



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

Mlle BENOSMAN Yasmine Nor El Houda

Sur le thème

**Simulation numérique de l'effet du volume exclu sur les
conformations des polymères**

Soutenu publiquement le 06 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

BRAHMI Badr Eddine Nabil	MCA	Université de Tlemcen	Président
HABCHI Mohammed	MCA	ESSA Tlemcen	Encadrant
DALI YUCEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour à tous ceux qui me sont chers :

À mon défunt oncle BENHABIB REDA.

Aux deux êtres les plus chers à mes yeux et à mon cœur, mes TRÈS CHERS PARENTS pour leur amour, soutien et sacrifices.

À ma GRANDE SŒUR RIM pour son appui, sa présence, son amour et son encouragement.

À ma petite sœur Sara et ma NIÈCE ADORÉE ZARA.

À mes fidèles amies AMINA BENMANSOUR, NADINE, IBTISSEM et FADIA pour leurs soutiens moraux et leurs encouragements tout au long de mon parcours.

À ma très chère amie BOUAYAD AGHA HIDAYET pour son aide, ses encouragements et son appui elle et sa précieuse famille.

Enfin à TOUTE MA FAMILLE, pour tous MES CAMARADES et pour tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci d'être toujours là pour moi.

Remerciements

Je lève mes mains vers le ciel en remerciant mon Dieu ALLAH le tout puissant et en disant Al Hamdou Wa Choukrou Laka de m'avoir donné la santé, le courage, la patience et la force de continuer et de réaliser ce modeste travail malgré la période difficile que je traverse en ce moment.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Théorique de Tlemcen (LPT) , Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen .

Je tiens à exprimer mes sincères et profonds remerciements à mon encadrant Monsieur HABCHI Mohammed, Maître de Conférences à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, pour le soutien, le suivi, les conseils sans oublier sa disponibilité et son aide précieuse, tout au long de ce travail.

Un profond respect et un remerciement à Monsieur Mr BRAHMI Badr Eddine, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury, sa présence m'honore.

Mes vifs remerciements à Monsieur DALI Youcef Boumédiène, Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Enfin, mes sincères remerciements vont à tous mes enseignants au cours de ma formation au fil des années

BENOSMAN YASMINE NOR EL HOUDA.

Sommaire

1	Structure des Polymères	12
1.1	Définitions	13
1.2	Classification des polymères	13
1.2.1	Selon l'origine	14
1.2.2	Selon le nombre de monomères	14
1.2.3	Selon les propriétés physico-chimiques	14
1.2.4	Selon la masse moléculaire	15
1.2.5	Selon l'architecture	16
1.2.6	Selon leur dimensionnalité	17
1.2.7	Selon la configuration	19
1.2.8	Selon l'isomérisation de position (la régularité de l'enchaînement de motifs)	20
2	Polymères en solution	21
2.1	Théorie de Flory-Huggins	22
2.1.1	Mélange polymère solvant	22
2.1.2	Paramètre de Flory	23
2.2	Conformation des polymères	24
2.2.1	Notions de conformation	24
2.2.2	Conformations local et globale	24
2.3	Chaînes réelles et chaînes idéales	26
2.3.1	Chaîne idéale	26
2.3.2	Chaîne réelle	30
3	Simulation des macromolécules en solution	33
3.1	Simulation de la chaîne idéale	35
3.1.1	Chaîne idéale à une dimension	35
3.1.2	Chaîne idéale à deux dimensions	37
3.1.3	Chaîne idéale à trois dimensions	40
3.2	Simulation de la chaîne réelle	44
3.2.1	Chaîne réelle à deux dimensions	44
3.2.2	Chaîne réelle à trois dimensions	47

3.3	Calcul de l'exposant du gonflement obtenu	48
-----	---	----

Liste des Figures

1.1	Homopolymère linéaire.	14
1.2	Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé [1]	15
1.3	Structure des polymères [4]	16
1.4	a. Homopolymère, b. Copolymère statistique, c. Copolymère alterné, d. Copolymère séquencé) [6]	17
1.5	a. Homopolymère ramifié et b. copolymère ramifié [6]	17
1.6	Polymère réticulé [6]	18
1.7	Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [1]	18
1.8	Différents types de macromolécules : a. linéaire (PE) ; b. ramifiée (PE) ; c. graphite ; d. réseau [7]	19
1.9	Tacticité, configurations stéréochimiques [6]	20
2.1	Différentes conformations pour une chaîne [17]	24
2.2	Conformations anti et gauche : a) Énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison $C - C$ en fonction de l'angle de rotation Φ ; b) Représentation décalée (perspective) des conformations anti et gauche [18].	25
2.3	Pelote statistique	25
2.4	(a) Conformation d'une chaîne idéale ; (b) Conformation d'une chaîne avec volume exclu [15].	26
2.5	Marche aléatoire sur un réseau carré de maille élémentaire a [19].	27
2.6	Vecteur bout à bout R est défini par $R = r_N - r_0$	27
2.7	Centre de masse r_g et le rayon de giration R_g [5].	29
2.8	Effets de volume exclu : a. Cas du « mauvais solvant » : les interactions mutuelles des monomères de la chaîne sont énergétiquement plus favorables que leurs interactions avec les molécules du solvant et la chaîne se replie sur elle-même ; b. cas du « bon solvant » : les monomères de la chaîne préfèrent être en contact avec les molécules du solvant, il en résulte une répulsion effective entre monomères[19].	30
2.9	Volume exclu dans une chaîne moléculaire. Les deux perles blanches ne peuvent pas être chevauchées l'une sur l'autre [15].	30

3.1	Programme simulant une chaîne idéale à une dimension	36
3.2	Chaîne idéale à une dimension	36
3.3	Programme simulant une chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes	37
3.4	Chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes	38
3.5	Programme simulant une chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées polaires	39
3.6	Chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées polaires	40
3.7	Programme simulant une chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes	41
3.8	Chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes	42
3.9	Programme simulant une chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées sphériques	43
3.10	Chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées sphériques	43
3.11	Programme simulant une chaîne réelle à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes	45
3.12	Chaîne réelle à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes	46
3.13	Programme simulant une chaîne réelle à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes	47
3.14	Chaîne réelle à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes	48

Liste des tableaux

3.1	Paramètres structuraux d'une chaîne à une dimension.	37
3.2	Paramètres structuraux d'une chaîne à deux dimensions en coordonnées cartésiennes.	38
3.3	Paramètres structuraux d'une chaîne à deux dimensions en coordonnées polaires.	40
3.4	Paramètres structuraux d'une chaîne à trois dimensions en coordonnées cartésiennes.	42
3.5	Paramètres structuraux d'une chaîne à trois dimensions en coordonnées sphériques.	44
3.6	Paramètres structuraux d'une chaîne réelle à deux dimensions en coordonnées cartésiennes.	46
3.7	Paramètres structuraux d'une chaîne réelle à trois dimensions en coordonnées cartésiennes.	48
3.8	Récapitulatif des résultats.	49

Introduction

La physique computationnelle, considérée par un bon nombre de physiciens comme une branche intermédiaire entre la physique théorique et expérimentale, est devenue une branche plus que nécessaire et parfois inévitable pour plusieurs axes de recherche basés sur des expériences coûteuses. Ce domaine de la physique est aussi classé à la fois comme de la théorie en se basant sur des modèles mathématiques et des hypothèses théoriques et comme de l'expérience puisque l'analyse des résultats se fait exactement comme celle des résultats expérimentaux. Nous pouvons ainsi le définir comme étant un axe de l'expérience qui se réalise sur microordinateur.

La physique computationnelle a vu réellement le jour avec l'avènement des machines et des calculateurs puissants permettant de simuler et de modéliser des systèmes physiques s'approchant le maximum aux systèmes réels. Elle est utilisée dans divers domaines de la physique, comme l'astrophysique, la mécanique des fluides, la physique des polymères ...etc. Dans le cas de ce mémoire de fin d'étude nous nous intéressons à l'étude par simulation de quelques paramètres structuraux des polymères en solution.

