der Waals. Pour ces courbes, les paramètres  $e_f = 15$  et  $p_f = 0.5$  sont fixés. On remarque que l'énergie décroît plus rapidement pour un nombre de patches par particule plus grand. Cependant, l'énergie semble se stabiliser sur des valeurs égales. On remarque également que l'énergie est plus basse pour des potentiels avec interaction de Van Der Waals, ce qui implique que plus de paires sont formées.

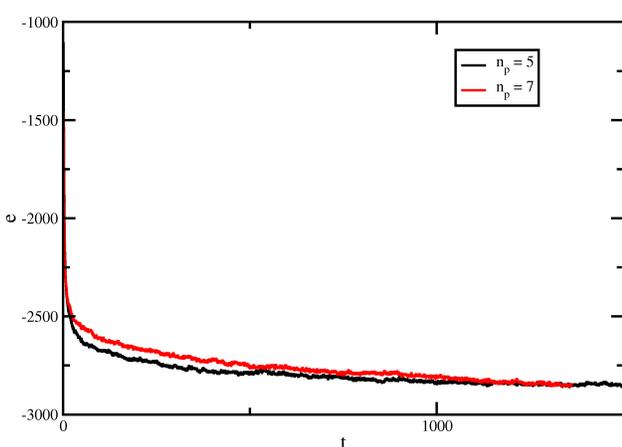
Les figures 6.8e et 6.8f illustrent l'effet de la profondeur du puits sur l'énergie  $e$  du système pour des systèmes sans et avec interaction de Van Der Waals. Pour ces courbes, les paramètres  $n_p = 5$  et  $p_f = 0.4$  sont fixés. Comme pour les courbes où l'on a fait varier  $p_f$ , voit apparaître trois



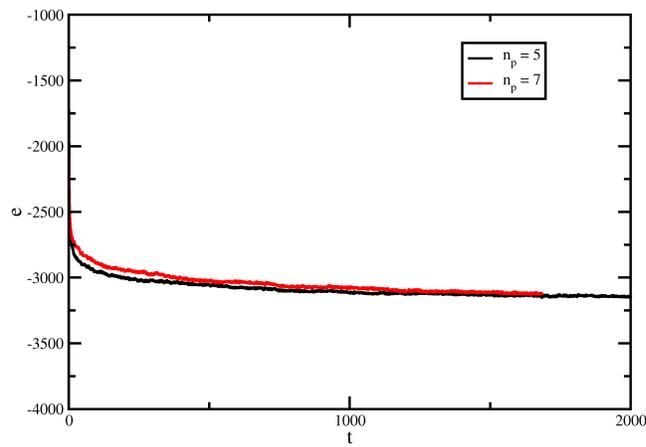
(a) Sans VDW,  $e_f = 9$ ,  $n_p = 5$



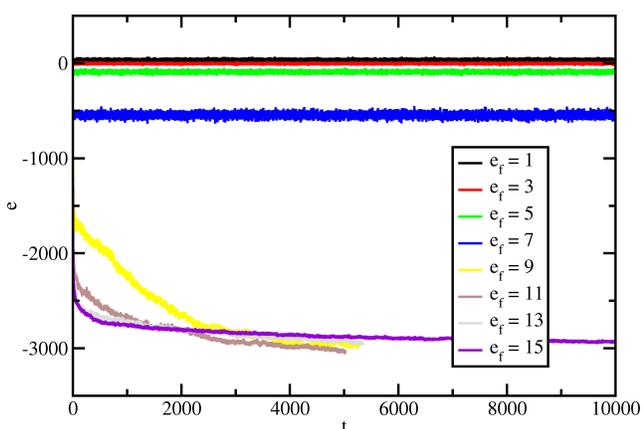
(b) Avec VDW,  $e_f = 9$ ,  $n_p = 5$



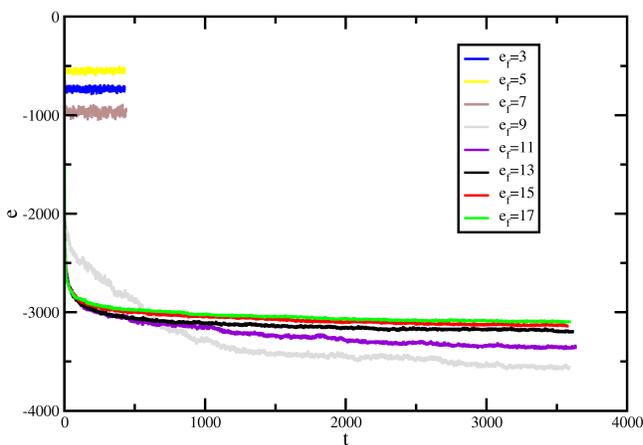
(c) Sans VDW,  $e_f = 15$ ,  $p_f = 0.5$



(d) Avec VDW,  $e_f = 15$ ,  $p_f = 0.5$

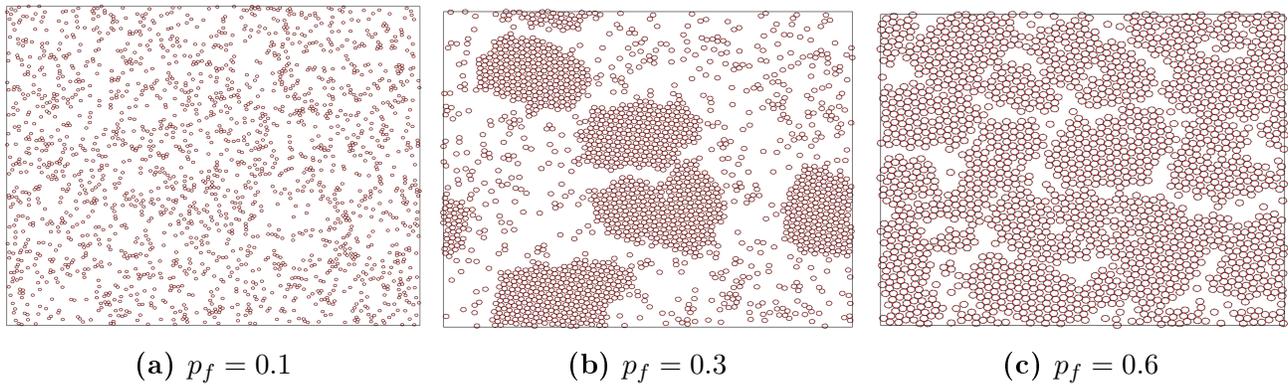


(e) Sans VDW,  $e_f = 9$ ,  $p_f = 0.4$

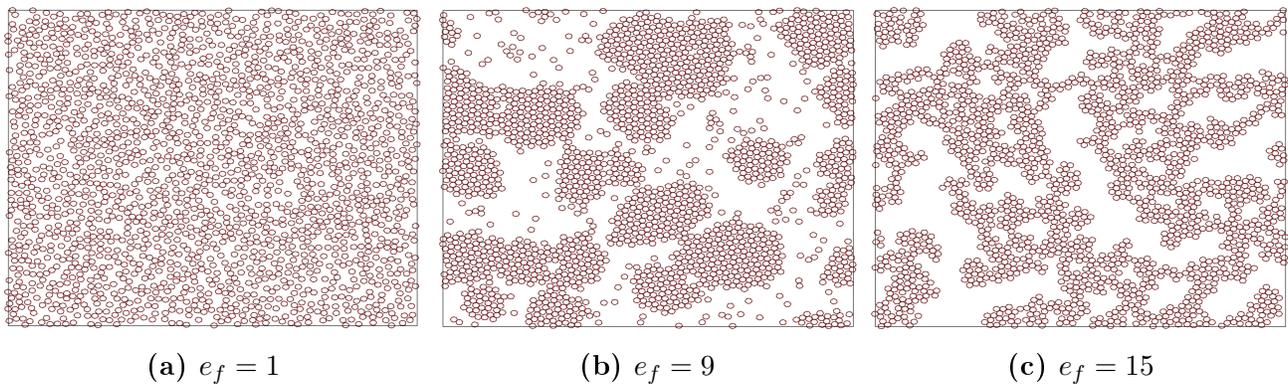


(f) Avec VDW,  $e_f = 9$ ,  $p_f = 0.4$

FIGURE 6.8 – Énergie en fonction du temps pour différentes valeurs de fraction volumique  $p_f$  avec une profondeur de puits de 9 et 5 patchs par particules



**FIGURE 6.9** – Systèmes obtenus pour  $e_f = 9$ ,  $n_p = 5$  et pour différentes valeurs de  $p_f$



**FIGURE 6.10** – Systèmes obtenus pour  $p_f = 0.4$ ,  $n_p = 5$  et pour différentes valeurs de  $e_f$

types de comportements.

### 6.2.2 Microstructures

Les figures 6.9 nous montrent les systèmes obtenus pour  $e_f = 9$ ,  $n_p = 5$  et pour trois valeurs de fraction volumique  $p_f = 0.1$ ,  $p_f = 0.3$  et  $p_f = 0.6$ . On remarque tout d'abord que les systèmes pour lesquels l'énergie se stabilise rapidement correspondent à des phases fluides. Ces systèmes atteignent donc un équilibre thermodynamique. Les systèmes pour lesquels l'énergie décroît rapidement puis plus lentement correspond à des systèmes qui percolent. Finalement, une forte décroissance de l'énergie au cours du temps est observée pour les systèmes qui subissent une transition de phase.

Les figures 6.10 nous montrent les systèmes obtenus pour  $p_f = 0.4$ ,  $n_p = 5$  et pour trois valeurs de profondeur de puits  $e_f = 1$ ,  $e_f = 9$  et  $e_f = 15$ . Pour  $e_f = 1$ , le temps de vie des paires est trop faible pour créer une microstructure. Pour  $e_f = 9$ , le système subit une séparation de phase, il se divise en une phase gazeuse et une phase cristalline. Pour  $e_f = 15$ , le système percole en formant des amas filamentaires.

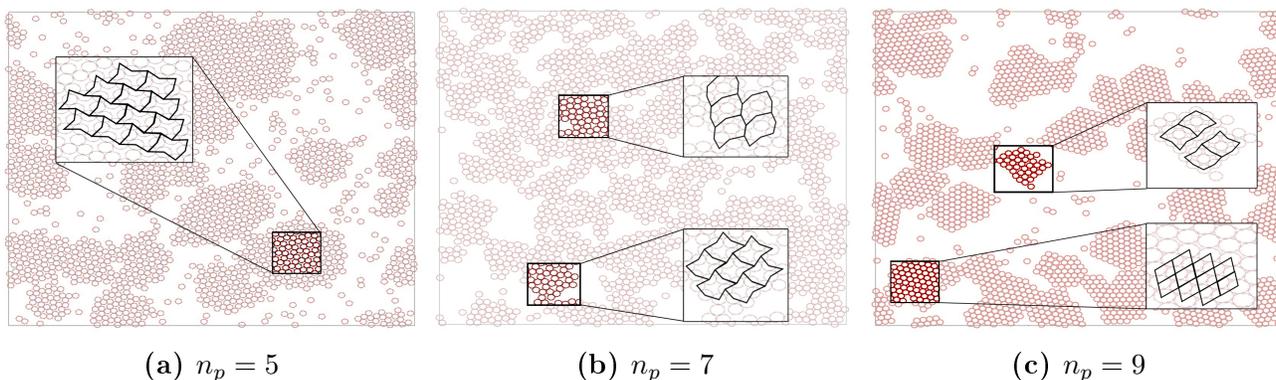


FIGURE 6.11 – Types de cristaux obtenus en fonction du nombre de patches par particule  $n_p$

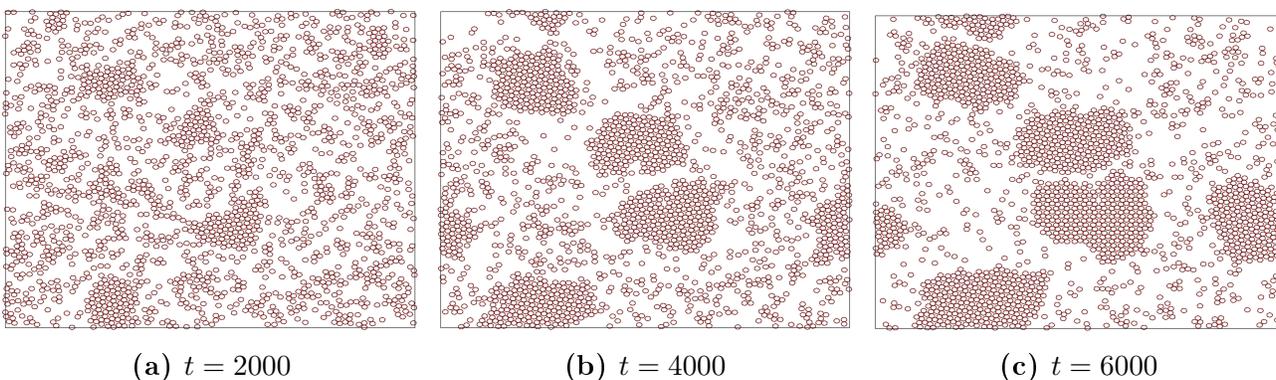


FIGURE 6.12 – Phénomène de nucléation observé au cours du temps pour  $p_f = 0.3$ ,  $e_f = 9$  et  $n_p = 5$ .

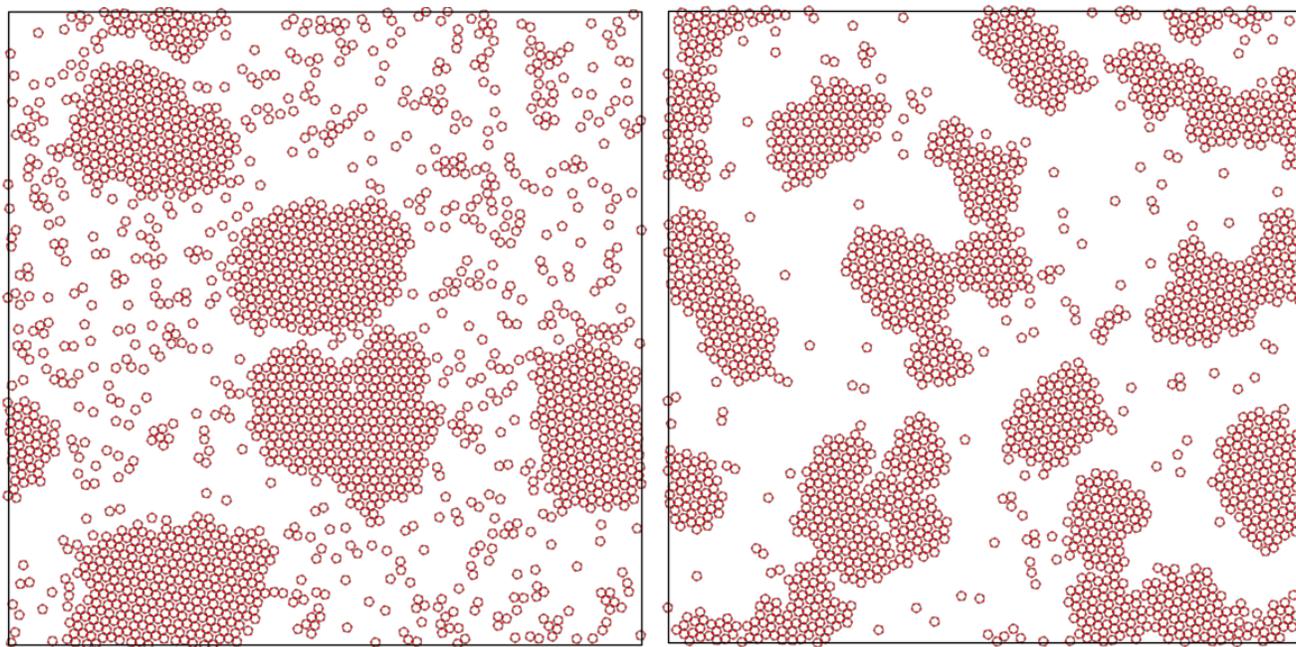
### 6.2.2.1 Structures cristallines

Nous avons vu pour certains jeux de paramètres  $e_f$ ,  $p_f$  et  $n_p$ , les systèmes formaient des cristaux. La forme de ces cristaux dépend essentiellement du nombre de patches par particule. Nous allons regarder le cas de systèmes ayant pour paramètres  $n_p = 5$ ,  $n_p = 7$ ,  $n_p = 9$  et  $n_p = 11$ . On se placera à une profondeur de puits  $e_f = 9$ , car c'est à cette profondeur que les systèmes commencent à cristalliser.

