

Discipline : Chimie-Physique

Simulations numériques de polymères vivants

François Crevel

Thèse soutenue le 25 octobre 2007

Membres du Jury :

- Directeur de thèse* : **J.P. Wittmer**
Directeur de recherche, ICS, Strasbourg
- Co-directeur* : **J. Baschnagel**
Professeur ULP, ICS, Strasbourg
- Rapporteur interne* : **M. Maaloum**
Professeur ULP, ICS, Strasbourg
- Rapporteur externe* : **C. Ligoure**
Professeur, LCVN, Montpellier
- Rapporteur externe* : **A. Milchev**
Professeur, Bulgarian Academy of Science, Sofia
- Examineur* : **H. Xu**
Professeur, LPMD, Metz
- Visiteur* : **J.-P. Ryckaert**
Professeur, ULB, Bruxelles

“Je m’en allai dans les bois parce
que je voulais vivre sans hate. Je
voulais vivre intensément et sucer
toute la moëlle secrète de la vie!
Mettre en dérouté tout ce qui
n’était pas la vie pour ne pas
découvrir, à l’heure de ma mort,
que je n’avais pas vécu.”
H.D. Thoreau

“Le tout est plus grand que la somme des parties.”
“Sans principes communs, ce n’est pas la peine de discuter.”
Confucius

Remerciements

Je remercie les membres du jury pour avoir eu l'amabilité de lire et critiquer le présent travail. Merci donc à madame Hong Xu, messieurs Christian Ligoure, Mounir Maaloum et Andrey Milchev.

Je tiens à remercier ensuite monsieur Joachim Wittmer pour toutes les discussions productives que nous avons eu ensemble et le partage de son savoir dans le domaine de la physique des polymères et monsieur Jörg Bashnagel pour sa gentillesse et les nombreuses discussions que nous avons eu sur divers sujets.

Je souhaite aussi remercier monsieur Jean-Paul Ryckaert, madame Hong Xu et monsieur Chien-Cheng Huang pour les nombreuses discussions et analyses sur nos résultats respectifs. Le présent manuscrit est le résultat de ces échanges.

Un salut amical à Thorsten Kreer, avec lequel il est toujours plaisant d'échanger son opinion, Hendrick Meyer pour sa disponibilité pour régler un problème informatique et tous les membres de l'équipe Théorie et Simulation de l'Institut Charles Sadron pour leur accueil chaleureux.

Enfin, un grand merci à mes parents qui m'ont permis de continuer dans la voie que j'ai choisie et de m'avoir soutenu à chaque pas important de mes études. Et aussi pour m'avoir poussé lorsque j'en avais besoin. Si ce manuscrit existe aujourd'hui, c'est aussi grâce à vous. Merci à mes soeurs, Amélie et Jessica, pour avoir corrigé les fautes de français qu'il y a pu avoir. Vous êtes meilleures que moi pour cela. Je voudrais aussi remercier mes amis qui m'ont aussi soutenu, même si c'était de loin, pendant ces trois ans. Cela m'a toujours redonné du courage de vous voir.

Table des matières

Notation	1
1 Introduction	3
1.1 Situation du problème	3
1.2 Travaux précédents	4
1.2.a <i>Modèle de Rouse</i>	4
1.2.b <i>Reptation</i>	5
1.2.c <i>Modèle de Cates pour la dynamique des polymères vivants</i>	6
1.3 Objectifs et organisation du travail	7
2 Modèles et méthodes de simulation	11
2.1 Généralités	11
2.2 Modèles étudiés	12
2.2.a <i>Modèle des liens fluctuants classique</i>	12
2.2.b <i>Modèle des liens fluctuants hors réseau</i>	13
2.2.c <i>Billes de Lennard-Jones-FENE</i>	14
2.3 Méthodes de simulation	15
2.3.a <i>Méthode Monte-Carlo</i>	15
2.3.b <i>Dynamique brownienne</i>	16
2.4 Processus de scission-recombinaison	17
2.4.a <i>Fréquence d'essai $\omega \sim e^{-\beta B}$</i>	17
2.4.b <i>Organisation de la connectivité des monomères</i>	17
2.4.c <i>Bilan détaillé</i>	19
2.5 Paramètres et configurations	20
3 Propriétés statiques en volume	21
3.1 Introduction	21
3.2 Quelques éléments de théorie	21
3.2.a <i>Définitions générales</i>	21
3.2.b <i>Chaînes gaussiennes</i>	23
3.3 Régime dilué	26
3.4 Régime semi-dilué	29
3.5 Etat fondu : corrections à l'hypothèse de Flory	30
3.5.a <i>Motivation théorique</i>	30
3.5.b <i>Energie libre par chaîne</i>	31
3.5.c <i>Propriétés conformationnelles</i>	32
3.6 Conclusion	37

4	Dynamique à l'équilibre et réponse linéaire en volume	39
4.1	Introduction	39
4.2	Déplacement carré moyen	39
4.3	Scissions-recombinaisons : prédictions champ moyen	40
4.4	Technique du saut en énergie	43
4.5	Probabilité de recombinaison	45
4.6	Recombinaisons corrélées	49
4.7	Relation coefficient de diffusion-temps de scission	50
4.8	Conclusion	53
5	Polymères vivants à deux dimensions	55
5.1	Introduction	55
5.2	Propriétés statiques	55
5.3	Propriétés dynamiques	60
5.3.a	<i>Déplacement carré moyen</i>	60
5.3.b	<i>Constantes de réaction</i>	62
5.4	Conclusion	65
6	Conclusions et perspectives	67
6.1	Résumé des principaux résultats	67
6.2	Perspectives	69
A	Calculs perturbatifs	71
B	Exemples de codes	73
	Table des figures	80
	Liste des tableaux	81
	Bibliographie	86

Notations

Nous donnons ici les notations de quelques grandeurs qui seront utilisées dans la suite.

d	dimension du système
ρ	densité en nombre de particules
ρ^*	densité de recouvrement dilué/semi-dilué
T	température en unité de constante de Boltzmann ($k_B = 1$)
E	énergie de liaison
B	barrière d'activation
ω	fréquence d'essai de scission et de recombinaison : $\omega \sim e^{-B}$
R_e	distance bout-à-bout
R_g	rayon de giration
b_e	taille du segment statistique : $b_e = \lim_{L \rightarrow \infty} R_e / \sqrt{L}$
c_e	coefficient de gonflement : $c_e = \frac{\sqrt{24/\pi^3}}{\rho b_e^3}$
N_e	longueur d'enchevêtrement
\vec{q}	vecteur d'onde
$S(q)$	facteur de structure
$F(q)$	facteur de forme (voir equation 3.9)
g_T	$= S(q \rightarrow 0)$
κ_T	$= S(q \rightarrow 0) / \rho$: compressibilité
L	longueur d'une chaîne (en nombre de monomères)
$\langle L \rangle$	longueur moyenne
L^*	taille de chaîne pour la densité de recouvrement
n_{ch}	nombre de chaînes
$\langle n_{ch} \rangle$	nombre moyen de chaînes
$c(L)$	distribution de longueur
l	$= r $: longueur du lien
$\langle l \rangle$	taille moyenne d'un lien
h	distance moyenne entre deux bouts de chaîne : $h = (\langle L \rangle / \rho)^{1/d}$
t_h	temps de diffusion d'un bout de chaîne vers le bout de la chaîne la plus proche
D_s	coefficient de diffusion propre
τ_s	temps de scission effectif
t^*	temps terminal
k_s	constante de scission (voir equation 4.3)
k_r	constante de recombinaison
$P(t)$	probabilité de recombinaison d'un lien libre
$u(t)$	fraction de liens libres survivants : $u(t) = 1 - \int_0^t dt' P(t')$
κ	coefficient de transmission

Chapitre 1

Introduction

1.1 Situation du problème

Les polymères sont des macromolécules en forme de chaînes, résultant de la répétition d'unités élémentaires, appelées monomères. Selon les conditions de réaction de polymérisation au cours de laquelle se forme le polymère, le nombre de monomères, ou degré de polymérisation, peut varier. Si les monomères sont de nature différentes, on parle alors de copolymères. L'enchaînement des monomères peut, quant à elle, au lieu d'être linéaire, avoir des structures particulières (branchées ou en étoile, par exemple). En raison de la diversité de ces structures pouvant être obtenues à partir de la multitude de monomères existants, ainsi que de leur rapidité et simplicité de mise en oeuvre [1], les polymères possèdent un avantage certain par rapport aux autres matériaux. Comme l'intérêt d'une structure se retrouve dans les propriétés physiques du polymère correspondant, il est possible de choisir pour ce dernier celui qui répondra le mieux à une application donnée. Par exemple, on peut les utiliser en solution dans l'industrie alimentaire et cosmétique [2]. Une chaîne typique contient typiquement $L \simeq 10^4$ unités. Dans le cas classique, ces polymères sont formés par des liens covalents qui correspondent à des énergies élevées (de l'ordre de $300-400k_B T$ [3]). Donc, les polymères classiques ont rarement la possibilité de se casser.

Les systèmes où la polymérisation peut prendre place sous condition d'équilibre chimique entre polymères et leurs monomères respectifs sont appelés "polymères vivants" ("equilibrium polymers" en anglais) [4]. Ces polymères sont des chaînes longues linéaires qui ont la propriété de pouvoir se couper et se recombinaison de manière réversible sur des échelles de temps expérimentales, étant ainsi en équilibre vis-à-vis de leur distribution de masse moléculaire [4]. Cette propriété a pour conséquence immédiate le fait que le système est très polydispersé (voir figure 1.1). Un certain nombre d'exemples ont été étudiés ces dernières années, tels que le soufre liquide [5, 6], le sélénium [7] et les micelles géantes cylindriques [8] (voir figure 1.2). Les difficultés expérimentales [8] dans l'investigation des polymères vivants ainsi que les approximations nécessaires pour le traitement analytique de systèmes macromoléculaires aussi polydispersés suggèrent que les simulations numériques sont un outil utile et puissant dans le but d'obtenir de plus amples informations sur les processus microscopiques qui déterminent leurs propriétés.

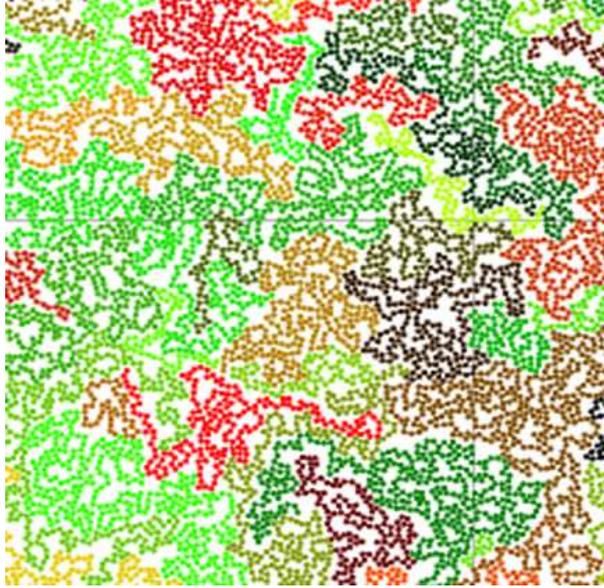


FIG. 1.1 – Illustration de la polydispersité pour un système de polymères vivants à deux dimensions ($d=2$). Il s'agit d'un système où on attend des propriétés statiques et dynamiques particulières [9].

1.2 Travaux précédents

1.2.a *Modèle de Rouse*

Le mouvement d'un monomère dans une solution diluée crée une perturbation dans le solvant, qui est transmise jusqu'aux autres monomères, dont la dynamique se retrouve alors modifiée. Il existe dans ce cas un couplage entre monomères distants à longue portée via des interactions hydrodynamiques. Lorsque la densité augmente, ces interactions sont peu à peu écrantées par la présence des autres chaînes. Dans le régime dense, elles sont généralement admises comme étant négligeables. C'est pourquoi le modèle de Rouse [10], modèle dans lequel les interactions hydrodynamiques entre particules sont négligées, décrit correctement la dynamique de chaînes où seule la connectivité entre monomères est importante. Ce modèle s'applique, en fait, à des échelles où la dynamique rapide liée aux atomes est négligeable devant les forces entropiques et où les interactions topologiques peuvent encore être ignorées.

Le modèle de Rouse est un modèle standard pour décrire la dynamique des polymères à l'état fondu où seule la connectivité a de l'importance. Les chaînes sont représentées comme des chaînes gaussiennes reliées à un thermostat. Les chaînes sont soumises à des forces entropiques aléatoires. D'un point de vue formel, la chaîne, supposée idéale, est modélisée par une suite de N particules browniennes connectées par des ressorts harmoniques soumis à des forces aléatoires de friction. Le mouvement de la particule n est alors décrit par une équation de Langevin linéaire qui, dans la limite continue, s'écrit :

$$\zeta \frac{\partial \vec{R}_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \vec{R}_n}{\partial n^2} + \vec{f}_n(t) \quad (1.1)$$

où ζ est la constante de friction d'un monomère, k est la constante de raideur

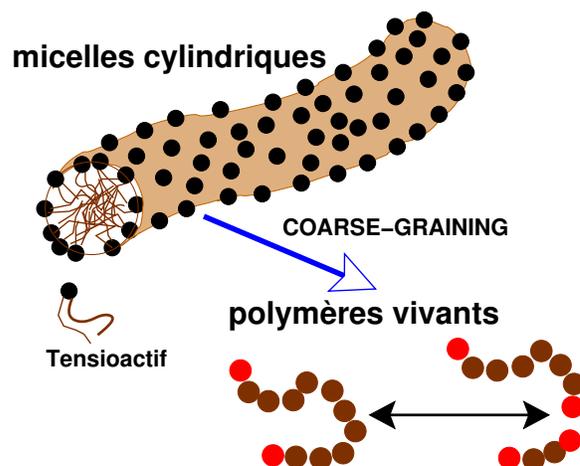


FIG. 1.2 – Exemple de polymères vivants : les micelles géantes qui constituent un système expérimental largement étudié [8]. Pour les simulations, il est utile de passer de la résolution à l’échelle atomique à celle des molécules par une méthode dite de “faible résolution”. La formation d’anneau n’est pas autorisée dans notre modèle puisque les micelles cylindriques sont naturellement raides (voir [13] pour les système avec anneaux).

de chaque ressort et $\vec{f}_n(t)$ une force aléatoire de type Langevin.

Deux résultats principaux sont à noter pour une chaîne isolée : le temps de Rouse, c’est-à-dire le temps de relaxation le plus long de la chaîne, τ_R varie comme L^2 et le coefficient de diffusion propre $D_s \sim 1/L$.

Le modèle de Rouse comporte deux inconvénients majeurs. Le premier est qu’il néglige les interactions hydrodynamiques entre monomères. Ses prédictions sont en désaccord avec les expériences pour les solutions diluées et particulièrement pour des chaînes longues. Il ne prend pas non plus en compte les interactions intrachânes type volume exclu, ce qui limite l’application du modèle aux chaînes gaussiennes. Il est pourtant généralement admis qu’il décrit correctement la dynamique des chaînes courtes dans le fondu [11, 12]. L’avantage de ce modèle est de présenter une théorie simple et proche de nos simulations que nous allons présentées dans cette thèse.

1.2.b *Reptation*

Lorsque la longueur des chaînes devient supérieure à une certaine taille N_e , les systèmes polymériques présentent des propriétés rhéologiques caractéristiques de la présence d’enchevêtrements. Par exemple, la contrainte induite par l’application d’une déformation est totalement relaxée après l’arrêt de la sollicitation. De tels phénomènes bien connus sont attribués à des contraintes topologiques ou enchevêtrements.

Le concept de reptation a été introduit par De Gennes [14] en 1971 et affiné plus tard par Doi et Edwards [15]. Lorsque la densité ou la longueur des chaînes augmente, les macromolécules se recouvrent. Les contraintes to-

pologiques ainsi créées réduisent les mouvements latéraux des monomères et localisent la chaîne test dans un espace délimité par la présence des autres chaînes. Exprimée d’une autre façon, l’idée de base de la reptation est que les mouvements latéraux de la chaîne sont confinés à des distances inférieures à la distance entre enchevêtrements pour des temps comparables au plus long temps de relaxation de la chaîne. Comme les mouvements longitudinaux sont libres, on peut se représenter la chaîne test comme confinée dans un tube formé par la présence des autres chaînes.

Le diamètre du tube traduit le confinement de la chaîne, il peut être vu comme la longueur associée à la longueur d’enchevêtrement N_e : $d_T \sim N_e^{0.5}$. Lorsque les monomères se déplacent sur des distances inférieures au rayon du tube, ils ne ressentent pas les contraintes topologiques et leur dynamique est alors décrite par le modèle de Rouse. En revanche, si leur déplacement est supérieur à d_T , leur mouvement est confiné à un mouvement curvilinéaire le long du tube.

Les modèles de reptation sont donc des modèles de champ moyen appliqués sur une chaîne test. Dans ce cas, le mouvement brownien adopte un comportement quasi uni-dimensionnel. Le déplacement élémentaire pour la reptation est le glissement de tous les monomères le long de la chaîne. De tels sauts apparaissent avec une constante de diffusion curvilinéaire D_c inversement proportionnelle à la taille L : $D_c \sim 1/L$. Le temps de relaxation associé au mouvement de reptation, t_{rep} , est défini comme la durée de vie moyenne du tube. Pour des temps supérieurs à t_{rep} , il n’existe plus de corrélation entre les configurations initiales et finales pour une chaîne donnée. En effet, la chaîne test crée un nouveau tube à chaque mouvement de reptation et se dégage du tube initial au fur et à mesure.

Le temps caractéristique t_{rep} est donc de l’ordre de L^2/D_c , soit L^3 . Il vient donc naturellement que le coefficient de diffusion s’écrit : $D_s = R^2/t_{rep} \sim 1/L^2$.

1.2.c *Théorie de Cates pour la dynamique des polymères vivants*

Cates a traité le cas de polymères vivants enchevêtrés [16]. Dans ce cas, le mécanisme de reptation peut être altéré par les constantes scissions et recombinaisons, modifiant ainsi le taux auquel des portions de tubes non relaxés deviennent occupées par un bout de chaîne, les forçant ainsi à se relaxer.

Un sujet intéressant sur la dynamique des polymères vivants est la dynamique des réactions de scissions et recombinaisons. Une partie importante du présent travail a été consacrée à l’étude de ces réactions.

Dans notre modèle, nous utilisons l’hypothèse utilisée par Cates et Candau [8, 16], où l’on considère que :

(1) la scission d’une chaîne est un processus unimoléculaire qui se produit avec une probabilité égale par unité de temps et par unité de longueur pour toutes les chaînes. Le ratio de cette réaction est une constante k_s pour chaque lien. Il est utile d’introduire le paramètre

$$\tau_s \equiv \frac{1}{k_s \langle L \rangle} \quad (1.2)$$

qui est le temps de vie d’une chaîne de taille moyenne $\langle L \rangle$ avant de la casser en deux morceaux.

(2) la recombinaison apparaît comme un processus bimoléculaire, avec un ratio qui est indépendant des poids moléculaires des deux chaînes qui vont se combiner. De plus, il y a suffisamment de bouts libres dans le système pour que le retour sur le partenaire connecté avant la séparation soit peu probable, dans le cadre du champ moyen. Il est alors facilement montré, pour cause de bilan détaillé, que le temps de vie d’un bout libre avant recombinaison τ_r est aussi τ_s ($\tau_s = \tau_r$).

Nous assumons aussi que les scissions et recombinaisons successives pour une chaîne donnée sont non corrélées, c’est-à-dire qu’il n’y a pas de probabilité plus élevée pour un bout de chaîne pour se connecter à la chaîne à laquelle il était récemment connecté qu’avec toute autre chaîne présente dans le système. Ces conditions sont certes restrictives, mais néanmoins intéressantes, puisqu’elles permettent aux équations réaction/reptation couplées d’être prises en compte comme étant un processus stochastique unidimensionnel que l’on peut traiter numériquement [16].

1.3 Objectifs et organisation du travail

Si les propriétés statiques des polymères vivants ont été étudiées par le passé [17, 18], ces derniers, en raison de leur nature polydisperse intrinsèque, permettent de vérifier nombre de scénarios théoriques pour les polymères “morts” (polymères n’ayant pas la possibilité de se couper et se recombinaison). La présente étude vise à améliorer les connaissances existantes sur les propriétés statiques et la vérification des lois d’échelle prédites de ces polymères vivants par l’utilisation de simulations numériques, dans des systèmes ayant des dimensions différentes. Le deuxième axe de recherche a été une étude plus poussée sur les propriétés dynamiques, notamment sur les constantes de réaction chimique effectives à l’équilibre et les effets qu’introduisent les perpétuelles scissions et recombinaisons sur la dynamique par rapport aux systèmes de polymères “morts”.

Le **chapitre 2** présentera les modèles proposés pour schématiser les polymères vivants en choisissant de prendre une échelle dite de “faible résolution” au lieu de simulations “tout atome” (aussi appelée “atomistique”) et les raisons pour lesquelles une telle approche a été adoptée, ainsi que certains challenges liés aux processus de scission-recombinaison des polymères vivants et les moyens utilisés pour y remédier. Pour caractériser les propriétés de ces systèmes, nous avons utilisé trois paramètres : la densité ρ du système, l’énergie de liaison E qui détermine la résistance d’un lien et une fréquence d’essai ω qui traduit l’existence d’une barrière B qui doit être franchie lors d’une modification de l’état d’un lien (c’est-à-dire le passage de l’état connecté à non-connecté et vice-versa). Nous verrons aussi les méthodes de simulation utilisées pour étudier l’évolution du système.

Dans le **chapitre 3**, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l’ensemble des propriétés statiques des polymères vivants en volume qui découlent de l’hypothèse d’idéalité de Flory [20], où l’on néglige les corrélations existantes entre les chaînes, dans différents régimes de densité. (sections 3.2,

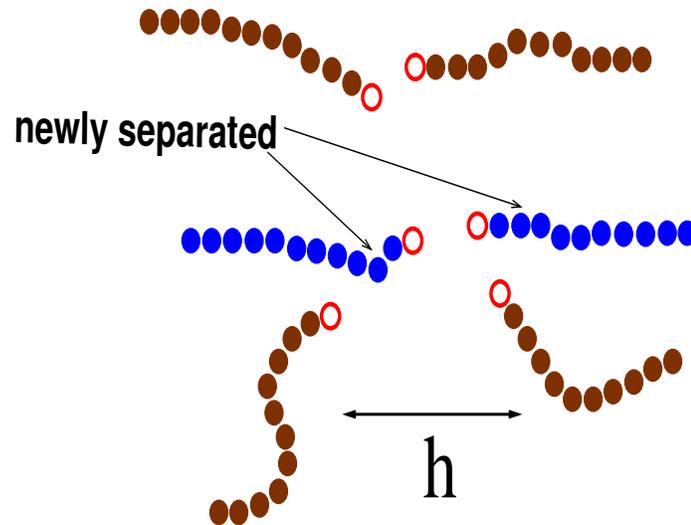


FIG. 1.3 – Les bouts de chaîne précédemment connectés doivent parcourir une distance h pour ne plus s’influencer [19]. Nous montrerons dans ce travail que, dans une large gamme de nos paramètres opérationnels, cette distance est donnée par la distance typique entre les bouts de chaîne. Si le temps de vie d’un bout de chaîne est supérieur au temps de diffusion t_h sur la distance h , les recombinaisons immédiates avec l’ancien partenaire sont dominantes, ce qui augmente fortement le temps de scission effectif τ_s .

3.3, 3.4) Nous avons ensuite testé à quel point cette hypothèse était vraie dans le cadre de “fondus” (c’est-à-dire dans le régime dense) de polymères. (section 3.5) Il s’avère que, si cette approximation reste suffisamment valide lors d’une analyse superficielle des propriétés statiques, une étude plus poussée montre qu’il existe une faible déviation mesurable. Cette déviation a , par exemple, pour conséquence de modifier la distribution de taille de chaînes $c(L)$.

Le **chapitre 4** traitera des aspects dynamiques des systèmes de polymères vivants à trois dimensions. Nous regarderons ce que le fait de pouvoir réorganiser sa connectivité a comme influence sur le déplacement carré moyen. (section 4.2) Nous étudierons notamment les temps de relaxation des chaînes en utilisant principalement deux méthodes : le saut en énergie (section 4.4) et l’histogramme de temps de vie des bouts de chaîne ou bouts libres (section 4.5) , avec une attention particulière sur cette dernière. En effet, pour les processus de scission et recombinaisons qui se produisent tout le temps, seuls les bouts libres ont de l’importance. Nous verrons, notamment, que l’approximation de champ moyen faite ne demeure plus valide lorsque nos chaînes deviennent de plus en plus longues. (section 4.4) Nous avons aussi mis en évidence l’existence d’un régime dit de “diffusion contrôlée” [19] dans l’histogramme de temps de vie (voir section 4.5) des bouts de chaînes ainsi que l’existence d’un temps t_h (lié à une distance h qui est la distance moyenne qui sépare deux bouts de chaînes comme le montre la figure 1.3) qui est le temps nécessaire pour qu’un bout libre diffuse vers un autre bout libre n’appartenant pas à la même chaîne.

Le **chapitre 5** fera l’objet d’un cas limite des couches minces, le système à deux dimensions. Il est attendu que de tels systèmes aient un comportement

particulier, conduisant à certains exposants critiques. Nous avons voulu vérifier ces prédictions. (section 5.2) Notamment, nous verrons les différences que le fait d'être à deux dimensions apportent sur la distribution de masse ainsi que la taille moyenne (ou degré de polymérisation moyen) $\langle L \rangle$ afin de vérifier numériquement certaines lois d'échelle. Nous verrons aussi certaines particularités qui apparaissent sur le déplacement carré moyen et l'écart de ce dernier par rapport aux prédictions théoriques du modèle de Rouse [9]. Aussi, nous verrons ce que le fait que les polymères soient confinés dans un espace à deux dimensions a pour effet sur les constantes de réactions effectives liées aux scissions et recombinaisons et leur temps associé. Nous verrons notamment que seule l'énergie de l'état final lors d'un saut en énergie (voir section 4.4) est importante et que la constante de réaction dépend de l'énergie de cette état dans sa dépendance vis-à-vis de ω . Enfin, nous verrons que la mesure du temps de scission effectif dans les systèmes à deux dimensions fournit une méthode supplémentaire pour mesurer les exposants critiques dans le fondu.

Chapitre 2

Modèles et méthodes de simulation

2.1 Généralités

Les simulations numériques, qui ont connu une avancée importante grâce aux progrès de l’informatique ces dernières années, sont devenues un outil important en physique de la matière condensée [21, 22, 23]. Elles permettent de vérifier de manière avantageuse des prédictions théoriques, d’étudier des comportements et de prédire des résultats dans de nombreux domaines allant de la biologie à la physique en passant par la chimie. Bien entendu, si les simulations numériques sont devenues un outil puissant, elles n’ont pas pour but de remplacer les expériences réelles, mais plutôt d’être utilisées en complément de ces dernières.

Afin d’avoir des simulations qui soient performantes aussi bien au niveau du temps de calcul qu’au niveau de l’exactitude des résultats, il faut choisir un modèle et une méthode de simulation qui tiennent compte des échelles du problème étudié. Il serait possible de prendre en compte toutes les interactions possibles si on tient compte du nuage électronique ainsi que des noyaux atomiques dans nos simulations. Malheureusement, ce type de calcul microscopique appelé “atomistique” se révèle peu efficace en terme de temps, surtout lors de l’utilisation de systèmes contenant un grand nombre de particules, du fait qu’il faille relever toutes les interactions. De plus, il se révèle assez peu utile lorsque l’étude de propriétés à grande échelle (vis-à-vis de la taille de la particule) est faite. Il convient donc de passer à une échelle supérieure, l’échelle mésoscopique (“coarse-grained” en anglais) où les atomes sont regroupés en particules.

Sur un niveau mésoscopique, les systèmes de polymères vivants peuvent être caractérisés par la densité de particules ρ , de manière identique aux systèmes de polymères dits morts, c’est-à-dire dont la distribution de masse est gelée. La nature transitoire de ces polymères nous impose de considérer des paramètres additionnels pour leur étude (voir figure 2.1). Le premier de ces paramètres est la différence d’énergie de liaison E lors de la formation ou de la destruction d’un lien. Le second est une barrière d’énergie B qui doit être franchie à chaque fois qu’un lien est formé. Cette dernière ne joue un rôle que

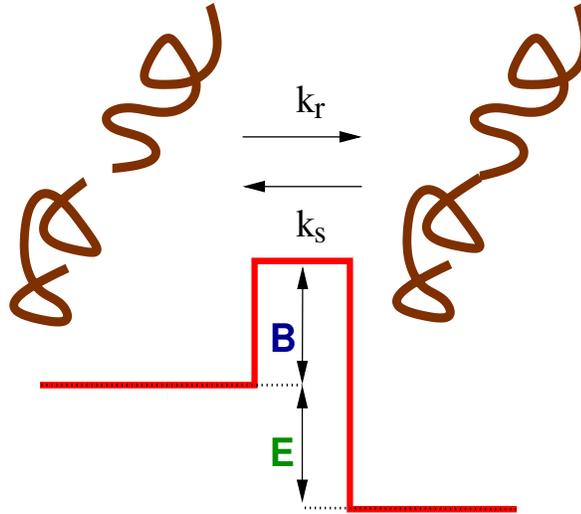


FIG. 2.1 – Schéma du modèle mésoscopique utilisé pour simuler des polymères vivants et rester le plus proche possible du modèle de Cates [16, 8]. Il est caractérisé par deux constantes en plus de la densité ρ : une énergie E gagnée pour chaque liaison supplémentaire et une barrière B qui intervient seulement au niveau de la dynamique. k_r, k_s sont les constantes de réaction chimique associées aux recombinaisons et scissions, reliées par la relation $k_s/k_r = \exp(-E)$.

pour des propriétés dynamiques. En suivant le modèle de Cates (section 1.2.c), nous supposons dans la suite que les deux paramètres E et B ne dépendent pas de la concentration ρ des monomères, de la longueur L des chaînes et de la position du lien le long de la chaîne.