Les polymères sont partout dans le monde, on les rencontre souvent dans notre vie quotidienne. Ils ont pris une place considérable dans plusieurs industries : optiques, électroniques, chimiques, pharmaceutiques et médicales. Ceci grâce à leurs propriétés mécaniques particulières telles que leurs élasticités, résistances à la rupture et leur compatibilité avec d'autres milieux. Les polymères peuvent être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels.

Les chaînes de polymères ou macromoléculaires sont constituées d'un très grand nombre d'atomes reliés par des liaisons covalentes. En solution, ces chaînes peuvent avoir, selon les interactions présentes, une large gamme de conformations pouvant aller du bâtonnet rigide jusqu'à la pelote statistique. L'étude des conformations des chaînes macromoléculaires en solution tient compte en autres du volume exclu dont l'effet sur les conformations et sur les paramètres structuraux va être traité dans le cadre de ce mémoire.

L'objectif de ce travail consiste à faire une modélisation et une simulation des chaînes macromoléculaires en solution. Des calculs numériques des paramètres structuraux, à l'aide de programmes python, sont réalisés dans ce travail de recherche afin d'observer et de vérifier l'effet du volume exclu.

Trois chapitres succèdent cette introduction dans la rédaction de ce manuscrit afin de présenter notre modeste étude. Dans le premier chapitre, consacré à la structure des polymères, nous passons en revue un petit rappel sur les définitions et les classifications des polymères.

Le deuxième chapitre est réservé aux polymères en solution. Les définitions des différents types de solvant ainsi que la Théorie de Flory-Huggins se succèdent dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, nous discuterons les conformations des chaînes de polymères en solution en terme de modèles théoriques des chaînes réelles et chaînes idéales ainsi que leurs paramètres structuraux ; distances bout-à-about et rayons de giration.

Dans le troisième chapitre, nous simulons les différents modèles de chaînes macromoléculaires en solution dans les espaces mono-dimensionnel, bidimensionnel et tridimensionnel afin de calculer la distance bout a bout ainsi que le rayon de giration. Nous montrons aussi dans ce chapitre, à travers les résultats obtenus, l'influence du volume exclu sur les macromoléculaires en solution

Chapitre 1

Structure des Polymères

Sommaire

1.1	Définitions	13
1.2	Classification des polymères	13
1.2.1	Selon l'origine	14
1.2.2	Selon le nombre de monomères	14
1.2.3	Selon les propriétés physico-chimiques	14
1.2.4	Selon la masse moléculaire	15
1.2.5	Selon l'architecture	16
1.2.6	Selon leur dimensionnalité	17
1.2.7	Selon la configuration	19
1.2.8	Selon l'isomérisation de position (la régularité de l'enchaînement de motifs)	20

Introduction

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc. . .

1.1 Définitions

1. Un polymère est une macromolécule constituée de l'enchaînement covalent de plusieurs molécules semblables et répétitives, appelées monomères (ou motifs monomères).

Exemple : l'éthylène $CH_2 = CH_2$ conduit au polyéthylène $-[CH_2 - CH_2]_n-$. Le nombre "n" de motifs monomères est appelé **degré de polymérisation (DP)**

2. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [1].
3. La Masse moléculaire d'un polymère est le produit du *DP* avec la masse moléculaire du motif monomère.
4. La polymérisation est la transformation chimique qui permet l'assemblage des monomères pour former un polymère ou une macromolécule. On distingue deux types de polymérisation :
 - **Polyaddition** : La polyaddition est une réaction dans laquelle il y a enchaînement bout à bout de plusieurs monomères insaturés identiques. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C = C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle [1].
 - **Polycondensation** : La polycondensation est la polymérisation dans laquelle il y a élimination de petites molécules comme la HCl et la H_2O

1.2 Classification des polymères

Les polymères sont classés selon plusieurs critères :

1.2.1 Selon l'origine

- ▷ **Polymères naturelles** : Animales ou végétales comme les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, la cellulose, l'ADN, les protéines . . .
- ▷ **Polymères synthétiques** : Fabriqués par l'homme comme le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les poly-siloxanes, les poly-imides . . .

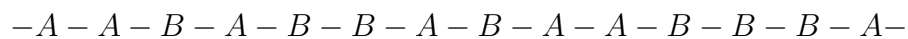
1.2.2 Selon le nombre de monomères

- ▷ **Homopolymère** : Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques (un seul type de monomère) [1].

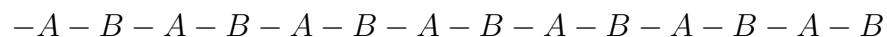


FIGURE 1.1 – Homopolymère linéaire.

- ▷ **Copolymère** : Un copolymère est un polymère qui comporte plusieurs types de monomères [1].
 - Copolymère statistique (aléatoire)



- Copolymère alterné



- Copolymère bloc séquencé



1.2.3 Selon les propriétés physico-chimiques

Différents polymères ont un certain nombre de propriétés physiques et chimiques uniques en raison de laquelle ils trouvent une utilisation dans la vie quotidienne.

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés mais également un comportement viscoélastique. Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qui est soit naturelle, soit synthétique. Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non,

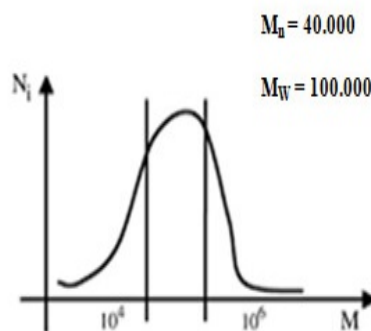
réticulé ou non déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques. Le paradoxe des macromolécules est que des chaînes très différentes par leur composition chimique peuvent avoir des propriétés physiques analogues. Certains polyesters ou silicones présentent des propriétés viscoélastiques analogues à certains hydrocarbures insaturés. À l'inverse, des polymères à chaînes chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques totalement différentes. Un même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe en fonction de la température et de l'arrangement macromoléculaire [1].

Les matériaux polymères sont : rigides ou souples, hydrophiles ou hydrophobes, thermodurcissables ou thermoplastiques [2].

- ▷ **Les thermoplastiques** : se sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.
- ▷ **Les thermodurcissables** : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.
- ▷ **Les élastomères** : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécaniques [2].

1.2.4 Selon la masse moléculaire

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère. Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents [1]. La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :



N_i est le nombre de chaînes et M_i la masse moléculaire

FIGURE 1.2 – Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé [1]

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans

le matériau.

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.1)$$

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i} \quad (1.2)$$

1.2.5 Selon l'architecture

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [1].

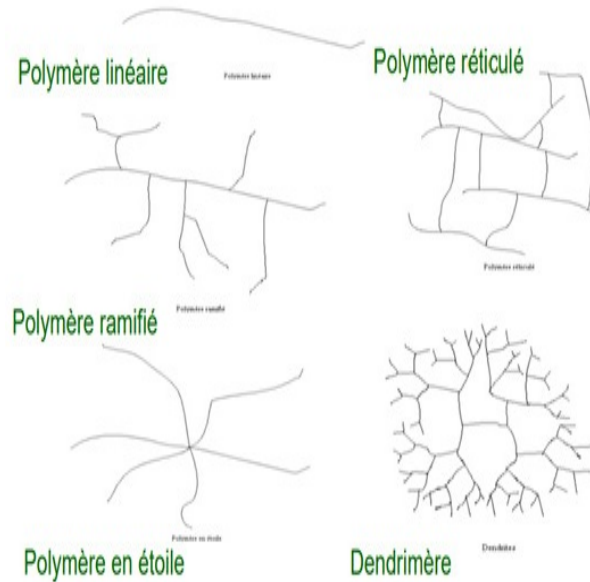


FIGURE 1.3 – Structure des polymères [4]

- ▷ **Les polymères linéaires** : Dans ce cas les monomères s'enchainent de manière unidimensionnelle par des liaisons covalentes sur la même chaîne. Tandis que les monomères proches appartenant à des chaînes différentes sont reliés avec des liaisons de Van der Waals ; ce qui donne au matériau un aspect plus ou moins rigide et présente un comportement de solide [5].
- ▷ **Polymères ramifiés** : Des chaînes de polymère peuvent se greffer sur d'autres chaînes de polymères se qui laisse apparaitre des ramifications [5].
- ▷ **Polymères réticulés** : La réticulation correspond à la formation de liaison chimique suivant les différentes direction de l'espace au cours de la réaction de polymérisation et qui conduit à la formation d'un réseau de polymères réticulé [5].