Les figures 6.11 nous montrent différents types de cristaux obtenus. On remarque que l'on retrouve la même forme cristalline pour  $n_p = 5$  et  $n_p = 7$ . On remarque également que pour  $n_p = 7$  et  $n_p = 9$ , on trouve deux formes cristallines distinctes. Pour chaque cas, une des deux formes cristallines est plus stable que l'autre. La forme cristalline stable pour  $n_p = 9$  est une forme hexagonale compacte. Ceci est certainement dû au fait que 9 est une multiple de 3. Finalement, il est intéressant de noter que nous n'avons pas trouvé de forme cristalline pour  $n_p = 11$ . Cela peut vouloir dire deux choses : soit le système n'arrive pas du tout à s'ordonner, soit ses structures sont trop complexes pour qu'on puisse les identifier visuellement.

Nous avons représenté sur les figures 6.13 le phénomène de nucléation à l'origine de la formation des cristaux. On voit que la mobilité des clusters est très faible.

La figure 6.13 nous montre deux systèmes ayant les mêmes paramètres  $e_f = 9$ ,  $p_f = 0.3$  et  $n_p = 5$  mais des interactions différentes. La figure 6.13a représente un système sans interaction de Van Der Waals et la figure 6.13b représente un système avec interaction de Van Der Waals. On remarque que la phase fluide est plus diluée dans les systèmes avec interaction de Van Der Waals que dans les systèmes sans. On remarque également que les clusters formés semblent plus gros dans les systèmes sans interaction de Van Der Waals. La maille cristalline ne semble cependant pas changer.

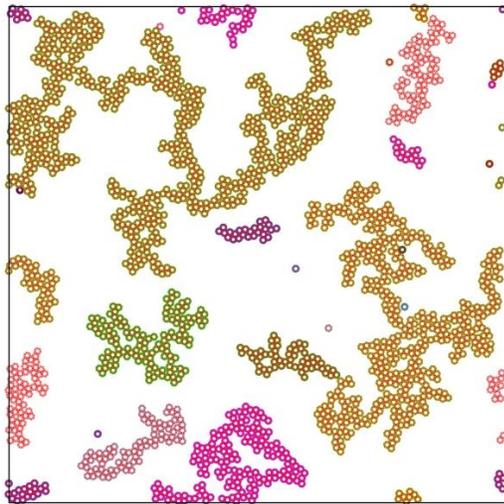


(a) Sans interaction de Van Der Waals

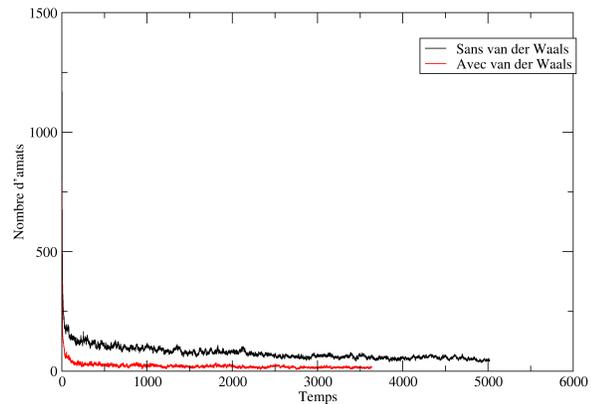
(b) Avec interaction de Van Der Waals

**FIGURE 6.13**

## 6.2.2.2 Réseau de percolation



(a) Coloriage des différents amas à  $p_f = 0.2$ ,  $e = 15$  et  $n_p = 7$  sans van der Waals



(b) Evolution du nombre d'amas au cours du temps à  $p_f = 0.4$ ,  $e = 11$  et  $n_p = 5$

**FIGURE 6.14** – Détection des amas présents dans la solution

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, un outil numérique a été développé pour identifier les particules appartenant au même agglomérat [58].

Cet algorithme se base sur le critère de l'existence ou pas d'interaction entre les patches. En parcourant toutes les particules, on détermine celles dont au plus deux patches entrent en interaction en calculant la distance entre eux. Si cette distance est inférieure à la portée  $\alpha$  de l'interaction entre patches, le couple de particules appartient alors au même agglomérat et ainsi de suite jusqu'à l'obtention des indices des particules en interaction dans les mêmes amas. On distingue ainsi les clusters qui existent dans le système et on peut les afficher par différentes couleurs comme le montre la figure 6.14a. On peut aussi déterminer le nombre des amas afin d'étudier son évolution au cours du temps comme on le voit sur la figure 6.14b. On y voit l'effet remarquable du potentiel de van der Waals qui favorise l'agglomération des amas grâce à son attraction de longue portée d'où la diminution rapide du nombre d'amas au cours du temps.

Moyennant le critère précédent et en tenant compte des images des particules par périodicité, on peut détecter si le système percole ou non. Si on détecte la présence d'un cluster qui parcourt la longueur (où la largeur) de la boîte de simulation et s'il existe au moins une particule dont l'image appartient au même cluster, le système est dit percolant comme le montre la figure 6.15.

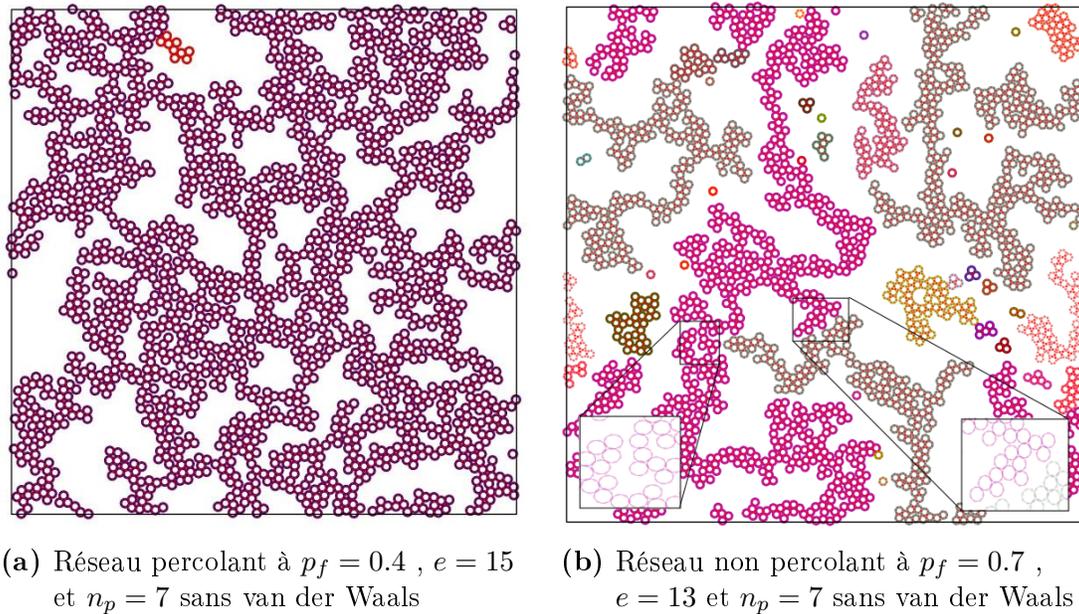


FIGURE 6.15 – Détection de la percolation

### 6.2.3 Nombres de coordination

Afin de mieux caractériser les structures obtenues, nous allons chercher à voir comment les nombres de coordination, c'est à dire les nombres de paires par particule, évoluent au cours du temps. On définit un paire comme deux particules interagissant avec un patch. Il est, en effet, possible que deux particules soient suffisamment proches pour qu'elle interagissent répulsivement. Nous ne prendrons pas ces cas en compte.

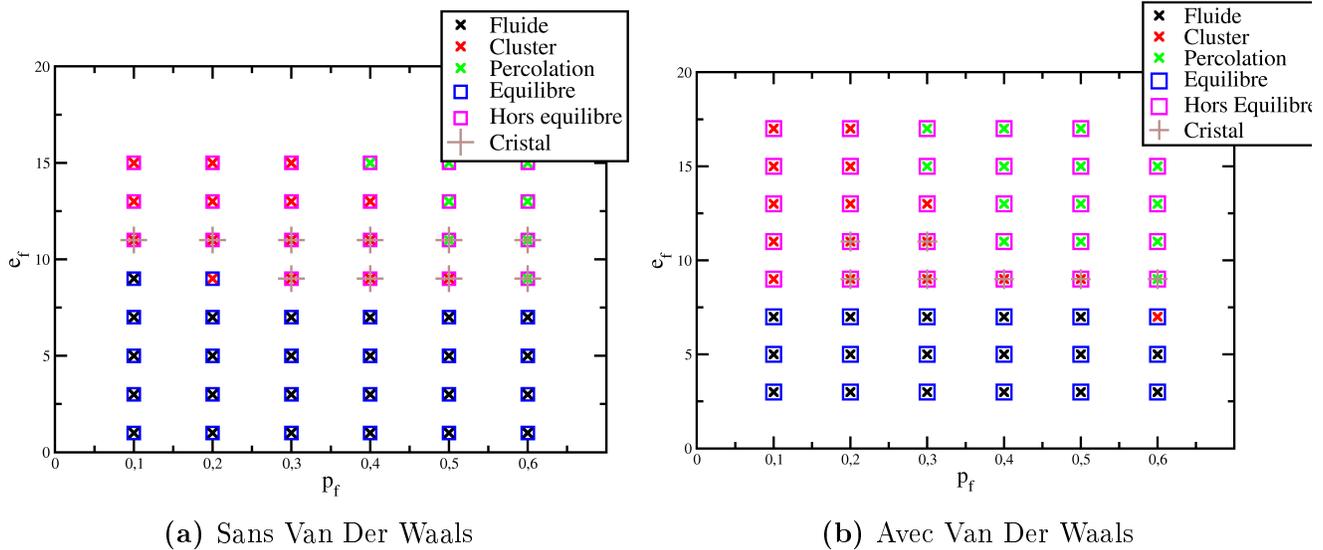
Nous allons étudier des systèmes de fraction volumique  $p_f = 0.4$  avec un nombre de patches de  $n_p = 5$ . Nous définissons six observables  $P_0, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5$ ,  $P_i$  définissant le pourcentage de particules en interaction avec  $i$  autres particules. On note qu'une particule ne peut être en interaction avec plus de cinq particules.

Nous avons représenté figures 6.16 les observables  $P_i$  pour pour différentes microstructures des systèmes. La figure 6.16a représente une phase fluide. Les particules sont majoritairement isolées : l'énergie  $e_f$  est trop faible pour que des paires se forment. La figure 6.17a représente une phase biphasée, c'est à dire une phase fluide et une phase cristalline. Le nombre de paires par particules dominant est quatre. Ce nombre dépend des phases cristallines créées dans le système. La figure 6.16c représente un système hors équilibre dans lequel on voit apparaître des amas désordonnés de nature fractale. Les nombres de paires par particule moyen prédominant sont deux, trois et quatre. Le système n'arrive pas s'ordonner à cause de la forte attraction entre particules.

Le deux panneaux de la figure 6.17 comparent les nombres de coordinations moyens pour des systèmes biphasés avec et sans interaction de Van Der Waals. On remarque que l'observable  $P_4$  est prédominante dans les deux cas. Par contre, les observables  $P_0$  et  $P_1$  diminuent beaucoup avec l'interaction de Van Der Waals. Cela implique que les particules isolées sont beaucoup plus rares,

la majorité des particules sont incluses dans les clusters. C'est évidemment encore un effet de la présence d'interactions attractives à longue portée.

### 6.2.4 Diagramme de phases



**FIGURE 6.18** – Diagrammes de phases de la profondeur de puits  $e_f$  en fonction de la fraction volumique en particules  $p_f$  obtenues pour des systèmes composés de  $n_p = 5$  patches par particule

Grâce aux données collectées dans les sous-sections précédentes, nous sommes en mesure de construire approximativement un diagramme de phases illustrant les différentes microstructures de nos systèmes. Il est cependant à noter que tous les systèmes ne sont pas à l'équilibre et certains pourraient atteindre la percolation sur des temps très long. Nos diagrammes des phases regroupent donc plusieurs types d'informations : d'abord on note si le système atteint ou non un équilibre ; puis on indique si l'on observe une phase fluide (c'est à dire essentiellement des particules isolées et quelques paires) ou des amas de petites tailles, ou des amas percolant, ou encore des cristaux.

Les figures 6.18 nous montrent les diagrammes de phases en fonction de la profondeur de puits  $e_f$  et de la fraction volumique en particules  $p_f$  pour des systèmes de particules à  $n_p = 5$  patches, et pour les deux interactions définies plus haut. La première chose que nous apprend ce diagramme est que les systèmes restent fluides pour toutes les valeurs de profondeur de puits tel que  $e_f < 9$  et ce pour les deux types d'interactions (sauf pour  $p_f = 0.6$  et  $e_f = 7$  avec interaction de Van Der Waals). L'agitation thermique permet donc de casser des liens entre particules ayant des énergies supérieures à l'énergie thermique. On remarque également qu'on ne rencontre plus de phase cristalline au dessus de  $e_f = 11$ . Les liaisons entre particules sont alors trop solides et le système n'arrive plus à se réorganiser.

La comparaison des figures 6.18a et 6.18b nous apprend que l'interaction sans attraction de Van Der Waals favorise la cristallisation, alors que l'interaction avec attraction de Van Der Waals

favorise la percolation. On peut expliquer ce phénomène par la queue attractive à plus longue portée qui favorise la rencontre entre particules et donc entre patches.

### 6.2.5 Conclusion intermédiaire

Les trois principales phases qu'une solution colloïdale peut présenter ont été identifiées en analysant les résultats des simulations numériques : fluide, biphasée et percolation. On a remarqué l'existence de structures cristallines qui apparaissent à la limite entre la phase fluide et la phase gel. Cette identification est qualitative et dépend du temps de simulation. Il existe des configurations où les amas se rassemblent et percolent à travers quelques particules au moment de l'identification du diagramme de phase. Ces percolations peuvent se rompre à tout moment à cause de la faiblesse de leur liaison.

Des outils numériques ont été mis en place pour caractériser, d'une manière objective, les différentes phases. L'algorithme de détection de percolation a permis de distinguer les amas créés, de calculer leurs nombres et de détecter l'existence ou non de réseau percolant.