Dans ce chapitre, nous présenterons d’abord dans la section 2.2 les différents modèles utilisés pour caractériser les interactions qui existent entre les monomères du système. Nous continuerons par la présentation des méthodes de simulations employées pour cette étude dans la section 2.3. La résolution de certaines difficultés propres aux continues scissions et recombinaisons fera l’objet de la section 2.4. Enfin, nous verrons comment et de quelle façon des configurations équilibrées ont été générées de manière efficace (section 2.5).

2.2 Modèles étudiés

2.2.a *Modèle des liens fluctuants classique*

Le modèle des liens fluctuants classique (MLF ou BFM pour “Bond fluctuation Model” en anglais) est un modèle de simulation Monte-Carlo sur réseau conçu par Carmesin et Kremer [24] qui propose une alternative aux marches aléatoires auto-évitantes.

Ce modèle a été très largement utilisé pour étudier les propriétés statiques et dynamiques de divers systèmes de polymères. L’idée centrale de ce modèle est que chaque monomère occupe un cube qui inclut huit points du réseau (dans le cas à trois dimensions) au lieu d’un site unique dans le cas des marches aléatoires [18]. Chaque point du réseau ne peut être occupé qu’une seule fois,

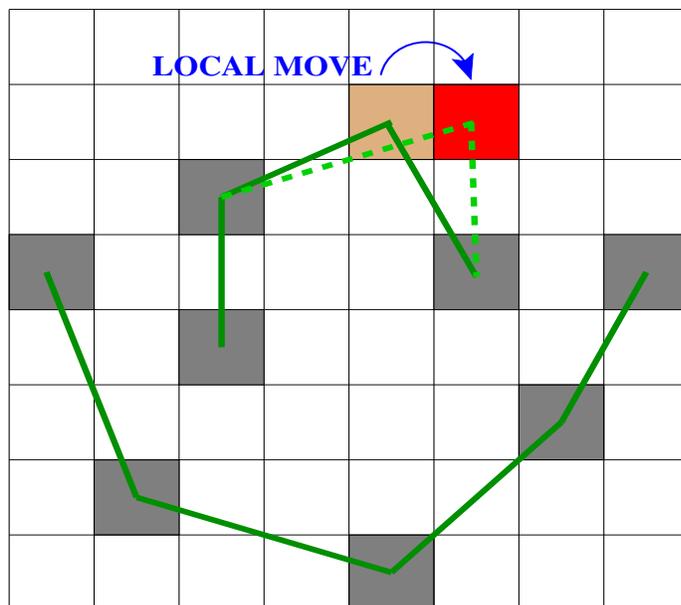


FIG. 2.2 – Projection bi-dimensionnelle du MLF. A trois dimensions, un monomère occupe les 8 sites d’un réseau cubique simple. Le mouvement d’un monomère se fait en effectuant un saut local d’un point du réseau à un autre en respectant certains critères pour les liens [24].

ce qui garantit l’auto-évitement (voir figure 2.2).

Dans le MLF, les polymères sont alors représentés par des monomères effectifs reliés par des vecteurs de liaisons fluctuants, choisis parmi les 108 vecteurs possibles (pour le cas à trois dimensions), entre deux monomères consécutifs le long de la chaîne. Cette liste de liaisons possibles assure automatiquement l’impossibilité pour les liens de se croiser et il est possible de vérifier que la topologie est conservée grâce à cette contrainte [25]. Ce modèle, qui ne contient pas a priori d’interactions longue portée entre polymères et solvants, reproduit correctement la dynamique de Rouse (expliquée dans le chapitre 4). En plus de cette interaction de volume exclu, on considère l’énergie de liaison E gagnée pour chaque lien formé.

2.2.b *Modèle des liens fluctuants hors-réseau*

Le modèle que nous considérons à présent a pour but de s’affranchir du réseau. Pour cela, nous remplaçons le cube du réseau qui représentait le monomère par une sphère dure de diamètre σ . Ceci nous définit un volume exclu, le potentiel étant infini pour des distances entre monomères $r \leq \sigma$, comme le montre la figure 2.3, nous assurant ainsi que deux monomères ne se recouvrent pas.

De plus, les liens sont considérés comme ayant une extension maximale égale à $(1 + \delta)\sigma$, avec $\delta = 0.4$. L’introduction du terme δ ainsi que le choix de sa valeur conduit à l’impossibilité pour les chaînes de se croiser et empêche ainsi la présence dans le système de “chaînes fantômes” [26, 27, 28].

Deux potentiels d’interaction sont alors définis suivant que les monomères

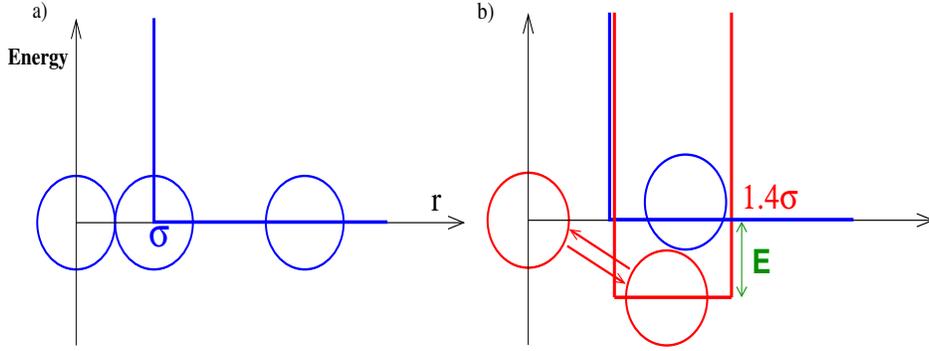


FIG. 2.3 – a) Hamiltonien représentant l’interaction de sphères dures pour des monomères non-liés. b) Lorsque deux monomères se connectent, il y a un gain d’une énergie de liaison E . Les scissions et recombinaison ne peuvent prendre place que pour $\sigma < r < (1 + \delta)\sigma$.

soient connectés (B : “bounded” en anglais) ou non (NB : “non-bounded”) :

$$U_{\text{NB}}(r) = \begin{cases} \infty & , r < \sigma \\ 0 & , \text{sinon} \end{cases} \quad (2.1)$$

$$U_{\text{B}}(r) = \begin{cases} -E & , \sigma < r < (1 + \delta)\sigma \\ \infty & , \text{sinon} \end{cases} \quad (2.2)$$

Lorsque deux monomères se retrouvent connectés, l’énergie de liaison E , exprimée en unité de température T , est gagnée (figure 2.3). A l’aide des deux distances que nous avons introduites est définie une région d’essai dans laquelle une scission (puisque un lien ne peut dépasser la taille maximale) ou une recombinaison peut être effectuée. Ce modèle est le modèle qui a été le plus souvent utilisé dans le cadre de cette thèse.

2.2.c Billes de Lennard-Jones–FENE

Le modèle que nous venons de voir nous libérait du réseau. Néanmoins, il n’est pas très réaliste, puisque les forces sont soit nulles, soit constantes, ce qui ne permet pas une simulation de type dynamique moléculaire.

Pour cela, l’interaction de volume exclu qui existait entre deux monomères, qu’ils soient de la même chaîne ou non, est remplacée par un potentiel continu purement répulsif correspondant à un potentiel de Lennard-Jones qui a été tronqué en son minimum (voir équation (2.3)). On soustrait aussi à ce potentiel la valeur U_{min} , le minimum du potentiel U_{NB} .

$$U_{\text{NB}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + U_{\text{min}} \right] \Theta(2^{1/6}\sigma - r) \quad (2.3)$$

$$U_{\text{B}}(r) = U_{\text{NB}}(r) - \frac{1}{2}kR^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] - E \quad (2.4)$$

où Θ représente la fonction de Heaviside. Pour les monomères connectés, on ajoute à l’interaction de Lennard-Jones une partie attractive exprimée par un

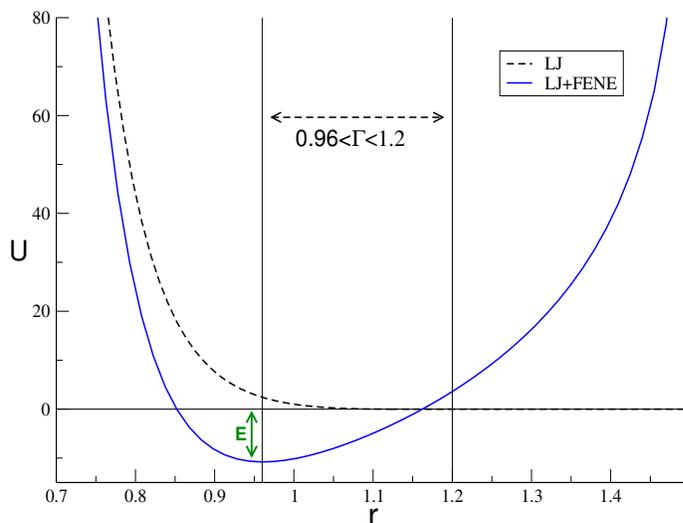


FIG. 2.4 – Hamiltonien d’interaction Lennard-Jones+FENE. La courbe en pointillé représente le potentiel entre monomères non connectés tandis que le potentiel de monomères liés est en trait continu. La région Γ est la région où les scissions et recombinaisons peuvent avoir lieu. Il est à noter que le gain effectif pour une connection est plus faible que E à cause du potentiel de FENE.

potentiel de FENE (pour “Finitely Extendable Nonlinear Elastic”) [29] comme décrit par l’équation (2.3), où k est la constante de raideur, $R = 1.5\sigma$ est la valeur de r pour laquelle le FENE diverge et où l’équation (2.4) devient invalide. L’énergie E est, comme précédemment, le gain (ou la perte le cas échéant) en énergie typique lorsqu’un lien libre (connecté) est l’objet d’une recombinaison (scission). Le choix d’un tel potentiel effectif entre monomères implique des conditions en bon solvant.

Contrairement au modèle précédent, lequel nous donnait de manière claire une zone de l’espace où les scissions et recombinaisons pouvaient s’opérer, le présent modèle ne comporte pas de manière intrinsèque une telle région. Il est donc nécessaire de définir cette région d’essai Γ , laquelle est comprise entre 0.96σ , la distance correspondant au minimum du potentiel de Lennard-Jones, et 1.2σ . Cette valeur pour la borne supérieure de Γ a été choisie afin d’avoir une région de l’espace assez vaste sans pour autant avoir la divergence du FENE qui entre en jeu.

2.3 Méthodes de simulation

2.3.a Méthode Monte-Carlo

Les simulations de type Monte-Carlo [22] constituent un moyen de traiter des ensembles composés d’un grand nombre de particules. Au contraire de la dynamique moléculaire, où les équations du mouvement sont résolues pour chaque particule et où les trajectoires suivent la dynamique newtonienne, la méthode Monte-Carlo se base sur l’utilisation de nombres “aléatoires” et, de ce fait, donne des trajectoires stochastiques et une dynamique artificielle dans

la plupart des cas. Néanmoins, pour l'étude de propriétés statiques, il s'agit d'une méthode très utilisée.

Deux genres de simulations Monte-Carlo peuvent être distinguées :

- *Monte-Carlo statique ou direct* : consiste à générer une séquence de configurations statistiquement indépendantes à partir d'une distribution.
- *Monte-Carlo dynamique ou Metropolis* : consiste à construire une séquence de configurations corrélées au moyen d'un processus stochastique.

C'est ce type de Monte-Carlo que nous utilisons dans nos simulations.

Pour le cas du MLF classique, on choisit aléatoirement une des six directions du réseau et effectue une marche de longueur a , le paramètre du réseau, si les critères topologiques (volume exclu et liens) sont vérifiés. Dans une simulation de type Monte-Carlo, on procède de la manière suivante. Tout d'abord, on sélectionne un monomère i parmi tous les monomères possibles. Ensuite, dans le cas de nos simulations hors-réseau, on va prendre trois nombres aléatoires $\delta x, \delta y, \delta z$ dans l'intervalle $[-1,1]$ qui devront vérifier la condition $\delta x^2 + \delta y^2 + \delta z^2 \leq 1$. Si la condition précédente est vérifiée, on retient le déplacement $\delta \vec{r} = (\delta x/2, \delta y/2, \delta z/2)$ et la nouvelle position $\vec{r}' = \vec{r} + \delta \vec{r}$. Dans le cas contraire, on passe à un autre monomère et on réitère le processus. Ceci nous garantit qu'en moyenne chaque monomère a été déplacé une fois par pas de Monte-Carlo. Ensuite, il convient aussi de vérifier si la nouvelle position du monomère i n'est pas déjà occupée par un autre monomère en examinant, par une méthode de grille, les particules j situées uniquement dans un volume cubique autour de la particule i et centré sur celle-ci. On repère les particules en associant à chacune d'elles un point sur une grille associée à la boîte de simulation à laquelle on applique les conditions aux limites périodiques. Comme le potentiel est à courte portée, on a juste besoin de connaître les particules j voisines de i , de manière à réduire le nombre d'itérations. Le déplacement est accepté selon la condition de Metropolis [30, 31] :

$$P_{acc} = \min(1, \exp(-\delta E)) \quad (2.5)$$

avec $\delta E = E_f - E_i$ est la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial résultante des interactions entre le monomère i et ses voisins.

L'acceptation du déplacement se fait en tirant un nombre aléatoire [21]. Si ce dernier est inférieur au terme $\exp(-\delta E)$, le déplacement est validé, et on passe à un autre monomère. Dans le cas contraire, le déplacement n'a pas lieu, et on essaie avec un autre monomère un nouveau déplacement. Le processus est réitéré afin que chaque particule ait été essayée en moyenne une fois par pas de Monte-Carlo.

2.3.b Dynamique brownienne

Maintenant, nous allons voir une méthode qui n'a pas été employée dans le présent travail. Si la méthode Monte-Carlo reste un puissant outil pour étudier les propriétés statiques d'un système, elle se révèle moins performante dès que l'on regarde la dynamique. Au contraire de la dynamique moléculaire, où la trajectoire des particules est issue de l'intégration des équations du mouvement :

$$\vec{F}_i = \sum_j \vec{F}_{ij} = m_i \vec{a}_i \quad (2.6)$$

la dynamique brownienne permet de créer un échantillon de positions pour les N monomères présents dans le système en accord avec l'ensemble canonique associé à un certain potentiel énergétique. Chaque monomère suit une marche aléatoire, tenant compte de ses interactions avec les autres particules du système. L'idée est de trouver une solution qui répond à l'équation de Langevin, qui est une équation stochastique du mouvement où, à partir des positions à l'instant t , les nouvelles positions sont calculées :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\vec{F}_i}{\xi} \delta t + \vec{R}_i(\Delta t) \quad (2.7)$$

où \vec{r} représente le vecteur position d'une particule, \vec{F} est la force totale exercée sur la particule i . Le dernier terme correspond à une quantité gaussienne aléatoire dont les premier et second moments sont donnés comme suit :

$$\langle R_{i\alpha}(\Delta t) \rangle = 0 \quad (2.8)$$

$$\langle R_{i\alpha}(\Delta t) R_{j\beta}(\Delta t) \rangle = 2 \left(\frac{k_B T}{\xi} \right) \Delta t \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \quad (2.9)$$

pour toutes particules i et j et où α, β représentent les coordonnées cartésiennes x, y, z .

2.4 Processus de scission-recombinaison

2.4.a Fréquence d'essai $\omega \sim e^{-\beta B}$

Maintenant que nous avons défini les potentiels d'interaction utilisés pour l'énergie de liaison ainsi que les méthodes de simulation, il nous faut encore introduire la barrière d'activation B , qui, nous le rappelons, doit être franchie lors de la formation ou la rupture d'un lien, dans nos simulations. Cette dernière est traitée par l'utilisation d'une fréquence d'essai $\omega \sim \exp(-B/k_B T)$ dans nos simulations, ce qui nous permet de définir le nombre de liens testés pendant un pas de simulation (voir annexe B pour plus de détails). Les changements topologiques, dus aux réarrangements continus des liens lors des scissions et recombinaisons, seront traités par le biais d'une méthode Monte-Carlo, ceci indépendamment de la méthode choisie pour le déplacement dans l'espace des monomères et de manière indépendante de ce dernier. Ce choix de séparer le déplacement des monomères des processus de scissions-recombinaisons a été fait afin que les propriétés statiques restent inchangées lorsque la valeur de la fréquence d'essai, et donc de la barrière, est changée.

2.4.b Organisation de la connectivité des monomères

L'existence d'un perpétuel mécanisme de scissions et recombinaisons, qui fait que les chaînes de polymères sont des objets transitoires, introduit une difficulté quant à la manipulation des données. Il devient donc nécessaire d'utiliser une structure simple [32] permettant de les manipuler avec aisance afin de pouvoir les étudier de la manière la plus efficace. Pour palier à cette diffi-

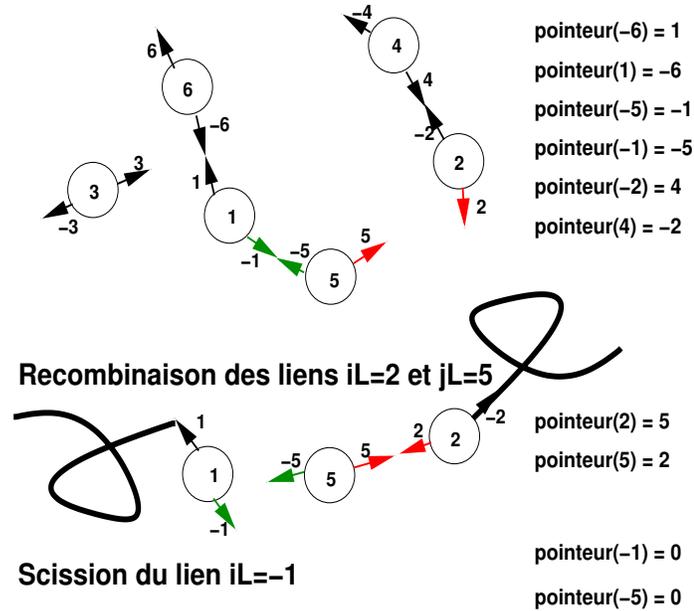


FIG. 2.5 – Exemple de la structure de liens adoptée. Cette dernière permet une manipulation aisée des configurations comme il est montré pour un exemple de recombinaison et un exemple de scission.

culté, il convient de construire cette nouvelle structure basée sur les monomères eux-mêmes ou, mieux encore, sur les liens saturés et non-saturés que possède chaque monomère. La figure 2.5 illustre un exemple de l'utilisation d'une telle structure dans le cadre de polymères ayant au maximum deux connections possibles.

Dans le cas des polymères linéaires, on associe à chaque monomère iV deux liens $+iL$ et $-iL$, que le monomère considéré soit lié à d'autres monomères ou non. Chaque lien peut alors être représenté par un *pointeur* qui prendra la valeur du lien du monomère avec lequel il est connecté le long de la chaîne ou la valeur NIL si ce lien est non-saturé (c'est-à-dire libre). Les chaînes sont alors construites à l'aide de listes symétriques de liens connectés : $j\text{bond}=\text{pointeur}(i\text{bond}) \Leftrightarrow i\text{bond}=\text{pointeur}(j\text{bond})$.

Avec une telle structure, il devient alors aisé de modifier la connectivité d'une chaîne. En effet, effectuer la scission d'un lien saturé $i\text{bond}$ revient à changer la valeur des pointeurs représentant chacun des deux liens connectés $i\text{bond}$ et $j\text{bond}=\text{pointeur}(i\text{bond})$ par la valeur NIL. De manière similaire, la recombinaison d'un lien initialement non-saturé avec un autre lien lui aussi non-saturé, dans l'exemple $i\text{bond}=2$ et $j\text{bond}=5$, consiste simplement à donner la valeur du lien auquel sera connecté le lien considéré. L'avantage d'utiliser une telle structure est qu'il est seulement nécessaire de changer deux pointeurs pour modifier les configurations tout en laissant le reste des chaînes de part et d'autre des monomères inchangé par ce processus.

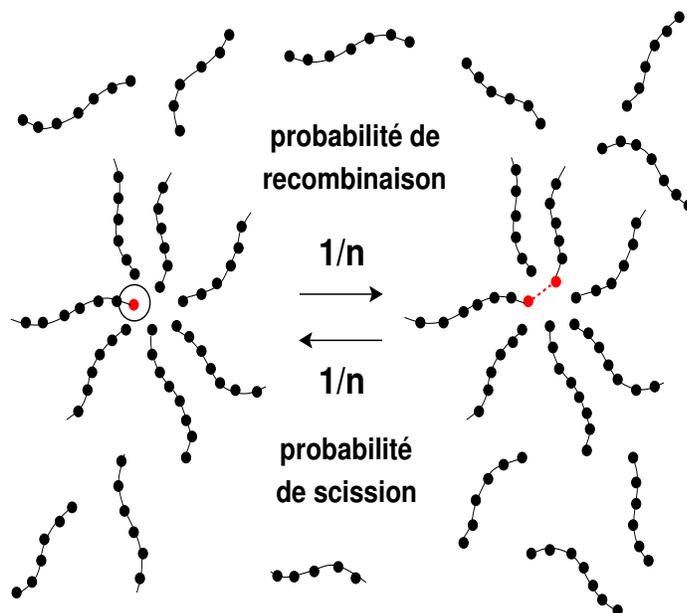


FIG. 2.6 – Illustration du bilan détaillé. Lors d’une recombinaison, il faut tenir compte du fait que tous les bouts de chaîne libres proches du lien sélectionné ont une chance équiprobable d’être choisis. Ainsi, si n bouts libres sont disponibles (ici, nous avons $n = 6$), alors la recombinaison avec un de ces n bouts libres a une probabilité de $1/n$. La condition de bilan détaillé (demandée par la réversibilité microscopique) impose alors que la probabilité de scission soit pondérée par un facteur $1/n$.

2.4.c Bilan détaillé

Au moment de faire une recombinaison, il est possible que le lien libre considéré iL ait la possibilité de se connecter avec plus d’un lien libre (voir figure 2.6). Dans ce cas, il est nécessaire de pondérer la probabilité d’accepter la recombinaison par un facteur $1/n$, où n est le nombre de liens non-saturés situés à proximité du lien iL .

Pour assurer la micro-réversibilité du processus et aussi que le bilan détaillé soit vérifié, la probabilité d’opérer la scission de ce même lien iL doit être elle aussi pondérée par ce facteur $1/n$. Ainsi, à chaque tentative de couper un lien ou de connecter deux bouts de chaînes, il faut compter le nombre de bouts libres situés près du lien considéré. Avec le modèle des liens fluctuants classique, l’existence du réseau nous fournit une liste des monomères les plus proches. Il suffit donc de regarder dans cette liste pour trouver les bouts libres. En revanche, les deux autres modèles étant hors-réseau, cela nécessite de parcourir l’espace avoisinant dans la région d’essai afin de trouver les bouts libres. Il faut aussi garder à l’esprit que, lors d’une scission, le lien qui sera quitté entre dans le décompte des voisins (voir annexe B).

2.5 Paramètres et configurations

Maintenant que nous avons modélisé nos polymères vivants et la façon dont ils interagissent, aussi bien à l'intérieur de la chaîne qu'entre monomères de chaînes différentes, l'étape suivante consiste à générer des configurations à l'équilibre. L'intuition première serait de partir d'une configuration déjà composée de chaînes de polymères (monodisperse ou non) et de l'équilibrer avec les scissions et recombinaisons, mais procéder ainsi met longtemps pour équilibrer le système.

ρ	0.5	0.25	0.125	0.0625	0.03125					
ω	1	1/2	1/4	1/8	1/32	1/64	1/128	1/512	1/2048	1/8192
E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

TAB. 2.1 – Paramètres de simulation typiques employés dans le modèle des liens fluctuants hors-réseau pour les systèmes à trois dimensions.

Il est donc préférable d'opérer en deux étapes :

- En premier lieu, équilibrer un système de billes pur. Ainsi, le système est équilibré dans l'espace des positions.
- La seconde étape est de procéder à l'équilibrage dans l'espace des conformations après avoir ajouté la notion de liens pour nos billes, caractère qui n'avait pas été introduit avant.

Dans le cadre de cette étude, nous avons considéré que nos polymères sont purement linéaires, c'est-à-dire qu'aucune formation d'anneau fermé ou de branchement (polymères en étoile par exemple) est autorisée (voir annexe B). Nous avons conservé cent configurations pour chaque simulation, ce qui permet une statistique suffisante. Les tableaux 2.1 et 2.2 indiquent les jeux de paramètres utilisés dans les simulations de type MLF et MLF hors-réseau. Les chapitres 3 et 4 traiteront des systèmes à trois dimensions alors que le chapitre 5 sera consacré aux polymères vivants à deux dimensions.

ω	64	32	8	1	1/4	1/64	1/512	1/8192								
E	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

TAB. 2.2 – Paramètres de simulation typiques employés dans le modèle des liens fluctuants classique pour un système à trois dimensions avec une densité en nombre de $\rho = 0.5/8$ correspondant à une fraction volumique (fraction de sites occupés) de $1/2$.

Chapitre 3

Propriétés statiques en volume

3.1 Introduction

Nous commençons par regarder les propriétés statiques afin de vérifier numériquement certaines lois d'échelle proposées [8]. Ces prédictions théoriques sur la statique des polymères vivants, tels que la taille des chaînes moyenne $\langle L \rangle$ ou la distribution de masse $c(L)$, ont été vérifiées par le passé [17, 18]. Dans ce chapitre, nous verrons ce que sont les résultats attendus dans le cadre de l'hypothèse de champ moyen, ou hypothèse de Flory, et ses implications au niveau des propriétés statiques des polymères vivants dans les différents cas de régimes de densité. Nous testerons ensuite si cette hypothèse est suffisamment valide dans le cadre des “fondus” de polymères (c'est-à-dire dans le régime dense) et dans quelle mesure les grandeurs observables sont affectées dans la section 3.5. Nous y verrons notre résultat le plus important concernant la statique des polymères vivants.

3.2 Quelques éléments de théorie

3.2.a Définitions générales

Au contraire des systèmes de polymères “morts” où la distribution de masse est gelée, celle des polymères vivants n'est pas fixée. Dans ce cas, seule la densité totale du système [8] :

$$\rho = \sum_L Lc(L) \quad (3.1)$$

est conservée, dans un ensemble canonique, au lieu de la distribution $c(L)$ pour les polymères “morts”. Le fait que le mécanisme de scission-recombinaison soit réversible nous assure que la distribution de masse $c(L)$ est à l'équilibre thermique, du moins si un temps plus long que le temps de recombinaison typique τ_s (voir chapitre 4) est donné au système pour ajuster la distribution de masse $c(L)$.

Bien que la distribution de masse $c(L)$ ne soit pas fixe a priori, il est possible de la calculer en utilisant les techniques standards de la mécanique statistique.

Pour obtenir l'expression de grandeurs utiles pour caractériser nos polymères vivants, telles que $\langle L \rangle$ la taille moyenne des chaînes, prenons comme point de départ la distribution d'énergie libre de type Flory-Huggins [14], si on suppose qu'il n'y a pas de corrélations entre les chaînes :

$$\Omega[c(L)] = \sum_L c(L) [\ln(c(L)) + E - f_{\text{end}}(L, \rho) + \mu L] \quad (3.2)$$

où le premier terme est un terme d'entropie de mélange qui traduit l'indiscernabilité des chaînes ayant la même taille L , le terme $E - f_{\text{end}}$ est un terme d'énergie libre de la chaîne et le dernier représente le multiplicateur de Lagrange μ qui tient compte du fait que la densité totale de monomères est conservée et qui contient toutes les contributions à l'énergie libre qui sont linéaires en L . μ dépend évidemment du régime de densité étudié. Le deuxième terme est décomposé en deux contributions, le terme E qui correspond à l'énergie de liaison entre deux monomères (voir chapitre 2), alors que f_{end} contient toutes les contributions non-linéaires à l'énergie libre en L et tient compte des conditions du solvant ainsi que du régime de densité considéré. Ce terme correspond à l'énergie libre des bouts de chaîne.

Après minimisation vis-à-vis de $c(L)$, minimisation possible parce que la réversibilité des processus que sont les scissions et recombinaisons nous assure que la distribution $c(L)$ est à l'équilibre, nous obtenons l'expression suivante :

$$\ln(c(L)) + E - f_{\text{end}}(L, \rho) + \mu L + 1 = 0 \quad (3.3)$$

Définissons maintenant une grandeur utile pour la caractérisation des polymères vivants, $\langle L \rangle$, la taille moyenne des chaînes du système :

$$\langle L \rangle \equiv \frac{\sum_L Lc(L)}{\sum_L c(L)} \quad (3.4)$$

le numérateur étant le nombre de monomères présents dans le système et le dénominateur le nombre total de chaînes qui est lui définit ainsi :

$$\sum_L c(L) = \rho / \langle L \rangle = \langle n_{ch} \rangle \quad (3.5)$$

Le rayon de giration R_g est défini comme suit :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\sum_L R_g^2(L)c(L)}{\sum_L c(L)} \quad (3.6)$$

Suivant l'hypothèse d'idéalité de Flory [20], il est attendu qu'une macromolécule de taille L dans un fondu de polymères suive une statistique gaussienne [14, 15], en adoptant une conformation ressemblant à celles des marches aléatoires 'idéales' sur des distances bien plus grandes que le diamètre des monomères. La justification communément acceptée est que les forces de volume exclu *intrachânes* et *interchânes* se compensent les unes des autres dans les systèmes denses. Une conséquence immédiate de cette hypothèse est que la taille carrée moyenne d'un segment d'une chaîne de taille curvillinéaire $s = m - n$, avec $s \leq L$, se comporte comme :

$$R^2(s) = \langle (r_{m=n+s} - r_n)^2 \rangle_n = b_e^2 s \quad (3.7)$$

dans le cas où les deux monomères m et n sont suffisamment séparés le long de la chaîne et que les corrélations locales peuvent être négligées ($s \gg 1$). r_i est le vecteur position du monomère i . Il est évident que la distance bout-à-bout pour une chaîne de taille L est alors $R_e \equiv R(s = L) = b_e \sqrt{L}$.