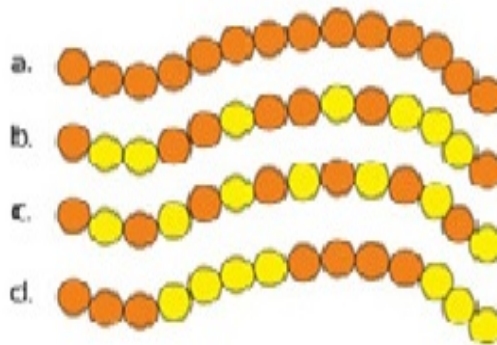


FIGURE 1.4 – a. Homopolymère, b. Copolymère statistique, c. Copolymère alterné, d. Copolymère séquencé) [6]

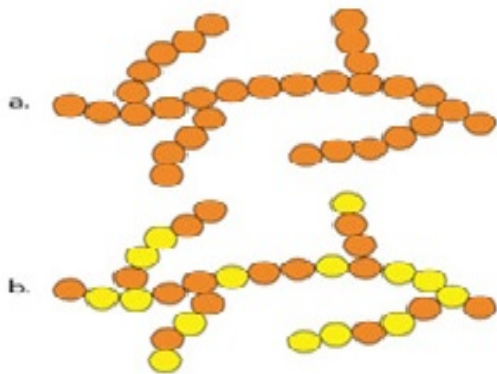


FIGURE 1.5 – a. Homopolymère ramifié et b. copolymère ramifié [6]

- ▷ **Polymères amorphes et cristallisés** : Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [1].

1.2.6 Selon leur dimensionnalité

Les polymères peuvent être classés en trois catégories

- ▷ **Polymères monodimensionnels** : sont des polymères linéaires figure 1.8.a, dont chaque chaîne macromoléculaire est constituée de nombre d'unité élevé et

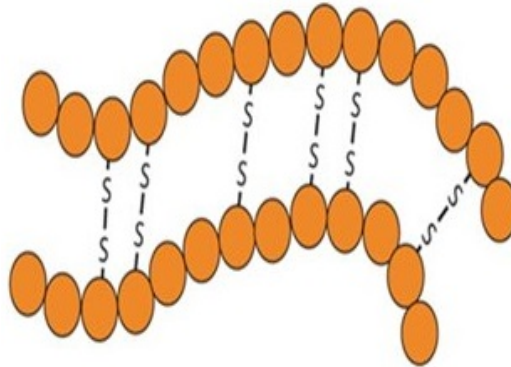


FIGURE 1.6 – Polymère réticulé [6]

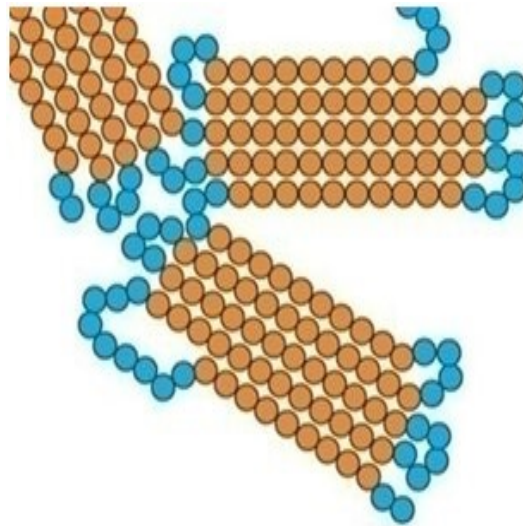


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [1]

fini. Une macromolécule linéaire peut présenter des accidents de structure sous la forme de chaînes latérales ou ramifications, de faible longueur par rapport à celle de la chaîne principale ou squelette figure 1.8.b [7].

- ▷ **Polymères bidimensionnels ou laminaire** : dont certains peuvent être produits par la nature (carbone, graphite, kératine . . .). Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels figure 1.8.c [8].
- ▷ **Polymères tridimensionnelles** : ils ont une structure en réseau figure 1.8.d. La formation du réseau ou réticulation peut se faire pendant la synthèse des macromolécules ou à partir de chaînes linéaires déjà polymérisées (exemple : vulcanisation du caoutchouc). Deux grandes classes de polymères sont associées à une structure en réseau : les élastomères (réseau lâche) et les thermodurcissables (réseau dense)[7].

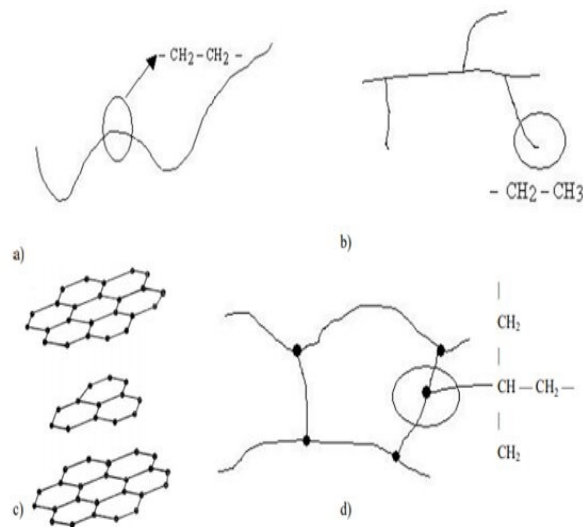


FIGURE 1.8 – Différents types de macromolécules : a. linéaire (PE) ; b. ramifiée (PE) ; c. graphite ; d. réseau [7]

1.2.7 Selon la configuration

La configuration est la manière dont les atomes et groupements latéraux sont disposés le long d'une chaîne. Elle est fixée au moment de la synthèse (grâce à des techniques appropriées) et ne peut être modifiée par la suite que par des réactions chimiques, excluant ainsi, des processus physiques comme les mouvements thermiques et/ou mécaniques ou bien la dissolution dans un solvant (solvatation). La possibilité de certains éléments chimiques à former des liaisons multiples conduit à plus de possibilités pour faire varier la structure d'un polymère. La configuration des molécules a une influence déterminante sur le comportement du polymère [9]. En effet, en chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées différentes [10]. Ces isomères, sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques différentes. Ils existent différents types d'isomérisation, à savoir, l'isomérisation plane et la stéréoisomérisation ou isomérisation de configuration.

On parle d'isomérisation plane lorsque les molécules diffèrent dans l'enchaînement des atomes, tels que : les isomères de position, les isomères de constitution qui diffèrent par leur fonction chimique (ex : le polyacrylate de méthyle (PMA) et le polyacétate de vinyle (PVAc)) et les isomères géométriques ou cis-trans (ex : le cis 1-4 PI et le trans 1-4 polyisoprène) [9]. La stéréoisomérisation désigne les molécules de constitution identique mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente. On distingue les stéréoisomères de configuration et les stéréoisomères de conformation qui ne diffèrent que par des rotations autour des liaisons simples [10]. La figure 1.9 présente trois stéréoisomères. Dans le cas (a), tous les groupes méthyles sont situés du même côté du plan formé par la chaîne et l'on parle d'un polymère isotactique. Dans le cas (b), les substituants alternent de part

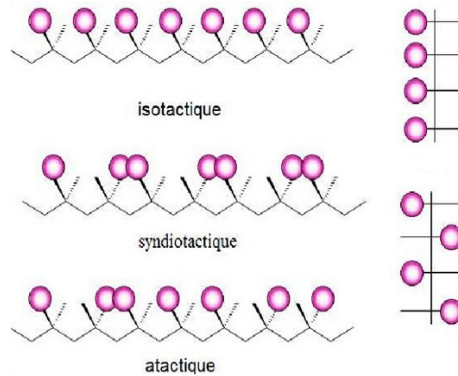


FIGURE 1.9 – Tacticité, configurations stéréochimiques [6]

et d'autre de ce plan et l'on parle d'une chaîne syndiotactique. Le cas (c) illustre un polymère atactique où, les groupements sont répartis de manière aléatoire. Il est à noter que la tacticité a une forte influence sur les propriétés physique d'un polymère donné [11-13].