L'ajout du potentiel de van der Waals a une influence significative sur les différents résultats. Avec sa longue portée d'attraction, ce potentiel favorise la création de réseaux de percolation. En attirant les particules qui sont encore en mouvement libre, il permet d'augmenter le volume du vide entre les amas.

Une étude statistique portant sur les nombres de coordination a été réalisée. Elle a montré que l'on crée plus de paires en introduisant le potentiel de van der Waals et en augmentant le nombre de patches. Un réseau de percolation présente moins de paires qu'une structure biphasée à cause de sa tendance à créer une forme filamentaire à même fraction volumique, même nombre de patches et même type de potentiel.

## 6.3 Réponse mécanique de gels colloïdaux

Notre objectif dans ce travail est de comprendre comment des amas percolant, non cristallins, répondent à un chargement mécanique. L'analyse de la section précédente nous permet d'identifier les paramètres permettant de former ce type de structure. Dans cette section, nous allons travailler à partir des structures obtenues à différents temps au cours de la prise et étudier leur réponse mécanique quand ils sont soumis à un cisaillement simple.

### 6.3.1 Méthodes

Nous avons implémenté le cisaillement grâce aux outils numériques définis dans le chapitre 2. Nous n'utiliserons, dans la suite, que l'interaction qui prend en compte les forces de Van Der Waals. Nous étudierons la contrainte  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$ . L'unité de la contrainte est l'énergie thermique sur le cube de la taille des particules  $\frac{k_B T}{a^3}$ . On définit le module d'élasticité  $G$  comme la pente de la partie linéaire des courbes  $\sigma_{xy} = f(\gamma)$ . Les systèmes étudiés étant des fluides à seuil, ils manifestent un palier au delà duquel ils s'écoulent comme un liquide. Cette valeur est la contrainte seuil d'écoulement  $\tau_c$ .

La déformation pourra être imposée de deux façons. Soit en annulant toute agitation thermique et en implémentant le protocole de cisaillement “athermal quasistatique”, qui consiste à alterner des étapes de minimisation de l’énergie avec des faibles déformations homogènes. C’est un protocole qui a été très étudié pour analyser la réponse de matériaux vitreux et l’origine de la plasticité. Cela permet d’accéder, d’une certaine façon à la réponse mécanique intrinsèque de la microstructure. En parallèle, nous implémenterons des déformations sous les conditions d’agitation thermique à travers les équations de Langevin adaptées pour la déformation en conditions SLLD, comme expliqué au chapitre 2.

La figure 6.19 nous montre un exemple de réponses mécaniques obtenues, sous ces deux conditions. Un taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = 10^{-3}\text{s}^{-1}$  est utilisée pour le cisaillement avec agitation thermique. Dans le cas qui est ici illustré, ces deux protocoles conduisent à des réponses très différentes, ce qui montre que l’agitation thermique est suffisante – même si les fluctuations thermiques sont faibles par rapport à la profondeur des puits  $e = 15$  – pour altérer significativement la réponse mécanique. Pour étudier des systèmes avec agitation thermique, nous utiliserons des systèmes denses, ce qui nous permettra d’avoir un rapport signal sur bruit acceptable.

### 6.3.2 Cisaillement à température nulle

La figure 6.20a nous montre l’effet de la profondeur du puits de potentiel sur la réponse mécanique d’un système de fraction volumique  $p_f = 0.5$  et de nombre de patches par particule  $n_p = 5$ . La figure 6.20b nous montre les parties linéaire des courbes précédente et une régression linéaire de celles-ci. On voit que l’augmentation du paramètre  $e_f$  augmente significativement la valeur de la contrainte seuil  $\tau_c$ . On voit, par contre, sur la figure 6.20b que l’effet de ce paramètre sur le module d’élasticité  $G$  est faible bien qu’il semble augmenter avec l’augmentation de la profondeur du puits. Cependant, les écarts constatés ne nous permettent pas d’affirmer que cet effet n’est pas dû aux erreurs numériques.

La figure 6.20a nous montre l’effet de la fraction volumique en particule sur la réponse mécanique d’un système de profondeur de puits  $e_f = 17$  et de nombre de patches par particule  $n_p = 5$ . La figure 6.20b nous montre les parties linéaires des courbes précédentes et une régression linéaire de celles-ci. On voit que  $p_f$  joue un rôle important aussi bien pour la valeur du module d’élasticité  $G$  que pour la valeur de la contrainte seuil  $\tau_c$ . La figure 6.20b nous montre les parties linéaires des courbes précédentes et une régression linéaire de celles-ci.

La figure 6.22 nous montre l’effet du vieillissement sur un système de profondeur de puits  $e_f = 17$ , de fraction volumique  $p_f = 0.5$  et de nombre de patches par particule  $n_p = 5$ . On voit que la contrainte seuil  $\tau_c$  et le module d’élasticité  $G$  ont tendance à augmenter avec le temps de vieillissement du système.

### 6.3.3 Cisaillement à température non nulle

Nous avons vu précédemment que l’agitation thermique baissait considérablement la réponse mécanique des systèmes. Pour avoir du signal, on va donc regarder des systèmes de grande fraction volumique  $p_f = 0.7$  et  $p_f = 0.75$ . On prépare les systèmes en les chauffant d’abord pour qu’ils

soient dans un état désordonné car les systèmes sont suffisamment denses pour qu'à  $t = 0$  les particules soient déjà en contact. On utilise ensuite les configurations obtenues pour effectuer nos simulations.

Les figures 6.23 nous montrent les courbes de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$ . Nous avons fait varier plusieurs paramètres. Sur la courbe 6.23a nous avons fait varier la profondeur du puits de systèmes ayant pour paramètres  $p_f = 0.75$ ,  $n_p = 7$ . On remarque, comme dans le cas de systèmes à température nulle, une variation de la contrainte seuil. On ne peut cependant rien dire quant à la différence de module d'élasticité. Sur la courbe 6.23a nous avons fait varier la fraction volumique en particule de systèmes ayant pour paramètres  $e_f = 13$ ,  $n_p = 13$ . Ici encore, on voit une variation de la contrainte seuil mais pas ou peu du module d'élasticité. Finalement, la figure 6.23c montre que le nombre de patches à un impact important pour des systèmes denses.

On étudie enfin l'effet du vieillissement sur la réponse mécanique du système. La figure 6.24 montre que la suspension cisailée garde ses propriétés mécaniques  $G = 24.10^{-8} Pa$  et  $\tau_c = 8.10^{-8} Pa$  à différents âges. On ne peut pas déceler d'effet significatif du vieillissement sur cette courbe, ce qui est peut-être dû à la forte densité du système.

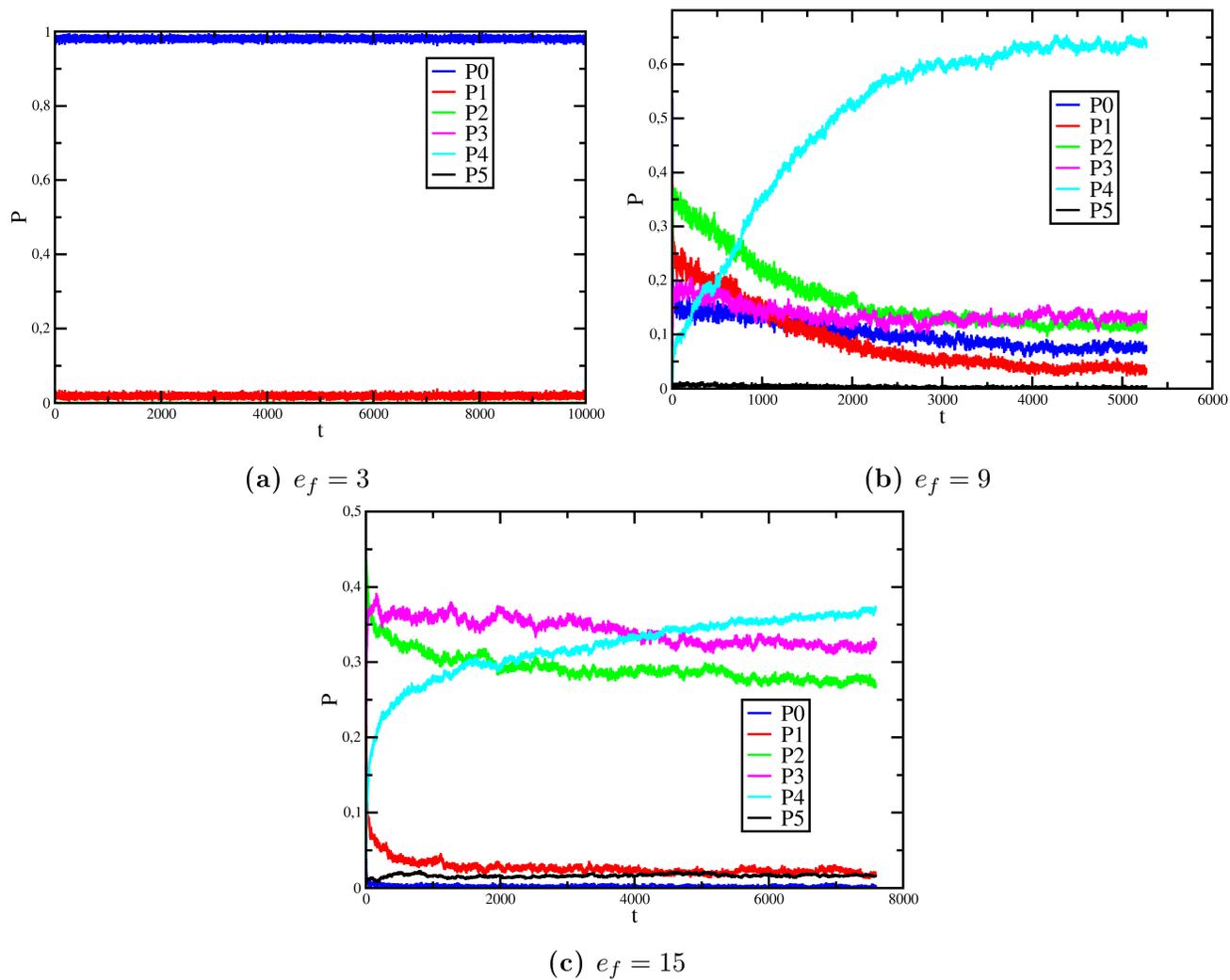
## 6.4 Conclusion

Nous avons donc été capable de former des gels percolant de particules à patches et d'étudier leur réponse mécanique. Après avoir identifié les différentes phases accessibles à ces systèmes, des gels percolants ont été soumis à un chargement de cisaillement simple. On a remarqué que l'agitation thermique fragilise la structure. On a montré qu'elle ne possède pas les mêmes réponses mécaniques en absence et en présence de la température. On a étudié alors ces deux cas séparément. Pour obtenir des réponses mécaniques à une température non nulle, on a augmenté la fraction volumique à une valeur de 70 – 75% ce qui correspond à de faibles valeurs dans le cas tridimensionnel. Dans les deux cas, il a été démontré que l'intensité du potentiel d'attraction  $e$ , la fraction volumique  $p_f$  et le nombre de patches  $n_p$  améliorent le module d'élasticité et la contrainte seuil d'écoulement de la suspension qui restent supérieurs en absence de température pour les mêmes configurations.

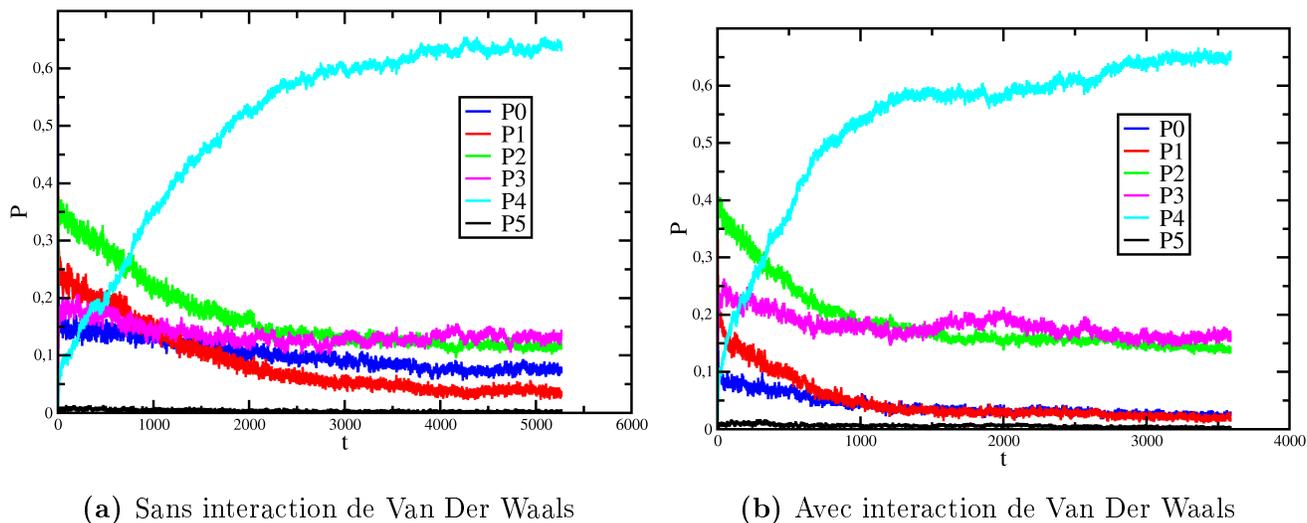
Dans les cas considérés, le temps de repos n'a d'influence sur les réponses mécaniques que dans le cas où la température est nulle. C'est un résultat tout à fait surprenant. Cela indique qu'il y a bien un vieillissement mécanique. Mais qu'il dépend d'aspects de la microstructure qui sont détruits dès le début du chargement dans des conditions normales, c'est à dire avec agitation thermique. Nous n'avons pas été en mesure d'identifier plus en avant quels sont les mécanismes qui expliquent ce phénomène. On peut s'interroger sur la très faible portée des interactions entre patches, qui peut être responsable de la grande fragilité des structures que nous avons formées.

Dans des conditions normales de chargement – à température finie – le module d'élasticité et la contrainte seuil d'écoulement ne varient donc pas de façon visible fonction du temps de repos, en tout cas dans les intervalles de temps accessibles. On trouve donc dans cette étude numérique des résultats différents des résultats expérimentaux. Il faut noter que dans notre cas, les sollicitations appliquées sont différentes de celles appliquées au laboratoire puisque notre vitesse

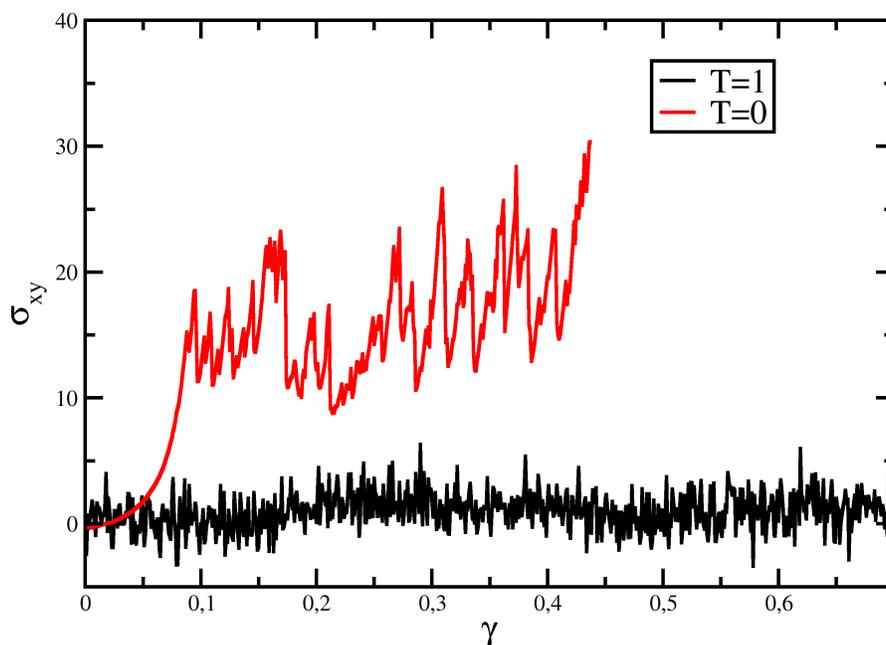
de cisaillement est constante tandis qu'elle varie en fonction du temps dans les expériences. C'est peut-être un élément à prendre en compte. Si ce travail montre la faisabilité du protocole il reste donc préliminaire. Il faudra effectuer une étude numérique avec des systèmes en 3D afin de voir si l'on peut observer un vieillissement mécanique.