Enfin, pour les chaînes dans les systèmes polydisperses, le facteur de forme intramoléculaire $F(q)$, grandeur qui a beaucoup d'importance expérimentalement, s'écrit [33] :

$$F(q) = \frac{\sum_L Lc(L)F_L(q)}{\sum_L Lc(L)} \quad (3.8)$$

où $F_L(q) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \exp(i\vec{q} \cdot r_{ij}^{\vec{r}})$ est le facteur de forme d'un système monodisperse de chaîne de taille L et \vec{q} est le vecteur d'onde. Si on utilise la relation 3.4, il vient que $\sum_L Lc(L) = \langle L \rangle \sum_L c(L)$, ce qui conduit à $\sum_L Lc(L) = \rho$ si on utilise l'équation 3.5. Il vient donc que :

$$F(q) = \sum_{L=1}^{\infty} \frac{c(L)}{\rho} \sum_{i=0}^L \sum_{j=0}^L \exp(i\vec{q} \cdot r_{ij}^{\vec{r}}) \quad (3.9)$$

Il s'agit de définitions génériques ne dépendant pas du régime de densité étudié. La dépendance en densité ρ se retrouve dans le multiplicateur de Lagrange μ et la forme qu'adopte f_{end} et fera l'objet de discussion dans les sections suivantes.

3.2.b Chaînes gaussiennes

Considérons d'abord le cas des chaînes gaussiennes, c'est-à-dire des chaînes qui suivent des marches aléatoires sans corrélations. Dans ce cas, f_{end} est une constante indépendante de L . Il s'ensuit que le multiplicateur de Lagrange s'écrit sous la forme suivante :

$$\mu = \frac{1}{\langle L \rangle} \quad (3.10)$$

Ce résultat est obtenu à partir de l'équation 3.4. En passant à la limite intégrale, nous avons que :

$$\langle L \rangle \simeq \frac{\int_0^{\infty} dL L \exp(-\mu L)}{\int_0^{\infty} dL \exp(-\mu L)} \quad (3.11)$$

qui donne comme résultat :

$$\langle L \rangle \simeq \frac{1}{\mu} \frac{\Gamma(1)}{1} \quad (3.12)$$

où $\Gamma(1) = 1$.

Si on injecte le résultat de l'équation 3.10 dans l'équation 3.3, cela nous conduit à la relation suivante pour la distribution de masse :

$$c(L) = \frac{\rho}{\langle L \rangle^2} \exp(-L/\langle L \rangle) \quad (3.13)$$

puisque $c(L) = A \exp(-\mu L)$ et, avec les équations 3.10 et 3.5, il vient que $A = \rho \mu^2$. Si nous insérons dans l'équation 3.4, nous obtenons le résultat suivant pour la taille moyenne :

$$\langle L \rangle \sim \rho^{1/2} e^{E/2} \quad (3.14)$$

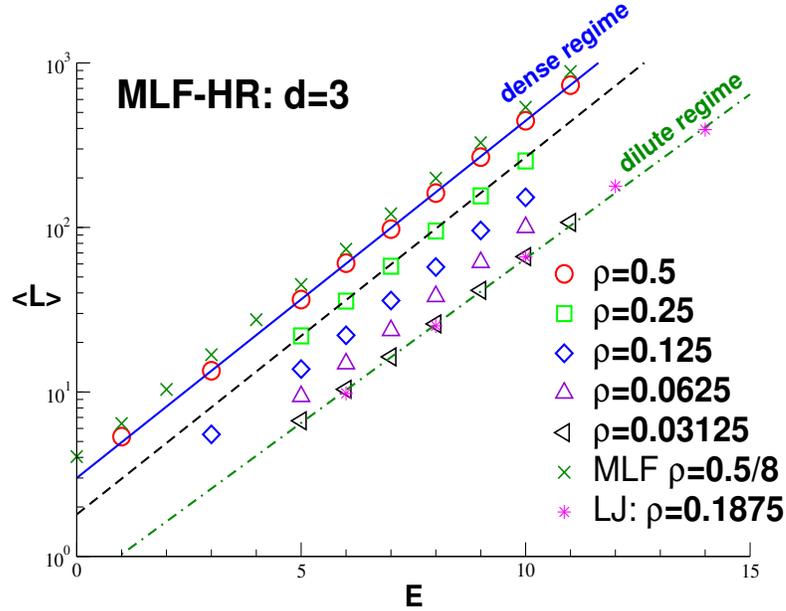


FIG. 3.1 – Taille moyenne des chaînes en fonction de l'énergie de liaison E . Le comportement exponentiel avec l'exposant $1/2$ attendu dans le cadre de l'hypothèse de Flory est bien observé pour les systèmes denses. Il est aussi reporté les valeurs pour le MLF classique qui donnent aussi le comportement champ moyen. Pour la plus basse densité, l'exposant semble se rapprocher de celui du régime dilué, légèrement plus faible que $1/2$. Aussi portés sur le graphique, les résultats obtenus pour les modèles du MLF classique (symbole croix) et du LJ-FENE (symbole étoile). Pour ce dernier, le fait que les chaînes soient plus courtes est dû à l'addition du potentiel FENE qui abaisse l'énergie de liaison effective.

Une autre conséquence du traitement de chaînes gaussiennes est que le rayon de gyration prend la forme suivante [15] :

$$R_g(L) \simeq \frac{b_e}{\sqrt{6}} L^{1/2} \quad (3.15)$$

comme le montre la figure 3.4. Il est souvent utile d'introduire la quantité $a^2 = b_e^2/6$.

Dans le cas des chaînes gaussiennes, comme le suggère l'hypothèse de Flory, on peut aussi s'écrire le facteur de forme (voir equation 3.9) sous la forme [34] :

$$F(q) = \sum_{L=0}^{\infty} \mu^2 \exp(-\mu L) \sum_{i=0}^L \sum_{j=0}^L \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (3.16)$$

ce qui donne, après calcul en passant à la limite intégrale :

$$F(q) = \frac{2}{\mu} \frac{1}{1 + q^2 a^2 / \mu} \quad (3.17)$$

Les résultats prédits dans le cadre de l'approximation des chaînes gaussiennes se trouvent être confirmés par les résultats de nos simulations (voir figures 3.1, 3.3, 3.4) pour notre système dense.

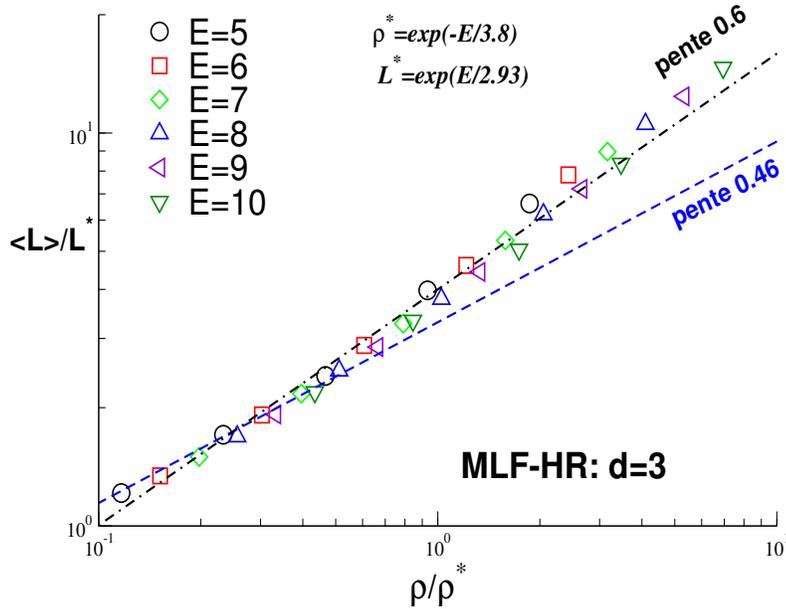


FIG. 3.2 – Tracé d'échelle en fonction de la variable réduite ρ/ρ^* de la variable $\langle L \rangle/L^*$. L'exposant du régime semi-dilué $\alpha_s = 0.60$ est mis en évidence. Le régime dilué à trois dimensions a été traité par Milchev, Wittmer et Cates [18].

La figure 3.1 nous montre la taille moyenne des chaînes $\langle L \rangle$ en fonction de l'énergie E pour différentes densités. On observe pour les deux densités présentées les plus hautes l'exposant $1/2$ qui est attendu dans le cadre de l'hypothèse de Flory (trait continu). Les données sont en accord avec celles obtenues pour le MLF classique (symbole croix sur le graphique). Pour le régime dilué, on observe un exposant plus faible qui correspond à la valeur attendue pour un tel régime. Il est important de noter que les chaînes obtenues avec le potentiel de Lennard-Jones+FENE sont plus courtes que celles obtenues avec le MLF. Ceci est dû au fait que l'énergie de liaison effective est plus basse à cause de la présence du potentiel de FENE.

La figure 3.2 montre un tracé d'échelle de $\langle L \rangle$ en fonction de la variable réduite ρ/ρ^* . Nous voyons apparaître l'exposant $\alpha_s = 0.6$ [18] pour le comportement de $\langle L \rangle$ en fonction de ρ , qui correspond au régime semi-dilué/dense pour un système à trois dimensions.

La figure 3.3 montre la distribution de taille des chaînes pour différentes énergies dans le régime dense. On effectue un tracé de loi d'échelle en introduisant la variable réduite $x = L/\langle L \rangle$ afin de mettre en évidence le comportement exponentiel prédit (voir équation 3.13), ce qui est bien le cas si on se limite à une analyse superficielle de cette distribution (voir section 3.5.b pour une analyse plus détaillée de cette dernière).

Le rayon de giration en fonction de la taille moyenne $\langle L \rangle$ est représenté sur la figure 3.4.a. On voit que, pour le régime dense, le rayon de giration suit un comportement gaussien, dû à l'écrantage des corrélations à longue portée, caractérisé par l'exposant $\nu = 0.5$ aussi bien pour le MLF hors-réseau que pour des sphères de Lennard-Jones. La figure 3.4.b montre quelques tailles

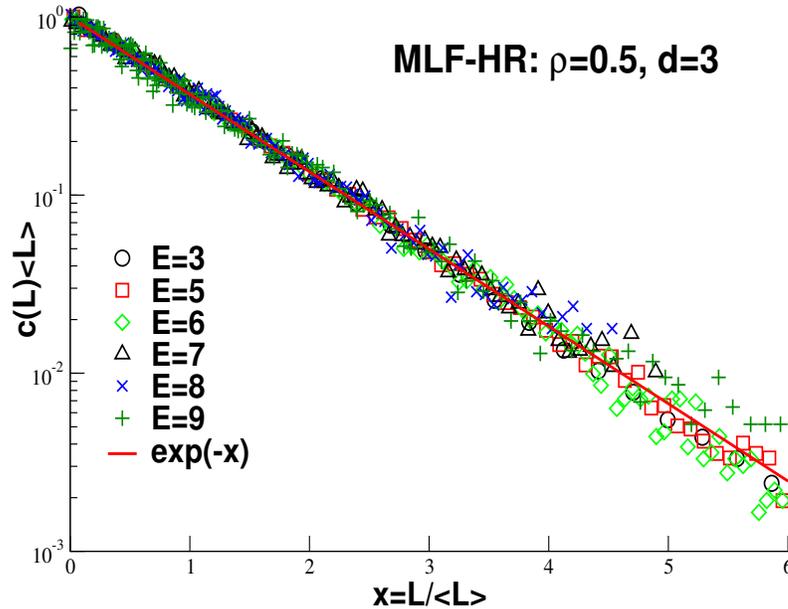


FIG. 3.3 – Distribution de taille de chaîne normalisée par la longueur moyenne en fonction de la variable réduite $L/\langle L \rangle$ pour différentes énergies. Elles confirment essentiellement le comportement $\exp(-L/\langle L \rangle)$, puisque la contribution linéaire à l'énergie libre peut être incorporée dans le multiplicateur de Lagrange μ , ce qui est consistant avec l'hypothèse de Flory. Cette interprétation est en effet suffisante lorsqu'on se limite à une analyse superficielle de la distribution de taille.

caractéristiques du système en régime dense. On voit que la distance bout-à-bout R_e et le rayon de gyration R_g ont le même comportement en $L^{1/2}$, et le facteur entre ces deux tailles est bien le $\sqrt{6}$ attendu. Plus important est que la distance moyenne h (voir figure 1.3) entre deux bouts de chaîne suit une loi en $L^{1/3}$, d'où des valeurs inférieures à R_e si l'on considère des chaînes suffisamment longues (ici pour des valeurs de $E > 3$) pour avoir des enchevêtrements.

3.3 Régime dilué

Dans le cadre du régime dilué, f_{end} dépend de la taille des chaînes selon, si on considère que l'on est en présence d'un bon solvant à une constante additive près :

$$f_{\text{end}}(L) = (\gamma_0 - 1) \ln(L) + cst \quad (3.18)$$

où γ_0 est un exposant universel caractérisant le régime dilué [14]. Le multiplicateur de Lagrange est alors $\mu = \gamma_0/\langle L \rangle$. Il est évident que la taille moyenne des chaînes se retrouve modifiée comme suit :

$$\langle L \rangle \sim \rho^{\alpha_d} \exp(\delta_d E) \quad (3.19)$$

avec $\alpha_d = \delta_d = 1/(1 + \gamma_0) \approx 0.46$ pour le dilué.

ρ	E	$\langle L \rangle$	$\langle n_{ch} \rangle$	R_e	R_g	h
0.5	3	13.8	9487.5	10.4	2.3	6.0
	5	36.4	3564.3	18.0	7.3	8.3
	6	60.6	2178.4	23.4	9.5	9.8
	7	97.7	1335.1	30.3	12.3	11.6
	8	161.6	809.1	39.0	15.9	13.7
	9	265.2	493.7	50.1	20.4	16.1
	10	445.1	296.8	65.6	26.6	19.2
	11	732.6	177.5	82.9	34.1	22.7
0.125	3	5.5	741.1	6.5	2.7	3.5
	5	13.6	299.6	11.9	4.8	9.5
	6	22.1	185.3	16.1	6.4	11.2
	7	35.9	113.9	21.4	8.6	13.2
	8	57.4	71.2	27.6	11.2	15.4
	9	95.8	42.7	36.9	14.8	18.3
	10	152.4	26.8	47.3	19.1	21.3
	0.0625	5	9.4	13396.6	9.7	3.9
6		14.8	8819.6	13.0	5.2	12.3
7		23.6	5538.2	17.4	6.9	14.4
8		38.1	3437.5	23.1	9.2	16.9
9		61.3	2135.4	30.5	12.2	19.8
10		100.1	1308.1	40.2	16.1	23.4

TAB. 3.1 – Quelques résultats de propriétés statiques pour le MLF hors-réseau à $d=3$ pour trois densités illustrant les limites dense, semi-dilué et dilué. Toutes les configurations ont été créées à ω identique. $h = (\langle L \rangle / \rho)^{1/3}$ est la distance moyenne entre deux bouts de chaînes. Pour les systèmes où h est important, les recombinaisons immédiates entre deux bouts de chaîne prédominent (voir section 4.6).

La figure 3.1 montre les résultats obtenus (voir aussi tableau 3.1) pour le MLF classique et hors réseau. On remarque que, pour la densité diluée, nous confirmons les prédictions théoriques, à savoir que la taille moyenne suit la loi en $\exp(E/(1 + \gamma_0))$ avec $1/(1 + \gamma_0) \simeq 0.46$.

Pour la distribution de masse pour les systèmes dilués, nous avons le résultat suivant :

$$c(L) \simeq \exp(-E)L^{\gamma_0-1} \exp(-\gamma_0 L / \langle L \rangle) \quad (3.20)$$

où $\gamma_0 = 1.1$, ce que nous retrouvons sur la figure 3.5.

La figure 3.4 nous montre pour diverses densités que les propriétés conformationnelles (ici, il s’agit du rayon de giration R_g) de nos polymères vivants correspondent à celles attendues pour des polymères “morts” ayant la taille $\langle L \rangle$. Pour des masses élevées ($L \gg 1$), il est attendu que $R_g \sim \langle L \rangle^\nu$, l’exposant de Flory ν dépendant de la dimension du système d , de la qualité du solvant et de la densité du système.

Dans la limite diluée à trois dimensions avec bon solvant, les monomères préfèrent les interactions avec le solvant et les chaînes se gonflent : $\nu \approx 3/5$ selon l’approximation de Flory, ce qui est assez proche de la valeur exact

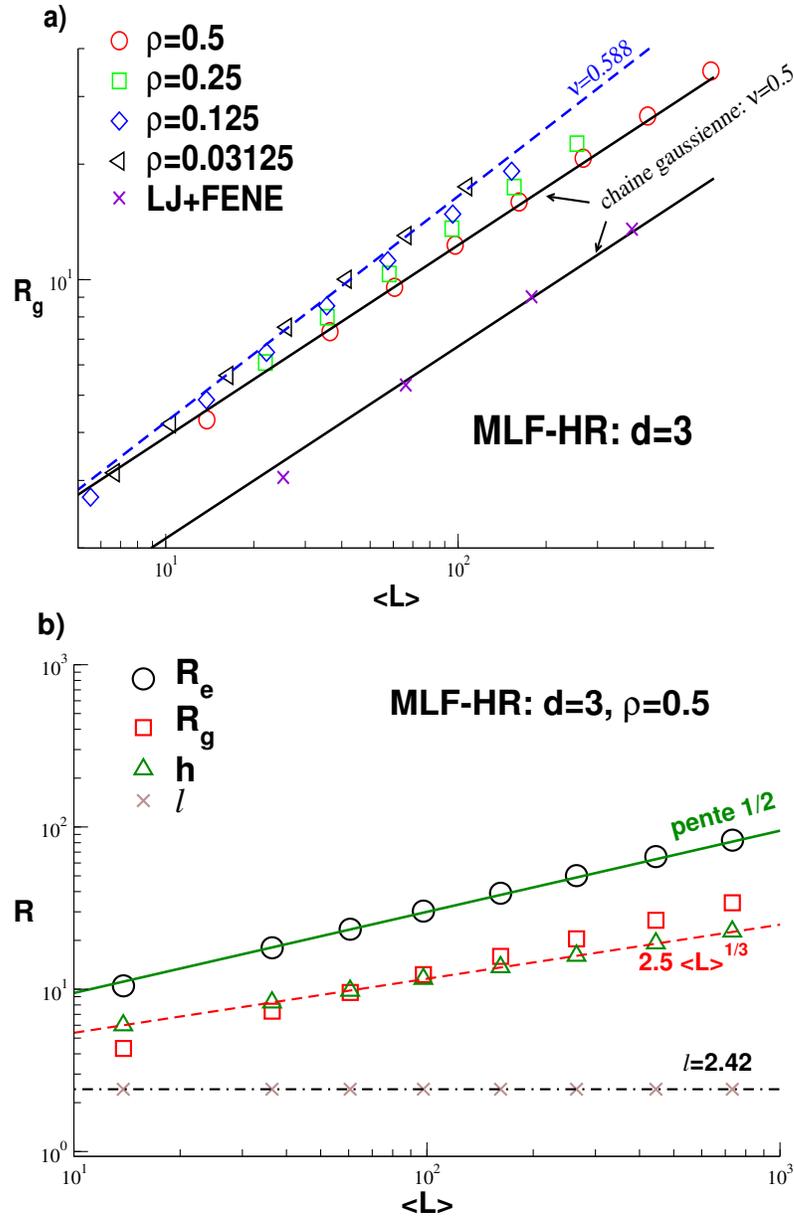


FIG. 3.4 – a) Rayon de giration en fonction de la taille moyenne des chaînes. Pour la densité la plus élevée, les corrélations à longue portée sont écrantées jusqu'à $\langle L \rangle \simeq 10$ et la courbe peut être ajustée par un exposant $\nu = 0.5$ (ligne continue). Dans le régime de plus basse densité, l'exposant de Flory pour une chaîne dans un bon solvant $\nu = 0.588$ (ligne discontinue) apparaît, indiquant plutôt un régime dilué. b) Différentes tailles caractérisant le système. On voit que la distance moyenne h entre deux bouts de chaîne est inférieure à la distance bout-à-bout R_e , si on considère des chaînes suffisamment longues. La taille moyenne d'un lien l reste constante vis-à-vis de $\langle L \rangle$. Malheureusement, nos simulations ne nous ont pas permis d'obtenir des configurations avec $h \ll R_g$, ce qui demande des énergies E plus importantes.

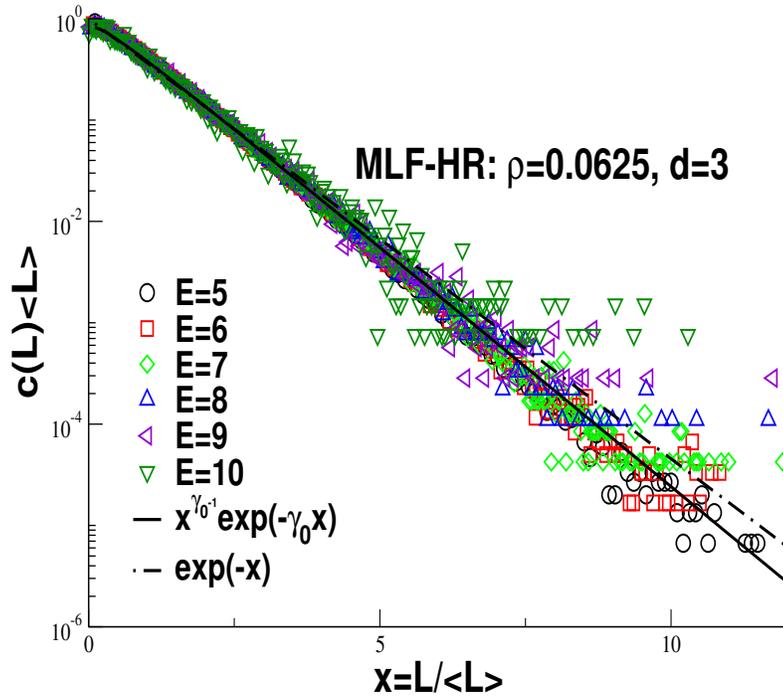


FIG. 3.5 – Distribution de masse dans le régime dilué. On voit que toutes les courbes se confondent sur une même courbe où apparaît l'exposant γ_0 (trait continu), différent du résultat pour le régime dense (trait discontinu).

$\nu = 0.588$ que nous observons pour une densité de $\rho = 0.03125$.

3.4 Régime semi-dilué

En régime semi-dilué, l'expression de f_{end} est différente [14, 8] :

$$f_{\text{end}} = (\gamma_0 - 1) \ln(g) \quad (3.21)$$

où g est la taille du blob, et γ_0 l'exposant correspondant au régime dilué vu dans la section précédente. Le multiplicateur de Lagrange est alors $\mu = 1/\langle L \rangle$. Cette forme vient du fait qu'à cette densité, l'énergie libre des bouts de chaînes devient indépendante de L . On ne considère plus alors des monomères dans le calcul, mais des blobs de taille $\xi(\rho) \propto (g(\rho))^{\nu_0}$.

Il vient alors que :

$$\langle L \rangle \sim \rho^{\alpha_s} \exp(\delta_s E) \quad (3.22)$$

où $\alpha_s = 0.5[1 + (\gamma_0 - 1)/(\nu d - 1)] \approx 0.6$, avec ν étant l'exposant de Flory et d la dimension du système, et $\delta_s = 1/2$ dans le régime semi-dilué. La figure 3.1 montre que la taille moyenne des chaînes en semi-dilué suit bien la prédiction théorique.

La distribution de masse s'écrit, quant à elle, ainsi :

$$c(L) \sim \exp(-E) \exp(-L/\langle L \rangle) \quad (3.23)$$

3.5 Etat fondu : corrections à l'hypothèse de Flory

3.5.a Motivation théorique

Récemment, ce pilier de la physique des polymères qu'est l'hypothèse d'idéalité de Flory a été testé à la fois au niveau théorique [33, 35, 9, 36] et par simulations numériques [9, 36, 37, 38] dans les fondus de polymères "morts" à trois dimensions et dans les couches ultra-minces. L'idée physique générale est reliée au 'trou de corrélation segmentiel' d'un segment de chaîne de taille s à d dimensions. Les fondus de polymères sont essentiellement incompressibles (pour des tailles supérieures au diamètre du monomère) et la densité ρ de tous les monomères ne fluctue pas. D'un autre côté, il est possible qu'un ensemble de sous-chaînes puisse fluctuer, à cause de la contrainte de densité constante. La distribution de densité de monomères $c(r, s)$ du segment devient $c^* = c(r \approx 0, s) \approx s/R(s)^d$ à proximité du centre de masse ($r = 0$) et décroît rapidement aux distances de l'ordre de $R(s)$. Il s'ensuit qu'un second segment (de la même chaîne ou non) ressent une pénalité entropique $U^*(s) \approx c^*(s)/\rho$ quand les deux trous de corrélation se rapprochent.

Dans le cas $d = 3$, l'effet est faible, et un calcul de perturbation standard peut être effectué [15, 34], menant au résultat de l'équation 3.24 (voir annexe A pour des détails).

$$U^*(s) \equiv s/\rho R(s)^3 \sim 1/\sqrt{s} \quad (3.24)$$

Par exemple, pour la taille du segment de chaîne, cela conduit à :

$$1 - \frac{R^2(s)}{b_e^2 s} = \frac{c_e}{\sqrt{s}} \quad (3.25)$$

avec $c_e = \frac{\sqrt{24/\pi^3}}{\rho b_e^3}$ si les distances intermédiaires plus grandes que le monomère ($1 \ll s$) et plus petites que la distance bout-à-bout ($s \ll \langle L \rangle$) sont sondées. Cette dernière contrainte empêche que des physiques additionnelles dues aux effets de bout de chaîne et à la polydispersité, qui devraient en principe être calculée [36], n'apparaissent.

La loi d'échelle de l'interaction effective entre deux segments de chaîne (figure 3.6.a) peut être testée numériquement en calculant la fonction du trou de corrélation $u(r, s)$ défini comme suit :

$$u(r, s) \equiv -\ln \left(\frac{p(r, s)}{p(\infty, s)} \right) \quad (3.26)$$

où $p(r, s)$ est la distribution de paires des centres de masse de tous les segments de taille s . Puisque le trou de corrélation est peu profond pour des valeurs élevées de s , un simple développement conduit à $u(r, s) \approx 1 - p(r, s)/p(\infty, s) \approx c(r, s)/\rho$. La figure 3.6.b montre qu'un tracé d'échelle en termes du rayon de giration mesuré $R(s)$ et de $U^*(s)$ est en effet possible.

Cela confirme que les segments se repoussent les uns des autres pour des valeurs faibles de $r/R(s)$ avec une pénalité entropique $U^*(s) \sim 1/\sqrt{s}$ pour des valeurs de $s \gg 10$.

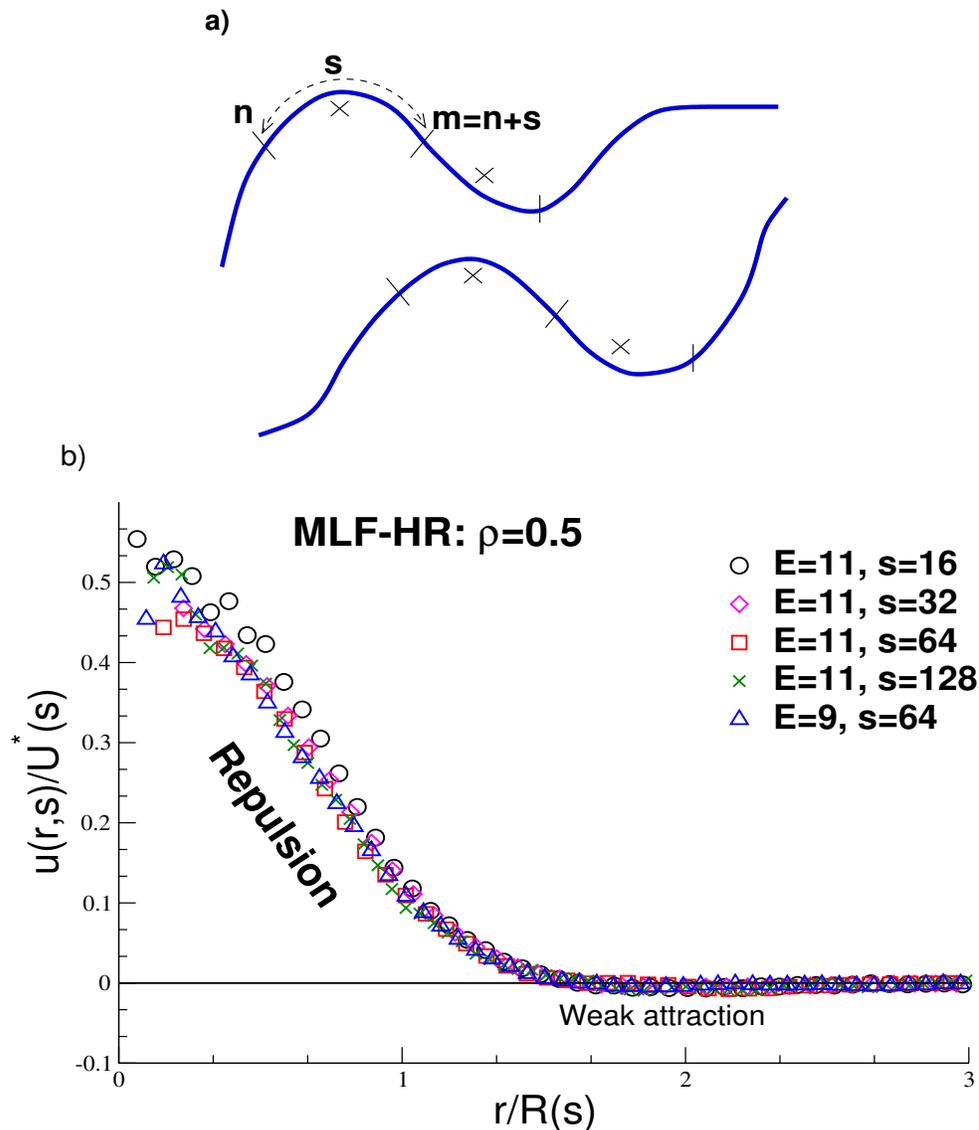


FIG. 3.6 – a) Croquis du découpage en segments de taille s des chaînes. Il est ensuite possible de calculer les corrélations de paire entre les centres de masse de chaque segment dans la même chaîne. b) Fonction de distribution de paire $p(r, s)$ des centres de masse des segments de taille s via la fonction du trou de corrélation $u(r, s)$. Les données pour différentes tailles moyennes de chaîne et tailles de segment convergent vers la même courbe maîtresse en traçant $u(r, s)/U^*(s)$ en fonction de $r/R(s)$ avec $U^*(s) \sim s/\rho R(s)^3$. La fonction est positive pour les faibles valeurs de $r/R(s)$, ce qui indique que les segments se repoussent mutuellement.