1.2.8 Selon l'isomérisie de position (la régularité de l'enchaînement de motifs)

Les isomères de position ont la même formule moléculaire et la même fonction. Ils ne diffèrent que par la position le long de la chaîne d'un atome ou d'un groupe d'atomes. Leurs propriétés chimiques sont d'ordinaire voisines, mais leurs propriétés physiques sont différentes [8].

On considère un polymère vinylique $(-CH_2-CHR-)_n$, dont le motif est asymétrique. Ce polymère peut donner lieu à des enchaînements réguliers (tête à queue) ou irréguliers (tête à tête ou queue à queue) [8]

- Tête à queue : $\dots - CH_2 - CH - R - CH_2 - CH - R - CH_2 - CH - R - \dots$
- Tête à tête : $\dots - R - CH - CH_2 - CH_2 - CH - R - \dots$
- queue à queue : $\dots - CH_2 - CH - R - R - CH - CH_2 - \dots$

Chapitre 2

Polymères en solution

Sommaire

2.1	Théorie de Flory-Huggins	22
2.1.1	Mélange polymère solvant	22
2.1.2	Paramètre de Flory	23
2.2	Conformation des polymères	24
2.2.1	Notions de conformation	24
2.2.2	Conformations local et globale	24
2.3	Chaînes réelles et chaînes idéales	26
2.3.1	Chaîne idéale	26
2.3.2	Chaîne réelle	30

Introduction

Pour certaines applications (comme les gels et crèmes cosmétiques), il est important de comprendre le comportement des polymères en solution [14]. La viscosité du produit résultant peut être contrôlée et un éventuel mélange (séparation de phases) peut être évité. Par exemple, on a trouvé que le styrène est miscible dans le cyclohexane à n'importe quel rapport à 20°C, mais lorsque le styrène est polymérisé, il n'y a plus de miscibilité. Différentes théories peuvent expliquer ces phénomènes.

Pour un polymère, il existe deux types de solvant :

- Un bon solvant \implies dissout le polymère.
- Un mauvais solvant \implies ne dissout pas le polymère

La concentration d'un polymère en bon solvant peut être supérieure à 100%. La solution est claire et uniforme. Si on ajoute un mauvais solvant et si le mauvais solvant se mélange avec le bon solvant, le polymère se précipite. Lorsque la masse moléculaire du soluté est faible, le polymère dissout dans un solvant quand la solubilité diminue l'énergie libre. Un bon solvant diminue l'énergie libre. Un mauvais solvant augmente l'énergie libre [15].

Les polymères amorphes (transparent dans leurs états solide, ne sont pas tout à fait solide mais plutôt un liquide gelé) sont toujours solubles dans un bon solvant. En contraste, les polymères cristallin et semi-cristallin (opaque dans leurs états solides) parfois ne sont pas solubles [15].

Les propriétés thermodynamiques des solutions de polymères dépendent de la qualité du solvant. L'interaction entre le solvant et le polymère et le degré de polymérisation déterminent ces propriétés [15].

2.1 Théorie de Flory-Huggins

La chaîne polymère est modélisée par un ensemble de N maillons (unités monomères) de volume a . Le nombre moyen de connexions est lié au degré de polymérisation et à la masse molaire du polymère. Il est dissous dans le solvant en fraction volumique ou concentration connue.

2.1.1 Mélange polymère solvant

On suppose que le volume molaire des unités monomères est égal au volume molaire des molécules de solvant. Le mélange peut être exprimé comme ceci :

À température et pression fixes, l'enthalpie libre du mélange doit être négative pour le mélange. Dans le cas des solutions classiques, des calculs thermodynamiques statistiques permettent d'estimer cette enthalpie libre [14]

$$\Delta G_{mél/site} = k_B T \chi \phi (1 - \phi) + k_B T ((\phi \ln \phi) + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)) \quad (2.1)$$

Avec :

k_B : la constante de Boltzmann.

T : la température en kelvins.

ϕ : la fraction volumique.

χ : un paramètre sans dimension.

Pour un polymère dans un solvant, Flory a posé :

$$\Delta G_{mél/site} = k_B T \chi \phi (1 - \phi) + k_B T \left(\left(\frac{\phi}{N} \ln \phi \right) + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) \right) \quad (2.2)$$

Avec :

N : le nombre moyen d'unités monomères par chaîne.

Cette enthalpie libre est en fait la somme de deux termes :

$$\Delta G_{mél/site} = \Delta H_{mél/site} - T \Delta S_{mél/site} \quad (2.3)$$

Où :

$\Delta H_{mél/site}$: l'enthalpie de mélange.

$\Delta S_{mél/site}$: l'entropie de mélange, c'est cette dernière qui est diminuée par le facteur N .

2.1.2 Paramètre de Flory

Le paramètre χ qui intervient dans l'expression de l'enthalpie et donc dans celle de l'enthalpie libre est appelé paramètre de Flory-Huggins. Il permet de tenir compte des interactions entre le polymère et le solvant [14].

$$\chi = \frac{Z}{k_B T} \left(\varepsilon_{MS} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{MM} + \varepsilon_{SS}) \right) \quad (2.4)$$

Avec :

Z : le nombre de premiers voisins des unités monomères (ou des molécules de solvant)

ε_{MS} : l'énergie d'interaction entre unité monomère et solvant.

ε_{MM} : l'énergie d'interaction entre unités monomères.

ε_{SS} : l'énergie d'interaction entre molécules de solvant.

Le paramètre de Flory joue un rôle important dans l'évolution de l'enthalpie libre :

Lorsque χ est grand, ε_{MS} domine. Cette énergie attractive est bien sur négative et lorsqu'elle est grande, elle diminue en valeur absolue : l'attraction entre polymère et solvant faiblit. Les maillons des chaînes de polymère sont attirés entre eux et le polymère sera de moins en moins solubilisé [14].

Si χ est positive, le contact entre monomère-solvant est peu favorable comparant aux contacts monomère-monomère et solvant-solvant et si χ est négative, le contact entre monomère-solvant est favorable [15].

En général le paramètre χ diminue lorsque la température augmente. Lorsque la température augmente, exemple dans les liaisons hydrogène pour l'instance, change toujours d'une valeur négative vers une valeur positive [15].

2.2 Conformation des polymères

2.2.1 Notions de conformation

La conformation exprime l'arrangement spatial momentané des atomes d'une molécule. La conformation d'une chaîne change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples. Les isomères de conformation (isomères de rotation) qui en résultent sont identiques chimiquement et se distinguent seulement par la séquence majoritaire, trans (anti) ou gauche, de leurs liaisons [16].

Une chaîne polymère est composée d'un très grand nombre d'atomes (de segments de chaîne), on parle de polymère à partir d'une centaine de segments et de polymères plus longs à plus de 100000 segments.

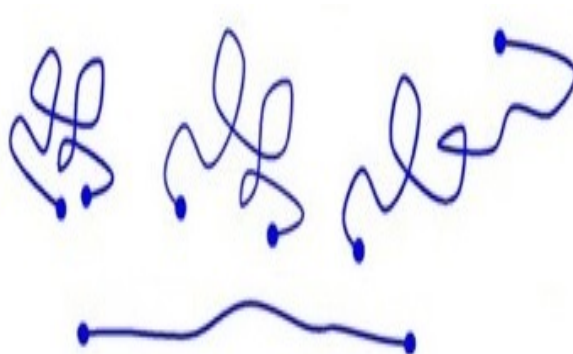


FIGURE 2.1 – Différentes conformations pour une chaîne [17]

2.2.2 Conformations local et globale

La conformation d'une molécule peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

- ▷ La structure conformationnelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes " non liés " [6].
- ▷ La structure conformationnelle globale est à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend des interactions intra et intermoléculaires, par exemple avec un solvant [6].