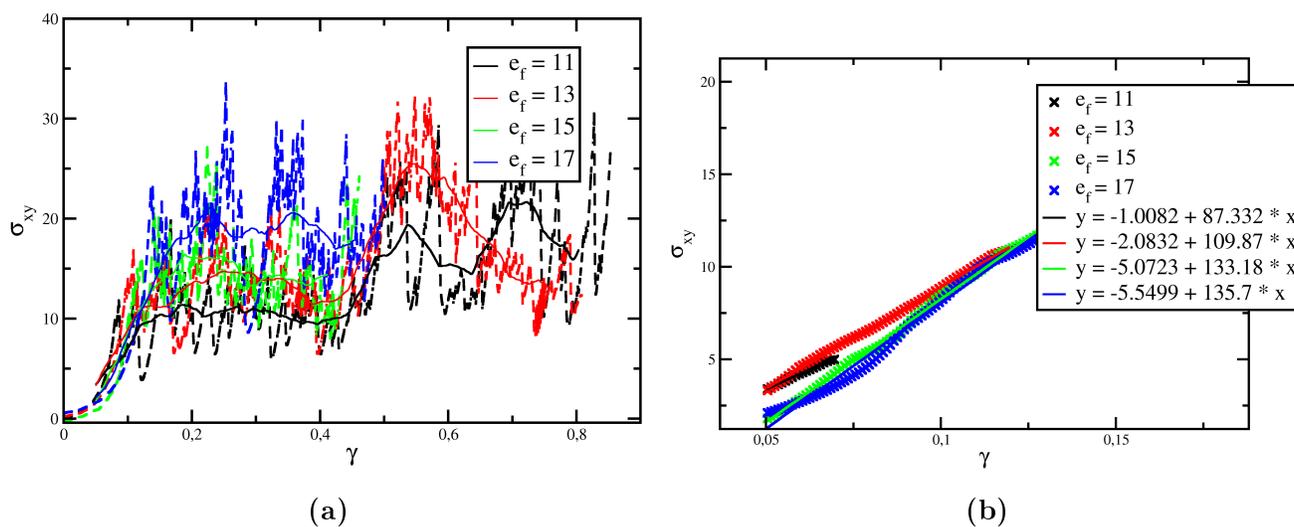
**FIGURE 6.16** – Nombres de coordination moyen pour trois systèmes sans interaction de Van Der Waals avec  $p_f = 0.4$  et  $n_p = 5$ . a) système fluide b) système biphasé fluide/cristal c) système désordonné



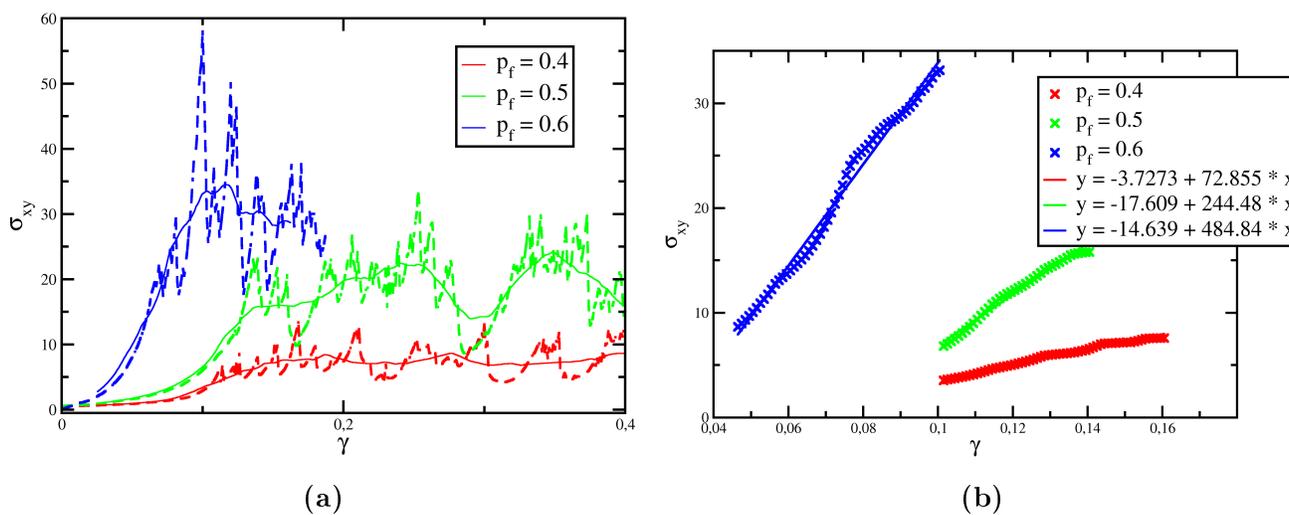
**FIGURE 6.17** – Comparaison des nombres de coordination moyen pour des systèmes avec et sans interaction de Van Der Waals avec  $p_f = 0.4$ ,  $e_f = 9$  et  $n_p = 5$ .



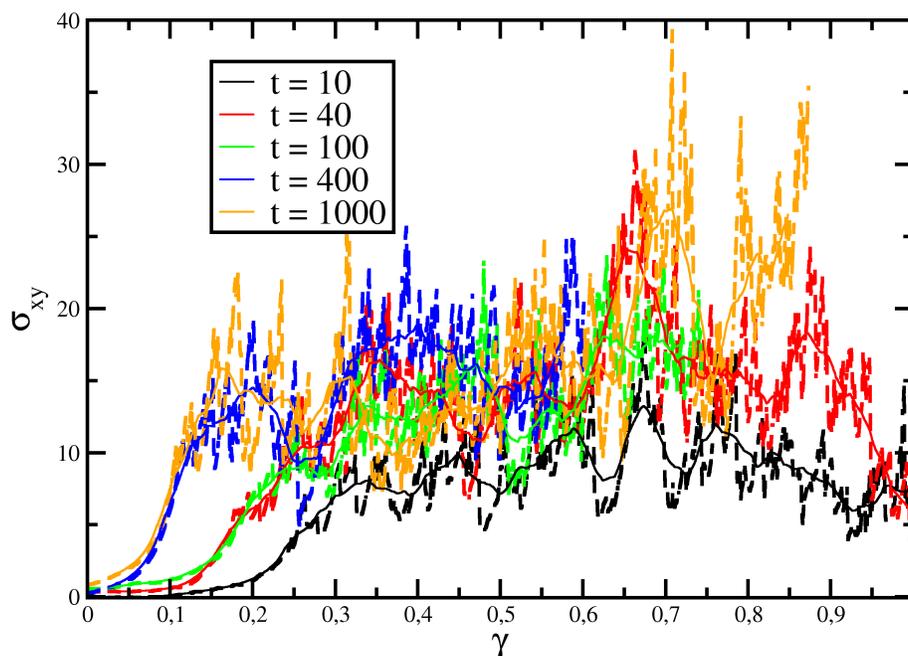
**FIGURE 6.19** – Comparaison de la réponse mécanique de systèmes ayant pour paramètres  $p_f = 0.5$ ,  $e_f = 15$  et  $n_p = 5$  soumis ou non à l'agitation thermique pour un taux de cisaillement de  $\dot{\gamma} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$



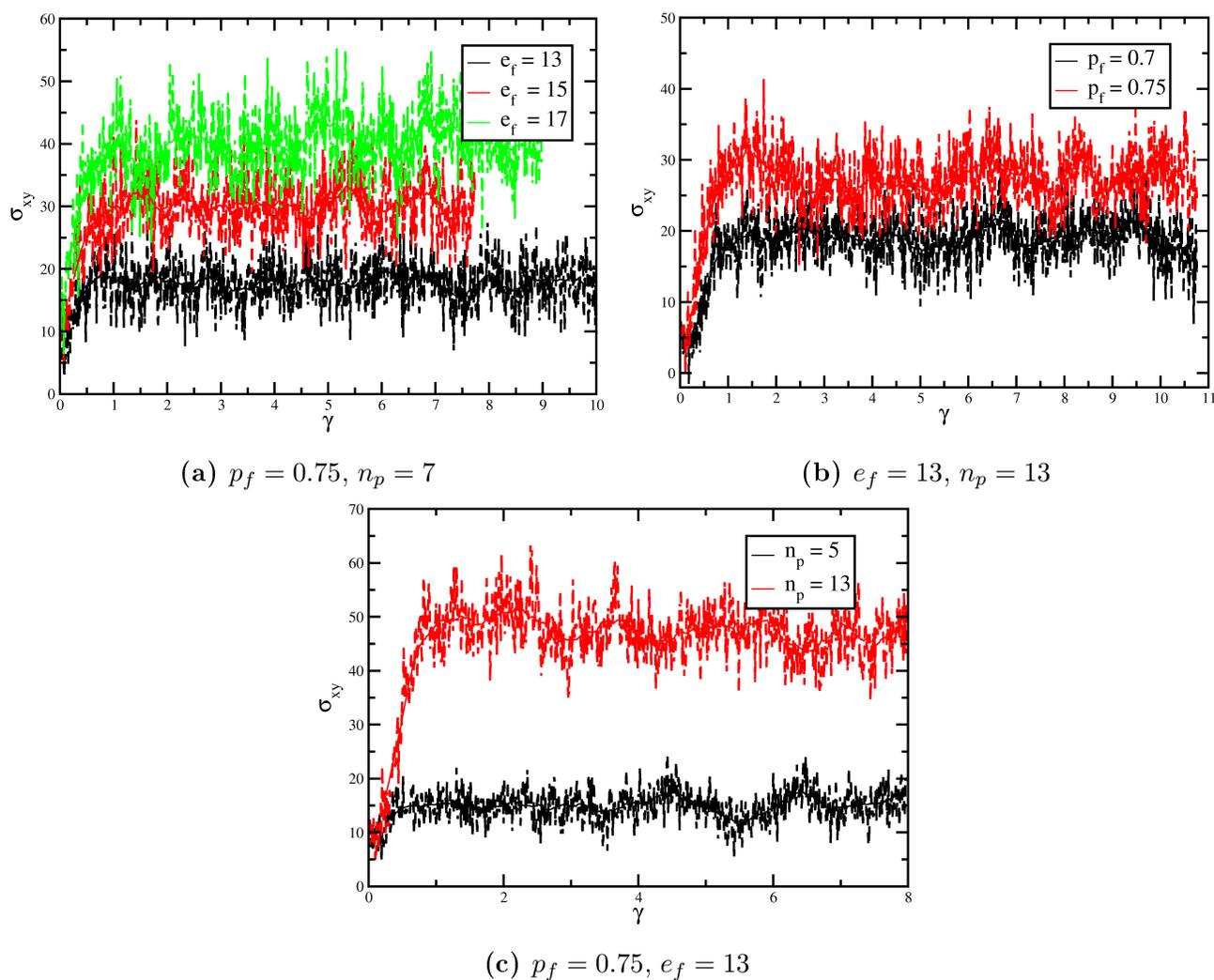
**FIGURE 6.20** – Courbes de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$  pour  $p_f = 0.5$ ,  $n_p = 5$  et différentes valeurs de  $e_f$ . Les courbes en pointillées représentent les données brutes et les courbes en ligne pleine représentent les données moyennées



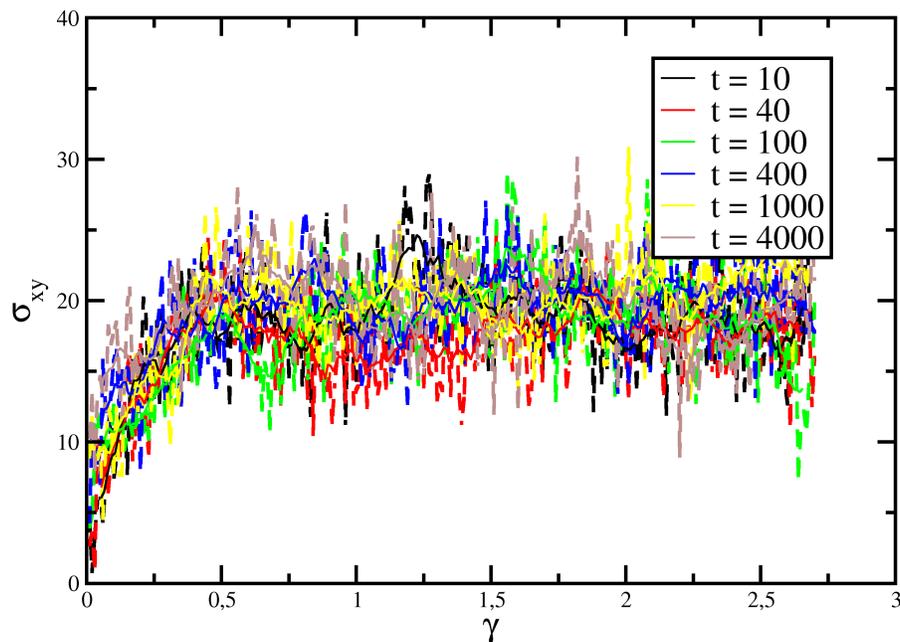
**FIGURE 6.21** – Courbes de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$  pour  $e_f = 17$ ,  $n_p = 5$  et différentes valeurs de  $p_f$ . Les courbes en pointillées représentent les données brutes et les courbes en ligne pleine représentent les données moyennées



**FIGURE 6.22** – Courbes de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$  pour  $p_f = 0.5$ ,  $e_f = 17$  et  $n_p = 5$  à différents temps de la simulation. Les courbes en pointillées représentent les données brutes et les courbes en ligne pleine représentent les données moyennées



**FIGURE 6.23** – Courbes de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$ . Les courbes en pointillées représentent les données brutes et les courbes en ligne pleine représentent les données moyennées



**FIGURE 6.24** – Courbes de contraintes de cisaillement  $\sigma_{xy}$  en fonction de la déformation  $\gamma$  pour  $p_f = 0.$ ,  $e_f = 15$  et  $n_p = 5$  à différents temps de la simulation. Les courbes en pointillées représentent les données brutes et les courbes en ligne pleine représentent les données moyennées

# Chapitre 7

## Conclusion

Dans ce travail, nous avons mis en place un outil numérique permettant la simulation de particules à patches. Ce modèle se différencie par sa flexibilité autorisant l'étude d'un grand nombre de systèmes. Nous avons choisi d'étudier la formation et le comportement sous contrainte mécanique de différents types de gels : des gels formés de polymères linéaires réticulés et des gels colloïdaux.