3.5.b *Energie libre par chaîne*

Dans le paragraphe 3.2, nous avons vu que l'hypothèse de champ moyen nous conduisait à un terme linéaire en L dans l'exponentielle de la distribution de masse $c(L)$ tel que le montre l'équation 3.13. Pour vérifier l'hypothèse d'idéalité de Flory qui entraîne cette relation, il s'avère intéressant d'étudier

la distribution $c(L)$ plus en détail en regardant les moments d'ordres supérieurs de cette dernière. Ceci est réalisé en introduisant le coefficient de non-exponentialité β_p défini comme suit [33] (voir annexe A) :

$$\beta_p = 1 - \frac{\langle L^p \rangle}{\langle L \rangle^p p!} \quad (3.27)$$

pour des valeurs de $p \geq 2$, et il est alors possible de vérifier si une distribution est réellement exponentielle ou non. Dans le cas où la distribution est exponentielle, ce coefficient β_p doit être exactement 0, quelque soit l'ordre considéré, en accord avec l'hypothèse d'idéalité de Flory. La figure 3.7 montre les résultats obtenus pour la mesure de β_p , où il est clairement visible que ce coefficient a un comportement décroissant vis-à-vis de la taille moyenne $\langle L \rangle$ plutôt que la valeur nulle attendue si nos chaînes étaient idéales.

Il s'avère que nous trouvons que ce coefficient décroît en fait comme $1/\sqrt{\langle L \rangle}$ comme le montre le tracé d'échelle de la figure 3.7, ce qui est attendu par le potentiel typique de trou de corrélation, si les auto-interactions ont de l'importance.

Il existe donc une fonction $f_{\text{end}}(L)$ qui contient la contribution des énergies d'auto-interactions qui est *non* linéaire en L , mais proportionnelle à la profondeur du trou de corrélation de chaque chaîne, $1/\sqrt{L}$. Une sommation sur toutes les interactions montre que $f(L) \simeq c_{ep}/\sqrt{L}$ avec $c_{ep} \equiv \sqrt{27/8}/(\pi^{3/2} \rho b e^3)$. Si nous rajoutons ce terme non linéaire dans la distribution d'énergie libre (equation 3.2), la distribution de taille de chaîne doit dorénavant se conduire comme :

$$c(L) \sim \exp(-\mu L - c_{ep}/\sqrt{L}) \quad (3.28)$$

Il est à noter que le coefficient c_{ep} est petit, ce qui peut expliquer pourquoi cette déviation par rapport au comportement exponentiel de la distribution de taille n'a pas été reportée jusqu'à maintenant.

3.5.c Propriétés conformationnelles

Pour vérifier le résultat prévu par l'équation 3.25 qui peut être réécrite de la manière suivante :

$$R^2(s) \sim s(1 - U^*(s)) \quad (3.29)$$

nous regardons la taille $R^2(s)$ des segments de chaîne curvilinéaires de taille s . Au niveau numérique, $R(s)$ est une quantité importante, puisqu'elle permet une détermination précise de la taille du segment statistique b_e par extrapolation au niveau asymptotique des segments de grande taille au moyen de l'approximation à un paramètre suggérée par l'équation 3.25. Ceci est illustré dans la figure 3.8, où on observe que les chaînes sont gonflées. Comme prédit, le comportement gaussien asymptotique $R^2(s)/s \rightarrow b_e^2$ (trait discontinu) est approché par le bas et la déviation décroît comme $\delta U(s) \propto 1/\sqrt{s}$.

Une violation plus probante de l'hypothèse d'idéalité de Flory peut être obtenue en calculant la fonction de corrélation des liens, laquelle est définie comme le premier polynôme de Legendre [39] :

$$P(s) \equiv \frac{\langle l_n \cdot l_{m=n+s} \rangle_n}{\langle l^2 \rangle} \quad (3.30)$$

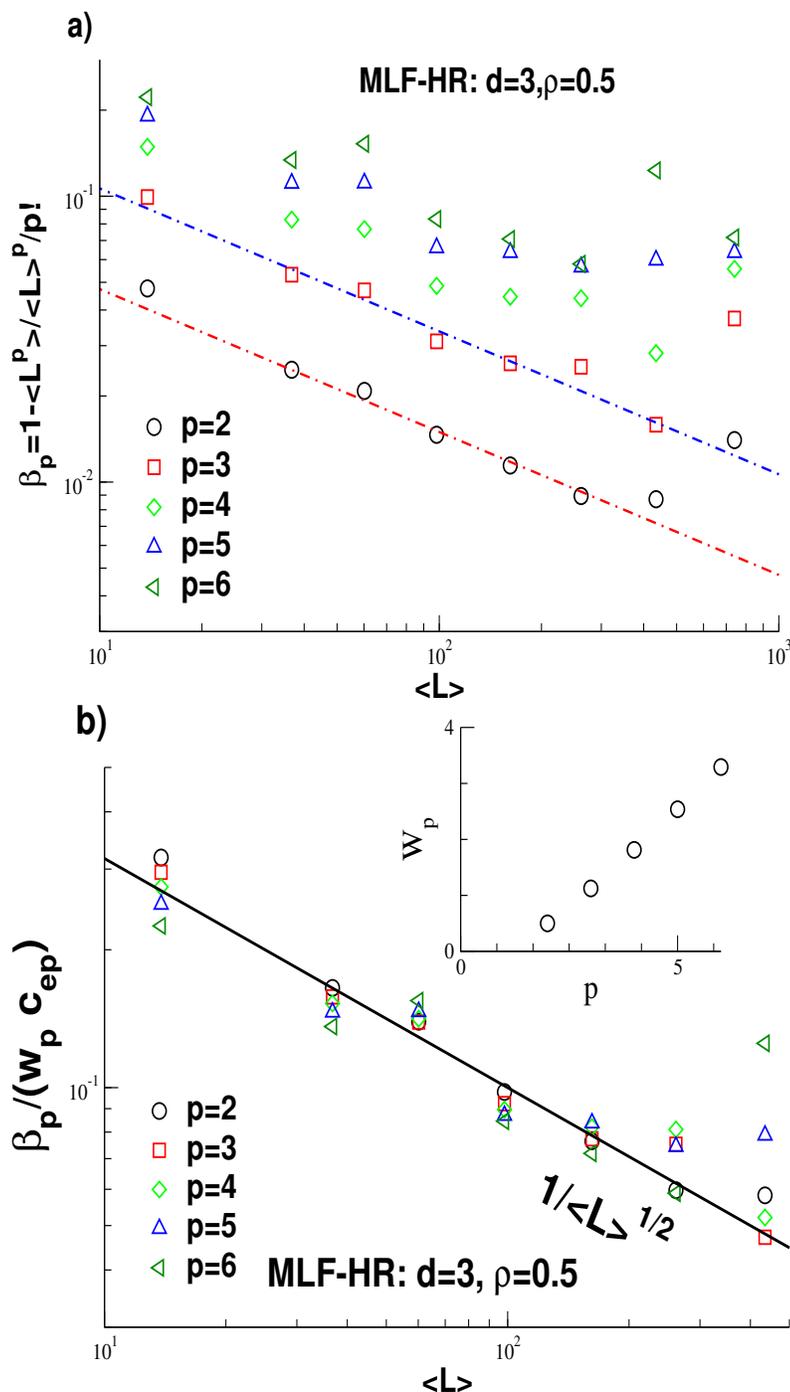


FIG. 3.7 – a) Le coefficient de non-exponentialité β_p en fonction de la taille moyenne $\langle L \rangle$. Une décroissance est observée au lieu de la valeur nulle escomptée, indiquant un écart par rapport à l'hypothèse de champ moyen. b) Si on retrace l'axe vertical en divisant le coefficient β_p par un poids dépendant de l'ordre du moment $w_p c_{ep}$, toutes les données convergent vers une courbe maîtresse qui varie comme $\langle L \rangle^{-1/2}$. Dans l'encart est montré que les poids augmentent avec p , ce qui montre que le tracé d'échelle est significatif.

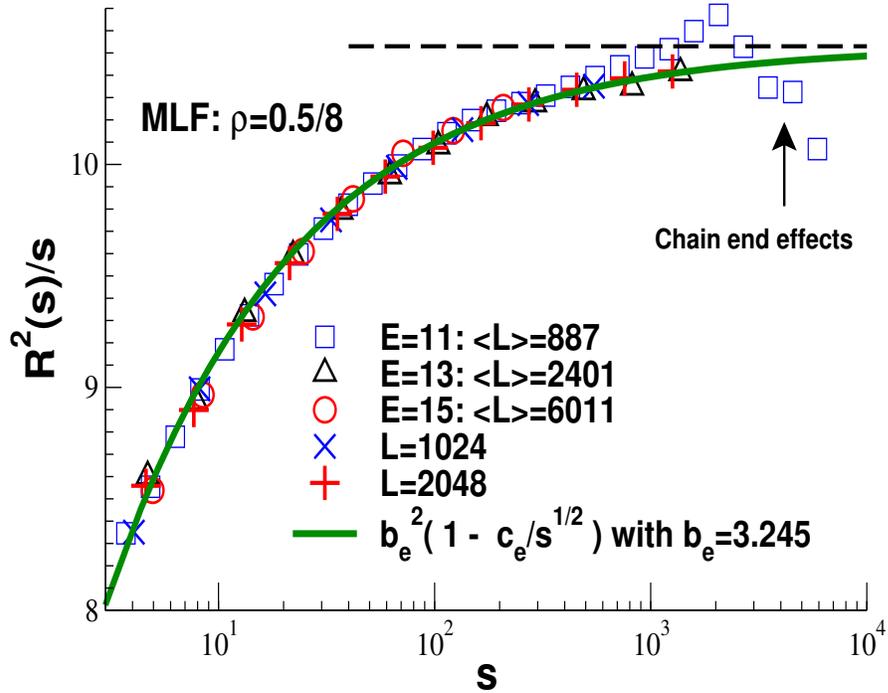


FIG. 3.8 – Distance curvilinéaire $R^2(s)/s$ en fonction de la distance curvilinéaire s . Les mêmes résultats ont été trouvés pour des chaînes “mortes” polydisperses et monodisperses à condition que $s \ll \langle L \rangle$. Nous avons utilisé un tracé logarithmique-linéaire afin de mettre en évidence la loi de puissance sur plusieurs ordres de magnitude de s . Les résultats obtenus approchent le comportement asymptotique par le bas, c’est-à-dire que les chaînes sont gonflées comme le prédit l’équation 3.25. Pour les plus grandes valeurs de s , les effets de bouts de chaîne deviennent importants, mais ne sont pas traités dans ce travail. De plus, la statistique se détériore pour les grands s .

sur tous les bords possibles le long de la distance curvilinéaire $s = m - n \geq 0$ ($n \leq m$) normalisée par la taille moyenne carrée d’un lien $l^2 = \langle l_n^2 \rangle$ (moyenne sur tous les liens formés dans le système). Il peut être montré que $P(s)$ doit décroître exponentiellement si aucun effet de mémoire à longue distance existe, du à la perte multiple d’information récursive le long de la chaîne [20] selon :

$$P(s) \simeq \exp(-s/l_p) \quad (3.31)$$

où l_p est la longueur de persistance, un concept important en physique des polymères qui caractérise la rigidité d’une chaîne.

La fonction de corrélation des liens est en fait la dérivée seconde de $R^2(s)$ par rapport à s :

$$P(s) = \frac{1}{2l^2} \frac{d^2}{ds^2} R^2(s) \quad (3.32)$$

Cela vient des relations suivantes :

$$\partial_n \partial_m \langle (r_n - r_m)^2 \rangle = -2 \langle l_n \cdot l_m \rangle \quad (3.33)$$

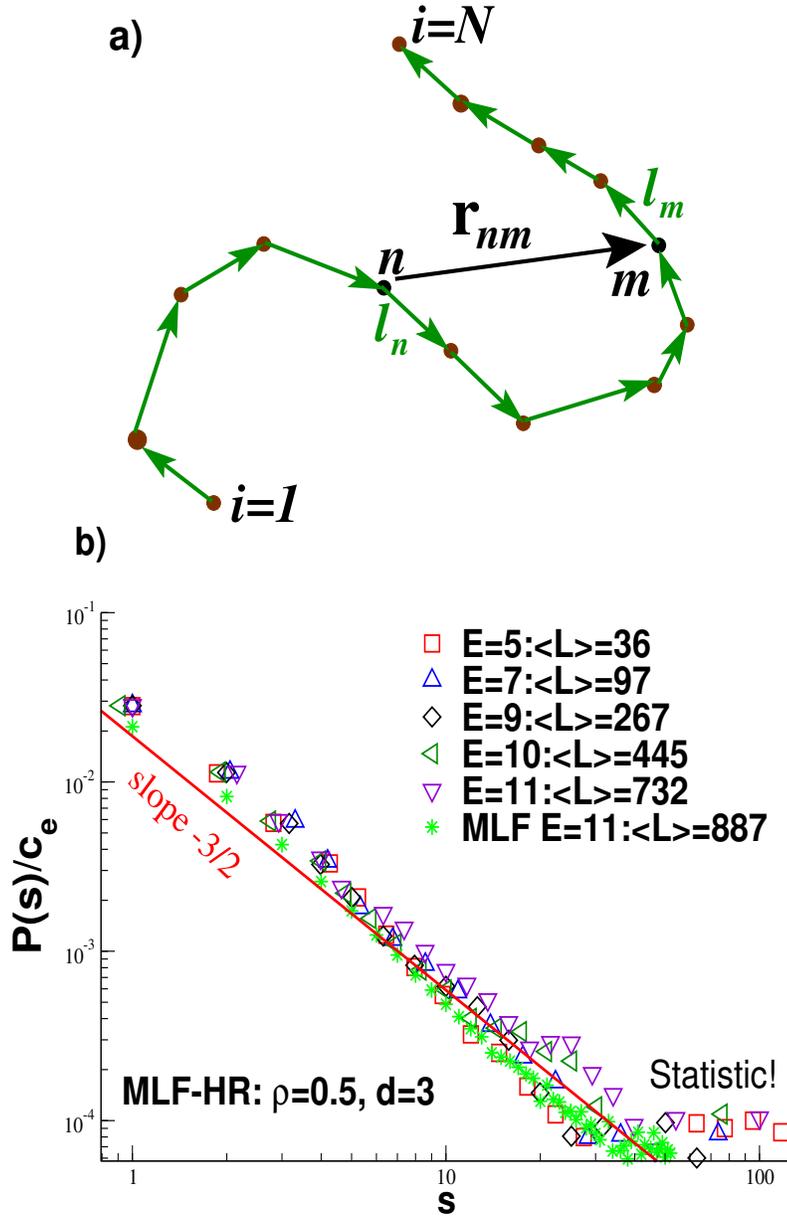


FIG. 3.9 – a) Croquis de la corrélation de liens $\langle l_n \cdot l_{m=n+s} \rangle$ du vecteur lien $l_i = r_{i+1} - r_i$, r_i étant le vecteur position du monomère i . b) Fonction de corrélation de liens en fonction de la distance curvilinéaire s . Supposant que $1 \ll s \ll \langle L \rangle$, toutes les données collapent sur la même loi de puissance $P(s) \sim s^{-3/2}$ au lieu du comportement exponentiel attendu dans l'hypothèse d'idéalité.

$$\partial_n \partial_m f(s = m - n) = -\frac{d^2}{ds^2} f(s) \quad (3.34)$$

où $\partial_n f(n) = f(n+1) - f(n)$. En combinant la relation 3.32 avec l'équation 3.25, il vient naturellement que :

$$P(s) \sim s^{-3/2} \quad (3.35)$$

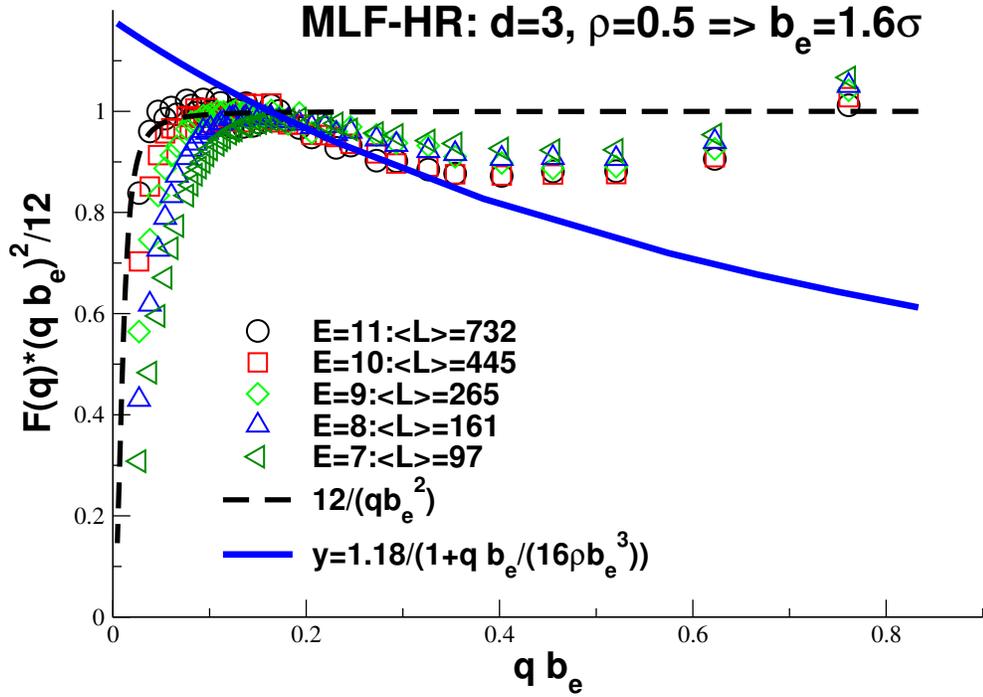


FIG. 3.10 – Représentation de Kratky du facteur de forme $F(q)(qb_e)^2$ par rapport au vecteur d'onde renormalisé qb_e . L'équation 3.36 (trait pointillé), pour $E=10$ en utilisant le rayon de giration mesuré, surestime la valeur du facteur de forme pour $qb_e \approx 1$. Le trait plein indique la déviation par rapport au plateau de Kratky, avec le choix $F^{(0)}(qb_e)^2/12 = 1$. L'accroissement de $F(q)$ pour les valeurs de q les plus larges est dû à des corrélations non-universelles à l'échelle du monomère. De tels effets microstructurels ne sont pas pris en compte par la théorie [34].

pour la fonction de corrélation des liens pour les fondus de polymères, au lieu du comportement exponentiel attendu dans le cas où les chaînes seraient idéales. Ce résultat est parfaitement confirmé et illustré par la convergence des données présentée dans la figure 3.9.

Une autre conséquence de l'hypothèse de Flory sur l'idéalité des chaînes est que la fonction de dispersion intr chaîne, le facteur de forme $F(q)$ (voir equation 3.9) est alors donnée pour des vecteurs d'onde intermédiaires par :

$$F^{(0)}(q) \approx \frac{2}{q^2 a^2} \quad (3.36)$$

A cause de ce comportement en loi de puissance, nous appelons ce régime régime de mesure libre.

Les expériences par diffusion de neutron ont été utilisées de manière intensive pour tester l'hypothèse de Flory [40]. Cette technique permet d'extraire le facteur de forme à partir de l'intensité totale diffusée d'une solution de polymères hydrogénés ou deutérés. En général, on trace $q^2 F(q)$ en fonction de q dans ce que l'on appelle un tracé de Kratky pour révéler l'existence d'un plateau de Kratky dans le régime de mesure libre. Les possibles causes pour

des déviations vis-à-vis de ce plateau sont la rigidité et l'épaisseur des chaînes. Dans certains cas, il est possible que les effets de la rigidité et de l'épaisseur se compensent, ce qui nous conduit à l'observation du plateau de Kratky. Il est donc nécessaire de se montrer prudent dans l'interprétation de ces tracés. Il est généralement admis qu'aucune déviation du plateau de Kratky ne devrait apparaître si tous les facteurs négatifs possibles sont évités et que des chaînes 'fines' et flexibles sont examinées. Il en est bien entendu autrement, puisque des corrélations à longue distance le long de la chaîne sont induites par les interactions répulsives des segments de chaînes dans les systèmes denses que nous avons identifiées précédemment.

La figure 3.10 représente un tracé de Kratky obtenu pour différentes énergies de liaison. Elle montre des déviations par rapport au facteur de forme idéal de la formule de Debye. Plutôt que de rejoindre un plateau, le facteur de forme mesuré dans les simulations décroît de manière continue lorsqu'on augmente q dans le régime de mesure libre.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vérifié les prédictions théoriques sur les propriétés statiques des polymères vivants dans le cadre de l'hypothèse d'idéalité de Flory. Nous avons vu que, en partant de la distribution d'énergie libre de Flory-Huggins (voir equation 3.2), la taille moyenne des chaînes $\langle L \rangle$ suivait le comportement exponentiel attendu (voir equation 3.14 et figure 3.1). Concernant la distribution de masse $c(L)$ (voir equation 3.3), il s'avère que, bien que les résultats semblent correspondre à l'hypothèse de Flory, une analyse des moments supérieurs de $c(L)$ montre qu'une correction en $1/\sqrt{L}$ (voir equation 3.28 et annexe A) est mesurable (voir figure 3.7), ce qui démontre qu'il y a une correction non-linéaire à l'énergie libre.

Nous avons aussi vu que, en mesurant la fonction de corrélation des liens (voir equation 3.30), celle-ci n'obéissait pas au comportement exponentiel attendu si aucun effet de mémoire à longue distance existe, mais montrait une loi de puissance en $s^{3/2}$ (voir figure 3.9).

Enfin, nous avons regardé le facteur de forme $F(q)$ via un tracé de Kratky. Nous avons montré que le plateau de Kratky, qui devrait être rejoint pour des valeurs de q intermédiaires, n'est nullement visible (voir figure 3.10) et qu'une décroissance est observée.

Chapitre 4

Dynamique à l'équilibre et réponse linéaire en volume

4.1 Introduction

Maintenant que les propriétés statiques en volume sont bien comprises, regardons ce qui se passe au niveau de la dynamique pour nos polymères vivants. Bien qu'il s'agisse d'un aspect intéressant de la physique des polymères vivants, les propriétés dynamiques propres à ces derniers ont été peu étudiées [16, 19, 41]. Leur nature transitoire permet de supposer que les systèmes de polymères vivants relaxent de manière différente de celle des polymères "morts". Une partie importante du présent travail a donc porté sur l'étude du comportement dynamique des polymères vivants dans des situations d'équilibre et dans le régime où la réponse linéaire s'applique. Ce qui nous a plus particulièrement intéressé dans ce chapitre a été l'étude des temps de relaxation *effectifs* pour les processus de scission et recombinaison.

La section 4.2 présentera les résultats obtenus par l'utilisation d'une mesure standard pour la dynamique des polymères, le déplacement carré moyen et où nous avons étudié l'effet de la fréquence d'essai ω (voir section 2.4.a) sur cette mesure. Nous verrons ensuite les prédictions attendues pour les coefficients de réaction cinétiques k_s et k_r dans le cadre d'une approximation de champ moyen (section 4.3). Les différentes méthodes qui ont été utilisées pour mesurer ces coefficients seront ensuite introduites et présentées dans les paragraphes suivants (sections 4.4 et 4.5) en relevant les temps de scission τ_s qui leur sont associés. Nous présenterons dans la section 4.6 alors certaines prédictions attendues au-delà du champ moyen qui ont été prévues par des théories récentes [19]. Enfin, nous verrons comment relier ces coefficients aux données dynamiques extraites du déplacement carré moyen (section 4.7).

4.2 Déplacement carré moyen

La première mesure effectuée sur la dynamique des polymères est le déplacement carré moyen de tous les monomères défini ainsi :

$$g_0(t) = \langle (R_i(t) - R_i(0))^2 \rangle_i \quad (4.1)$$

où la moyenne est faite sur tous les monomères $i = 1, \dots, N$. Nous nous sommes limités à l'étude du déplacement carré moyen des seuls monomères à cause de la nature transitoire des chaînes. En effet, définir le déplacement carré moyen pour le centre de masse des chaînes a peu de signification lorsque ces dernières sont soumises à de continuelles scissions et recombinaisons et, de ce fait, le centre de masse d'une chaîne n'est pas conservé. La figure 4.1.a montre les résultats obtenus pour des chaînes relativement longues ($\langle L \rangle \approx 730$), pour différentes valeurs de ω . La figure 4.1.b montre les résultats obtenus pour différentes tailles moyennes en gardant la fréquence ω constante.

Pour les valeurs de E que nous avons simulées, la dynamique est clairement décrite par le modèle de Rouse (voir figure 4.1.b) pour des valeurs $\omega \neq 0$, la reptation apparaissant seulement pour des valeurs de ω proche de 0 (voir figure 4.1.a). Il est important de noter l'existence d'une enveloppe indépendante à la fois de l'énergie de liaison E et de la fréquence d'essai ω et que cette dernière suit $g_0(t) = b_e^2(Wt)^{1/2}$ pour le régime sous-diffusif, où W joue le rôle d'une mobilité locale et b_e est le segment statistique. Pour des fréquences très basses où les polymères peuvent être considérés comme étant quasiment "morts", un régime de reptation $g_0(t) \sim t^{1/4}$ devient visible pour la taille de chaînes considérée. Les scissions et les recombinaisons détruisent rapidement les contraintes topologiques et la dynamique de Rouse apparaît.

Nous remarquons aussi que la diffusion libre caractérisée par un comportement $g_0(t) \sim t$ est rejointe d'autant plus vite que la fréquence d'essai est élevée ou que les chaînes considérées sont courtes. L'explication de ce résultat est que les chaînes longues relaxent plus vite grâce au mécanisme de scission et recombinaison, au lieu de suivre la reptation attendue pour des chaînes "mortes" de taille équivalente.

La figure 4.2 montre les coefficients de diffusion D_s en fonction de ω pour différentes énergies. Nous remarquons que ces coefficients croissent avec la fréquence ω qui augmente, ce qui est en accord avec le fait que la diffusion libre est rejointe plus rapidement lorsque la fréquence est élevée. L'explication de la loi de puissance indiquée, $D_s \sim \omega^{1/3}$, sera donnée dans la section 4.7. Lorsque $\omega \simeq 0$, le coefficient de diffusion devient indépendant de ω et la dynamique est alors celle de polymères "morts" avec une constante de diffusion D_0 pour des chaînes de taille $\langle L \rangle$. Nous observons aussi que, pour des chaînes relativement longues, si ω devient élevée, le coefficient de diffusion change de comportement et tend à croître moins fortement avec la fréquence. Il est attendu que, pour des fréquences très élevées, D_s devienne indépendant de ω . On devrait retrouver la constante de diffusion des colloïdes à cause des scissions et recombinaisons très fréquentes.

4.3 Scissions-recombinaisons : prédictions champ moyen

Un temps important qui caractérise les scissions et recombinaisons est le temps de vie d'un bout de chaîne nouvellement créé. Dans la section 1.2.c, nous avons vu que le temps de scission d'une chaîne avant d'être coupée s'exprimait selon :

$$\tau_s = \frac{1}{k_s \langle L \rangle} \quad (4.2)$$

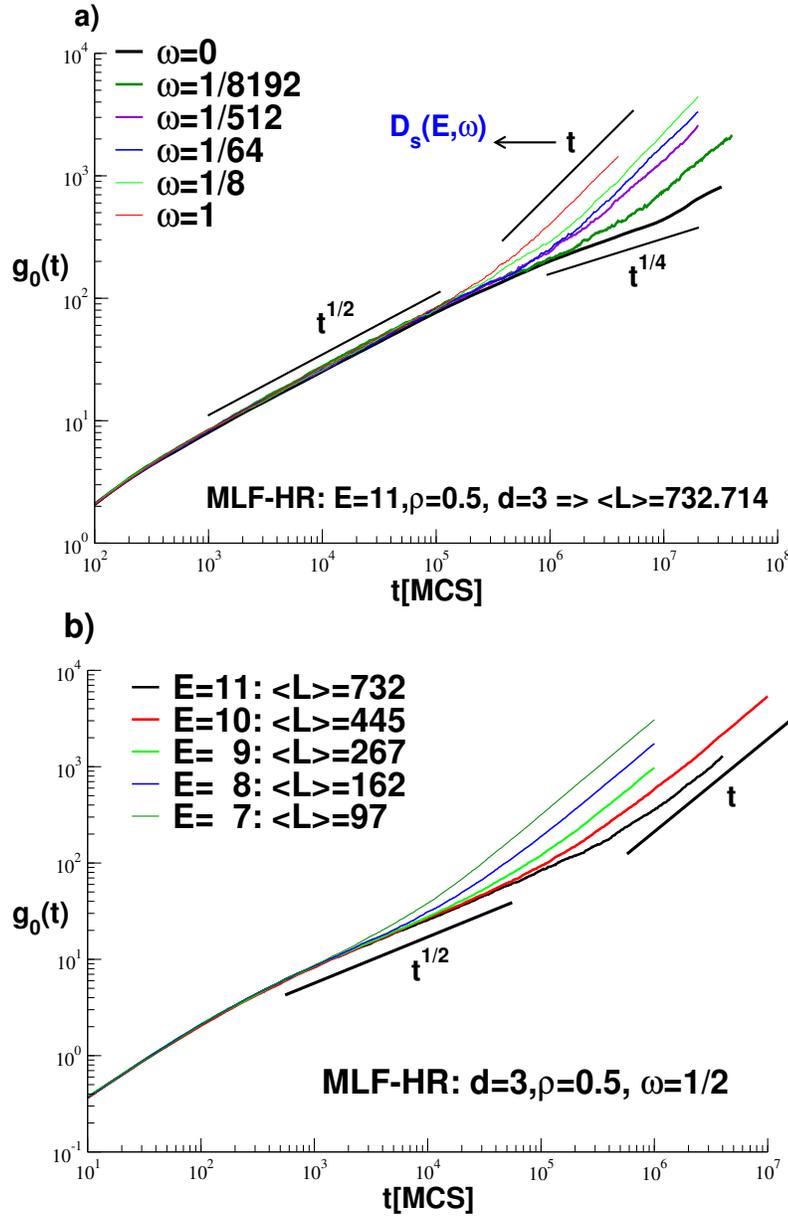


FIG. 4.1 – a) Déplacement carré moyen pour différentes valeurs de ω pour des chaînes de taille moyenne fixe dans le régime dense, où les chaînes sont potentiellement enchevêtrées ($h \ll R_e$). Nous pouvons voir qu'il existe un régime commun en $t^{1/2}$ qui est indépendant de la fréquence imposée. En revanche, nous remarquons que la diffusion libre est atteinte plus rapidement si le nombre de scissions/recombinaisons est élevé. La constante de diffusion $D_s(E, \omega)$ est obtenue comme $\frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} g_0(t)/t$ dans ce régime. Pour des fréquences d'essai proches de 0, on voit apparaître un régime de reptation en $t^{1/4}$. b) Le même tracé pour différentes valeurs de E à ω constant. Nous voyons encore le régime subdiffusif commun pour toutes les tailles de chaînes obtenues. La diffusion libre est atteinte plus rapidement si la masse moyenne est faible.