Les conformères anti et gauche

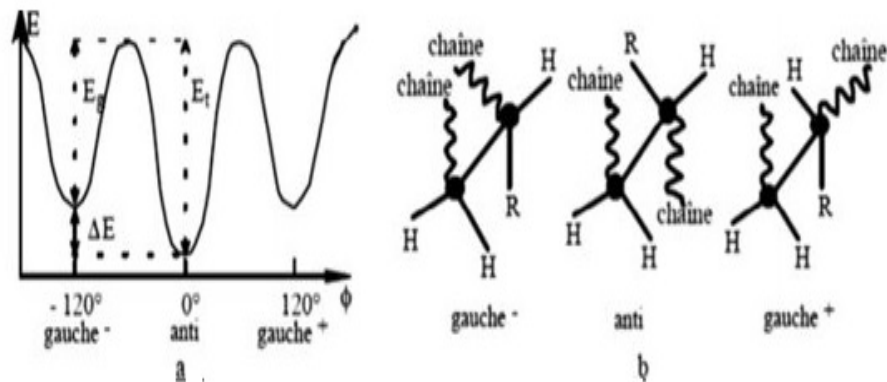


FIGURE 2.2 – Conformations anti et gauche : a) Énergie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison $C - C$ en fonction de l'angle de rotation Φ ; b) Représentation décalée (perspective) des conformations anti et gauche [18].

Pour des raisons de répulsion/attraction électrostatique entre les groupements portés par les différents segments élémentaires $C - C$ et/ou à cause de leur encombrement, certaines positions angulaires sont énergétiquement favorisées (Figure 2.2). Il s'agit de la position anti ($\Phi_i = 0^\circ$) (appelée aussi trans) et des deux positions gauche ($\Phi_i = \pm 120^\circ$). Le passage d'une position à une autre est possible, dès lors que l'énergie apportée par l'agitation thermique est supérieure à la plus grande énergie potentielle E_t . A l'équilibre thermodynamique, la proportion relative de conformations anti et gauche est conditionnée par la valeur ΔE . La conformation globale de la chaîne apparaît donc comme une succession de conformations locales anti et gauche appelées conformères [18].

Pelote statistique

La pelote statistique est l'ensemble de conformation d'une chaîne polymère

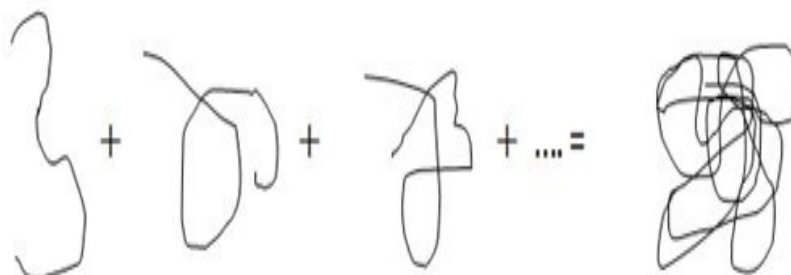


FIGURE 2.3 – Pelote statistique

2.3 Chaînes réelles et chaînes idéales

Dans une chaîne réelle de polymère, deux monomères n'occupent pas le même espace. Même une partie du monomère ne chevauche pas avec une partie de l'autre monomère. Cet effet est appelé volume exclu et joue un rôle très important dans les solutions de polymères [15].

Une chaîne idéale est une chaîne où les monomères peuvent se chevaucher. Dans un réseau, deux ou plusieurs monomères d'une chaîne idéale peuvent occuper le même site. Pour distinguer une chaîne régulière avec volume exclu d'une chaîne idéale, nous appelons la chaîne régulière avec volume exclu une chaîne réelle ou une chaîne avec volume exclu. La figure suivante montre, à deux dimensions et dans le modèle de fil, la différence entre une chaîne réelle (à droite) et une chaîne idéale (à gauche) [15].

La conformation d'une chaîne est presque la même, seulement pour une petite partie, comme indiquer par un cercle de trait interrompu. Le croisement est permis seulement dans le cas d'une chaîne idéale. En réalité une chaîne idéale n'existe pas, mais nous utilisons largement ce modèle pour résoudre plusieurs problèmes, par exemple, des solutions de polymères par des modèles mathématiques [15].

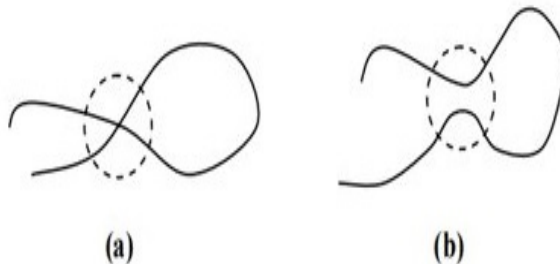


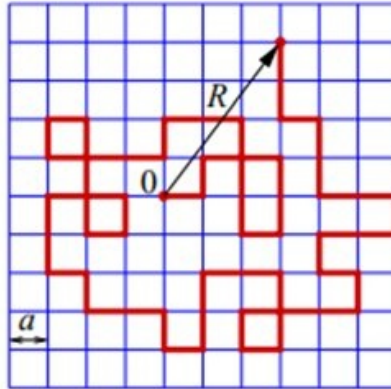
FIGURE 2.4 – (a) Conformation d'une chaîne idéale; (b) Conformation d'une chaîne avec volume exclu [15].

2.3.1 Chaîne idéale

Une chaîne idéale est modélisée comme une marche aléatoire (random walk) sur un réseau régulier, de maille "a" égale à la taille d'un monomère (figure 2.5).

Les monomères de cette chaîne ont une orientation aléatoire et chaque pas de longueur "a" part d'un site en direction de n'importe quel site voisin avec une même probabilité, indépendante de la direction dans laquelle a eu lieu le pas précédent. Cette probabilité en dimension d vaut $\frac{1}{2}d$.

Le nombre total de pas de la marche est égal au degré de polymérisation de la chaîne N [19].

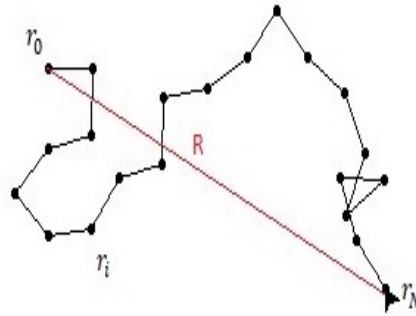
FIGURE 2.5 – Marche aléatoire sur un réseau carré de maille élémentaire a [19].

Distance carrée moyenne bout à bout

On considère une chaîne idéale à N maillons, de taille égale à a . Soit r_i la position du $i^{\text{ème}}$ monomère, le monomère de position r_0 est supposé fixe dans l'espace. Les deux bouts du $i^{\text{ème}}$ maillon sont r_{i-1} et r_i (figure 2.7). R est le vecteur bout à bout et il est défini par :

$$R = r_N - r_0 \quad (2.5)$$

On désigne par $\vec{U}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}$ le vecteur décrivant la position du $i^{\text{ème}}$ maillon dans l'espace. Une configuration de la chaîne, à origine fixée, est la donnée de N positions $(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$, ou d'une manière équivalente des N vecteurs $(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$ [20]

FIGURE 2.6 – Vecteur bout à bout R est défini par $R = r_N - r_0$.

Prenons comme origine le site de départ de la marche, R est le vecteur qui joint les deux extrémités de la chaîne. Donc R est la somme vectorielle de chacun des N pas élémentaires a_i

$$R = \sum_{i=1}^N a_i \quad (2.6)$$

Puisque la marche est aléatoire et que l'orientation d'un monomère i est statistiquement indépendante de celle d'un autre monomère j , la valeur moyenne du vecteur a_i est nulle et la projection moyenne d'un vecteur a_i sur un autre vecteur a_j est nulle aussi [19] (sauf si $i = j$) :

$$\langle a_i \rangle = 0 \quad (2.7)$$

$$\langle a_i \cdot a_j \rangle = a^2 \delta_{ij} \quad (2.8)$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker : $\delta_{ij} = 1$ si $i \neq j$ sinon $\delta_{ij} = 0$

La valeur moyenne du vecteur bout-à-bout R est donc nulle ($\langle R \rangle = 0$) et sa valeur quadratique moyenne est donnée par la relation :

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle a_i \cdot a_j \rangle = N a^2 \quad (2.9)$$

Le vecteur R est différent pour chaque configuration de la chaîne. Bien que les bouts de la chaîne ne soient pas nécessairement présentés vers l'extérieur et par conséquent R ne décrit pas toujours la taille globale de la chaîne. Donc, sa longueur moyenne est la meilleure mesure de la dimension globale de la chaîne [15].