Ce choix nous a imposé plusieurs difficultés dans l'implémentation qui ont limité les temps auxquels nous pouvions accéder dans les simulations. Tout d'abord, la physique des systèmes étudiés nous oblige à intégrer les équations de Langevin, qui sont de nature stochastique. Bien que des progrès récents aient été fait, les algorithmes permettant de les simuler ne permettent pas de retrouver toute la physique des expériences. De plus, nous avons choisi de n'étudier que des systèmes suramortis pour augmenter la vitesse des simulations. Cette vitesse pourrait être encore augmenter en métropolisant les algorithmes [29], c'est à dire en affectant un critère d'acceptation pour chaque déplacement comme cela est fait dans les algorithmes de type Monte Carlo. Ensuite, la position excentrée des patches nous a obligé à prendre en compte les rotations des particules (bien que celles-ci soient sphériques), ce qui alourdit également les calculs et donc ralenti les simulations.

Un autre problème, lié à la physique des molécules de polymères, nous a également limité dans les temps d'accès. Les molécules de polymères sont formées d'éléments maintenus entre eux par des liaisons covalentes. Ces liaisons imposent une distance presque fixe entre ces éléments. Cela nous a obligé à choisir des constantes très grandes pour les simuler, ce qui entraîne une perte de stabilité des simulations. Il serait cependant possible d'utiliser les constraint methods [15] pour s'affranchir de ce problème. Par contre, cette méthode ne nous permet pas de simuler la réticulation de gels de polymère. Une méthode hybride, c'est à dire sans constraint methods durant la réticulation et avec par la suite, pourrait être envisagé.

La première partie de cette étude porte sur les gels de polymères. Nous avons commencé par vérifier que nous retrouvions bien les résultats de la littérature dans des cas idéalisés. Par la suite, notre modèle de patch nous a permis de construire un protocole de réticulation qui prend en compte les grandes étapes du processus physique. Nous avons mis en évidence que les topologies des réseaux formés dépendent des propriétés des chaînes individuelles, et notamment de leurs rigidités. Cela s'explique par le fait que plus une chaîne est rigide, plus l'espace qu'elle occupe est important, et, donc, plus la probabilité qu'un site de réticulation en rencontre un autre est grand. Cela se traduit

par une percolation plus rapide des chaînes rigides et la tendance à former des réseaux de plus grand module élastique. Ce résultat est assez contre intuitif car les chaînes individuelles les plus rigides ont des modules élastiques plus faible que les chaînes moins rigides.

La deuxième partie de ce document est consacré à une étude préliminaire de formation et de comportement sous contraintes de gels colloïdaux en deux dimensions. Cette étude nous a permis de construire un diagramme de phase de systèmes monodisperse de colloïdes en fonction de la fraction volumique, du nombre de patchs par particules et de l'amplitude de l'interaction attractive entre chaque paires. De ces diagrammes de phase, nous avons pu en déduire les paramètres permettant la création de gels et ainsi d'étudier leurs réponses à des sollicitations mécaniques. Nous avons compris que les gels étaient très sensibles aux fluctuations thermiques à tel point que ces fluctuations rendent les contraintes seuils indépendantes du temps. La température modifie donc la structure du gel très tôt. Ces résultats ne sont cependant pas conformes aux expériences et le passage à un modèle en trois dimensions, sera nécessaire par la suite.

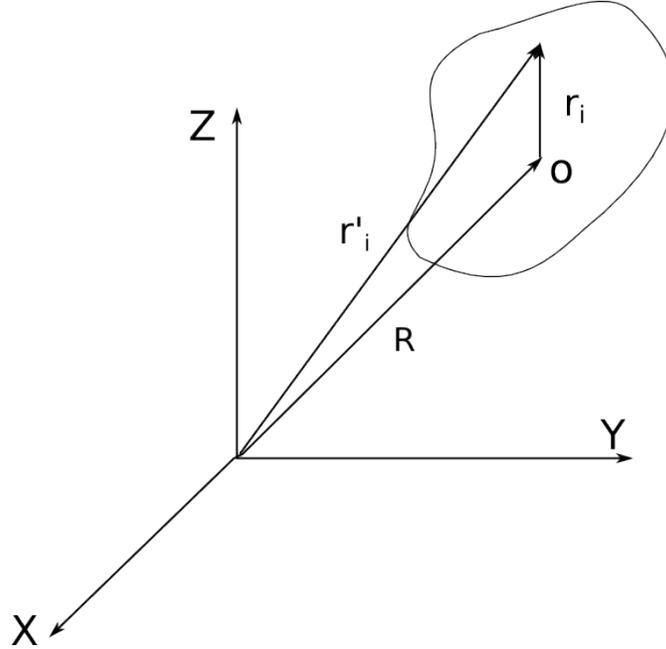
## Annexe A

# Eléments de théorie sur le mouvement d'un corps solide

Dans cette partie, nous présentons les éléments de physique du solide indispensables à la compréhension et à l'analyse de l'exposé. Notre étude portera tout d'abord sur un objet solide quelconque en trois dimensions pour lequel nous définirons les observables qui nous seront utiles dans le reste de l'exposé, ainsi que la dynamique. Nous n'explicitons pas les résultats en deux dimensions, qui découlent des équations obtenues en trois dimensions. Pour des informations plus détaillées, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage [49]. Nous nous intéresserons ensuite aux cas particuliers d'une sphère solide brownienne immergée dans un fluide.

## A.1 Observables

### A.1.1 Vitesse



**FIGURE A.1** – Corps solide dans une base galiléenne  $\vec{X}\vec{Y}\vec{Z}$ .  $O$  désigne le centre d’inertie du solide et  $i$  un point quelconque du solide.

Nous définissons un corps solide comme un système de points matériels  $i$ , de masse  $m_i$ , de rayon vecteur  $\vec{r}_i$ , et dont les distances mutuelles sont invariables. Pour décrire son mouvement, nous nous placerons, dans un premier temps, dans un système de coordonnées galiléen  $\vec{X}\vec{Y}\vec{Z}$ . Nous désignerons par  $\vec{R}$  le rayon vecteur reliant l’origine de la base galiléenne au centre d’inertie  $O$  du corps solide.

La vitesse du solide se définit par la vitesse  $\vec{v}_i$  de chaque point matériels  $i$  le constituant. Cette vitesse se décompose en deux termes : un terme liée à la translation du corps, et un terme lié à sa rotation. Le terme lié de translation est subjectif car nous pouvons la définir comme la vitesse de n’importe quel point du solide.

Par définition, les distances entre points matériels  $i$  sont invariables. Cela implique que dans un référentiel où un des ses points  $i$  serait immobile, tout les autres points matériels ne pourront effectuer que des rotations par rapport à ce point de référence. Ce mouvement est à l’origine du terme de rotation de la vitesse du solide. Par commodité pour la suite, nous choisissons le point de référence au centre d’inertie du solide dont la vitesse sera noté  $\vec{V}$ .

Finalement, on écrit la vitesse  $\vec{v}_i$  de chaque point matériel  $i$  composant le solide comme

$$\vec{v}_i = \vec{V} + \vec{\Omega} \wedge \vec{r}_i \quad (\text{A.1})$$

$\vec{\Omega}$  étant un vecteur appelé vitesse angulaire de rotation du corps, dont la direction coïncide avec l'axe de rotation du solide, et  $\vec{r}_i$  le vecteur reliant le centre d'inertie  $O$  du corps au point  $i$ .

### A.1.2 Énergie

Nous avons vu que nous pouvons définir un solide par un ensemble de points matériels  $i$ . L'énergie étant un grandeur additive, on peut définir l'énergie cinétique  $T$  de ce solide comme la somme des énergies cinétiques des points qui le composent

$$T = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (\text{A.2})$$

En remplaçant  $\vec{v}_i$  par son expression (A.1), et après développement, on peut réécrire l'énergie cinétique  $T$  sous la forme

$$T = \frac{m_t V^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_i m_i \left( \Omega^2 r_i^2 - (\vec{\Omega} \vec{r}_i)^2 \right) \quad (\text{A.3})$$

Avec  $m_t = \sum_i m_i$  la masse totale du corps.

Cette équation se décompose en deux parties. la première représente l'énergie cinétique du mouvement de translation : c'est l'énergie qu'aurait le corps si tout ses points matériels étaient concentrés en son centre d'inertie. La deuxième est l'énergie cinétique d'un mouvement de rotation de vitesse angulaire  $\vec{\Omega}$  autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

Il est commode de simplifier l'écriture de l'énergie cinétique de rotation grâce à un tenseur  $\bar{\bar{I}}$  nommé tenseur d'inertie du corps. Ce tenseur est un tenseur d'ordre deux, symétrique qui dépend de la masse des points matériels  $i$  et des rayons vecteurs  $\vec{r}_i$  reliant le centre d'inertie du corps aux points  $i$ . L'énergie cinétique se réécrit

$$T = \frac{m_t V^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij} \Omega_i \Omega_j \quad (\text{A.4})$$

$I_{ij}$  représentant les coordonnées du tenseur  $\bar{\bar{I}}$  et  $\Omega_i$  et  $\Omega_j$  les coordonnées du vecteur vitesse angulaire  $\vec{\Omega}$ .

### A.1.3 Impulsion

De la même manière que l'énergie, l'impulsion est une grandeur additive. On définit donc l'impulsion d'un corps solide comme la somme des impulsions des points matériels  $i$  qui le compose.

$$\vec{P} = \sum_i m_i \vec{v}_i \quad (\text{A.5})$$

En remplaçant  $\vec{v}_i$  par son expression (A.1), on peut réécrire l'impulsion comme

$$\vec{P} = \sum_i m_i \vec{V} + \vec{\Omega} \wedge \left( \sum_i m_i \vec{r}_i \right) \quad (\text{A.6})$$

On reconnaît dans le membre de droite  $\sum_i m_i = m_t$ , la masse du corps,  $\vec{V}$  ne dépendant pas des points  $i$ . De plus, nous avons choisi de regarder la rotation par rapport à un point situé au centre d'inertie du solide. Les rayons vecteur  $\vec{r}_i$  sont donc les vecteur reliant le centre d'inertie aux points matériel  $i$  composant le solide et, par définition,  $\sum_i m_i \vec{r}_i = 0$ . L'impulsion du corps s'écrit

$$\vec{P} = m_t \vec{V} \quad (\text{A.7})$$

L'impulsion d'un corps solide est équivalente à l'impulsion d'un point matériel de masse  $m_t = \sum_i m_i$  qui serait placé en son centre d'inertie.

### A.1.4 Moment cinétique

On voit équation (A.7) que l'impulsion ne prend en compte que la translation du corps. Pour obtenir des informations sur la rotation, il faut s'intéresser au moment cinétique du solide. Nous choisissons de prendre le moment cinétique par rapport au centre d'inertie du solide. De la même manière que l'énergie et l'impulsion, le moment cinétique est additif. Le moment cinétique total du corps est égale à la somme des moments cinétique des points matériels  $i$  qui le compose

$$\vec{M} = \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i \quad (\text{A.8})$$

En remplaçant  $\vec{p}_i$  par son expression issue de l'équation (A.1), nous obtenons

$$\vec{M} = \sum_i m_i \vec{r}_i \wedge \vec{V} + m_i \vec{r}_i \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r}_i) \quad (\text{A.9})$$

La première partie du terme de droite est nulle, car le produit vectoriel est distributif par rapport à l'addition et comme on l'a vu précédemment, par définition  $\sum_i m_i \vec{r}_i = 0$ . Il ne reste donc plus que le terme  $\sum_i m_i \vec{r}_i \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r}_i)$  qui peut, après développement, se réécrire grâce au tenseur d'inertie  $\bar{I}$ . Après développement, le moment cinétique s'écrit

$$\vec{M} = \bar{I} \vec{\Omega} \quad (\text{A.10})$$

Il est important de comprendre que nous avons pris le moment cinétique par rapport au centre d'inertie. Si nous avons choisi un autre point, les simplifications faites n'auraient pas été possible.

## A.2 Dynamique du système

### A.2.1 Dynamique de l'impulsion

Nous allons nous intéresser aux équation régissant la dynamique du solide au cours du temps. Chaque point matériel  $i$  composant le corps est soumis au principe fondamental de la dynamique.

Nous avons vu que l'impulsion totale du corps est égale à la somme des impulsions des points matériels le constituant. On a donc

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \sum_i \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \sum_i \vec{f}_i \quad (\text{A.11})$$

Avec  $\vec{p}_i$  l'impulsion du point matériel  $i$  et  $\vec{f}_i$  la sommes des forces extérieures appliquées sur ce point.

Une remarque est à faire ici : bien que la dérivée de l'impulsion du corps soit égale à la somme de toutes les forces appliquées sur les points matériels  $i$ , y compris les forces appliqués par les autres points du corps, cette dérivée doit s'annuler quand le corps est au repos. Cela implique que les forces internes entre points matériels du corps s'annulent réciproquement et que seules les forces extérieures  $\vec{F}$  influent sur la dérivée de l'impulsion du corps. On a donc

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F} \quad (\text{A.12})$$

### A.2.2 Dynamique du moment cinétique

Nous avons vu précédemment que la dynamique de l'impulsion ne suffisait pas à déterminer le mouvement du corps car elle ne prenait pas en compte sa rotation. Cette rotation est décrite par la dynamique du moment cinétique.