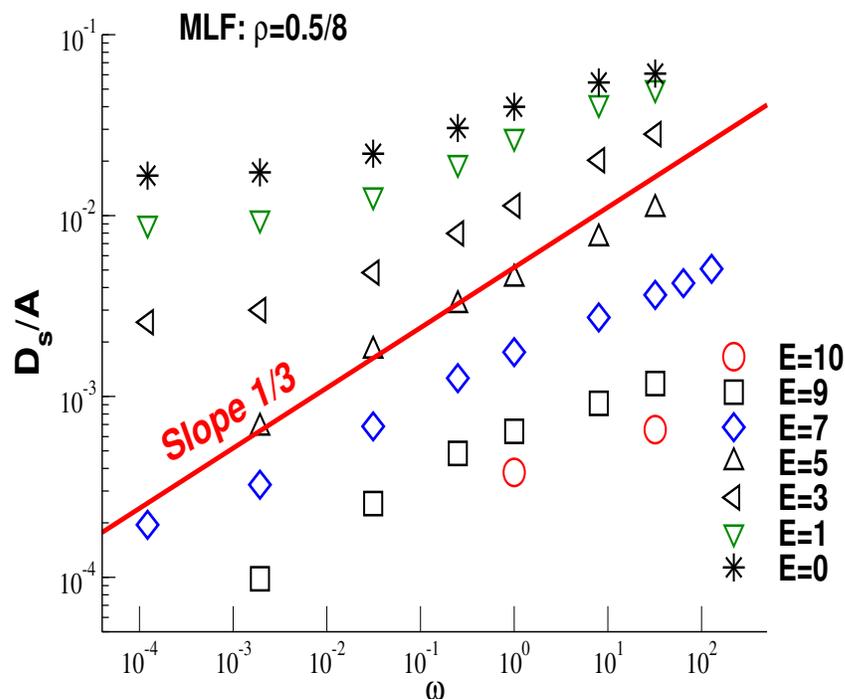


FIG. 4.2 – Coefficients de diffusion propres normalisés par le taux d'acceptation A des déplacements en fonction de la fréquence d'essai ω pour différentes énergies. Nous remarquons que D_s croît avec ω , ce qui correspond au fait que la diffusion libre est rejointe plus rapidement si les scissions et recombinaisons sont importantes. Pour des valeurs très basses de ω (ie $\omega \simeq 0$), il est attendu que le coefficient de diffusion soit le même que celui des polymères "morts", D_0 . Aussi, si la fréquence d'essai devient très élevée, D_s doit aussi devenir indépendant de ω .

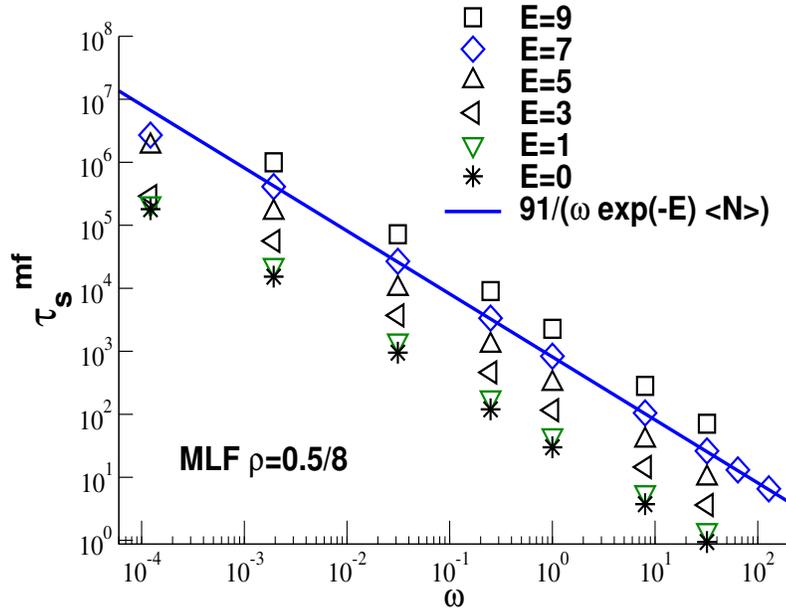


FIG. 4.3 – Temps de vie des bouts de chaînes en fonction de ω . Nous avons mesuré ce temps pour différentes énergies. Le comportement peut facilement être compris en rappelant que le temps de recombinaison doit être égal au temps de scission τ_s^{mf} .

Il nous reste à trouver comment exprimer k_s en fonction des paramètres utilisés. L'équation suivante donne une expression de ce ratio :

$$k_s = k_s^{mf} = \omega \exp(-E) \quad (4.3)$$

où ω représente le nombre de scissions tentées par unité de temps et $\exp(-E)$ la probabilité qu'une scission ait lieu (cela vient de la méthode de Monte-Carlo utilisée pour traiter les scissions et recombinaisons). Cela nous conduit donc à l'expression suivante pour le temps de scission en champ moyen :

$$\tau_s^{mf} = \frac{1}{\omega \exp(-E) \langle L \rangle} \quad (4.4)$$

La figure 4.3 montre le temps de vie d'un bout de chaîne nouvellement créé pour différentes énergies. Il est important de noter que l'approximation de champ moyen nous fait attendre un comportement en $1/\omega$ pour le temps de scission τ_s . Dans le MLF classique, on tente une recombinaison seulement dans une des 108 directions possibles. La fréquence d'essai est alors $\omega \rightarrow \omega/108$, ce qui conduit à un k_s plus petit. Nous allons maintenant présenter deux méthodes pour mesurer le temps τ_s .

4.4 Technique du saut en énergie

La première méthode pour mesurer τ_s est proche, dans le principe, de la technique du saut en température ("T-jump" en anglais) [41, 42]. Dans notre cas, il est équivalent de changer l'énergie de liaison E , notamment dans

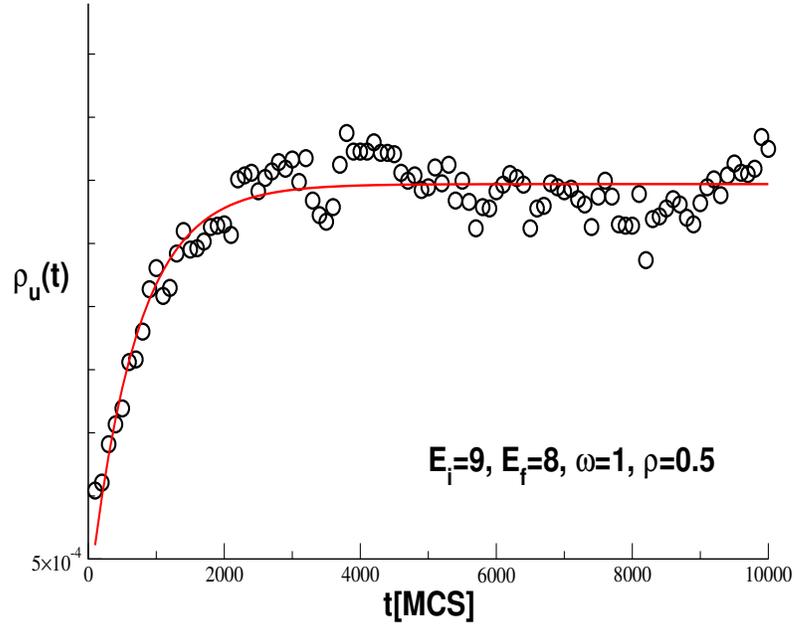


FIG. 4.4 – Exemple d'un saut en énergie. L'augmentation de la densité de bouts non-saturés ρ_u suit bien le comportement prédit par l'équation 4.9 pour un saut d'une seule unité d'énergie. Nous avons varié l'amplitude du saut en énergie $E_f - E_i$ pour montrer que les constantes k_s et k_r ne dépendent pas de cette dernière (voir section 5.3).

les simulations MLF et Monte-Carlo. Cette méthode consiste à partir d'un système à l'équilibre, avec une taille moyenne pour les chaînes correspondant à l'énergie donnée puis de changer la valeur de cette énergie afin de mettre le système hors équilibre. On relève alors comment la taille moyenne des chaînes évolue au cours du temps jusqu'au nouvel équilibre.

Il est important de noter que nous sommes à densité constante. Cette dernière est la somme de deux termes :

$$\rho = \rho_u + \rho_s \quad (4.5)$$

où $\rho_u = 2\rho/\langle L \rangle$ est la densité de monomères non saturés, c'est-à-dire ayant au minimum un lien encore libre, et ρ_s la densité de monomères saturés, c'est-à-dire dont tous les liaisons sont occupées. L'équation d'évolution s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_u}{\partial t} = -k_s \rho_s + k_r \rho_u^2 \quad (4.6)$$

A l'équilibre, il est évident que $\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_u}{\partial t} = 0$ et il s'ensuit que :

$$k_s \rho_s = k_r \rho_u^2 \quad (4.7)$$

Si on crée une perturbation $\rho_u = \overline{\rho_u} + \delta \rho_u$ par rapport à la position d'équilibre $\overline{\rho_u}$, on obtient pour la perturbation $\delta \rho_u$ l'équation d'évolution suivante :

$$\frac{\partial(\delta \rho_u)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_s} \delta \rho_u - k_r \delta \rho_u^2 \quad (4.8)$$

où $\tau_s \equiv \frac{1}{k_s L_\infty} = k_s + 2k_r \bar{\rho}_u$ est le temps de scission effectif moyen des liens, avec L_∞ la taille moyenne des chaînes au nouvel équilibre. La solution s'écrit alors comme suit :

$$\frac{\delta\rho_u(t)}{\bar{\rho}_u} = \frac{\delta\rho_u(0)}{\bar{\rho}_u} \left[\left(1 + \frac{\delta\rho_u(0)}{\bar{\rho}_u} \right) \exp(t/\tau_s) - \frac{\delta\rho_u(0)}{\bar{\rho}_u} \right]^{-1} \quad (4.9)$$

qui peut être considérée en première approximation comme étant une exponentielle :

$$\frac{\delta\rho_u(t)}{\bar{\rho}_u} \simeq \frac{\delta\rho_u(0)}{\bar{\rho}_u} \exp(-t/\tau_s) \quad (4.10)$$

où $\delta\rho_u(0) = \rho_u(0) - \bar{\rho}_u$ est la différence entre l'état à l'instant $t = 0$ et l'état final.

La figure 4.4 montre un exemple d'un saut en énergie. L'approximation exponentielle donne un fit très proche de l'évolution réelle. Cette approximation perd, par contre, de sa précision lorsque le saut en énergie devient trop grand (typiquement de l'ordre de 3 à 4 unités d'énergie). L'avantage de la méthode du "Ejump" est qu'elle nécessite un temps de simulation court en contrepartie de devoir faire plusieurs simulations afin d'avoir une statistique convenable. Les valeurs de τ_s obtenues par cette méthode sont indiquées dans le tableau 4.1 et dans la figure 4.5

E_f	ω	1	1/8	1/64	1/256	1/512	1/2048	1/8192
5	τ_s	21	75	$1, 8.10^2$	$4, 3.10^2$	$7, 0.10^2$	N/A	$9, 7.10^3$
6	τ_s	75	$1, 8.10^2$	$3, 0.10^2$	$7, 0.10^2$	$1, 2.10^3$	$5, 0.10^3$	$1, 5.10^4$
7	τ_s	$3, 0.10^2$	$5, 0.10^2$	$7, 2.10^2$	$1, 5.10^3$	$2, 5.10^3$	$9, 0.10^3$	$2, 9.10^4$
8	τ_s	$7, 0.10^2$	$9, 0.10^2$	$1, 8.10^3$	$2, 8.10^3$	$5, 0.10^3$	$1, 6.10^4$	$4, 2.10^4$
9	τ_s	$2, 0.10^3$	$3, 2.10^3$	$4, 5.10^3$	$7, 0.10^3$	$8, 2.10^3$	$2, 2.10^4$	$9, 4.10^4$
10	τ_s	$4, 0.10^3$	$4, 5.10^3$	$1, 2.10^4$	N/A	$2, 1.10^4$	$4, 0.10^4$	$1, 5.10^5$
11	τ_s	$1, 2.10^4$	$2, 0.10^4$	$2, 5.10^4$	$2, 8.10^4$	$3, 6.10^4$	$5, 5.10^4$	$1, 8.10^5$

TAB. 4.1 – Quelques résultats obtenus pour les temps de scission effectifs τ_s obtenus avec la méthode du saut en énergie comme illustré par la figure 4.4.

La figure 4.5 nous donne les résultats obtenus en utilisant la méthode du saut en énergie (lesquels sont identiques à ceux obtenus en mesurant la probabilité de recombinaison). Nous remarquons que le comportement type champ moyen $\tau_s = \tau_s^{mf} \sim 1/\omega$ devient de moins en moins visible à mesure que nous allons dans le régime des longues chaînes ou que l'on accroisse la fréquence d'essai. Il faut prendre note du fait que nous trouvons le même résultat en utilisant la probabilité de recombinaison (non montré dans le présent chapitre, voir section 5.3.b). Enfin, pour nos chaînes les plus longues, il semble que le temps de scission effectif devienne indépendant de la fréquence d'essai lorsque celle-ci devient élevée.

4.5 Probabilité de recombinaison

Pour confirmer ces valeurs, nous avons utilisé une autre méthode pour déterminer le temps de scission effectif en mesurant la probabilité de recombinaison à l'instant $t = t_2 - t_1$ d'un lien libre nouvellement créé au temps t_1 et

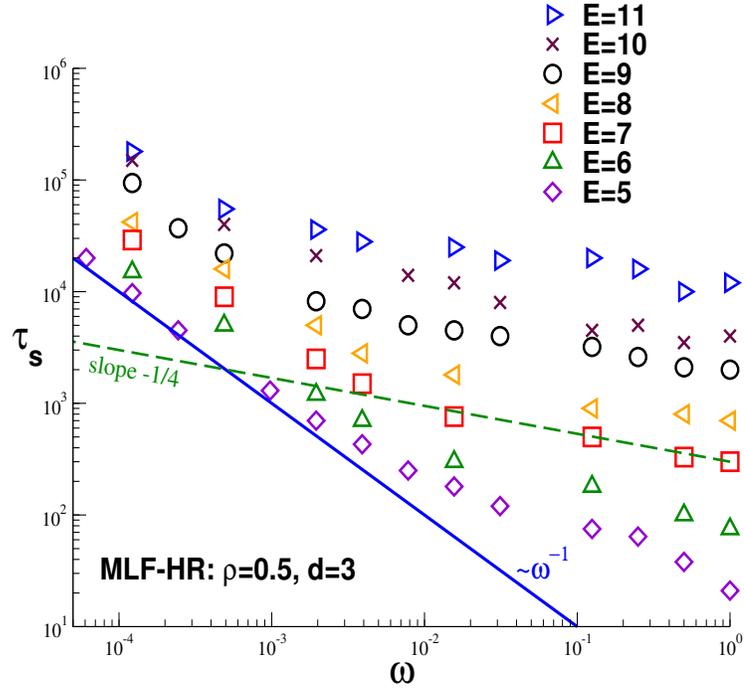


FIG. 4.5 – Résultats pour le temps de scission effectif τ_s en fonction de la fréquence d'essai ω pour différentes énergies finales. Il est clairement visible que le comportement de champ moyen (trait continu) disparaît lorsque l'on considère des chaînes de plus en plus longues et aux ω faibles. De manière systématique, τ_s se retrouve supérieur à la prédiction de l'équation 4.4 si nous augmentons la fréquence d'essai et suit une loi de puissance en $\omega^{-1/4}$ (trait discontinu). Pour des chaînes longues et ω élevées, il est attendu que la dépendance de τ_s en ω devienne plus faible. (Voir figure 4.3 pour le temps de vie.)

reconnecté au temps t_2 . On note le temps où la libération (c'est-à-dire quand s'opère une scission) a eu lieu. Lorsque ce dernier se recombine, on note le temps qui a été nécessaire pour qu'il soit de nouveau connecté. Le comportement attendu, si il n'y a pas de corrélation [16], pour une telle probabilité est :

$$P(t) \sim \exp(-t/\tau_s) \quad (4.11)$$

comme le montre la figure 4.6 pour les temps longs. Le point crucial de ce comportement champ moyen est que le processus de recombinaison est dominé par les bouts appartenant à d'autres chaînes que celle considérée au moment où la scission a eu lieu. Seul la partie correspondante à des temps très courts par rapport au temps de simulation n'obéit pas à ce comportement exponentiel. Cela est dû à la forte probabilité que le lien libre nouvellement créé soit reconnecté avec son partenaire précédant, puisque les liens conservent la mémoire de leurs précédentes occupations même après plusieurs scissions et recombinaisons, avant d'avoir pu diffusé suffisamment.

Par rapport à la méthode précédemment présentée, la mesure de l'histogramme de survie ne nécessite pas de faire plusieurs simulations. Néanmoins, pour avoir un résultat suffisamment précis, elle nécessite des temps de simula-

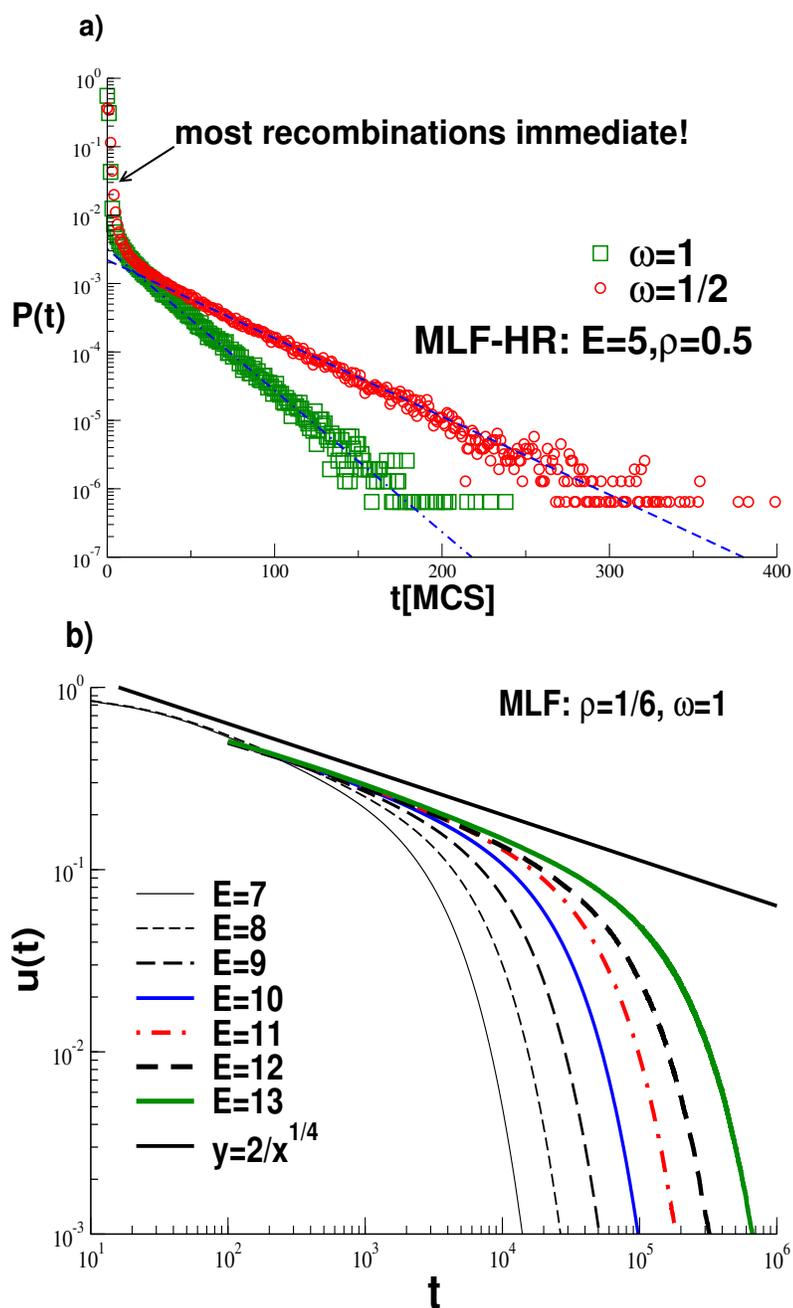


FIG. 4.6 – a) Probabilités de recombinaison pour deux valeurs différentes de ω . Pour les temps longs, la distribution se comporte comme attendue par le champ moyen. Nous remarquons néanmoins que pour des temps très court, la distribution adopte un comportement non-exponentielle sur trois ordres de grandeurs résultant des fréquents retours sur les anciens partenaires. b) La distribution $u(t)$ est la fraction de bouts libres qui le sont encore à l'instant t . On remarque que, plus les chaînes sont longues, plus le régime de diffusion contrôlée devient important. Aux temps longs, on observe la décroissance exponentielle de type Poisson attendue pour des recombinaisons non corrélées.

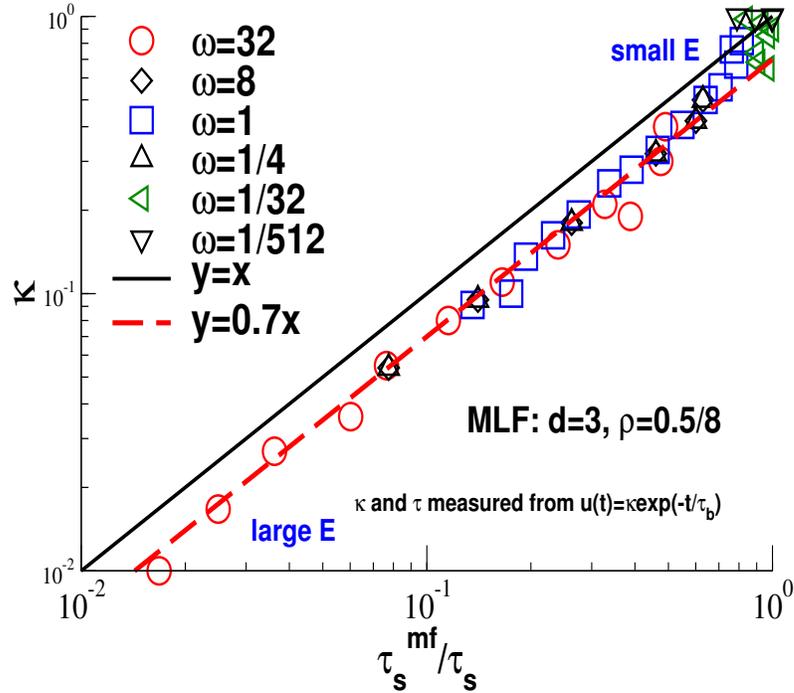


FIG. 4.7 – Coefficient de transmission κ en fonction de la variable réduite τ_s^{mf}/τ_s . Ce résultat confirme que $\tau_s \simeq \tau_s^{mf}/\kappa$

tions de plus en plus longs lorsque la fréquence d'essai diminue ou que l'énergie de liaison augmente.

Pour des raisons statistiques, il est plus avantageux de regarder la fraction $u(t)$ de bouts libres ayant survécu à l'instant t définie comme suit :

$$u(t) = 1 - \int_0^t dt' P(t') \quad (4.12)$$

$u(t)$ est similaire à la variation de la densité de liens non saturés mesurée par la méthode du saut en énergie (voir section 4.4) : $u(t) \sim \delta\rho_u(t)$. Aux temps longs, le nombre de liens encore libres à l'instant t $u(t)$ a un comportement de décroissance exponentielle attendu si le processus est de type Poisson. Nous introduisons le coefficient de transmission κ , afin d'écrire $u(t)$ pour les temps longs ainsi :

$$u(t) = \kappa \exp(-t/\tau_s) \quad (4.13)$$

Nous avons ainsi mesuré le temps de scission τ_s et le coefficient de transmission κ qui sont présentés dans les figures 4.6.b et 4.7. S'il n'existe pas de corrélations entre anciens partenaires, le temps nécessaire pour qu'un bout libre soit reconnecté est τ_s^{mf} et donc $\kappa = 1$. Mais, à cause de l'existence de ces corrélations, seule une fraction κ des bouts libres créés effectue une recombinaison avec un partenaire différent du précédent après un temps $\tau_s = \tau_s^{mf}/\kappa$. La figure 4.7 montre la fraction de bouts libres κ ayant diffusés suffisamment pour ne plus ressentir leur ancien partenaire en fonction de τ_s^{mf}/τ_s . Nous remarquons en effet que $\kappa \approx \tau_s^{mf}/\tau_s$.

4.6 Recombinaisons corrélées

Afin de mieux comprendre le comportement des temps de scission effectifs observés, nous allons maintenant décrire plus en détail les recombinaisons aux temps courts. Nous avons montré que $\tau_s = \tau_s^{mf}/\kappa$, où κ donne la fraction de bouts de chaîne qui recombinent de façon non-corrélée. Il s’agit de regarder $u(t = t_h)$, ce qui nous donne alors κ .

En étudiant la probabilité de recombinaison (voir section 4.5), O’Shaughnessy et Yu ont montré l’existence d’un régime dit de “diffusion contrôlée” [19] en plus du régime de champ moyen. Le fait que les polymères vivants appartiennent à l’un ou l’autre régime dépend de deux temps caractéristiques : le temps moyen pour que deux bouts libres nouvellement créés se reconnectent ensemble, et t_h , le temps nécessaire pour diffuser vers un bout libre appartenant à une autre chaîne. Si le temps moyen pour que les deux bouts se reconnectent est supérieur à t_h , alors une connection avec une autre chaîne a lieu avant que les anciens partenaires soient reconnectés et le comportement est celui prédit par le champ moyen. Si, au contraire, t_h est plus grand que le temps moyen de reconnection, les deux anciens partenaires se reconnectent avant qu’ils aient eu le temps de diffuser vers d’autres bouts. Nous sommes, dans ce cas, en régime de “diffusion contrôlée”. Ce dernier se traduit par un comportement en loi de puissance dans l’histogramme de temps de survie :

$$P(t) \sim t^{-5/4} \quad (4.14)$$

$$u(t) \sim t^{-1/4} \quad (4.15)$$

pour des temps intermédiaires qui a été mis en évidence récemment [43, 44, 45]. La figure 4.8 montre un tracé d’échelle effectif des histogrammes de temps de vie en fonction de la variable réduite t/τ_s . κ représente le coefficient de transmission déterminé par l’amplitude de la branche exponentielle de $P(t)$. Ce régime vient du fait que, même après plusieurs scissions, un lien garde encore en mémoire sa connexion avec le partenaire original. Ainsi, la probabilité $P(t)$ aux temps courts est dominée par les recombinaisons entre partenaires originaux et se comporte comme la seconde dérivée de x_t^3 , le volume exploré par un bout de chaîne libre. Rappelons que $x_t \sim t^{1/4}$ est le déplacement moyen d’un bout de chaîne. La loi en $t^{1/4}$ [15] apparaît puisque le déplacement de la chaîne le long du tube va comme $t^{1/2}$ pendant que la chaîne adopte une marche aléatoire dans l’espace.

La figure 4.9 montre un tracé d’échelle du rapport τ_s/τ_s^{mf} en utilisant la variable réduite $x = \omega t_h$, où t_h est le temps moyen nécessaire pour qu’un bout libre d’une chaîne diffuse vers un bout libre d’une autre chaîne à laquelle le partenaire original n’appartient pas. Ce bout se trouve à une distance typique $h = (\langle L \rangle / \rho)^{1/3}$ qui est la distance moyenne entre deux bouts de chaîne. A partir du déplacement carré moyen, il est aisé de montrer que $t_h \sim h^4$. Ce tracé met en évidence l’existence de deux régimes de comportement. Un régime de type champ moyen est visible pour les chaînes courtes et les fréquences d’essai peu élevées. Le deuxième régime montre une loi de puissance effective en $x^{3/4}$, due à des recombinaisons rapides, pour les chaînes les plus longues qui se coupent fréquemment.