La taille ou la distance moyenne de la chaîne qui est défini par :

$$R_0 = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{N a^2} \quad (2.10)$$

est donc proportionnelle à la racine carrée de l'indice de polymérisation :

$$R_0 = a N^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

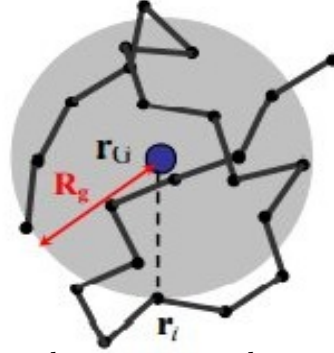
D'après l'équation 2.11 on en déduit que l'exposant de gonflement d'une chaîne idéale est $\nu = 1/2$

Considérons le vecteur $\vec{r}_m - \vec{r}_n$ joignant deux monomères m et n ; sa valeur moyenne est donnée par une relation analogue [19] :

$$\vec{r}_m - \vec{r}_n = \sum_{i,j=1}^{m-1} \langle a_i \cdot a_j \rangle = |m - n| a^2 \quad (2.12)$$

Rayon de giration

La racine de la valeur moyenne du carré du rayon de giration R_g est une autre mesure de la dimension de la chaîne. R_g est souvent utilisé pour décrire la taille d'un polymère. Son carré, R_g^2 , est le second moment autour du centre de la masse de la chaîne (figure 2.11). Ce dernier est défini comme la moyenne au carré de la distance entre les perles et le centre de masse [15]

FIGURE 2.7 – Centre de masse r_g et le rayon de giration R_g [5].

En moyenne, la chaîne occupe un espace dans la sphère du rayon R_g . Le centre de masse r_g de la chaîne est donné par :

$$R_g = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N r_i \quad (2.13)$$

Nous avons par définition :

$$R_g^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j}^N \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle \quad (2.14)$$

Notons que :

$$\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle = a^2 |i - j| \quad (2.15)$$

A partir des équations 2.14 et 2.15, nous pouvons calculer le rayon de giration de la chaîne de polymère comme suit :

$$2 R_g^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N a^2 |i - j| = \frac{2 a^2}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^i (i - j) \quad (2.16)$$

$$= \frac{2 a^2}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \frac{1}{2} i (i + 1) = a^2 \frac{N(N+2)}{3(N+1)} \quad (2.17)$$

Alors :

$$R_g^2 = a^2 \frac{N(N+2)}{6(N+1)} \quad (2.18)$$

Pour des valeurs de N très élevées ($N \gg 1$) :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N a^2 \quad (2.19)$$

2.3.2 Chaîne réelle

Volume exclu

Le modèle de chaînes idéales décrit mal la structure des chaînes flexibles en bon solvant. Il autorise la présence de plusieurs monomères au même endroit (figure 2.8), alors que les polymères en bon solvant minimisent les contacts entre monomères au profit des contacts monomères-molécules de solvant [19].

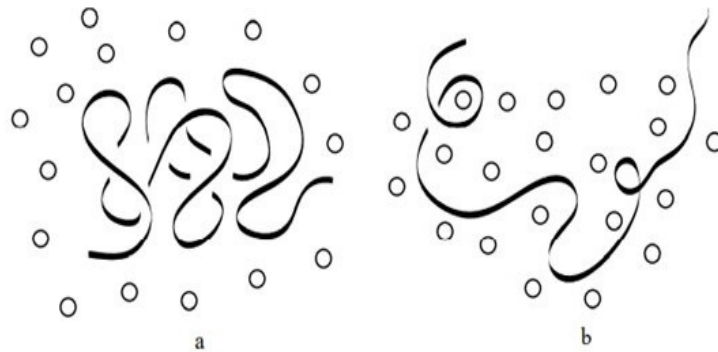


FIGURE 2.8 – Effets de volume exclu : a. Cas du « mauvais solvant » : les interactions mutuelles des monomères de la chaîne sont énergétiquement plus favorables que leurs interactions avec les molécules du solvant et la chaîne se replie sur elle-même ; b. cas du « bon solvant » : les monomères de la chaîne préfèrent être en contact avec les molécules du solvant, il en résulte une répulsion effective entre monomères[19].

Lorsqu'on ajoute un polymère dans un bon solvant, celui-ci gonfle, cela revient à dire que chaque monomère de la chaîne occupe un volume v appelé volume exclu. Les monomères ne peuvent plus se replier ni se recouper les uns sur les autres (figure 2.9).

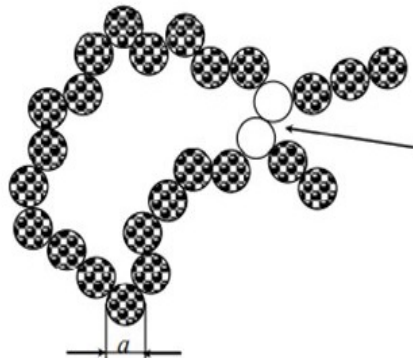


FIGURE 2.9 – Volume exclu dans une chaîne moléculaire. Les deux perles blanches ne peuvent pas être chevauchées l'une sur l'autre [15].

La distance bout a bout d'une chaîne réelle

Dans l'équation 2.3 qui donne l'expression de l'énergie libre totale (ΔG), où l'enthalpie du mélange ΔH n'est que l'énergie d'interaction F_{int} :

$$F_{int} = \Delta H = k_B T v \frac{N^2}{R^3} \quad (2.20)$$

Et l'entropie du mélange ΔS n'est que l'énergie entropique F_{ent} :

$$F_{ent} = -T \Delta S = k_B T \frac{R^2}{N a^2} \quad (2.21)$$

Par conséquent, l'énergie libre totale d'une chaîne réelle dans l'approximation de Flory est donnée comme suit :

$$F = \Delta G = F_{int} + F_{ent} = k_B T v \frac{N^2}{R^3} + k_B T \frac{R^2}{N a^2} \quad (2.22)$$

La taille de la chaîne est obtenue par la relation :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial R} \right|_{R=R_F} = 0 = k_B T \left(-3v \frac{N^2}{R_F^4} + 2 \frac{R_F}{N a^2} \right) \quad (2.23)$$

$$R_F^5 \approx v a^2 N^3 \quad (2.24)$$

Pour : $v = a^3$, on obtient :

$$R_F = a N^{\frac{3}{5}} \quad (2.25)$$

Exposant critique ν de gonflement

Les effets de volume exclu modifient donc radicalement la géométrie aléatoire d'une chaîne [19]. On peut écrire en effet :

$$R_F = a N^\nu \quad (2.26)$$

Avec comme valeur de Flory pour l'exposant critique ν à toute dimension :

$$\nu_{Flory}(d < 4) = \frac{3}{d+2} \quad (2.27)$$

$$\nu_{Flory}(d \geq 4) = \frac{1}{2} \quad (2.28)$$

En trois dimensions $d = 3$, on trouve donc la valeur approchée de Flory, que nous utiliserons :

$$\nu_{Flory}(d = 3) = \frac{3}{5} \quad (2.29)$$

Tout ceci est confirmé par des théories plus précises, dites théories des champs, ou encore de la renormalisation, et les simulations numériques. Un modèle très utilisé pour traduire l'effet de volume exclu, qui interdit à deux monomères d'être au même endroit, est celui d'une marche aléatoire auto-évitante sur réseau, c'est-à-dire une marche aléatoire sans intersection ou le marcheur n'aurait pas le droit de recouper le chemin déjà parcouru [19]

Chapitre 3

Simulation des macromolécules en solution

Sommaire

3.1	Simulation de la chaine idéale	35
3.1.1	Chaine idéale à une dimension	35
3.1.2	Chaine idéale à deux dimensions	37
3.1.3	Chaine idéale à trois dimensions	40
3.2	Simulation de la chaine réelle	44
3.2.1	Chaine réelle à deux dimensions	44
3.2.2	Chaine réelle à trois dimensions	47
3.3	Calcul de l'exposant du gonflement obtenu	48