Pour simplifier le problème, il commode de se placer dans un repère galiléen ce déplaçant, à un moment  $t$  donné, à la même vitesse que le centre d'inertie du solide. On écrit le dérivé du moment cinétique du corps comme

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \sum_i \dot{\vec{r}}_i \wedge \vec{p}_i + \sum_i \vec{r}_i \wedge \dot{\vec{p}}_i \quad (\text{A.13})$$

Il est important de noter que  $\vec{p}_i$  est la vitesse du point  $i$  dans le référentiel galiléen et non la vitesse du point  $i$  par rapport au centre d'inertie du solide ( $\dot{\vec{r}}_i \neq \vec{p}_i$ ). Cependant, dans le référentiel choisit, à l'instant  $t$ ,  $\vec{V} = 0$ . Cela implique que la dérivée du rayon vecteur  $\vec{r}_i$  reliant l'origine du système galiléen à un points  $i$  du corps s'écrit  $\dot{\vec{r}}_i = \frac{d(\vec{R} + \vec{r}_i)}{dt} = \frac{d\vec{r}_i}{dt}$ . Ainsi, les vecteurs  $\dot{\vec{r}}_i$  et  $\vec{p}_i$  sont égaux et leur produit vectoriel s'annule. On peut donc écrire la dérivée du moment cinétique comme

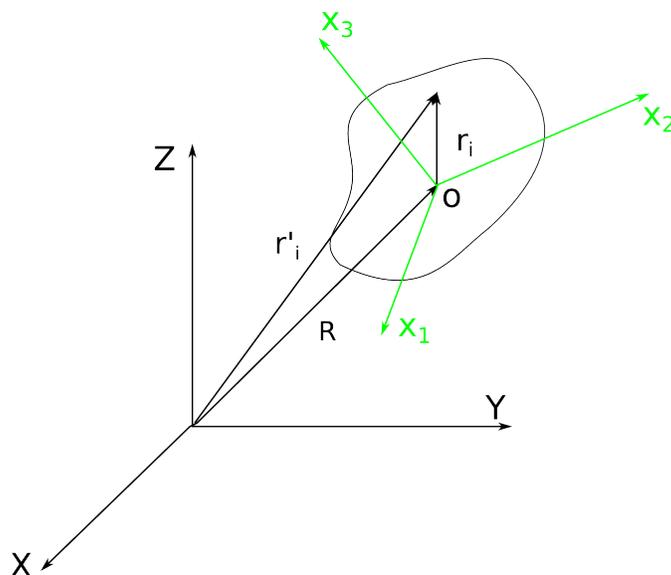
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{f}_i \quad (\text{A.14})$$

Il reste à clarifier le choix du système galiléen utilisé. En effet, il dépend du temps  $t$  que l'on regarde. Pour cela, on définit  $R'$  un système galiléen se déplaçant à une vitesse  $\vec{v}_{R'}$  par rapport à notre système galiléen. La vitesse d'un des points matériels  $i$  du corps s'écrit, dans le référentiel  $R'$  comme  $\vec{v}'_i = \vec{v}_i - \vec{v}_{R'}$  et le moment cinétique  $\vec{M}'$  dans se référentiel s'écrit  $\vec{M}' = \sum_i m_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}'_i = \sum_i m_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i - \sum_i m_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_{R'}$ . La vitesse  $\vec{v}_{R'}$  est indépendante des points  $i$ , le deuxième terme de

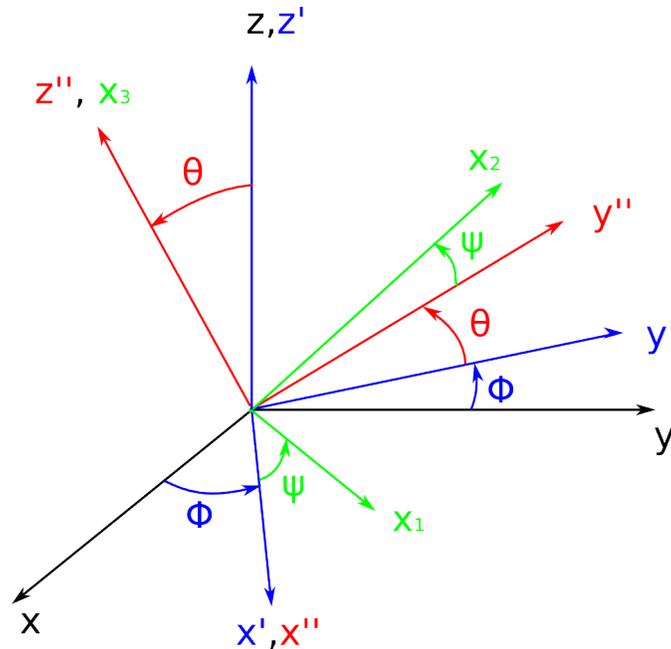
l'équation est nul. On trouve  $\vec{M}' = \vec{M}$ . Le moment cinétique prit au centre d'inertie du solide est donc indépendant du référentiel galiléen choisit. Par conséquent, l'équation (A.14) est générale pour tout référentiel galiléen.

Une dernière remarque peut être faite sur les forces internes agissant entre points matériels du corps. D'après le théorème de conservation du moment cinétique, elles doivent s'annuler quand le système est au repos. Cela implique que seules les forces extérieures entre en jeu dans le calcul de la dérivé du moment cinétique d'un corps solide.

### A.2.3 Angles d'Euler et matrice de rotation



**FIGURE A.2** – Corps solide représenté dans deux bases : une base galiléenne  $(\vec{X}\vec{Y}\vec{Z})$  et une base mobile, liée au solide  $(\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3)$ .  $O$  désigne le centre d'inertie du solide et  $i$  un point quelconque du solide.



**FIGURE A.3** – Représentation des rotations liées aux angles d'Euler  $\phi$ ,  $\theta$  et  $\psi$  choisis

L'utilisation de l'équation (A.14) n'est pas aisée dans une base galiléenne car le moment cinétique du corps pris en son centre d'inertie dépend du tenseur  $\bar{I}$  (eq. (A.10)) qui dépend lui même du temps. Il est donc commode de se placer dans une base non galiléenne, dans laquelle l'objet est fixe, pour éliminer la dépendance en temps du tenseur d'inertie.

Nous savons également que ce tenseur est symétrique, donc qu'il peut être diagonalisé par un choix approprié de système d'axes  $\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3$ . On se placera donc dans une base d'origine  $O$  le centre d'inertie du solide et de coordonnées  $\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3$  dont les axes évolueront avec les temps. Pour définir cette base, il est commode d'utiliser trois angles  $\phi$ ,  $\theta$  et  $\psi$ , que l'on nomme angle d'Euler. Leur définition n'est pas unique [23] et nous les choisirons de telle manière que, pour obtenir la base non galiléenne à partir de la base galiléenne, il faille effectuer une rotation  $R_z(\phi)$  d'angle  $\phi$  suivant l'axe  $\vec{Z}$ , une seconde rotation  $R_x(\theta)$  d'angle  $\theta$  suivant  $\vec{X}'$  obtenu après la rotation de l'axe  $\vec{X}$  et une rotation  $R_z(\psi)$  d'angle  $\psi$  suivant l'axe  $\vec{Z}''$  obtenu après les rotations de l'axe  $\vec{Z}$ . Une visualisation de ces rotations est représentée figure (A.3).

Cela nous permet de définir une matrice de rotation du système  $R(\phi, \theta, \psi) = R_z(\phi)R_x(\theta)R_z(\psi)$  de la forme

$$R(\phi, \theta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \phi \cos \psi + \cos \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \theta \sin \phi \\ -\cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \theta \cos \psi & -\sin \phi \sin \psi + \cos \phi \cos \theta \cos \psi & \sin \theta \cos \phi \\ \sin \psi \sin \theta & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Cette matrice est une matrice de changement de base : elle nous permet de passer de la base galiléenne  $\vec{X}\vec{Y}\vec{Z}$  à la base non galiléenne  $\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3$ . Les coordonnées d'un vecteur quelconque  $\vec{A}$

s'obtiennent dans la base non galiléenne grâce aux équations  $A'_j = \sum_k R(\phi, \theta, \psi)_{jk} A_k$ ,  $A_k$  désignant les coordonnées du vecteur dans la base galiléenne,  $A'_j$  les coordonnées du vecteur dans la base non galiléenne, liée au solide et  $R(\phi, \theta, \psi)_{jk}$  les coordonnées  $jk$  de la matrice de rotation.

Enfin, nous avons vu que la base non galiléenne évolue au cours du temps en fonction de la position et des angles du solide dans la base galiléenne. Il est donc nécessaire de faire évoluer les angles d'Euler avec le temps. Il est possible, grâce à des considérations géométrique, d'écrire la dynamique de ces angles, en fonction des coordonnées du vecteur vitesse angulaire dans la base galiléenne  $\vec{\Omega}_x \vec{\Omega}_y \vec{\Omega}_z$

$$\frac{d\psi}{dt} = -\Omega_x \frac{\sin \psi \cos \theta}{\sin \theta} + \Omega_y \frac{\cos \psi \cos \theta}{\sin \theta} + \Omega_z \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \Omega_x \cos \psi + \Omega_y \sin \psi \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \Omega_x \frac{\sin \psi}{\sin \theta} + \Omega_y \frac{\cos \psi}{\sin \theta} \quad (\text{A.18})$$

#### A.2.4 Equation d'Euler

Dans la base non galiléenne  $\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3$ , que nous nommerons dans la suite base d'Euler, le tenseur d'inertie peut s'écrire comme un vecteur  $\vec{I}$  contenant ses valeurs diagonales  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ . Le moment cinétique s'écrit alors comme un produit scalaire

$$\vec{M}|_{NG} = I_1 \Omega_1 \vec{x}_1 + I_2 \Omega_2 \vec{x}_2 + I_3 \Omega_3 \vec{x}_3 \quad (\text{A.19})$$

$\vec{M}|_{NG}$  indiquant que les coordonnées des vecteurs  $\vec{M}$  sont prises dans la base d'Euler et  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  et  $\Omega_3$  sont les coordonnées du vecteur  $\vec{\Omega}$  dans la base d'Euler.

Il nous reste à exprimer l'équation (A.14) dans cette base. La dérivé d'un vecteur quelconque  $\vec{A}$  dans une base galiléenne par rapport à une base non galiléenne s'écrit  $\frac{d\vec{A}|_{NG}}{dt} = \frac{d\vec{A}}{dt}|_{NG} + \vec{\Omega} \wedge \vec{A}$ . On a donc, en notant  $\sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{f}_i = \vec{K}$  dans l'équation (A.14)

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{NG} + \vec{\Omega} \wedge \vec{M} = \vec{K} \quad (\text{A.20})$$

ce qui nous donne, en notant  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  et  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  les coordonnées des  $\vec{M}$  et  $\vec{K}$  dans la base d'Euler

$$\frac{dM_1}{dt} + (I_3 - I_2) \Omega_2 \Omega_3 = K_1 \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{dM_2}{dt} + (I_1 - I_3) \Omega_1 \Omega_3 = K_2 \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{dM_3}{dt} + (I_2 - I_1) \Omega_1 \Omega_2 = K_3 \quad (\text{A.23})$$

# Annexe B

## Equation des poutres

### B.1 Energie par unité de longueur et moment des forces d'une poutre en flexion faible

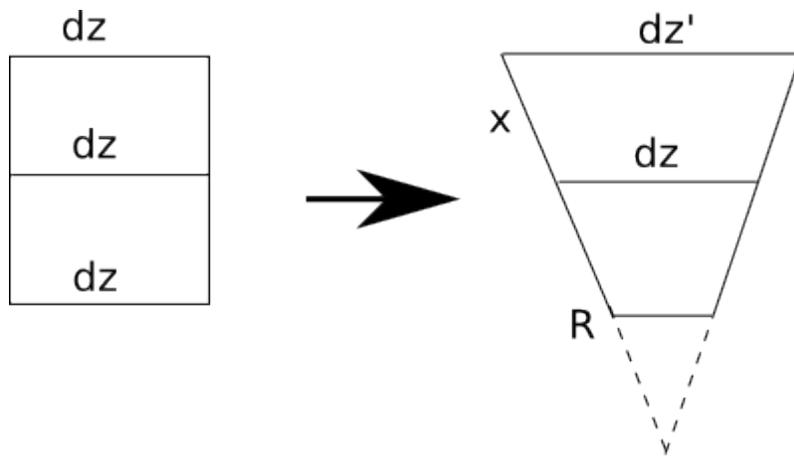


FIGURE B.1 – Section de poutre avant et après déformation

On considère une petit tronçon de poutre parallélépipédique de largeur  $dz$ . Une flexion faible de la poutre se caractérise par la compression de la partie inférieure de la poutre, et un étirement de la partie supérieure de la poutre. Une illustration de ce phénomène est visible figure B.1. Le fait qu'il y ait un étirement, puis une compression nous indique qu'il existe une surface dite "neutre" qui ne se déforme pas. Soit  $dz'$  la largeur de la surface du tronçon étirée, on cherche à déterminer  $dz'$  en fonction de  $dz$ . Le théorème de Thalès nous donne

$$dz' = \frac{R_c + x}{R} dz = \left(1 + \frac{x}{R_c}\right) dz \quad (\text{B.1})$$

Avec  $R_c$  le rayon de courbure. L'allongement relatif s'écrit

$$\frac{dz' - dz}{dz} = \frac{x}{R_c} \quad (\text{B.2})$$

On sait que l'allongement relatif est égal à la composante  $u_{zz}$  du tenseur de déformation.

$$u_{zz} = \frac{x}{R_c} \quad (\text{B.3})$$

En traction simple, la contrainte  $\sigma_{zz} = E u_{zz}$ ,  $E$  étant le module d'Young du matériau

$$\sigma_{zz} = \frac{x}{R_c} E \quad (\text{B.4})$$

On suppose que seule  $\sigma_{zz}$  n'est pas négligeable dans le tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}$ . On peut écrire l'énergie par unité de volume  $E_v$  du tronçon

$$E_v = \frac{\sigma_{zz} u_{zz}}{2} = \frac{E x^2}{2 R_c^2} \quad (\text{B.5})$$

En intégrant sur la section, on obtient l'énergie par unité de longueur  $E_l$

$$E_l = \frac{E}{2 R_c^2} \int x^2 dS = \frac{E I}{2 R_c^2} \quad (\text{B.6})$$

Avec  $I$  le moment d'inertie de la section du tronçon. On peut, de la même manière, déterminer le moment des forces appliquées à une section du tronçon. La poutre étant en flexion faible, on peut supposer que la direction de la force suivant l'axe de la poutre  $\vec{x}$  est négligeable, c'est à dire  $dF = dF_z = \sigma_{zz} dS$ . Nous avons vu que  $\sigma_{zz} = \frac{x}{R_c} E$ . On peut donc écrire

$$dM = dF \wedge r = x dF \quad (\text{B.7})$$

$$M = \frac{E}{R_c} \int x^2 dS = \frac{E I_y}{R_c} \quad (\text{B.8})$$

## B.2 Equation de la forme des poutres en flexion faible

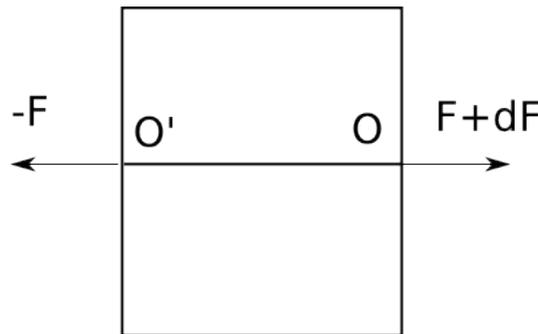


FIGURE B.2 – Section de poutre soumise à des forces

Soit un élément de poutre de longueur  $dl$  soumis à une force extérieure  $Kdl$ . Les forces internes s'appliquant sur la section inférieure de cet élément sont  $-F$  et on note  $F+dF$  les forces internes s'appliquant sur sa section supérieure. La somme des forces agissant sur cet élément s'écrit

$$\begin{aligned} dF + Kdl &= 0 \\ \frac{dF}{dl} &= K \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

avec,  $K$  la somme des forces extérieures s'appliquant sur l'élément de surface. Soit  $O$  le point de la ligne neutre de la section supérieure et  $O'$  le point de la ligne neutre de la section inférieure. Le moment des forces de la base supérieure appliquées en  $O$  s'écrit  $M + dM$ . Le moment des forces de la base inférieure appliquées en  $O$  s'écrit  $-M + (-dl) \wedge (-F)$ , avec  $dl = O'O$ . On suppose le moment des forces extérieures très petit devant le moment des forces internes. L'égalité des moments nous donne

$$\begin{aligned} dM + dl \wedge F &= 0 \\ \frac{dM}{dl} &= F \wedge t \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

avec  $\frac{dl}{dt} = t$ , le vecteur tangent à la ligne neutre. On dérive cette expression une fois

$$\frac{d^2 M}{dl^2} = \frac{dF}{dl} \wedge t + F \wedge \frac{dt}{dl} \quad (\text{B.11})$$

En flexion faible, la courbure de la poutre  $\frac{dt}{dl} = \frac{1}{R}$  est négligeable.