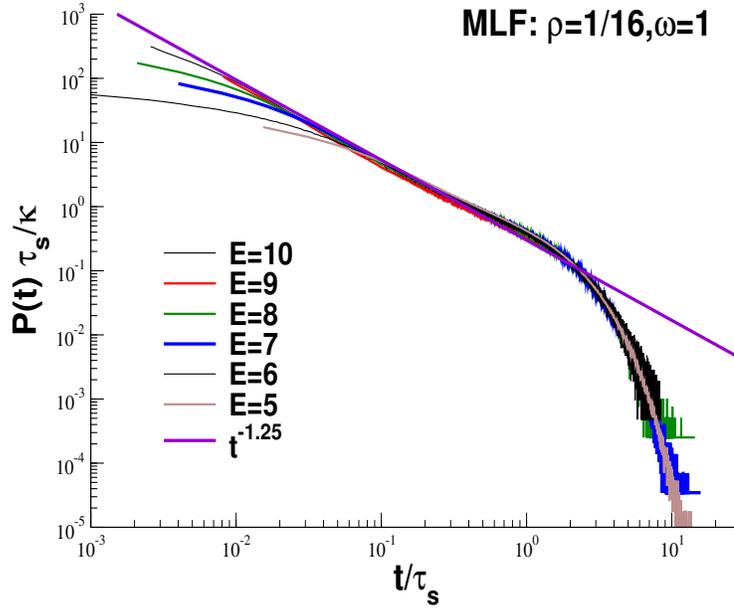


FIG. 4.8 – Tracé d'échelle de la probabilité de recombinaison d'un bout libre pour différentes énergies renormalisée par le coefficient de transmission κ en fonction de la variable réduite t/τ_s pour $\omega = 1$. On observe une convergence des données sur une courbe maîtresse qui obéit à la loi de puissance $t^{-5/4}$ prédite par O'Shaughnessy et Yu [19].

Dans la figure 4.9.b, le trait discontinu indique les temps de scission correspondant au régime de “diffusion contrôlée”. En effet, nous avons $\tau_s = \tau_s^{mf}/\kappa$. κ est donné par la fraction de liens libres restant au temps t_h , qui est le temps auquel cette fraction adopte le comportement de type champ moyen. On a alors que $\kappa \sim t_h^{-1/4}$ et $\tau_s = \tau_s^{mf} * t_h^{1/4}$. Alors on a :

$$\tau_s / \tau_s^{mf} \sim t_h^{1/4} \quad (4.16)$$

4.7 Relation coefficient de diffusion-temps de scission

Nous allons maintenant utiliser les τ_s mesurés pour caractériser la diffusion des monomères dans l'espace. Dans le cas où $x = t_0/\tau_s \ll 1$, c'est-à-dire que le temps nécessaire pour atteindre la diffusion libre t_0 (qui correspond au cas des chaînes “mortes” polydisperses), $D_s/D_0 = 1$, où $D_0 = D(\omega = 0)$ est le coefficient de diffusion pour des polymères “morts” de taille moyenne $\langle L \rangle$ ($D_0 \sim 1/\langle L \rangle$ pour le modèle de Rouse et $1/\langle L \rangle^2$ pour le modèle de reptation) et $t_0 = \langle L \rangle/D_0$ représente le temps terminal de ces mêmes chaînes. La figure 4.10 montre que c'est bien le cas lorsque la fréquence ω est basse ou que les chaînes sont courtes. Nous allons maintenant discuter le comportement pour $x \gg 1$, où on peut supposer le tracé d'échelle suivant :

$$\frac{D_s(\omega)}{D_0} = f(t_0/\tau_s(\omega)) \quad (4.17)$$

Partons du temps de scission moyen d'un segment de taille λ . D'après le

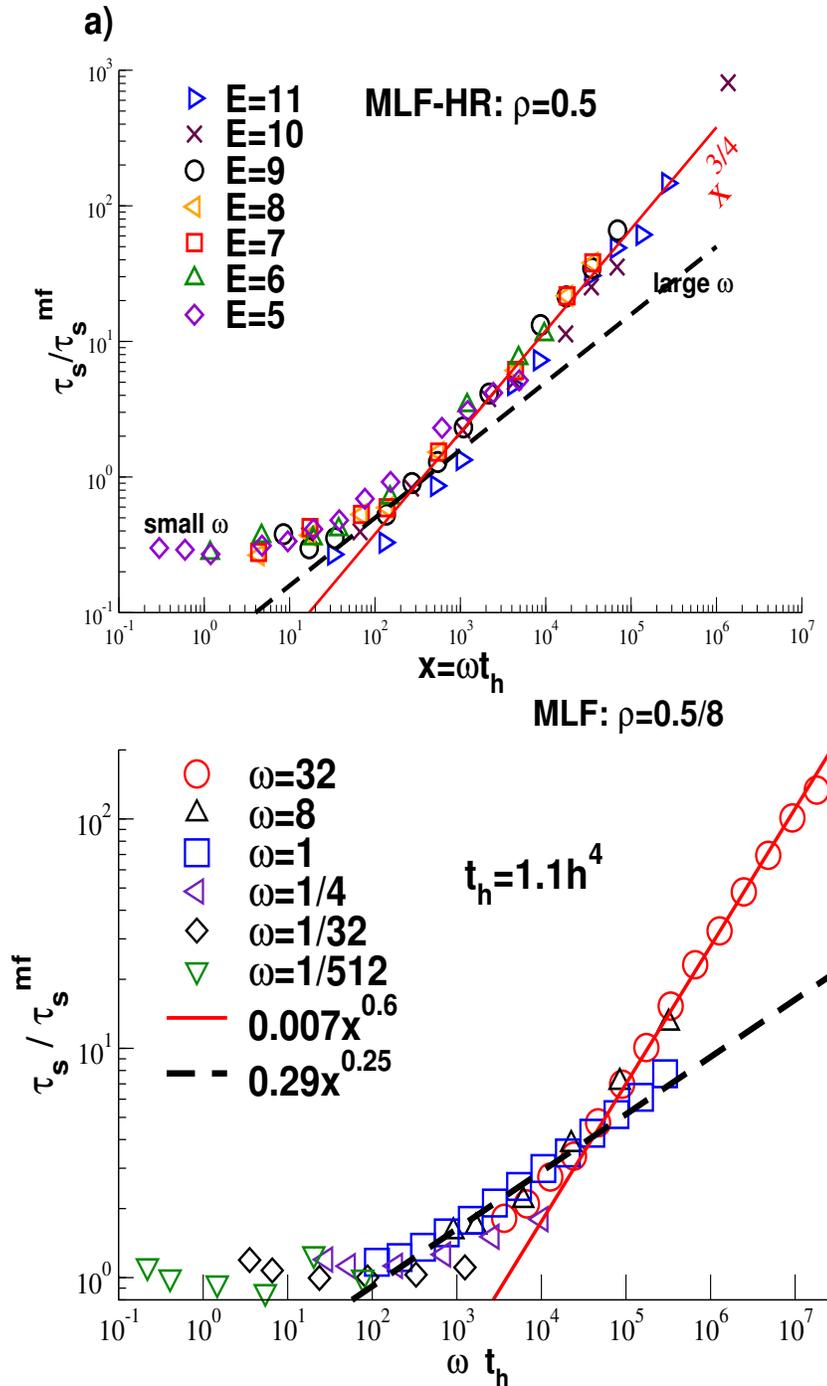


FIG. 4.9 – a) Tracé d'échelle en réchelonnant τ_s par rapport à τ_s^{mf} en fonction de la variable réduite $x = \omega t_h$ pour le MLF hors-réseau. t_h est le temps nécessaire pour qu'un bout de chaîne diffuse jusqu'au plus proche bout appartenant à une autre chaîne. Toutes les données se placent sur une courbe maîtresse où l'on distingue deux régimes. Le premier est le régime champ moyen pour des chaînes courtes et des scissions peu fréquentes. Le deuxième montre une loi de puissance effective en $x^{3/4}$ et correspond au régime où les chaînes sont longues ou se coupent fréquemment. b) Tracé similaire pour le MLF classique. La prédiction suivant la loi de puissance $u(t_h) \sim t_h^{-1/4}$ prédite par O'Shaughnessy est indiquée par le trait discontinu.

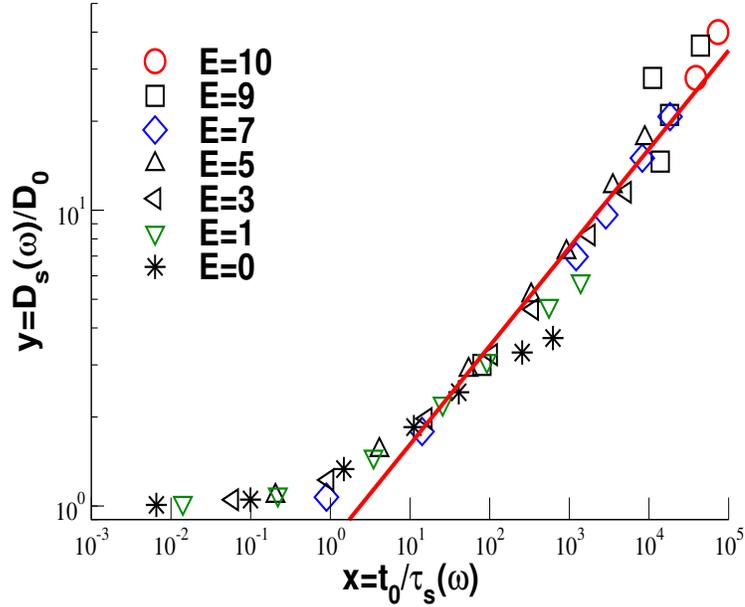


FIG. 4.10 – Tracé d'échelle du coefficient de diffusion $D_s(\omega)/D_0$ en fonction de la variable réduite t_0/τ_s , où t_0 et D_0 indiquent respectivement le temps de diffusion et le coefficient de diffusion pour un systèmes de polymères “morts” ($\omega = 0$).

modèle de Cates, ce dernier s'écrit pour des valeurs de $\lambda \ll \langle L \rangle$:

$$t^*(\lambda) \stackrel{!}{=} \tau_s(\lambda) = \frac{1}{k_s \lambda} = \tau_s(\langle L \rangle) \frac{\langle L \rangle}{\lambda} \quad (4.18)$$

puisque k_s dépend seulement de manière implicite des masses des chaînes (voir section 4.3). Pour des raisons de clareté, nous écrirons $\tau_s(\lambda) = \tau_\lambda$ et $\tau_s(\langle L \rangle) = \tau_s$ dans la suite. Dans le régime de Rouse, nous avons, d'après le déplacement carré moyen $g_0(t) = b_e^2(Wt)^{1/2}$:

$$t^*(\lambda) = \frac{1}{W} \lambda^2 \quad (4.19)$$

ce qui donne :

$$\lambda = (W \tau_s \langle L \rangle)^{1/3} = (W/k_s)^{1/3} \quad (4.20)$$

Avec $r^* = b_e \lambda^{1/2}$ et l'équation 4.19, on obtient :

$$D_s = \frac{r^{*2} b_e^2 W}{6t^* 6\lambda} \sim (W \tau_s \langle L \rangle)^{-1/3} \quad (4.21)$$

Donc le rapport $D_s(\omega)/D_0$ s'écrit :

$$\frac{D_s(\omega)}{D_0} = \frac{b_e^2 W}{6D_0} \left(\frac{W \tau_s \langle L \rangle}{W t_0} \right)^{-1/3} (W t_0)^{-1/3} \quad (4.22)$$

Après calcul, nous arrivons au résultat suivant :

$$\frac{D_s(\omega)}{D_0} = \left(\frac{t_0}{\tau_s} \right)^{1/3} \quad (4.23)$$

Ce résultat explique la pente observée dans la figure 4.10 et, dans la limite où $k_s \sim \omega$, pourquoi on attend $D_s \sim \omega^{1/3}$ dans la figure 4.2.

Si, maintenant, on se place dans le modèle de reptation, nous avons les relations suivantes [16] :

$$\langle L \rangle^2 = D_c t_0 \quad (4.24)$$

$$\lambda^2 = D_c \tau_\lambda \quad (4.25)$$

où D_c est la constante de diffusion curvilinéaire d'une chaîne sur son propre contour. Il vient alors de ces deux relations que :

$$\frac{\langle L \rangle^2}{t_0} = \frac{\lambda^2}{\tau_\lambda} \quad (4.26)$$

Si on reprend l'équation 4.18, nous arriverons à :

$$\left(\frac{\lambda}{\langle L \rangle} \right)^3 = \frac{\tau_s}{t_0} \quad (4.27)$$

qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$\lambda = \langle L \rangle \left(\frac{\tau_s}{t_0} \right)^{1/3} \quad (4.28)$$

Cela conduit aussi au résultat énoncé par l'équation 4.23.

Ce comportement est bien observé pour des valeurs de $x = t_0/\tau_s \gg 1$. Nous avons testé directement l'équation 4.21 dans la figure 4.11, où nous avons tracé D_s en fonction de λ . En effet, nous avons utilisé pour λ d'abord l'équation 4.20 qui utilise le modèle de Rouse (équation 4.19 pour comprendre la courbure.

Maintenant, prenons comme relation de départ la suivante :

$$6D_s \tau_\lambda = R_e^2(\lambda) \quad (4.29)$$

D'après l'équation 3.15, on a $R_e(\lambda) = b_e \lambda^{1/2}$. Nous obtenons alors, en utilisant la relation 1.2 :

$$D_s = \frac{1}{6} b_e^2 k_s \lambda^2 \quad (4.30)$$

d'où le résultat suivant :

$$\lambda = \left(\frac{6D_s}{b_e^2 k_s} \right)^{1/2} \quad (4.31)$$

Ce résultat ne change pas λ par rapport à celui donné par l'équation 4.20 qui utilise le modèle de Rouse. Exprimés dans les unités de la figure 4.10, les données en régime de Rouse et de reptation devraient converger sur la même courbe maîtresse. La figure 4.11 montre un tracé du coefficient de diffusion D_s en fonction de λ tel que définit par la relation 4.31 qui confirme que $D_s \sim 1/\lambda$.

4.8 Conclusion

Nous avons vu que l'existence de la barrière d'activation, sous la forme d'une fréquence d'essai ω , modifie le temps t^* au bout duquel le système rejoint le régime de diffusion libre (voir figure 4.1) en addition de l'effet attendu

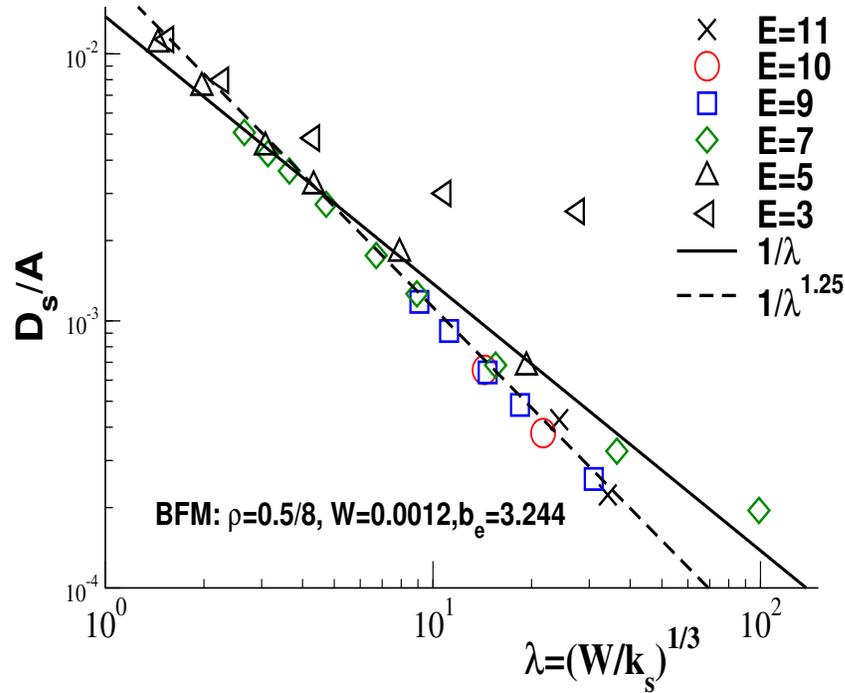


FIG. 4.11 – Coefficient de diffusion en fonction de λ . On voit un régime en λ^{-1} correspond au résultat attendu pour le régime de Rouse. Nous notons que cela demande que $\lambda \ll \langle L \rangle$, ce qui n'est plus le cas pour les petites chaînes ($E < 5$).

de la taille des chaînes. Cela est dû à l'ajout d'un mécanisme de relaxation supplémentaire lié aux perpétuelles scissions et recombinaisons. Nous avons mis en évidence l'importance d'une sous-chaîne de longueur λ qui a juste le temps de diffuser sur sa taille avant de se casser ou de se recombiner.

En utilisant le modèle proposé par Cates [16] et en supposant que les scissions et recombinaisons ne sont pas corrélées, il est admis que le temps de scission effectif τ_s doit aller comme $\tau_s^{mf} \sim 1/\omega$. Utilisant différentes méthodes pour mesurer τ_s , nous avons mis en évidence que l'approximation de champ moyen n'est plus valide dès lors que les chaînes deviennent de plus en plus longues ou que la barrière d'activation diminue (voir figures 4.5 et 4.9).

Parmi les méthodes employées pour déterminer τ_s , la mesure de l'histogramme de temps de survie présente un intérêt particulier. En effet, il est attendu pour ce dernier en champ moyen un comportement exponentiel $\exp(-t/\tau_s)$. Or, il s'avère qu'un régime supplémentaire dit de "diffusion contrôlée", avec $u(t) \sim t^{-1/4}$, est visible pour des temps intermédiaires (voir figure 4.8) dû au fait que chaque bout libre garde la mémoire de son précédent partenaire.

Chapitre 5

Polymères vivants à deux dimensions

5.1 Introduction

Les chapitres précédents nous montraient les propriétés d'un système à trois dimensions, autant au niveau statique que dynamique. Le présent chapitre traitera d'un système plus particulier et académique, les systèmes à deux dimensions purs. L'étude sur les propriétés statiques des systèmes à deux dimensions de polymères vivants a porté sur la vérification numérique des lois d'échelle et notamment des récentes prédictions des exposants de ces dernières. La partie dynamique mettra en évidence que les polymères linéaires dans les systèmes denses à deux dimensions ne suivent pas la dynamique de Rouse, mais une diffusion de type Ameba [9].

5.2 Propriétés statiques

Dans la section 3.2.a, nous avons vu que la distribution d'énergie libre de type Flory-Huggins s'écrivait :

$$\Omega[c(L)] = \sum_L c(L) [\ln(c(L)) + E - f_{\text{end}}(L, \rho) + \mu L] \quad (5.1)$$

Nous rappelons que $f_{\text{end}}(L, \rho)$ s'écrit différemment suivant que l'on ait un régime dilué ou semi-dilué/dense :

$$f_{\text{end}}(L, \rho) = \begin{cases} (\gamma_0 - 1) \ln(L) & , \text{ dilué} \\ (\gamma_0 - 1) \ln(g) + (\gamma_1 - 1) \ln(g/L) & , \text{ semidilué} \end{cases} \quad (5.2)$$

Dès lors, la distribution de masse $c(L)$ s'écrit, en utilisant la même méthode qu'à trois dimensions (voir section 3.2.b) :

$$c(L) \propto \begin{cases} (L/\langle L \rangle)^{\gamma_0 - 1} \exp(-\gamma_0 L/\langle L \rangle) & , \text{ dilué} & (\gamma_0 = 43/32) \\ (L/\langle L \rangle)^{\gamma_1 - 1} \exp(-\gamma_1 L/\langle L \rangle) & , \text{ semi-dilué} & (\gamma_1 = 19/16) \end{cases} \quad (5.3)$$

Dans le régime dense, il est aussi possible d'écrire cette distribution avec d'autres exposants [9] :

$$c(L) \propto (L/\langle L \rangle)^{\nu\Theta_0} \exp(-(1 + \nu\Theta_0)L/\langle L \rangle) \quad (5.4)$$

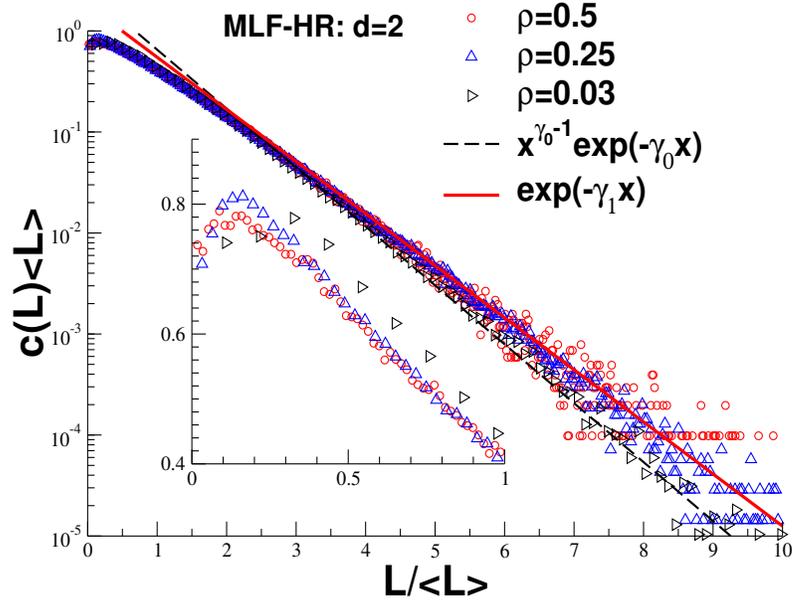


FIG. 5.1 – Distributions de masse des chaînes $c(L)$ des polymères vivants pour un système à deux dimensions normalisées par la longueur moyenne en fonction du nombre de blobs par chaîne $L/\langle L \rangle$ pour l'énergie $E=7$ pour les trois densités indiquées. En trait continu est indiquée la prédiction faite grâce à l'exposant γ_1 pour le régime dense et en trait discontinu l'exposant γ_0 pour le régime dilué. Dans le médaillon, nous voyons un comportement non monotone pour les chaînes courtes.

où $\nu = 1/2$ est l'exposant de Flory et $\Theta_0 = 3/8$ est l'exposant critique pour la probabilité de contact entre les monomères de bout de chaîne. Il vient naturellement que la relation entre γ_1 et ces deux exposants est :

$$\gamma_1 = 1 + \nu\Theta_0 \quad (5.5)$$

La figure 5.1 montre clairement la différence entre les deux régimes de densité, même si la différence entre les deux exposants que sont γ_0 et γ_1 est relativement faible. Malgré cela, la tendance des courbes est nette et en accord avec les prédictions théoriques. Dans le médaillon, nous montrons que les propriétés des chaînes de faible longueur pour noter que les distributions $c(L)$ sont non monotones en accord avec les exposants $\gamma_i > 1$. Ce comportement est dû au fait que les chaînes assez courtes pour être plus petites que la taille du blob sont totalement gonflées et peuvent glisser au travers du réseau formé par des chaînes de taille moyenne $\langle L \rangle$ sans être sérieusement perturbées par les interactions interchaînes [46]. Les chaînes courtes se conduisent essentiellement comme des chaînes isolées. Malheureusement, la taille des chaînes est insuffisante pour montrer la dépendance $c(L) \sim L^{\gamma_i-1}$ attendue pour $L < \langle L \rangle$.

La figure 5.2 montre la taille moyenne des chaînes en fonction respectivement de l'énergie E (figure 5.2.a) et de la densité ρ (figure 5.2.b).

La dépendance en énergie est bien celle attendue par la théorie, à savoir :

$$\langle L \rangle \propto \exp(\delta_i E) \quad (5.6)$$

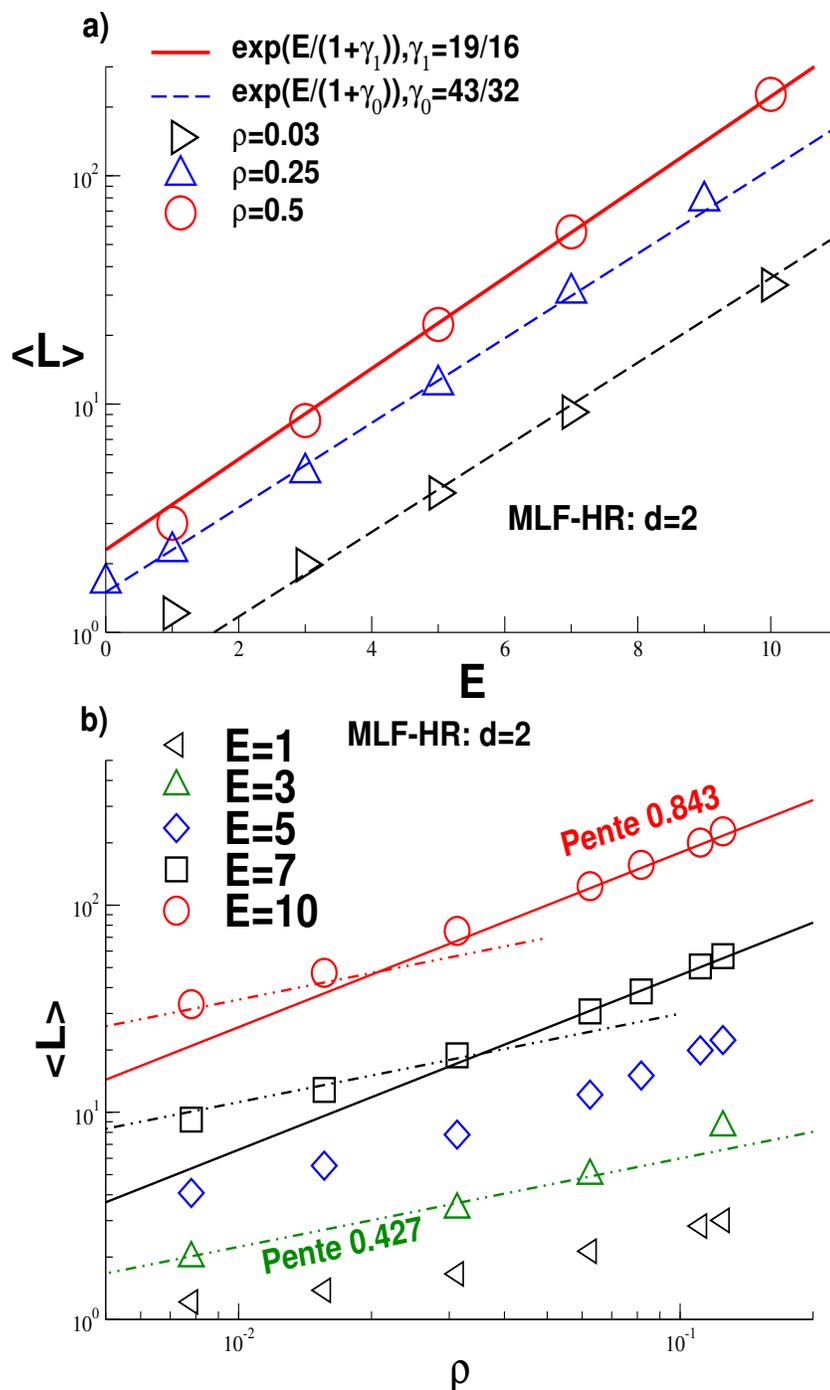


FIG. 5.2 – a) Longueur moyenne de chaîne $\langle L \rangle$ en fonction de l'énergie E . En trait continu, la prédiction faite grâce à l'exposant γ_1 , dans le régime dense. b) Longueur moyenne de chaîne en fonction de la densité. En trait continu, la prédiction faite pour l'exposant $\alpha_1 = \frac{1}{1+\gamma_1} [1 + (\gamma_0 - \gamma_1) / (\nu_0 d - 1)] \approx 0.844$ dans le régime semi-dilué et en pointillé la prédiction faite pour $\alpha_0 = 1 / (1 + \gamma_0) \approx 0.427$ dans le régime dilué.

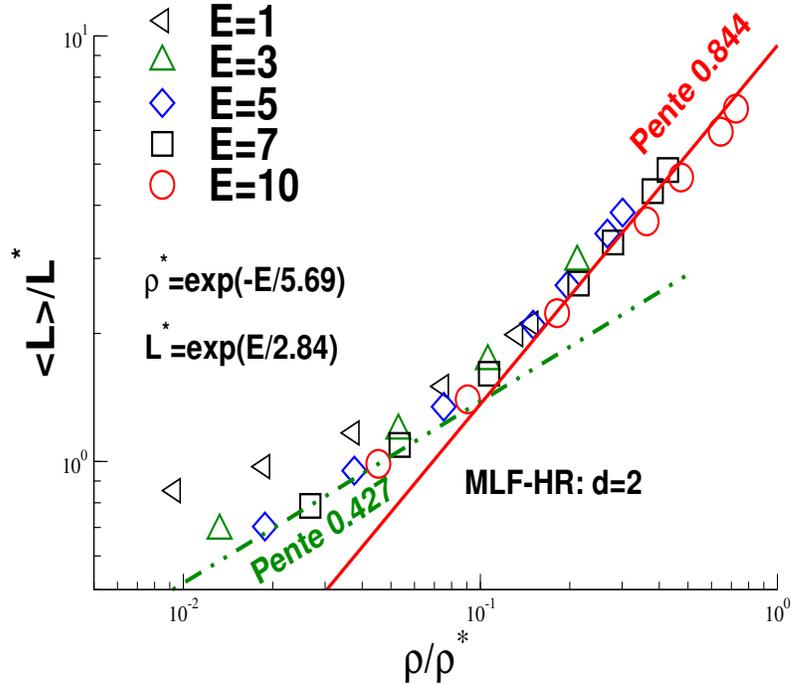


FIG. 5.3 – Tracé d'échelle de la longueur moyenne $\langle L \rangle$ en fonction de la densité ρ avec les quantités réduites $\rho^* = \exp(-E/\varphi)$ et $L^* = \exp(-E/\kappa)$, où $\kappa = (\nu_0 d - 1)\varphi$ et $\varphi = (\alpha_1 - \alpha_0)/(\delta_1 - \delta_0)$. En trait continu la prédiction faite dans le régime semi-dilué, celle pour le régime dilué en pointillé.

où l'indice i indique le régime de densité considéré et $\delta_i = 1/(1 + \gamma_i)$. L'accord devient par contre faux pour les petites énergies ($E = 1$). La dépendance en densité est, quant à elle, donnée par :

$$\langle L \rangle \propto \rho^{\alpha_i} \text{ où } \begin{cases} \alpha_0 = 1/(1 + \gamma_0) \approx 0.427 \\ \alpha_1 = \frac{1}{1 + \gamma_1} (1 + (\gamma_0 - \gamma_1)/(\nu_0 d - 1)) \approx 0.844 \end{cases} \quad (5.7)$$

On remarque, tout de suite, que, si la différence entre les exposants pour la dépendance en énergie est faible, celle des pentes à gauche de la figure 5.2 est plus marquée et permet de mieux différencier les différents régime de densité.