Introduction

Dit mouvement brownien ou processus stochastique, ce phénomène correspond à un mouvement continu, irrégulier et aléatoire de particules immergées dans un fluide. En 1827, le botaniste Robert Brown observa au microscope le mouvement aléatoire des grains de pollen dans un liquide. Il semblait que chaque particule aurait un petit moteur vivant interne ou que quelque chose dans l'eau les poussait. A l'époque, il s'agissait à priori d'un phénomène vital. R. Brown a cependant montré que le phénomène persiste avec des particules inorganiques, émancipant ainsi le mouvement brownien du concept faux fondé sur des particules vivantes. Albert Einstein, William Sutherland, Marian von Smoluchowski et Paul Langevin s'appuient sur l'hypothèse moléculaire, le liquide thermostaté contenant les particules browniennes est composé de molécules de taille bien plus petites que les particules browniennes, et démontrent que ce sont les chocs entre la particule brownienne et les molécules du liquide qui sont à l'origine du mouvement brownien. Cette hypothèse sera enfin validée par les expériences menées par Jean Perrin en 1928. A l'aide d'un microscope et de photographies, l'équipe de Jean Perrin reconstruit « à la main » les trajectoires des particules browniennes et en dérive une mesure correcte du nombre d'Avogadro, validant ainsi la théorie du mouvement brownien [21].

Aujourd'hui le mouvement brownien est utilisé dans de nombreux domaines tels que la finance, l'économie, la théorie des jeux, les mathématiques et la physique. Énorme nombre de phénomènes physiques sont étudiés en utilisant le principe du mouvement Brownien comme les propriétés des colloïdes, les transitions de phases, les conformations des chaînes macromoléculaires en solutions . . .etc).

Nous verrons dans ce chapitre comment modéliser le comportement des chaînes macromoléculaires en solution en utilisant la marche aléatoire qui dérive du principe du mouvement Brownien et étudierons les moyennes statistiques sur les conformations des chaînes, vues en terme de modélisation comme des déplacements aléatoires. Le but principal est d'en déduire le carré moyen de la distance bout à bout et le rayon de giration qui caractérisent, comme cité dans le chapitre précédent, les dimensions des chaînes macromoléculaires en solution. Nous effectuerons tout d'abord dans ce chapitre des simulations de la chaîne isolée en solution sans effets de volume exclu, simulant ainsi le polymère en mauvais solvant. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous étudierons l'effet du volume exclu des chaînes en présence d'un bon solvant. Deux modèles sont utilisés respectivement pour simuler le polymère en bon et en mauvais solvant, sont ceux de la chaîne librement jointe ou la chaîne idéale simulé par la marche aléatoire et celui de la chaîne réelle simulé par la marche aléatoire auto-évitante.

Les simulations des deux modèles se feront des espaces unidimensionnel, bidimensionnel et enfin par une modélisation tridimensionnelle.

3.1 Simulation de la chaîne idéale

Pour étudier les dimensions caractéristiques d'une chaîne macromoléculaire en solution sans effet de volume exclu ou en mauvais solvant nous utilisons le modèle de la chaîne idéale appelé aussi le modèle de la chaîne librement jointe, déjà vu en détail dans le chapitre précédent. Les conformations de la chaîne macromoléculaire dans ce cas de figure sont similaire à une marche aléatoire ou au hasard à pas constant connue par "the random walk" en anglais.

Notre simulation est codée en langage python dont le détail du traitement séquentiel de nos programmes est donné, ci-dessous, au fur et à mesure avec chaque espace de dimensions 1, 2 et 3-dimensions. Les paramètres structuraux étudiés sont principalement la distance bout à bout R et le rayon de giration R_g calculés par des moyennes statistiques sur plusieurs conformations de la chaîne de polymère en solution pour :

- **Une dimension** : en utilisant une seule direction de l'espace cartésien. La coordonnée utilisée dans notre étude est x .
- **Deux dimension** : dans ce cas nous utilisons deux bases de coordonnées différentes, la base cartésienne (x, y) et la base des coordonnées polaires (r, θ) .
- **Trois dimensions** : Les deux bases de coordonnées cartésiennes (x, y, z) et sphériques (r, θ, ϕ) sont utilisées dans ce cas pour simuler les conformations de la chaîne en solution dans l'espace tridimensionnel.

3.1.1 Chaîne idéale à une dimension

Dans un espace unidimensionnel $1d$, la génération de la chaîne est assimilée à un marcheur au hasard. Le mouvement aura lieu aléatoirement dans les deux sens d'une même direction de l'espace, c'est-à-dire soit vers la droite soit vers la gauche de l'axe des x (y ou z) avec un pas de longueur constante $L = 1$ (L : la longueur du segment). Une telle situation peut être mise en œuvre par le programme python ci-dessous.

Dans ce code nous avons attribuer à la variable *marche* deux sens de l'axe des x à l'aide de la fonction *random.choice()*. La variable *marche* décide à chaque fois, indépendamment de ses précédents mouvements son prochain chemin. Le déplacement du marcheur est aléatoire, donc il peut revisiter les sites déjà visités pour permettre à la chaîne macromoléculaire de se replier ou de se recouper en ignorant tout type d'interactions avec le milieu environnant.

```

import random # pour generer des nombres aleatoires
import numpy as np
import pylab
N=int(input('Nombre de segments = '))# entrer le nombre de segments
M=int(input('Nombre de conformations= '))# entrer le nombre de conformations
S=0
for i in range(M):
    x = 0 # inisialisation
    X= [0] # position du départ en (0,0)
    y=np.zeros(N+1)
    for i in range (N):
        marche=random.choice(['left','right'])# choisir au hasard une des deux directions
        if marche=='left':# si le choix est 'left'
            x=x-1 # prendre à gauche avec un pas de -1
        else: #sionon prende à droite avec un pas de +1
            x=x+1
        X.append(x) # ajouter mes points dans un tableau
        dbb=(x**2)# calculer la distance bout à bout
        S=S+dbb # calculer la somme des distances bouts à bouts
        pylab.plot(X,y,'*-')# tracer mes points
        pylab.ylabel('Y', fontsize=15)# créer des etiquettes pour les deux axes 'x et y'
        pylab.xlabel('X', fontsize=15)
pylab.show()
SM=S/M # la somme moyenne des distances bouts à bouts
Rg=SM/6 # le rayon de giration
print('SM=',SM)# afficher la somme moyenne
print('Rg=',Rg)

```

FIGURE 3.1 – Programme simulant une chaîne idéale à une dimension

Dans la sortie ci-dessus, et à partir de l'origine (ou du point zéro) nous pouvons observer la trajectoire d'une marche au hasard de 100 pas pour 10 chemins différents. Ce résultat est équivalent à une dizaine de conformations pour une chaîne de cent (100) segments générées à une dimension. Cette chaîne présente des repliements des différents segments.

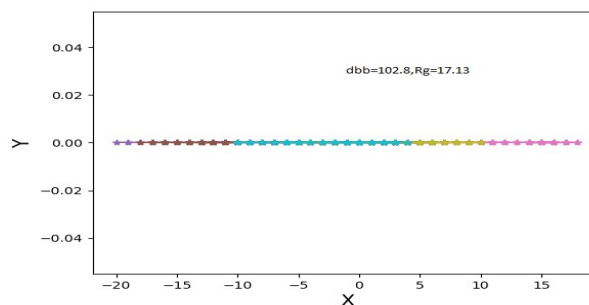


FIGURE 3.2 – Chaîne idéale à une dimension

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.1 – Paramètres structuraux d’une chaîne à une dimension.