$$\frac{d^2 M}{dl^2} = \frac{dF}{dl} \wedge t \quad (\text{B.12})$$

$t$  étant tangent à la ligne neutre, il est dirigé suivant  $z$ . On cherche donc le moment des forces en  $x$  défini de la manière suivante

$$M_x = -E I Y'' \quad (\text{B.13})$$

L'équation régissant sa deflection, dans le cas d'une flexion faible s'écrit

$$E I Y'''' - K_y = 0 \quad (\text{B.14})$$

Soit une poutre non encastrée à ses extrémités subissant une pression en son centre, on peut utiliser l'équation précédente

$$\kappa Y'''' = K_y \quad (\text{B.15})$$

Avec  $\kappa$  le module de flexion,  $Y$  la deflection de la barre,  $K_y = \frac{dF_y}{dl}$  la force extérieure appliquée sur la barre et  $F_y$  la force des contraintes internes. Nos forces étant ponctuelles,  $F_y$  est constant entre  $-\frac{L}{2}$  et 0, ainsi qu'entre 0 et  $\frac{L}{2}$ . Les conditions aux limites aux bords nous indiquent que

$K_y(-\frac{L}{2}) = -F_y(-\frac{L}{2})$  et  $K_y(\frac{L}{2}) = -F_y(\frac{L}{2})$ . On integre l'équation précédente entre  $-\frac{L}{2}$  et 0 et on obtient

$$\kappa Y''' = -\frac{F}{2} \quad (\text{B.16})$$

on integre une nouvelle fois

$$\kappa Y'' = -\frac{F}{2}x + A \quad (\text{B.17})$$

Les conditions aux limites nous indiquent que  $Y'' = 0$  en  $-\frac{L}{2}$

$$A = -\frac{FL}{4} \quad (\text{B.18})$$

On integre une fois de plus

$$\kappa Y' = -\frac{F}{4}x^2 - \frac{FL}{4}x + B \quad (\text{B.19})$$

Les conditions aux limites nous indiquent que  $Y' = 0$  en 0

$$B = 0 \quad (\text{B.20})$$

On intègre une dernière fois

$$\kappa Y = -\frac{F}{12}x^3 - \frac{FL}{8}x^2 + C \quad (\text{B.21})$$

Avec  $Y = 0$  en  $x = 0$ , on a  $C = 0$  On obtient l'équation

$$Y = \frac{F}{12\kappa}|x^3| - \frac{FL}{8\kappa}x^2 \quad (\text{B.22})$$

Si l'on effectue le même calcul entre 0 et  $\frac{L}{2}$ , on obtient la même équation.

# Annexe C

## Rayon de giration d'une chaîne de taille finie

### C.1 Rayon de giration d'une chaîne idéale flexible

Le rayon de giration au carré d'un polymère s'écrit

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (\text{C.1})$$

$\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$  étant les rayon vecteurs des particules  $i$  et  $j$ . Si le polymère étudié est une chaîne idéale flexible tels que la taille de chaque monomère est identique et égale à  $a$ , alors  $\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle = a^2 \|j-i\|$ . On a alors

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{a^2}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (j-i) \quad (\text{C.2})$$

avec

$$\begin{aligned} \sum_{j=i}^N j &= \sum_{j=0}^N j - \sum_{j=0}^{i-1} j \\ &= \frac{N(N+1)}{2} - \frac{i(i-1)}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

On trouve alors

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N j &= \frac{N^2(N+1)}{2} - \sum_{i=1}^N \frac{i^2 - i}{2} \\ &= \frac{N^2(N+1)}{2} - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{6} N(N+1)(2N+1) - \frac{N(N-1)}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

De la même manière, on trouve

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N i &= \sum_{i=1}^N (N - i + 1)i \\
&= N \sum_{i=1}^N i - \sum_{i=1}^N i^2 + \sum_{i=1}^N i \\
&= \frac{N^2(N+1)}{2} - \frac{1}{6}N(N+1)(2N+1) + \frac{N(N+1)}{2}
\end{aligned} \tag{C.5}$$

En intégrant les résultats des équations (C.3) et (C.5) dans l'équation (C.2), on obtient

$$\begin{aligned}
\langle R_g^2 \rangle &= \frac{a^2}{N^2} \left[ \frac{N^2(N+1)}{2} - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{6}N(N+1)(2N+1) - \frac{N(N-1)}{2} \right] \right. \\
&\quad \left. - \frac{N^2(N+1)}{2} + \frac{1}{6}N(N+1)(2N+1) - \frac{N(N+1)}{2} \right] \\
&= \frac{a^2}{N^2} \left[ \frac{1}{12}N(N+1)(2N+1) - \frac{N(N-1)}{2} - \frac{N(N+1)}{4} \right] \\
&= \frac{a^2}{6} \left[ N - \frac{1}{N} \right]
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Nous savons que, pour une chaîne idéale flexible, la valeur moyenne de la distance au carré entre les extrémités d'une chaîne s'écrit  $\langle \vec{R}_N^2 \rangle = (N-1)a^2$ . On peut donc écrire le rapport

$$\begin{aligned}
\frac{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle} &= \frac{(N-1)a^2}{\frac{a^2}{6} \left[ N - \frac{1}{N} \right]} \\
&= 6 \frac{N}{N+1}
\end{aligned} \tag{C.7}$$

## C.2 Rayon de giration d'une chaîne rigide

On écrit le rayon de giration d'un polymère comme

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \tag{C.8}$$

On a

$$\begin{aligned}
R_g^2 &= \frac{a^2}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (j-i)^2 \\
&= \frac{a^2}{N^2} \sum_{i=1}^N i^2 - ij
\end{aligned} \tag{C.9}$$

On trouve alors

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N i^2 = \frac{1}{6} N^2 (N+1)(2N+1) \quad (\text{C.10})$$

et

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N ij &= \sum_{i=1}^N i \sum_{j=i}^N j \\ &= \frac{N^2(N+1)^2}{4} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

En intégrant les résultats des équations (C.10) et (C.11) dans l'équation (C.9), on obtient

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{a^2}{N^2} \left[ \frac{1}{6} N^2 (N+1)(2N+1) - \frac{N^2(N+1)^2}{4} \right] \\ &= \frac{1}{12} a^2 (N+1)(N-1) \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Nous savons que, pour une chaîne idéale flexible, la valeur moyenne de la distance au carré entre les extrémités d'une chaîne s'écrit  $\bar{R}_N^2(N-1)^2 a^2$ . On peut donc écrire le rapport

$$\frac{\bar{R}_N^2}{R_g^2} = 12 \frac{N-1}{N+1} \quad (\text{C.13})$$

# Annexe D

## Equation du modèle de MacKintosh

### D.1 Transformée de Fourier

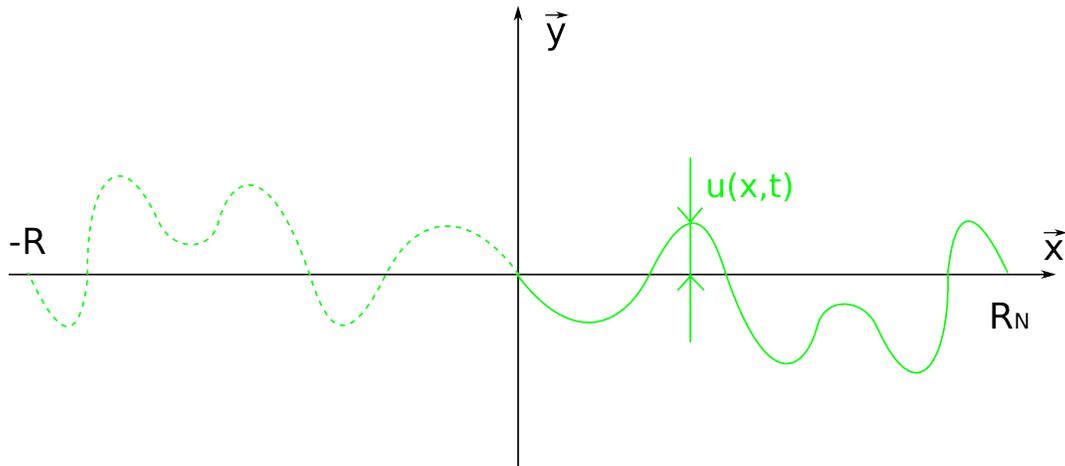


FIGURE D.1 – Courbe  $u(x, t)$

Soit  $u(x, t)$  une fonction  $2R_N$  périodique, impaire, et tel que  $u(0, t) = u(-R_N, t) = u(R_N, t) = 0$ . On peut développer cette fonction en série de Fourier comme

$$\begin{aligned} u(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) \sin\left(\frac{2n\pi}{T}x\right) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) \sin\left(\frac{n\pi}{R_N}x\right) \end{aligned} \tag{D.1}$$

On écrit le développement en série de Fourier de la dérivé et de la dérivé seconde par rapport à  $x$  au temps  $t$  de la fonction  $u(x, t)$  comme

$$\frac{\partial u}{\partial t}(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) \frac{n\pi}{R_N} \cos\left(\frac{n\pi}{R_N}x\right) \tag{D.2}$$

et

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} -u_n(t) \frac{n^2 \pi^2}{R_N^2} \sin\left(\frac{n\pi}{R_N} x\right) \quad (\text{D.3})$$

## D.2 Energie

On assimile la courbe  $u(x, t)$  sur l'intervalle  $[0, R]$  à une poutre déformée de module de flexion  $\kappa$  et soumise à une force  $f$  suivant l'axe  $\vec{x}$ . On cherche l'énergie  $H$  de cette poutre. Soit

$$\begin{aligned} 2H &= \frac{1}{2} \int_{-R_N}^{R_N} dx \left[ \kappa \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + f \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] \\ &= \int_0^{R_N} dx \left[ \kappa \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + f \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

En utilisant l'égalité de Parseval sur l'équation D.2, on obtient

$$\begin{aligned} \frac{1}{2R_N} \int_{-R_N}^{R_N} \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 dx &= \frac{1}{R_N} \int_0^{R_N} \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 \pi^2}{R_N^2} |u_n(t)|^2 \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

et en utilisant l'égalité de Parseval sur l'équation D.3, on obtient

$$\begin{aligned} \frac{1}{2R_N} \int_{-R_N}^{R_N} \left| \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right|^2 dx &= \frac{1}{R_N} \int_0^{R_N} \left| \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right|^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^4 \pi^4}{R_N^4} |u_n(t)|^2 \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

On peut donc écrire

$$H = \frac{R_N}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \kappa \frac{n^2 \pi^2}{R_N^2} + f \frac{n^4 \pi^4}{R_N^4} \right) |u_n(t)|^2 \quad (\text{D.7})$$

### D.3 Contraction

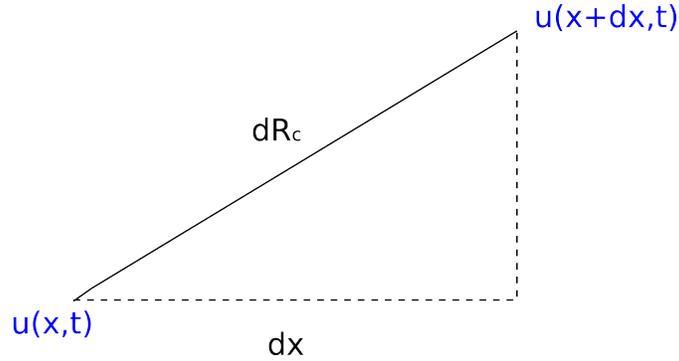


FIGURE D.2 – Élément de courbe pris entre  $x$  et  $x + dx$  au temps  $t$

On cherche la contraction  $\Delta R = R_c - R_N$  avec  $R_c$  la longueur du contour de la courbe entre  $O$  et  $R_N$ . Soit  $dR_c$  une partie infinitésimale du contour de la courbe comprise entre  $u(x, t)$  et  $u(x + dx, t)$  et  $dx$  sa projetée suivant l'axe  $\vec{x}$  (voir figure D.2). On a alors

$$\begin{aligned} dR_c^2 &= dx^2 + [u(x + dx, t) - u(x, t)]^2 \\ &\approx dx^2 + \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 dx^2 \\ &\approx \left( 1 + \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 \right) dx^2 \end{aligned} \tag{D.8}$$

et donc

$$dR_c \approx \sqrt{\left( 1 + \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 \right)} dx \tag{D.9}$$

On en déduit que

$$\begin{aligned} \Delta R &= \int_0^{R_N} dR_c - dx \\ &\approx \int_0^{R_N} \left( \sqrt{\left[ 1 + \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 \right]} - 1 \right) dx \end{aligned} \tag{D.10}$$

On suppose dans la suite que  $\left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 \ll 1$ , comme c'est le cas pour une chaîne de polymère rigide. Un développement limité au premier ordre nous permet d'obtenir

$$\Delta R \approx \frac{1}{2} \int_0^{R_N} dx \left| \frac{\partial u}{\partial t} \right|^2 \tag{D.11}$$

En utilisant l'équation D.5, on écrit l'équation précédente comme

$$\Delta R \approx \frac{R_N}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 \pi^2}{R_N^2} u_n^2(t) \quad (\text{D.12})$$

## D.4 Résolution de l'équation de la contraction

On cherche à résoudre l'équation (3.21). Soit

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{y}{m^2 + y^2} = -\frac{1}{2y} + \frac{\pi}{2} \coth(\pi y) \quad (\text{D.13})$$

On a donc

$$\begin{aligned} \langle \Delta R \rangle(\kappa, f) &= \frac{\langle R_N \rangle^2 kT}{\kappa \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 + \frac{f \langle R_N \rangle^2}{\kappa \pi^2}} \\ &= \frac{\langle R_N \rangle kT}{\sqrt{\kappa f} \pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\frac{f \langle R_N \rangle}{\kappa \pi}}}{n^2 + \frac{f \langle R_N \rangle^2}{\kappa \pi^2}} \\ &= \frac{kT}{2f} + \frac{\langle R_N \rangle kT}{2\sqrt{\kappa f}} \coth \left( \sqrt{\frac{f}{\kappa}} \langle R_N \rangle \right) \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

# Bibliographie

- [1] W Argüelles-Monal, FM Goycoolea, C Peniche, and I Higuera-Ciapara. Rheological study of the chitosan/glutaraldehyde chemical gel system. *Polymer Gels and Networks*, 6(6) :429–440, 1998.
- [2] Ellen M Arruda and Mary C Boyce. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(2) :389–412, 1993.
- [3] Stefan Auer and Daan Frenkel. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature*, 409(6823) :1020–1023, 2001.
- [4] Scott M Auerbach, Matthew H Ford, and PA Monson. New insights into zeolite formation from molecular modeling. *Current opinion in colloid & interface science*, 10(5) :220–225, 2005.
- [5] Sujin Babu, Jean-Christophe Gimel, Taco Nicolai, and Cristiano De Michele. The influence of bond rigidity and cluster diffusion on the self-diffusion of hard spheres with square well interaction. *The Journal of chemical physics*, 128(20) :204504, 2008.
- [6] Emanuela Bianchi, Ronald Blaak, and Christos N Likos. Patchy colloids : state of the art and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(14) :6397–6410, 2011.
- [7] Aine B Boland, Katja Buhr, Persephoni Giannouli, and Saskia M van Ruth. Influence of gelatin, starch, pectin and artificial saliva on the release of 11 flavour compounds from model gel systems. *Food Chemistry*, 86(3) :401–411, 2004.
- [8] AC Brańka and David M Heyes. Algorithms for brownian dynamics computer simulations : Multivariable case. *Physical Review E*, 60(2) :2381, 1999.
- [9] AC Brańka and DM Heyes. Algorithms for brownian dynamics simulation. *Physical Review E*, 58(2) :2611, 1998.
- [10] Chase P Broedersz and Fred C MacKintosh. Modeling semiflexible polymer networks. *Reviews of Modern Physics*, 86(3) :995, 2014.
- [11] CP Broedersz, M Sheinman, and FC MacKintosh. Filament-length-controlled elasticity in 3d fiber networks. *Physical review letters*, 108(7) :078102, 2012.
- [12] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, 126(1) :014101, 2007.
- [13] Jan-Michael Y Carrillo, Fred C MacKintosh, and Andrey V Dobrynin. Nonlinear elasticity : from single chain to networks and gels. *Macromolecules*, 46(9) :3679–3692, 2013.