On définit les quantités suivantes : $\rho^* = \exp(-E/\varphi)$ et $L^* = \exp(E/\kappa)$, avec $\varphi = (\alpha_1 - \alpha_0)/(\delta_1 - \delta_0)$ et $\kappa = (\nu_0 d - 1)\varphi$, qui sont respectivement la densité de recouvrement dilué/semi-dilué et la taille moyenne de chaîne pour la densité de recouvrement en fonction de l'énergie. Avec ces deux quantités, il est possible d'effectuer un tracé d'échelle, comme indiqué sur la figure 5.3, qui prend en compte aussi bien l'énergie de liaison E que de la densité ρ pour représenter $\langle L \rangle$ et permet de voir la présence des deux limites prédites par les exposants γ .

Au niveau des propriétés conformationnelles, nous rappelons que le rayon bout à bout carré moyen va comme $R_e^2(L) \propto L^{2\nu}$. La figure 5.4 présente le rayon bout à bout en fonction de la taille moyenne des chaînes. Nous pouvons remarquer de manière immédiate que l'on peut observer le régime dilué, où $\nu_0 = 3/4$ et qui correspond au trait en pointillé sur la figure. Le trait continu

ρ	E	$\langle L \rangle$	$\langle n_{ch} \rangle$	R_e	R_g
0.5	6	35.4	3704.83	23.2	9.6
	7	56.3	2329.25	29.8	12.5
	8	89.5	1464.87	37.4	16.0
	9	142.2	921.85	48.1	20.5
	10	229.1	572.11	61.5	26.3
	11	377.2	347.52	84.5	36.6

TAB. 5.1 – Résultats statistiques obtenus pour un système dense de polymères vivants à deux dimensions.

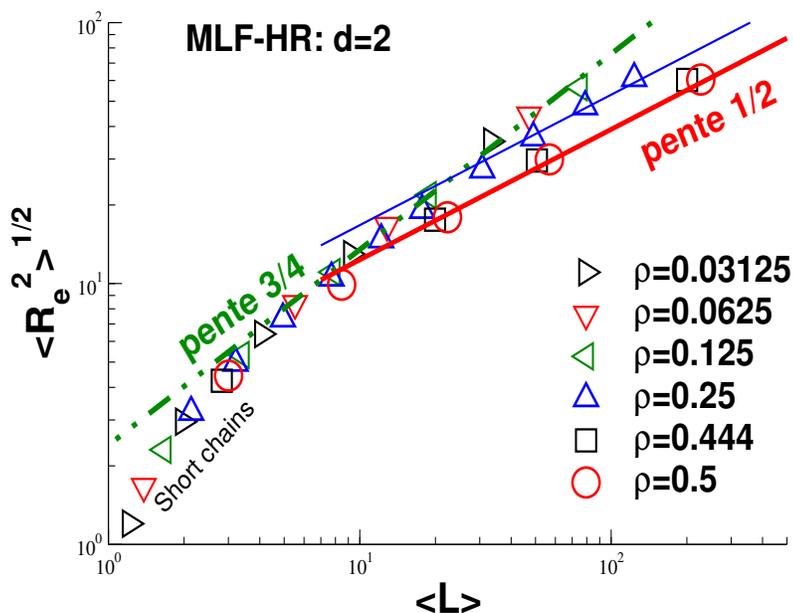


FIG. 5.4 – Rayon bout à bout carré moyen en fonction de la longueur moyenne $\langle L \rangle$. En trait continu la prédiction correspondante au régime dilué avec $\nu_0 = 3/4$ et en pointillé celle correspondante au régime dense avec $\nu_1 = 1/2$.

indique le régime semi-dilué/dense où l'exposant $\nu = 1/2$ est visible. La déviation que l'on aperçoit à gauche du graphique est due au fait que les chaînes sont trop petites.

La figure 5.5 montre la probabilité de contact entre deux monomères appartenant à deux chaînes différentes p_{int} en fonction de la taille de la chaîne L pour des distances différentes entre les deux monomères. Il est clairement visible que $p_{int} \sim L^{-\nu\Theta_2}$ [48, 47], où $\nu = 1/2$ est l'exposant de Flory et Θ_2 est l'exposant critique de contact entre deux monomères internes de la chaîne. Ce dernier a été prédit en partant de la fonction de partition de polymères en étoile [49] et $\Theta_2 = 3/4$. Les résultats obtenus sont en accord avec les récentes prédictions théoriques [9].

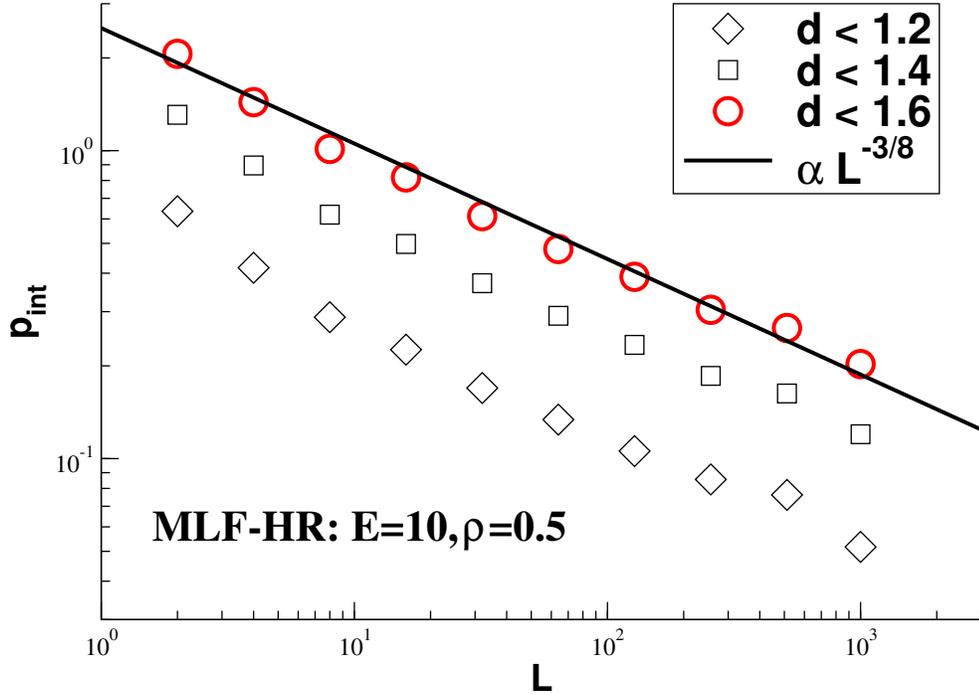


FIG. 5.5 – Probabilité de contact entre deux monomères appartenant à deux chaînes différentes. Nous vérifions bien que cette probabilité p_{int} varie comme $L^{-\nu\Theta_2}$ [47, 9].

5.3 Propriétés dynamiques

5.3.a Déplacement carré moyen

Le déplacement carré moyen permet de caractériser la dynamique des polymères vivants. Nous allons étudier l'exposant α pour savoir à quel modèle correspondent les résultats pour la dynamique. Rappelons que le déplacement carré moyen pour tous les monomères s'écrit :

$$g_0(t) = \langle (R_i(t) - R_i(0))^2 \rangle_i \quad (5.8)$$

Le modèle de Rouse (voir 1.2.a) est particulièrement adapté pour décrire la dynamique dans le cadre de notre modélisation car il décrit de manière générale la dynamique des objets connectés soumis à des interactions locales pour des chaînes pas trop longues, comme c'est le cas présentement. $g_0(t)$ doit aller comme $t^{1/(1+\alpha)}$ pour le régime subdiffusif. On définit l'exposant α ainsi : $\alpha = 2 - 3\nu\Theta_2$, dû à la dimension fractale de la surface occupée par une chaîne de polymère [9, 47].

De façon similaire à ce que l'on observait dans les systèmes à trois dimensions, on observe une enveloppe qui est indépendante de l'énergie de liaison E et de la fréquence ω comme le montre la figure 5.6. Dans le modèle de Rouse, où l'on suppose un comportement idéal, $\alpha = 1$ et $g_0(t) \propto t^{1/2}$. Cependant, des théories récentes [9] ont montré que cette valeur 1/2 avait une précision insuffisante et serait 8/15, ce qui serait en accord avec une dynamique de type Ameba [47], où $\alpha = 7/8$. La raison de cet écart est que l'hypothèse d'une

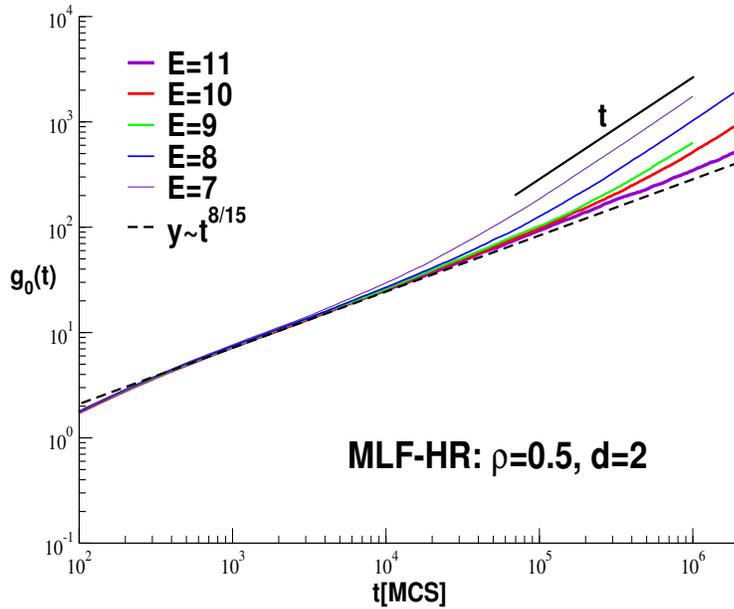


FIG. 5.6 – De manière similaire au cas à trois dimensions, on voit apparaître un régime indépendant de l'énergie de liaison E et de la fréquence ω . En trait discontinu, la prédiction de l'exposant $\alpha = 8/15$ se trouve confirmée.

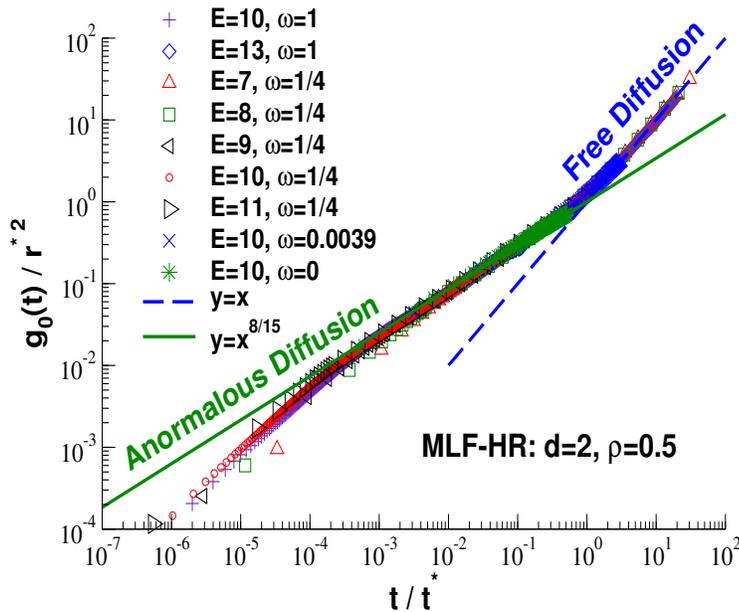


FIG. 5.7 – Tracé d'échelle du déplacement carré moyen en divisant $g_0(t)$ par r^{*2} en fonction de t/t^* . On voit clairement l'apparition d'un régime anormal caractérisé par un exposant $\alpha = 8/15$.

statistique de chaînes gaussienne n'est pas vérifiée, puisque les exposants de contact ont des valeurs finies.

Les mécanismes de Rouse et de type Ameba sont caractérisés par une longueur caractéristique S . Ainsi, le déplacement carré moyen d'un monomère

i , $g_i(t)$ (voir équation 5.8) peut être écrit comme $g_i(t) = S^2 \tilde{f}(t/\tau)$, où \tilde{f} est une fonction d'échelle. En partant de :

$$g_i(t) = D\tau = S^2 \sim L^{2\nu} \quad (5.9)$$

nous obtenons que $D \sim L^{-\alpha}$. D'un autre côté, pour $t < \tau$, le déplacement carré moyen doit être indépendant de L , c'est-à-dire que $g_i(t) = S^2 \tilde{f}(t/\tau) \sim N^0$. Donc, nous avons $\tilde{f}(t/\tau) \sim (t/\tau)^{1/(1+\alpha)}$. Asymptotiquement, les longues chaînes doivent présenter une fenêtre de temps pour la relaxation subdiffusive où $g_i(t)/t^{1/(1+\alpha)}$ est une constante. La figure 5.7 montre le tracé d'échelle de $g_0(t)/\tau^{*2}$ en fonction de t/t^* . r^* et t^* sont extraits à partir des relations suivantes :

$$g_0(t^*) = r^{*2} \quad (5.10)$$

$$g_0(t^*) = 4D_s t^* \quad (5.11)$$

$$g_0(t^*) = b_e^2 (W t^*)^\alpha \quad (5.12)$$

avec $\alpha = 8/15$. A partir de là, il vient naturellement que :

$$r^{*2} = b_e^2 \left(\frac{4D_s}{b_e^2 W} \right)^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad (5.13)$$

$$t^* = \frac{1}{W} \left(\frac{4D_s}{b_e^2 W} \right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (5.14)$$

La figure 5.8 montre t^* en fonction de $\langle L \rangle$. On voit un comportement en $\langle L \rangle^{2+\nu\Theta_0}$.

5.3.b Constantes de réaction

Nous avons aussi regardé comment les constantes de réactions liées au phénomène de scission et recombinaison étaient affectées dans un système à deux dimensions pur. En utilisant en parallèle les techniques du saut en énergie (voir section 4.4) et de l'histogramme de temps de survie (voir section 4.5), nous avons mesuré le temps de vie moyen effectif de nos polymères vivants.

La figure 5.9 montre les résultats obtenus en partant de différents états initiaux qui rejoignent le même état final. Nous avons aussi porté les résultats obtenus par l'histogramme pour comparer les deux méthodes (symbole croix sur le graphique). Il s'avère que les deux méthodes donnent les mêmes résultats comme le montre la figure 5.9.

On remarque aussi qu'à deux dimensions, le comportement n'est pas celui attendu dans le cadre d'une théorie de champ moyen (voir section 1.2.c). Le plus étonnant est que l'on observe une loi de puissance différente en ω pour chaque énergie E (voir figure 5.10).

La figure 5.8 représente le temps de vie moyen en fonction de la taille moyenne des chaînes $\langle L \rangle$. Elle montre que τ_s augmente plus fortement avec $\langle L \rangle$ que dans le cas à trois dimensions.

Rappelons que $\tau_s^{mf} = (\omega \exp(-E)\langle L \rangle)^{-1}$, soit $\tau_s \sim \langle L \rangle^{\gamma_1}/\omega$ dans le cas présent. Nous observons sur la figure 5.8 que $\tau_s \sim \langle L \rangle^{1+\gamma_1}$. Comme $\tau_s/\tau_s^{mf} = \kappa$, la figure 5.8 nous montre que κ est proportionnel à $1/\langle L \rangle$.

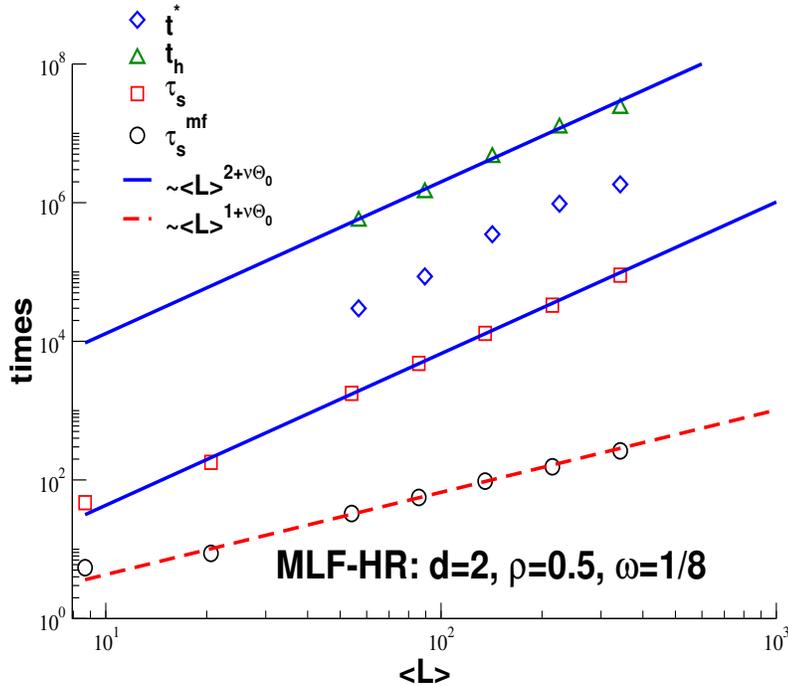


FIG. 5.8 – Plusieurs temps importants à $d=2$ pour $\rho = 0.5$ et $\omega = 1/8$ en fonction de $\langle L \rangle$. t^* est le temps terminal d’une chaîne de taille $\langle L \rangle$. Le temps moyen pour un bout de chaîne de diffuser sur un autre bout $t_h = R_e^2/(4D_s)$ est aussi indiqué. Enfin le temps de scission effectif τ_s en fonction de la taille moyenne $\langle L \rangle$ pour $\omega = 1/8$. On observe un comportement en loi de puissance $\tau_s \sim \langle L \rangle^{2+\nu\Theta_0}$ avec $2 + \nu\Theta_0 = 35/16$. τ_s évolue plus fortement que τ_s^{mf} dû à des recombinaisons corrélées immédiates entre anciens partenaires plus importantes.

Ce résultat nous offre une méthode additionnelle pour mesurer l’exposants critiques Θ_0 . Comme l’exposant $2 + \nu\Theta_0$ est plus large que $1 + \alpha$, la diffusion libre doit être rejointe avant que les chaînes aient pu se couper pour des valeurs de E élevées. Il est à noter que la présente détermination de τ_s est valide seulement si on considère que les recombinaisons prennent place près du point où la scission a eu lieu (et donc avec son ancien partenaire dans la majorité des cas). Comme il existe une partie, certes faible, de bouts de chaînes créés qui peuvent diffuser suffisamment pour se recombiner avec le bout d’une autre chaîne éloignée du point de scission. Néanmoins, le résultat présenté ici semble décrire nos résultats avec une bonne approximation.

La dépendance de κ peut être expliquée de manière similaire que dans le cas à trois dimensions en partant de la fraction de bouts libres à l’instant $u(t)$ (voir section 4.5). Nous avons alors $u(t) \sim t^{d\alpha/2-1} \sim t^{\alpha-1}$. κ est défini au temps t_h , temps auquel la fraction $u(t)$ adopte le comportement champ moyen. Nous avons donc

$$\kappa = u(t_h) \sim t_h^{\alpha-1} \quad (5.15)$$

La figure 5.8 indique que $t_h \sim \langle L \rangle^{2+\nu\Theta_0}$. En utilisant l’équations 5.15 et le

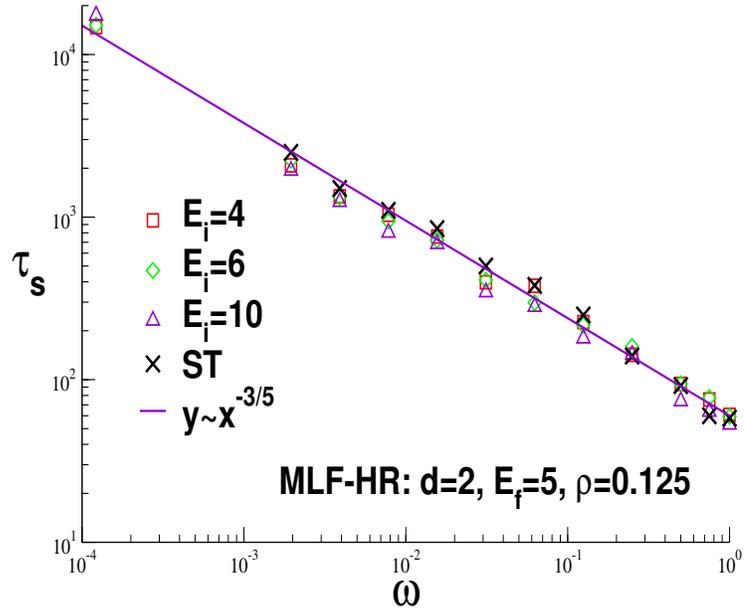


FIG. 5.9 – Temps de scission moyen en fonction de la fréquence d’essai ω pour $d=2$. On remarque que seule l’énergie de l’état final a de l’importance pour τ_s et que les méthodes de l’histogramme (données indiquées par la courbe nommée ST (symboles croix)) et du saut en énergie donnent les mêmes résultats.

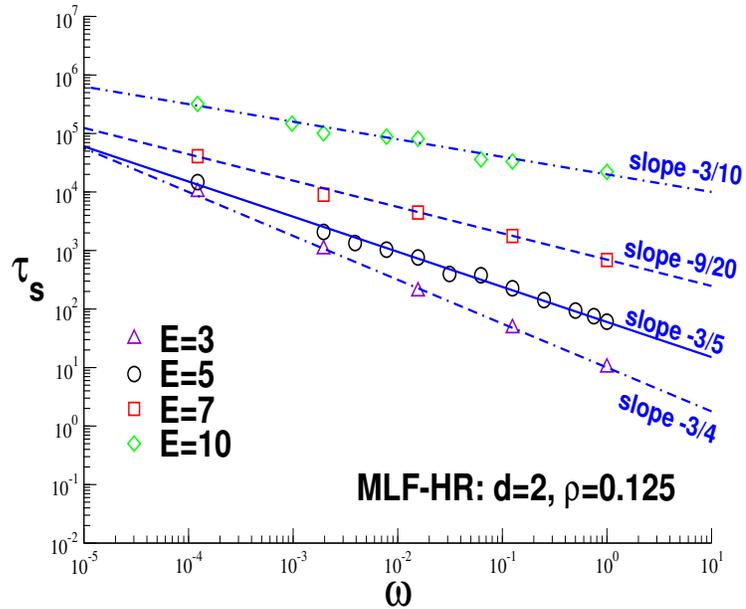


FIG. 5.10 – Temps de scission en fonction de ω pour différentes énergies. Il est apparent que la dépendance en ω est conditionnée par l’énergie de liaison E . Pour des énergies très importantes, τ_s dépend très peu de ω .

comportement de t_h indiqué dans la figure 5.8, nous arrivons à :

$$\kappa \sim \langle L \rangle^{(\alpha-1)(2+\nu\Theta_0)} \sim \langle L \rangle^{1.1} \quad (5.16)$$

ce qui est en accord avec nos résultats.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les polymères vivants dans un espace à deux dimensions. Nous avons notamment confirmé les prédictions de certains exposants critiques [9, 49] en regardant la distribution de longueur des chaînes (voir figure 5.1) et la taille moyenne $\langle L \rangle$ (voir figure 5.2). De plus, en analysant la probabilité de contact entre deux chaînes, on trouve que cette dernière va comme $N^{-\nu\Theta_2}$ (voir figure 5.5), ce qui est en accord avec les prédictions théoriques [9] et les résultats de simulations antérieures [50].

Nous avons ensuite regardé le déplacement carré moyen $g_0(t)$. Comme pour le cas à trois dimensions, on observe une enveloppe indépendante de E et ω ainsi qu'une diffusion libre rejointe plus vite pour des barrières faibles et des énergies de liaison basses. Au lieu du modèle de Rouse [14, 15] attendu si nos chaînes sont idéales et où $g_0(t) \sim t^{1/2}$, nous trouvons une dynamique de type Ameba [9], où $g_0(t) \sim t^{8/15}$, plus rapide que le modèle de Rouse. Cela est consistant avec l'exposant critique Θ_2 correspondant à la probabilité de contact entre deux monomères internes appartenant à deux chaînes distinctes.

Enfin, nous avons étudié la dynamique liée aux scissions et recombinaisons. Ici encore, nous avons une déviation plus forte vis-à-vis du champ moyen τ_s^{mf} si on étudie le temps de vie moyen τ_s en fonction de la taille des chaînes $\langle L \rangle$ (voir figure 5.8), ce qui indique un coefficient de transmission $\kappa \sim 1/\langle L \rangle$. En supposant un comportement en loi de puissance dans la fraction de bouts libres, nous trouvons que $\kappa \sim \langle L \rangle^{1.1}$, ce qui est en accord avec nos résultats. Actuellement, le comportement en fonction de la barrière B n'a pas d'explication satisfaisante.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

6.1 Résumé des principaux résultats

Les propriétés statiques des polymères vivants ont été étudiées, dans un premier temps, sous l'hypothèse qu'elles étaient idéales, c'est-à-dire que les forces répulsives intramoléculaires sont totalement écrantées par les interactions avec les chaînes avoisinantes dans le "fondu". Sous cette hypothèse, les macromolécules de taille L doivent suivre une statistique gaussienne [14, 15] et l'énergie libre par chaîne doit être linéaire en L . Pour les polymères vivants, cela implique que la distribution de masse $c(L)$ des chaînes suive un comportement exponentiel [18, 44]. Si l'on regarde de manière superficielle, cette distribution semble effectivement telle qu'attendue (voir figure 3.3).

Dans le cadre des "fondus" de polymères, nous avons vérifié à quel point cette hypothèse est justifiée. Par exemple, nous avons analysé les différents moments de la distribution de masse $c(L)$ afin de regarder si cette dernière est complètement exponentielle. Il s'avère que ce n'est pas tout à fait le cas, qu'un terme non linéaire en L doit être pris en compte dans l'exponentielle de la distribution (voir figure 3.7). Ce terme vient des répulsions ressenties par deux chaînes de taille $L/2$, lorsque ces dernières se rapprochent, ce qui leur fait ressentir une pénalité entropique allant comme $1/\sqrt{L}$:

$$c(L) \sim \exp(-\mu L - c_{ep}/\sqrt{L}) \quad (6.1)$$

ce qui est le résultat le plus surprenant de cette étude des propriétés statiques.

Une autre implication de l'hypothèse de Flory est que la fonction de dispersion intrachaîne, le facteur de forme $F(q)$ où q est le vecteur d'onde, est donnée par $F^{(0)}(q) = 12/(q^2 b_e^2)$ [15]. Usuellement, on trace $q^2 F(q)$ en fonction de q (aussi appelé tracé de Kratky) pour mettre en évidence un plateau de Kratky pour des régimes de vecteurs d'onde intermédiaires, c'est-à-dire que l'on a $q^2 F(q) \simeq \text{const}$. Il a été observé pour ce type de tracé qu'il existe une décroissance continue et non-monotone dans cette gamme de vecteurs d'onde au lieu du plateau attendu [34] (voir figure 3.10).

Enfin, une violation plus frappante de l'hypothèse de Flory peut être obtenue en calculant la fonction de corrélation de liens $P(s) \equiv \langle l_n \cdot l_{m=n+s} \rangle_n / \langle l^2 \rangle$, pour un segment de taille $s \leq L$ où l_i est le vecteur de lien entre deux monomères connectés i et $i + 1$ et l la taille moyenne d'un lien. Il est possible

de montrer que, si il n’y a aucune mémoire d’effet à longue distance, cette fonction doit décroître exponentiellement. Nos simulations mettent en évidence un comportement en loi de puissance $s^{-3/2}$ [39].

Dans l’étude des propriétés dynamiques, nous avons regardé comment les temps de relaxation effectifs dépendaient de la barrière B . En mesurant le déplacement carré moyen, il est apparu de manière nette l’existence d’un régime qui est à la fois indépendant de l’énergie E et de la barrière B et qui suit essentiellement le modèle de Rouse [10]. Par contre, le régime de diffusion libre est rejoint d’autant plus vite que les chaînes sont courtes, c’est-à-dire pour des valeurs de E basses, et la barrière faible.

Pour mesurer le temps de scission τ_s effectif, nous avons employé deux techniques en parallèle, la première s’apparentant au saut de température [41], mais ici c’est l’énergie de liaison E que l’on change au lieu de la température. L’avantage de cette méthode est de ne pas nécessiter un temps de simulation long. La deuxième méthode consiste à mesurer l’histogramme $P(t)$ des temps que met un bout libre nouvellement créé pour être connecté de nouveau. Elle se révèle plus précise que la première méthode en échange de nécessiter un temps de simulation plus long. L’histogramme $P(t)$ ainsi obtenu suit pour les temps longs le comportement $\exp(-t/\tau_s)$, d’où l’on peut extraire le temps de scission $\tau_s(\omega)$. Pour les temps courts, une majorité de liens libres nouvellement créés revient sur leur partenaire initial, d’où l’existence d’un comportement en loi de puissance $t^{-5/4}$ dans l’histogramme, caractéristique d’une régime qualifié de “diffusion contrôlée” [19] pour les temps intermédiaires et qui est dû à de fortes corrélations entre les partenaires qui étaient précédemment connectés. Ces retours sont d’autant plus importants que la fréquence d’essai est élevée. Nous avons vérifié que les constantes de réactions chimiques données par ces deux méthodes étaient identiques. L’un des résultats ressortant de cette étude est que le comportement de champ moyen attendu $\tau_s = \tau_s^{mf} \sim 1/\omega$ n’est plus valable lorsque nous augmentons la taille des chaînes ou diminuons la barrière B (voir figure 4.5).