- [14] C Casagrande, P Fabre, E Raphael, and M Veyssie. Water/oil interfaces. *Europhys. Lett*, 9(3) :251–255, 1989.
- [15] Giovanni Ciccotti, Mauro Ferrario, and J-P Ryckaert. Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates a general formulation. *Molecular Physics*, 47(6) :1253–1264, 1982.
- [16] Peter Cifra. Differences and limits in estimates of persistence length for semi-flexible macromolecules. *Polymer*, 45(17) :5995–6002, 2004.
- [17] Peter Cifra and Tomáš Bleha. Stretching of self-interacting wormlike macromolecules. *Polymer*, 48(8) :2444–2452, 2007.
- [18] Jader Colombo and Emanuela Del Gado. Self-assembly and cooperative dynamics of a model colloidal gel network. *Soft matter*, 10(22) :4003–4015, 2014.
- [19] Philippe Coussot. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP sciences, 2012.
- [20] Pierre-Gilles De Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [21] Steven Delong. *Temporal Integrators for Langevin Equations with Applications to Fluctuating Hydrodynamics and Brownian Dynamics*. PhD thesis, New York University, 2015.
- [22] Jacques Des Cloizeaux and Gérard Jannink. *Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure*. Les éditions de physique, 1987.
- [23] James Diebel. Representing attitude : Euler angles, unit quaternions, and rotation vectors. *Matrix*, 58 :15–16, 2006.
- [24] Andrey V Dobrynin, Jan-Michael Y Carrillo, and Michael Rubinstein. Chains are more flexible under tension. *Macromolecules*, 43(21) :9181–9190, 2010.
- [25] Masao Doi and Sam F Edwards. *The theory of polymer dynamics*, volume 73. oxford university press, 1988.
- [26] Zoe Diana Draelos. The ability of onion extract gel to improve the cosmetic appearance of postsurgical scars. *Journal of cosmetic dermatology*, 7(2) :101–104, 2008.
- [27] Bertrand Duplantier. *Brownian motion, “diverse and undulating”*. Springer, 2006.
- [28] Donald L Ermak and JA McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of chemical physics*, 69(4) :1352–1360, 1978.
- [29] Max Fathi and Gabriel Stoltz. Improving dynamical properties of stabilized discretizations of overdamped langevin dynamics. *arXiv preprint arXiv :1505.04905*, 2015.
- [30] Paul J Flory and Edwin S Weaver. Helix [unk] coil transitions in dilute aqueous collagen solutions1. *Journal of the American Chemical Society*, 82(17) :4518–4525, 1960.
- [31] Akira Furukawa and Hajime Tanaka. Key role of hydrodynamic interactions in colloidal gelation. *Physical review letters*, 104(24) :245702, 2010.
- [32] Sharon C Glotzer and Michael J Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature materials*, 6(8) :557–562, 2007.
- [33] Isaac Goldhirsch. Stress, stress asymmetry and couple stress : from discrete particles to continuous fields. *Granular Matter*, 12(3) :239–252, 2010.

- [34] MK Granfeldt, Bo Joensson, and CE Woodward. A monte carlo simulation study of the interaction between charged colloids carrying adsorbed polyelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(12) :4819–4826, 1991.
- [35] Liang Guo, Ralph H Colby, Charles P Lusignan, and Thomas H Whitesides. Kinetics of triple helix formation in semidilute gelatin solutions. *Macromolecules*, 36(26) :9999–10008, 2003.
- [36] Christer Haakansson and Christer Elvingson. Semiflexible chain molecules with nonuniform curvature. 1. structural properties. *Macromolecules*, 27(14) :3843–3849, 1994.
- [37] David A Head, Alex J Levine, and FC MacKintosh. Deformation of cross-linked semiflexible polymer networks. *Physical review letters*, 91(10) :108102, 2003.
- [38] WE Hennink and C\_F Van Nostrum. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced drug delivery reviews*, 64 :223–236, 2012.
- [39] Rebecca L Honeycutt. Stochastic runge-kutta algorithms. i. white noise. *Physical Review A*, 45(2) :600, 1992.
- [40] Hsiao-Ping Hsu, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers : Insight from simulations. *Polymer Science Series C*, 55(1) :39–59, 2013.
- [41] BAH Huisman, PG Bolhuis, and A Fasolino. Phase transition to bundles of flexible supramolecular polymers. *Physical Review Letters*, 100(18) :188301, 2008.
- [42] EM Huisman and Thomas C Lubensky. Internal stresses, normal modes, and nonaffinity in three-dimensional biopolymer networks. *Physical review letters*, 106(8) :088301, 2011.
- [43] JH Irving and John G Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics. *The Journal of chemical physics*, 18(6) :817–829, 1950.
- [44] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces : revised third edition*. Academic press, 2011.
- [45] Regina Jose, Gregor Skačej, VSS Sastry, and Slobodan Žumer. Colloidal nanoparticles trapped by liquid-crystal defect lines : A lattice monte carlo simulation. *Physical Review E*, 90(3) :032503, 2014.
- [46] Norbert Kern and Daan Frenkel. Fluid–fluid coexistence in colloidal systems with short-ranged strongly directional attraction. *The Journal of chemical physics*, 118(21) :9882–9889, 2003.
- [47] Jiří Kolafa and Ivo Nezbeda. Monte carlo simulations on primitive models of water and methanol. *Molecular Physics*, 61(1) :161–175, 1987.
- [48] Klaus Kroy. Elasticity, dynamics and relaxation in biopolymer networks. *Current opinion in colloid & interface science*, 11(1) :56–64, 2006.
- [49] Landau L. and Lifchitz E. *Mécanique*. ellipse, 1994.
- [50] AW Lees and SF Edwards. The computer study of transport processes under extreme conditions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(15) :1921, 1972.
- [51] Benedict Leimkuhler and Charles Matthews. Rational construction of stochastic numerical methods for molecular sampling. *Applied Mathematics Research eXpress*, 2013(1) :34–56, 2013.

- [52] Benedict Leimkuhler, Charles Matthews, and Gabriel Stoltz. The computation of averages from equilibrium and nonequilibrium langevin molecular dynamics. *IMA Journal of Numerical Analysis*, page dru056, 2015.
- [53] Vincent Lepetit and Pascal Fua. *Monocular model-based 3D tracking of rigid objects*. Now Publishers Inc, 2005.
- [54] Andrea J Liu and Sidney R Nagel. The jamming transition and the marginally jammed solid. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1) :347–369, 2010.
- [55] J&F M Lodge and D&M Heyes. Transient colloidal gels by brownian dynamics computer simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(9) :2119–2130, 1999.
- [56] John F Marko and Eric D Siggia. Stretching dna. *Macromolecules*, 28(26) :8759–8770, 1995.
- [57] Radford M Neal. Mcmc using hamiltonian dynamics. *Handbook of Markov Chain Monte Carlo*, 2, 2011.
- [58] MEJ Newman and RM Ziff. Efficient monte carlo algorithm and high-precision results for percolation. *Physical Review Letters*, 85(19) :4104, 2000.
- [59] Eva G Noya, Carlos Vega, Jonathan PK Doye, and Ard A Louis. The stability of a crystal with diamond structure for patchy particles with tetrahedral symmetry. *The Journal of chemical physics*, 132(23) :234511, 2010.
- [60] John P Pantina and Eric M Furst. Micromechanics and contact forces of colloidal aggregates in the presence of surfactants. *Langmuir*, 24(4) :1141–1146, 2008.
- [61] Richard W Pastor, Bernard R Brooks, and Attila Szabo. An analysis of the accuracy of langevin and molecular dynamics algorithms. *Molecular Physics*, 65(6) :1409–1419, 1988.
- [62] Amar B Pawar and Ilona Kretzschmar. Fabrication, assembly, and application of patchy particles. *Macromolecular rapid communications*, 31(2) :150–168, 2010.
- [63] Thomas T Perkins, Douglas E Smith, Ronald G Larson, and Steven Chu. Stretching of a single tethered polymer in a uniform flow. *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, pages 83–83, 1995.
- [64] David Platel. *Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment*. PhD thesis, Université Paris VI, 2005.
- [65] Achutha Prabhu. *Agrégation irréversible par patches de particules colloïdales : une étude par simulation numérique*. PhD thesis, Le Mans, 2012.
- [66] Achutha Prabhu, Sujin B Babu, Jorge S Dolado, and J-C Gimel. Brownian cluster dynamics with short range patchy interactions : Its application to polymers and step-growth polymerization. *The Journal of chemical physics*, 141(2) :024904, 2014.
- [67] Robyn H Pritchard, Yan Yan Shery Huang, and Eugene M Terentjev. Mechanics of biological networks : from the cell cytoskeleton to connective tissue. *Soft Matter*, 10(12) :1864–1884, 2014.
- [68] Naveen Krishna Reddy, Zhenkun Zhang, M Paul Lettinga, Jan KG Dhont, and Jan Vermant. Probing structure in colloidal gels of thermoreversible rodlike virus particles : Rheology and scattering. *Journal of Rheology (1978-present)*, 56(5) :1153–1174, 2012.

- [69] Flavio Romano, Eduardo Sanz, and Francesco Sciortino. Crystallization of tetrahedral patchy particles in silico. *The Journal of chemical physics*, 134(17) :174502, 2011.
- [70] Flavio Romano, Eduardo Sanz, Piero Tartaglia, and Francesco Sciortino. Phase diagram of trivalent and pentavalent patchy particles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(6) :064113, 2012.
- [71] Manuel Rottereau, Jean Christophe Gimel, Taco Nicolai, and Dominique Durand. Monte carlo simulation of particle aggregation and gelation : I. growth, structure and size distribution of the clusters. *The European Physical Journal E*, 15(2) :133–140, 2004.
- [72] Manuel Rottereau, Jean Christophe Gimel, Taco Nicolai, and Dominique Durand. Monte carlo simulation of particle aggregation and gelation : II. pair correlation function and structure factor. *The European Physical Journal E*, 15(2) :141–148, 2004.
- [73] Michael Rubinstein and Ralph H Colby. *Polymer physics*. OUP Oxford, 2003.
- [74] John Russo, Piero Tartaglia, and Francesco Sciortino. Reversible gels of patchy particles : Role of the valence. *The Journal of chemical physics*, 131(1) :014504, 2009.
- [75] Lothar Schäfer, Andrea Ostendorf, and Johannes Hager. Scaling of the correlations among segment directions of a self-repelling polymer chain. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 32(45) :7875, 1999.
- [76] Francesco Sciortino. Primitive models of patchy colloidal particles. a review. *Collection of czechoslovak chemical communications*, 75(3) :349–358, 2010.
- [77] Francesco Sciortino, Emanuela Bianchi, Jack F Douglas, and Piero Tartaglia. Self-assembly of patchy particles into polymer chains : A parameter-free comparison between wertheim theory and monte carlo simulation. *The Journal of chemical physics*, 126(19) :194903, 2007.
- [78] Richard P Sear. Phase behavior of a simple model of globular proteins. *The Journal of chemical physics*, 111(10) :4800–4806, 1999.
- [79] Vivek Ranjan Sinha and RACHNA Kumria. Coating polymers for colon specific drug delivery : a comparative in vitro evaluation. *ACTA PHARMACEUTICA-ZAGREB-*, 53(1) :41–48, 2003.
- [80] David A Sivak, John D Chodera, and Gavin E Crooks. Using nonequilibrium fluctuation theorems to understand and correct errors in equilibrium and nonequilibrium simulations of discrete langevin dynamics. *Physical Review X*, 3(1) :011007, 2013.
- [81] David A Sivak, John D Chodera, and Gavin E Crooks. Time step rescaling recovers continuous-time dynamical properties for discrete-time langevin integration of nonequilibrium systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(24) :6466–6474, 2014.
- [82] Fiona Stapleton, Serina Stretton, Eric Papas, Cheryl Skotnitsky, and Deborah F Sweeney. Silicone hydrogel contact lenses and the ocular surface. *The ocular surface*, 4(1) :24–43, 2006.
- [83] Hajime Tanaka, Yuya Nishikawa, and Takehito Koyama. Network-forming phase separation of colloidal suspensions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(15) :L143, 2005.
- [84] JM Tavares, PIC Teixeira, and MM Telo da Gama. Criticality of colloids with distinct interaction patches : The limits of linear chains, hyperbranched polymers, and dimers. *Physical Review E*, 80(2) :021506, 2009.

- [85] Jeffrey J Thomas and Hamlin M Jennings. A colloidal interpretation of chemical aging of the csh gel and its effects on the properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36(1) :30–38, 2006.
- [86] DJ Tildesley and MP Allen. *Computer simulation of liquids*. Clarendon, Oxford, 1987.
- [87] LRG Treloar. The elasticity and related properties of rubbers. *Reports on progress in physics*, 36(7) :755, 1973.
- [88] Constantinos Tsitsilianis and Ilias Iliopoulos. Viscoelastic properties of physical gels formed by associative telechelic polyelectrolytes in aqueous media. *Macromolecules*, 35(9) :3662–3667, 2002.
- [89] Eric R Weeks, John C Crocker, Andrew C Levitt, Andrew Schofield, and David A Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287(5453) :627–631, 2000.
- [90] C Weidlich, K-M Mangold, and K Jüttner. Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. *Electrochimica Acta*, 47(5) :741–745, 2001.
- [91] DA Weitz and M Oliveria. Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical Review Letters*, 52(16) :1433, 1984.
- [92] Nathaniel Wentzel and James D Gunton. Effect of solvent on the phase diagram of a simple anisotropic model of globular proteins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(26) :7803–7809, 2008.
- [93] MS Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iii. multiple attraction sites. *Journal of statistical physics*, 42(3-4) :459–476, 1986.
- [94] Alex W Wilber, Jonathan PK Doye, Ard A Louis, Eva G Noya, Mark A Miller, and Pauline Wong. Reversible self-assembly of patchy particles into monodisperse icosahedral clusters. *The Journal of chemical physics*, 127(8) :085106, 2007.
- [95] Jan Wilhelm and Erwin Frey. Elasticity of stiff polymer networks. *Physical review letters*, 91(10) :108103, 2003.
- [96] Alexander J Williamson, Alex W Wilber, Jonathan PK Doye, and Ard A Louis. Templated self-assembly of patchy particles. *Soft Matter*, 7(7) :3423–3431, 2011.
- [97] Emanuela Zaccarelli. Colloidal gels : Equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(32) :323101, 2007.