Enfin, nous avons étudié un système particulier pour les polymères, le système purement bi-dimensionnel. Nous avons notamment vérifié les lois d’échelle prédites pour ce genre de système pour les propriétés statiques. Nous avons notamment confirmé les récentes prédictions [49] sur certains exposants critiques qui caractérisent ces systèmes, comme la taille moyenne qui obéit à $\langle L \rangle \sim \exp(-E/(2 + \nu\Theta_0))$ où $\Theta_0 = 3/8$ est l’exposant critique caractéristique de la probabilité de contact entre deux bouts de chaîne. En utilisant la probabilité de contact entre deux monomères internes appartenant à deux chaînes distinctes, nous avons mis en évidence la valeur de $\Theta_2 = 3/4$. Ce dernier se trouve confirmé en observant le déplacement carré moyen pour tous les monomères $g_0(t)$ dans ces systèmes. Nous voyons que, au lieu de se comporter comme le prédit le modèle de Rouse selon $g_0(t) \sim t^{1/2}$, le système adopte plutôt une dynamique de type Ameba où on a (voir figure 5.7) [9] :

$$g_0(t) \sim t^{1/3(1-\nu\Theta_2)} \quad (6.2)$$

En étudiant le temps de scission effectif pour les polymères vivants à deux dimensions, nous trouvons que τ_s augmente beaucoup plus fortement avec la masse que τ_s^{mf} ($\tau_s \sim \langle L \rangle^{2.2}$ et $\tau_s \sim \langle L \rangle^{1.2}$). L’effet est plus important qu’à

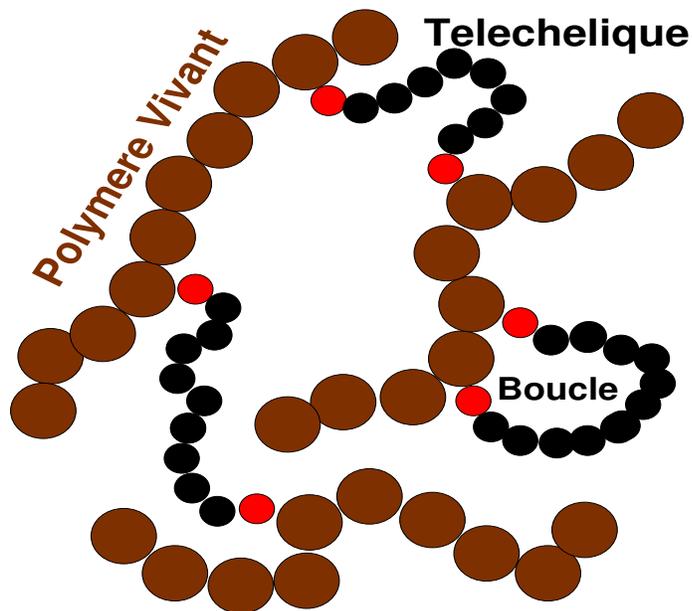


FIG. 6.1 – Réseau transitoires de polymères autoassemblés connectés par des polymères téléchéliques. Le système sera alors une réalisation originale d’un tel réseau à jonctions glissantes. On distingue deux réponses mécaniques différentes aux forts taux de déformations pour ces systèmes : la contrainte mesurée est soit une fonction monotone régulière de ce taux (fluide ductile), soit une fonction erratique (fluide fragile).

trois dimensions dû à des recombinaisons corrélées plus nombreuses. Numériquement, nous trouvons que $\kappa \simeq 1/\langle L \rangle$. Dans l’étude de τ_s en fonction de ω , on a remarqué une déviation encore plus nette que dans le cas à trois dimensions vis-à-vis des prédictions du champ moyen (voir figures 5.10 et 5.9).

6.2 Perspectives

Si la dépendance des constantes de réaction en fonction de la taille moyenne $\langle L \rangle$ pour un système à deux et trois dimensions pur est comprise, celui en fonction de la barrière d’activation B n’a pas d’explication satisfaisante. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes limités essentiellement à étudier le système de sphères dures hors réseau. Il semble donc qu’une étude identique en utilisant le potentiel de Lennard-Jones avec le FENE puisse être la continuation logique de cette étude. En plus, il serait intéressant d’utiliser un autre potentiel que le FENE tel qu’un potentiel harmonique afin de favoriser l’existence de chaînes plus longues que celles observées actuellement avec ce potentiel. Nous pourrions aussi ajouter un potentiel angulaire afin de rendre les chaînes plus raides.

$$H_{ang} = \sum_i \epsilon \cos(\theta_i) \quad (6.3)$$

où θ_i est l’angle entre deux liens et ϵ est l’échelle d’énergie lié avec la raideur. Cela nous permettra de trouver plus rapidement et de manière plus nette un

comportement dynamique de type reptation ainsi que le comportement type fluide maxwellien prédit [16]. Aussi, nous nous sommes concentrés ici seulement sur les chaînes linéaires à cause de leur rapide mise en oeuvre. Une question intéressante pourrait être de regarder ce qui se passe lorsque l'on autorise la formation de boucles fermées. Il est attendu pour de tels systèmes que les temps de relaxation changent [51].

Une continuation naturelle de la présente étude serait d'utiliser un algorithme de dynamique moléculaire avec des sphères de Lennard-Jones pour nos monomères et des ressorts harmoniques pour les liens, ceci afin d'améliorer la caractérisation de la dynamique des polymères vivants. Une telle approche permettra d'avoir des résultats plus nets dans les régimes de basse densité, où les effets hydrodynamiques (liés à la présence de solvant) doivent jouer un rôle non négligeable.

Il est aussi possible de simuler des polymères autoassemblés pontés en utilisant des polymères téléchéliques (voir figure 6.1) avec notre modèle hors réseau. De tels systèmes ont été expérimentalement étudiés récemment [52]. Ces derniers constituent une classe de matériaux complexes qui forment spontanément des réseaux tridimensionnels réversibles à l'équilibre thermodynamique, capables de transmettre des forces élastiques sur des distances macroscopiques. D'où une viscoélasticité spectaculaire dans ces systèmes. Un exemple classique est fourni par des microémulsions pontés par des polymères hydrosolubles se terminant par un bout hydrophobe (polymères téléchéliques). On attend, par exemple, que la relaxation structurale, bien qu'elle soit vraisemblablement peu importante pour les propriétés rhéologiques, puisse jouer un rôle primordial pour la cinétique de rupture lorsqu'une forte contrainte extérieure est appliquée.

Annexe A

Calculs perturbatifs

Dans cette partie, nous allons regarder quelques résultats de calcul perturbatifs [33]. En premier lieu, nous évaluons la perturbation induite par le potentiel effectif sur la distribution de masse de Flory $c(L)$. Dans l'hypothèse de champ moyen, pour un système sans interactions, la probabilité de trouver une chaîne de taille L est :

$$P^{(0)}(L) = Z_N^{(0)} \mu \exp(-\mu L) = \mu \exp(-\mu L) \quad (\text{A.1})$$

Si l'on prend en considération les interactions écrantées, la fonction de partition perturbée s'écrit alors au premier ordre :

$$Z_L = \langle \exp(-U^*) \rangle_L \simeq 1 - \langle U^* \rangle_L \quad (\text{A.2})$$

où U^* est le volume exclu effectif sommé sur toutes les paires de monomères de la chaîne. Cette expression nous permet de noter qualitativement une dépendance avec la taille en $L^{-1/2}$. Pour cette distribution précise, le volume exclu effectif devient, dans la limite $\xi \ll R_g$, où $\xi = c_0^{-\nu/(vd-1)}$ [14] avec c_0 la concentration moyenne en monomères, est la longueur de corrélation (qui définit le blob de concentration) :

$$v_{eff} = \frac{v\xi}{1 + q^2\xi^2} \left(q^2 + \frac{\mu}{a^2} \right) \quad (\text{A.3})$$

En ôtant la divergence ultra-violette non physique, on trouve :

$$\delta Z_N - Z_N^{(0)} = -\langle U^* \rangle_N \simeq -\frac{c}{\sqrt{L}} (1 - 2\mu L) \quad (\text{A.4})$$

avec $c = \frac{1}{8\pi^{3/2}c_0a^3}$.

Il est à noter que le coefficient c est indépendant du volume exclu. Le premier terme suit la loi d'échelle attendue. Le second terme mérite plus d'attention. En effet, il n'est plus perturbatif pour $L > \langle L \rangle^2$. Considérons une chaîne de taille L plongée dans un fondu de polymères identiques de taille $\langle L \rangle$. Le paramètre d'interaction pour cette chaîne est de l'ordre de $u \sim L^{1/2}/\langle L \rangle$. On voit bien que la chaîne gonfle si $L > \langle L \rangle^2$. Cela reste malgré tout peu probable dans notre cas puisque la distribution est coupée exponentiellement

par la taille moyenne. Dès lors, on peut considérer la distribution de Flory corrigée

$$P(L) \simeq \left(1 - \frac{c}{\sqrt{L}}(1 - 2\mu L)\right) \mu \exp(-\mu L) \quad (\text{A.5})$$

Les moments de la distribution s'écrivent alors $\langle L^p \rangle = p!/\mu^p = p!\langle L \rangle^p$. En évaluant la quantité suivante :

$$\beta_p = 1 - \frac{\langle L^p \rangle}{\langle L \rangle^p p!} \quad (\text{A.6})$$

il est possible de mesurer la manière dont les moments de la distribution dévient des valeurs de la distribution idéale.

Annexe B

Exemples de codes

Dans cet annexe, nous verrons quelques extraits du code que nous avons employé dans le modèle des liens fluctuants hors-réseau ainsi que pour le modèle de Lennard-Jones+FENE. Le premier exemple montre la boucle centrale du code. On peut remarquer que cette dernière se découpe en deux parties, une première où se déroule le déplacement des monomères et la seconde où on effectue les scissions-recombinaisons.

```
c    central MC loop
      do iV = 1,nrV
          include 'LOCALattemptV'
          include 'LOCALtestHB'
          include 'LOCALtestHS'
          include 'LOCALacceptHS'
1000 end do
      call CPU_TIME(tLOCALend)
      tLOCALsum = tLOCALsum + (tLOCALend-tLOCALstart)
c--->RS processes
      call CPU_TIME(tRSstart)
      if (imcs.ge.tRS) then
          call ranmar(rand,irand)
          irand = 1
          do iLL = 1,nrLtry

500          iL = int((2*nrV+1)*rand(irand) - nrV)
              irand = irand + 1
              if (iL.eq.0) goto 500
              jL = link(iL)
              iV = abs(iL)
              if (jL.ne.0) then
                  include 'EPscission'
              else
                  include 'EPrecomb'
              endif
50      end do
          tRS = tRS+dtRs
```

```
endif
```

La variable nrV représente le nombre de particules qui sont présentes dans la boîte de simulation, $rand$ est le générateur de nombres aléatoires, $irand$ servant à parcourir la liste de ces nombres.

Dans la première boucle, on propose d’abord un déplacement (LOCALattempV), puis on vérifie s’il respecte les contraintes topologiques (LOCALtestHB) et de volume exclu (LOCALtestHS). On enregistre alors le déplacement (LOCALacceptHS). Il s’agit de la partie à modifier pour faire des simulations de dynamique moléculaire. La deuxième boucle traite des scissions et recombinaison, dont le nombre est défini par $nrLtry$. On sélectionne un lien dans la liste. Suivant qu’il est libre ou non, on opère une recombinaison (EPrecomb) ou une scission (EPscission). $dtRS$ est le temps qui doit avoir lieu entre deux exécutions de cette boucle. Nous avons choisi, dans nos simulations, d’effectuer ces processus à chaque boucle centrale.

L’extrait de code suivant montre comment on vérifie le bilan détaillé pour le modèle des liens fluctuants hors-réseau. Il est nécessaire de construire une grille temporaire, où la maille élémentaire est fonction du diamètre des monomères, permettant ainsi de repérer de manière aisée les voisins situés dans l’intervalle où les scissions et recombinaisons sont possibles. Ainsi, il nous est possible de respecter le bilan détaillé (voir figure 2.6). La variable $nrlink$ représente le nombre de bouts de chaîne présents dans la zone où les connections sont possibles.

EPscission

```
c--->calculating number of possible links after scissions
      nrlink = 1
c    setting of the grid
      include 'xgrid_rx'
      do idx = -NNgrid, NNgrid
        ix = pxgrid(xgrid+idx)
      do idy = -NNgrid, NNgrid
        iy = pygrid(ygrid+idy)
      do idz = -NNgrid, NNgrid
        iz = pzgrid(zgrid+idz)
        jV = grid(ix,iy,iz)
c    test if momomer jV fullfills the conditions
        if (jV.ne.KVnovert.and.iV.ne.jV) then
          include 'dr2_rxjVrxiv'
          if (link(jV).eq.endmon.dr2.lt.rlinkmax2) then
            if (testunconnect(jV,iV)) nrlink = nrlink + 1
          endif
          if (link(-jV).eq.endmon.dr2.lt.rlinkmax2) then
            if (testunconnect(-jV,iV)) nrlink = nrlink + 1
          endif
        endif
      end do
    end do
  end do
```

```

c--->Metropolis
  if (rand(irand).ge.expEbond/nrlink) then
    irand = irand + 1
    goto 50
  endif
  irand = irand + 1

c--->Making link scission
  link(iL) = 0
  link(jL) = 0
  nrchains = nrchains + 1
  Srate_t = Srate_t + 1
c  initiation for the living time histogramm
  call LifeScission(iL,jL)

```

Lorsqu'on a trouvé un monomère jV sur la grille à proximité du lien considéré iL , on vérifie d'abord si jV n'est pas le monomère associé à iL . Ensuite, on vérifie s'il est bien libre (c'est-à-dire qu'au moins un de ses deux liens pointent sur 0) et s'il est bien dans la région où les liens sont possibles. Dans le cas où ces conditions sont remplies, on vérifie si la connection éventuelle ne donne pas lieu à un anneau (voir plus loin). Si ce n'est pas le cas, on augmente de 1 le compteur de bouts libres. Alors, on applique le critère de Metropolis, et s'il est respecté, on met à jour les liens impliqués dans le processus (scission ou recombinaison) ainsi que le nombre de chaînes. Enfin, on calcule l'histogramme de temps de survie pour τ_s . Dans le cas où on effectue une recombinaison, on dresse une liste des bouts libres en incrémentant le compteur *nrlink* à chaque lien libre trouvé, de manière similaire à la scission. Ensuite, on choisit un lien au hasard parmi cette liste. Notez que si, dans le cas de la scission, *nrlink* est fixé à 1 par défaut, puisque le lien qui va être quitté est à prendre en compte, pour la recombinaison, *nrlink* commence à 0.

L'extrait de code suivant montre comment est traitée la recombinaison.

EPrecomb

```

c----->listing of available link
  nrlink = 0
  include 'xgrid_rx'
  do idx = -NNgrid,NNgrid
    ix = pxgrid(xgrid + idx)
  do idy = -NNgrid,NNgrid
    iy = pygrid(ygrid + idy)
  do idz = -NNgrid,NNgrid
    iz = pzgrid(zgrid + idz)
    jV = grid(ix,iy,iz)
    if (jV.ne.KVnovert.and.iV.ne.jV) then
      include 'dr2_rxjVrxiV'
      if(dr2.lt.rlinkmax2) then
        if(link(jV).eq.endmon.and.testunconnect(jV,iV)) then
          nrlink = nrlink + 1

```

```

        listlink(nrlink) = jV
    endif
    if(link(-jV).eq.endmon.and.testunconnect(-jV,iV)) then
        nrlink          = nrlink + 1
        listlink(nrlink) = -jV
    endif
endif
endif
enddo
enddo
enddo

c----->if no new partner consider next link
        if(nrlink.eq.0) goto 50

c----->randomly choosing one available link jL
        jVV          = nrlink*rand(irand)+1
        jL           = listlink(jVV)
        irand        = irand + 1

c----->No Metropolis since energy will be decreased

c----->Making link recombination
        nrchains     = nrchains - 1
        Rrate_t      = Rrate_t + 1
        link(iL)     = jL
        link(jL)     = iL
        call LifeRecomb(iL,jL)

```

La différence majeure réside dans la constitution d'une liste des liens libres voisins du lien considéré. De façon similaire à la scission, on vérifie que le lien testé ne conduit pas à la formation d'un anneau.

Une fois que cette liste a été construite, on choisit parmi ces derniers celui qui sera combiné avec le lien considéré. Dans le cas du MLF hors-réseau, puisque la formation entraîne un gain en énergie, on ne teste pas le critère de Monte-Carlo. Si on utilise le modèle de Lennard-Jones+FENE, on doit alors calculer la différence d'énergie qu'il y a entre l'état initial et final à chaque scission ou recombinaison.

L'extrait de codes suivant montre un exemple de l'utilisation de la structure des liens adoptée. Ici, il s'agit de voir comment éviter la formation d'anneaux.

```

c    test if chain starting from link jL(related to iV)
c    leads to monomer iV
c    returns true if not connected
    logical function testunconnect(jL,iV)

    implicit none

    include 'objPara'

```

```

include 'objV'
include 'objPoly'
integer iV, jL, kL

testunconnect = .true.
kL = -jL
do while(kL.ne.endmon.and.testunconnect)
  if (abs(kL).eq.iV) then
    testunconnect = .false.
    return
  endif
  kL = -link(kL)
end do
return
end

```

Il suffit de parcourir l'ensemble des liens de la chaîne pour calculer la quantité physique désirée ou la vérification d'une contrainte imposée. Ici, il s'agit de regarder si la chaîne n'est pas fermée, c'est-à-dire que chaque lien est soit connecté sur un lien différent du premier de la chaîne ou la valeur *endmon* qui représente un bout libre. Tant que la condition est vérifiée, le résultat renvoyé indique que les monomères considérés n'appartiennent pas ou n'appartiendront pas à la même chaîne.

Le code suivant sert à déterminer le nombre de chaînes dans la boîte de simulation ainsi que les monomères qui sont les deux bouts libres d'une chaîne (*monfirst* et *monend*).

```

c   Monodisperse
  if (nrpoly.gt.0) then
    do ichain = 1,nrchains
      monfirst(ichain) = nrpoly*(ichain-1)+1
      monmiddle(ichain) = monfirst(ichain)+nrpoly/2.
      monlast(ichain) = nrpoly*ichain
      length(ichain) = nrpoly
    enddo
    return
  endif

c   Polydisperse chains
  ichain = 0
  do iV = 1,nrV
    KofV(iV) = 0
  end do

  do iV = 1,nrV
    if(KofV(iV).ne.0) goto 1000
    l1iV = link(iV)
    l2iV = link(-iV)
  end do

```

```

        if(l1iV.ne.0.and.l2iV.ne.0) then
            goto 1000
        elseif(l1iV.eq.0.and.l2iV.eq.0) then
c         free monomere
            ichain          = ichain + 1
            if(ichain.gt.maxnrchains) stop
            KofV(iV)        = ichain
            monfirst(ichain) = iV
            monlast(ichain) = iV
            length(ichain)  = 1
        else
c         Hence, we found a new chain
            ichain          = ichain + 1
            if(ichain.gt.maxnrchains) stop
            monfirst(ichain) = iV
            ilength         = 0

            iL              = iV
            if (l1iV.eq.0) iL= -iV
            do while(iL.ne.endmon)
                ilength      = ilength + 1
                jV           = abs(iL)
                monlast(ichain)= jV
                KofV(jV)     = ichain
                iL           = -link(iL)
            end do
            length(ichain)  = ilength
        endif

1000  end do
        nrchains =  ichain
        write(*,*) ' nrchains = ',nrchains

```

Si le cas monodisperse est assez simple à mettre en oeuvre puisque la composition et le nombre des chaînes est fixe, le cas polydispere présente une autre facette du problème. Dans ce cas, on parcourt la liste entière des monomères. Dès que l'on en trouve un avec un lien libre, il devient le premier monomère de la chaîne et le compteur *ichain* est augmenté. Il suffit alors de remonter la liste des liens jusqu'à arriver à l'autre bout libre qui sera le monomère de fin. A chaque monomère rencontré lors de cette recherche, on augmente le compteur *ilength*, qui représente la longueur de la chaîne, d'une unité. Lorsque le bout de la chaîne est atteint, la longueur de la chaîne est sauvegardée ainsi que leur nombre.

Table des figures

1.1	Polydispersité	4
1.2	Micelles géantes	5
1.3	Distance typique	8
2.1	Modèle de base	12
2.2	Modèle des liens fluctuants	13
2.3	Interactions monomères	14
2.4	LJ-FENE	15
2.5	Structure des liens	18
2.6	Bilan détaillé	19
3.1	Longueur moyenne	24
3.2	Tracé d'échelle de $\langle L \rangle$	25
3.3	Distribution de masse en régime dense	26
3.4	Propriétés conformationnelles en fonction de $\langle L \rangle$	28
3.5	Distribution de masse dans le régime dilué	29
3.6	Potentiel de force moyen	31
3.7	Coefficient de non-exponentialité β_p	33
3.8	Distance curvilinéaire $R(s)$	34
3.9	Corrélation des liens	35
3.10	Facteur de forme	36
4.1	Déplacement carré moyen	41
4.2	Coefficients de diffusion	42
4.3	temps de vie	43
4.4	Saut en énergie	44
4.5	Temps de scission moyen τ_s	46
4.6	Probabilité de recombinaison	47
4.7	Coefficient de transmission	48
4.8	Réactions corrélées	50
4.9	Tracé d'échelle de τ_s	51
4.10	Lien coefficient de diffusion-temps de scission	52
4.11	Coefficient de diffusion en fonction de λ	54
5.1	Distribution de masse à $d=2$	56
5.2	Longueur moyenne à $d=2$	57
5.3	Tracé d'échelle de $\langle L \rangle$	58
5.4	Distance bout à bout à $d=2$	59

5.5	Probabilité de contact inter-chaîne	60
5.6	Déplacement carré moyen à d=2	61
5.7	Tracé d'échelle du DCM	61
5.8	Temps de scission en fonction de $\langle L \rangle$	63
5.9	Temps de scission à d=2 pour différentes énergies initiales . . .	64
5.10	Temps importants à d=2	64
6.1	pomylères vivants pontés	69

Liste des tableaux

2.1	Paramètres de simulation MLF-HR	20
2.2	Paramètres de simulation MLF	20
3.1	Résultats statiques à d=3	27
4.1	Temps de scission à d=3	45
5.1	Résultats statiques à d=2	59

Bibliographie

- [1] P. Avenas et coll. *La mise en forme des matières plastiques*. 3^{ème} édition, Technique et Documentation, Paris, 1996.
- [2] E.D. Goddard and K.P. Ananthapadmanabhan. *Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins*. CRC : Boca Raton, FL, 1993.
- [3] J. N. Israelachvili. *Intramolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [4] P. van der Schoot. *Supramolecular polymers*, chapter 3 : Theory of Supramolecular Polymerization, page 77. Ed. A. Ciferri, 2005.
- [5] R.L. Scott. *J. Phys. Chem.*, 69 :261, 1965.
- [6] J.C. Wheeler, S.J. Kennedy, and P. Pfeuty. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :1748, 1980.
- [7] G. Faivre and J.L. Gardissat. Viscoelastic Properties and Molecular Structure of Amorphous Selenium. *Macromolecules*, 19 :1988, 1988.
- [8] M.E. Cates and S.J. Candau. Statics and dynamics of worm-like micelles. *J. Phys. Condens . Matter*, 2 :6869, 1990.
- [9] A.N. Semenov and A. Johner. Theoretical Notes on Dense Polymers in Two Dimensions. *Eur. Phys. J. E*, 12 :469, 2003.
- [10] P. Rouse. *Journal of Chemical Physics*, 21 :1272, 1953.
- [11] J.P. Wittmer, W. Paul, and K. Binder. Rouse and Reptation Dynamics at Finite Temperatures : A Monte Carlo Simulation. *Macromolecules*, 25 :7211–7216, 1992.
- [12] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller, and K. Binder. Monte Carlo simulation of long chain polymer melts : Crossover from Rouse to reptation dynamics. *Macromolecules*, 34 :1105, 2001.
- [13] A. Milchev, J.P. Wittmer, and D.P. Landau. Dynamical Monte Carlo Study of Equilibrium Polymers : Effects of High Density and Ring Formation. *Phys. Rev. E*, 61 :2959, 2000. cond-mat/9911401.
- [14] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [15] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, 1986.
- [16] M.E .Cates. Reptation of Living Polymers : Dynamic of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions. *Macromolecules*, 20 :2289, 1987.

- [17] J.P. Wittmer, A. Milchev, and M.E. Cates. Computational confirmation of scaling predictions for equilibrium polymers. *EPL*, 41 :291–296, 1998. cond-mat/9805261.
- [18] J.P. Wittmer, A. Milchev, and M.E. Cates. Dynamical Monte Carlo Study of Equilibrium Polymers (I) : Static Properties. *J. Chem. Phys.*, 109 :834–845, 1998. cond-mat/9805263.
- [19] B. O’Shaughnessy and J. Yu. Rheology of Wormlikes Micelles : Two Universality Classes. *Phys. Rev. E*, 74 :4329, 1995.
- [20] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Oxford University Press, New York, 1988.
- [21] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [22] J.M. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [23] D.C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [24] K. Kremer I. Carmesin. The bond fluctuation method : a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, 21 :2819, 1988.
- [25] M. Müller, J.P. Wittmer, and J.-L. Barrat. On two intrinsic length scales in polymer physics : topological constraints vs. entanglement length. *EPL*, 52 :406–412, 2000. cond-mat/0006464.
- [26] Y. J. Sheng and H.K. Tsao. Radial Size of a Starburst Dendrimer in Solvents of Varying Quality. *Macromolecules*, 35 :7865, 2002.
- [27] I.O. Götze and C.N. Likos. Conformations of Flexible Dendrimers : A Simulation Study. *Macromolecules*, 36 :8189, 2003.
- [28] I.O. Götze and C.N. Likos. Microscopic and coarse-grained correlation functions of concentrated dendrimer solutions. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :S1777–S1797, 2005.
- [29] K. Kremer and G.S. Grest. Dynamic of entangled linear polymer melts : a molecular-dynamic simulation. *J. Chem. Phys.*, 92 :5057, 1990.
- [30] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21 :1087, 1953.
- [31] J. Baschnagel, J.P. Wittmer, and H. Meyer. Monte Carlo Simulation of Polymers : Coarse-Grained Models. In N. Attig, editor, *Computational Soft Matter : From Synthetic Polymers to Proteins*, volume 23, pages 83–140, Jülich, 2004. NIC Series. cond-mat/0407717.
- [32] J.P. Wittmer, A. Milchev, and M. E. Cates. Dynamical Monte Carlo study of equilibrium polymers : Statics properties. *J. Chem. Phys.*, 109 :834, 1998.
- [33] P. Beckrich. *Corrélations des polymères linéaires en volume et aux interfaces*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2006.

- [34] P. Beckrich, A. Johner, A.N. Semenov, S.P. Obukhov, H.C. Benoît, and J.P. Wittmer. Intramolecular form factor in dense polymer systems : Systematic deviations from the debye formula. *Macromolecules*, submitted, 2007.
- [35] L. Schäfer, M. Müller, and K. Binder. Intra- and Interchain Correlations in Semidilute Polymer Solutions : Monte Carlo Simulations and Renormalization Group Results. *Macromolecules*, 33 :4568, 2000.
- [36] J.P. Wittmer, H. Meyer, J. Baschnagel, A. Johner, S.P. Obukhov, L. Mattioni, M. Müller, and A.N. Semenov. Long Range Bond-Bond Correlations in Dense Polymer Solutions. *Physical Review Letter*, 93 :147801, 2004. cond-mat/0404457.
- [37] A. Cavallo et al. Single Chain in Thin Polymer Films : Corrections to Flory's and Silberberg's Hypothesis. *J. Phys :Condens. Matter*, 17 :1697, 2005.
- [38] J.P. Wittmer, F. Crevel, P. Beckrich, A. Cavallo, and A. Johner. Dynamical Monte Carlo study of Equilibrium Polymers (III) : Long-range intramolecular correlations in dense solutions. *J. Chem. Phys.*, submitted, 2007.
- [39] J.P. Wittmer, P. Beckrich, F. Crevel, C.C. Huang, A. Cavallo, T. Kreer, and H. Meyer. Are polymer melts "ideal" ? *Computer Physics Communications*, 177 :146, 2007. cond-mat/0610359.
- [40] J.S. Higgins and H.C. Benoît. *Polymers and Neutron Scattering*. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [41] A. Milchev and Y. Rouault. A Monte Carlo Study of Thermodynamic Relaxation in Living Polymers. *J. Phys. II France*, 5 :343, 1995.
- [42] E. Faetibold and G. Waton. Dynamical Properties of Wormlike Micelles in the Vicinity of the Crossover between Dilute and Semidilute Regimes. *Langmuir*, 11 :1972, 1995.
- [43] J.T. Padding and E.S. Boek. Evidence for diffusion-controlled recombination kinetics in model wormlike micelles. *Europhys. Lett.*, 66 :756, 2004.
- [44] C.C Huang, H. Xu, F. Crevel, J. Wittmer, and J.-P. Ryckaert. Reaction kinetics of coarse-grained equilibrium polymers : a Brownian Dynamics study. In *Computer Simulations in Condensed Matter : from Materials to Chemical Biology*, volume 2, pages 379–418. Springer, Lecture Notes in Physics, International School of Solid State Physics, 2006. cond-mat/0604279.
- [45] F. Crevel, J.P. Wittmer, A. Cavallo, and A. Johner. Dynamical Monte-Carlo study of Equilibrium Polymers(IV) : Correlated bulk dynamics.
- [46] Y. Rouault and A. Milchev. Monte-Carlo study of the molecular-weight distribution of living polymers. *Phys. Rev. E*, 55 :2020, 1997.
- [47] T. Kreer, F. Crevel, H. Meyer, J.P. Wittmer, and J. Baschnagel. Ameba-like diffusion in two-dimensional polymer melts : How critical exponents determine the structural relaxation. in progress.

-
- [48] J. Des Cloizeaux and G. Jannick. *Les Polymères en Solution : Leur Modélisation et Leur structure*. Editions de physique, Les Ulis, 1987.
 - [49] B. Duplantier. *J. Stat. Phys.*, 54 :581, 1989.
 - [50] A. Cavallo, M. Müller, and K. Binder. *J. Phys. Chem B*, 109 :6544, 2005.
 - [51] M.E. Cates and S. J. Candau. Ring-driven shear thickening in wormlike micelles? *Europhys. Lett.*, 55 :887, 2001.
 - [52] L. Ramos and C. Ligoure. Structure of a New Type of Transient Network : Entangled Wormlike Micelles Bridged by Telechelic Polymers. *Macromolecules*, 40 :1248–1251, 2007.