Distance bout à bout	Rayon de giration
102.8	17.13

3.1.2 Chaîne idéale à deux dimensions

Coordonnées cartésiennes

Dans l’espace bidimensionnel $2d$, le marcheur au hasard choisit un des quatre sens des deux directions de l’espace *Nord*, *Sud* pour la direction des y et *Est*, *West* pour la direction des x . Chaque pas est indépendant des précédents. Les repliements et les recouvrements sont autorisés pour la chaîne macromoléculaire, ce qui permet au marcheur au hasard de visiter un même site plusieurs fois.

```

import random # pour generer des nombres aleatoires
import pylab # pour tracer
N=int(input('Nombre de segments = '))# entrer le nombre de segments
M=int(input('Nombre de conformations= '))# entrer le nombre de conformations
S=0
fig = pylab.figure(2, figsize=(10, 10),dpi=100) # dimensions de la figure
for i in range(M):
    x,y=0,0 # position du depart (0,0)
    X=[0]
    Y=[0]
    for j in range(N):
        poly=random.choice(['N','S','E','W'])# choisir au hasard une des quatres dirrections de l'espace
        if poly=='W':
            x=x-1 # prendre la direction West avec un pas de -1
        elif poly=='E':
            x=x+1 # prendre la direction Est avec un pas de +1
        elif poly=='S':
            y=y-1
        else:
            y=y+1
        X.append(x)
        Y.append(y)
    dbb=(x**2+y**2)# calculer la distance bout à bout
    S=S+dbb # calculer la somme des distances :faire un cumule des disatances bouts à bouts
    pylab.plot(X,Y)
    pylab.xlabel('X', fontsize=15)
    pylab.ylabel('Y',fontsize=15)
pylab.show()
SM=S/M # calculer la somme moyenne
Rg=SM/6
print('SM=',SM) # afficher la somme moyenne
print('Rg=',Rg)

```

FIGURE 3.3 – Programme simulant une chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes

Dans ce code, nous attribuons aléatoirement les 04 sens du mouvement à la variable *poly* grâce à la fonction *random.choice()*. Selon la direction choisie au hasard, la variable peut se déplacer dans un des quatre sens, c'est-à-dire le *Nord* pour les *y* positifs, *Sud* pour les *y* négatifs, l'*Est* pour les *x* positifs et l'*Ouest* pour les *x* négatifs au cours des *N* pas effectués. Si le choix est *Nord*, la coordonnée *y* augmente de +1, si le choix est *Sud* elle diminue de -1, si le choix est *Est* la coordonnée *x* augmente de 1 et si c'est *Ouest* elle diminue de -1. Par conséquent, nous aurons une marche aléatoire qui représente une chaîne librement jointe sur un plan.

La sortie ci-dessus montre les dix conformations d'une chaîne idéale de 10000 segments sur un espace bidimensionnel $2d$ cartésien.

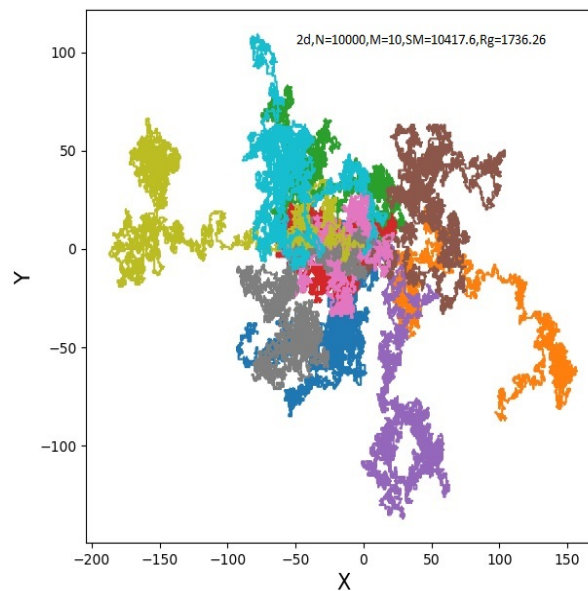


FIGURE 3.4 – Chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.2 – Paramètres structuraux d'une chaîne à deux dimensions en coordonnées cartésiennes.

Distance bout à bout	Rayon de giration
10417.6	1736.26

Coordonnées polaires

L'utilisation des coordonnées polaires pour générer les chaînes dans l'espace bidimensionnel est une manière de donner plus de liberté aux conformations macromoléculaires. Le marcheur a, dans ce cas, la liberté de balayer et de visiter toute la surface planaire contrairement au cas précédent. Dans le cas des coordonnées cartésiennes, le marcheur, même qu'il était libre à prendre n'importe quelle direction de l'espace bidimensionnel cartésien, il n'avait pas la possibilité de visiter des sites entre les deux axes.

```
import numpy as np
from math import pi,cos,sin
import random # pour generer des nombres aleatoires
import pylab # pour tracer
N=int(input('Nombre de segments = '))# entrer le nombre de segments
M=int(input('Nombre de conformations= '))# entrer le nombre de conformations
S=0
for i in range(M):
    x=0 # position du depart (0,0)
    y=0
    mu=0
    kepa=0
    X=[0]
    Y=[0]
    for j in range(N):
        teta=random.vonmisesvariate(mu,kepa) # mu est l'angle exprimé en radians entre 0 et 2*pi,
        #kappa=0, distribution se réduit à un angle aléatoire uniforme sur la plage de 0 à 2*pi
        x=x+l*np.cos(teta)
        y=y+l*np.sin(teta)
        X.append(x)
        Y.append(y)

    dbb=(x**2+y**2)
    S=S+dbb
    pylab.plot(X,Y)
    pylab.xlabel('X', fontsize=15)
    pylab.ylabel('Y',fontsize=15)

pylab.show()
SM=S/M
Rg=SM/6
print ('SM=',SM)
print ('Rg=',Rg)
```

FIGURE 3.5 – Programme simulant une chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées polaires

Dans ce code un tirage de nombre aléatoire compris entre 0 et 1 permet au segments de la chaîne de s'orienter avec un angle θ aléatoire variant de 0 à 2π . L'angle θ est calculé en multipliant le nombre aléatoire par 2π , ce qui donne les coordonnées $x = L \cos \theta$ et $y = L \sin \theta$.

La sortie ci-dessus donne les dix conformations d'une chaîne idéale de 10000 segments sur un espace bidimensionnel $2d$ polaire.

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

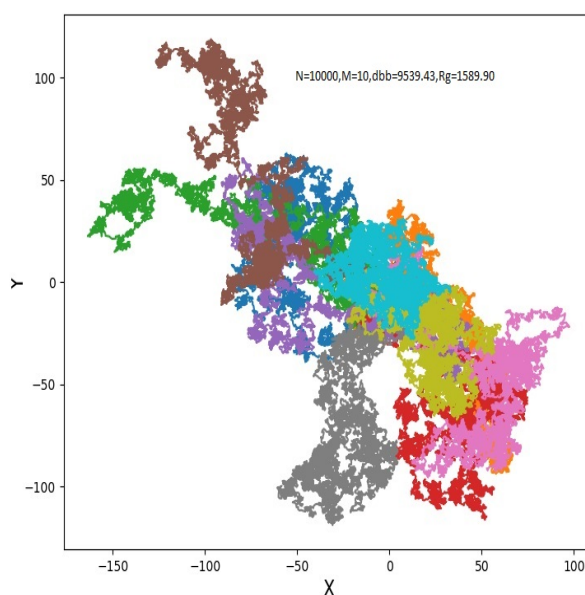


FIGURE 3.6 – Chaîne idéale à deux dimensions : Coordonnées polaires

TABLEAU 3.3 – Paramètres structuraux d'une chaîne à deux dimensions en coordonnées polaires.

Distance bout à bout	Rayon de giration
9539.43	1589.90

3.1.3 Chaîne idéale à trois dimensions

Coordonnées cartésiennes

Dans l'espace tridimensionnel $3d$, le marcheur au hasard choisit un des six sens des trois directions de l'espace de manière aléatoire et génère donc un chemin aléatoire tridimensionnel.

Une telle situation peut être mise en œuvre comme suit :

Dans ce code, nous commençons à l'origine ($x = 0$, $y = 0$, $z = 0$), ensuite grâce à la fonction random notre marcheur se déplace d'un point à l'autre aléatoirement dans les 6 sens de l'espace sur un référentiel orthonormé d'axes x , y et z avec un pas constant égale à 1. Par conséquent, à la sortie de ce code nous obtiendrons une marche aléatoire qui représente une chaîne librement jointe.


```

import matplotlib.pyplot as plt # pour tracer
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
import random # pour generer des nombres aleatoires
fig = plt.figure(1, figsize=(10, 10), dpi=100) # dimensions de la figure
ax = plt.subplot(projection='3d')
N = int(input('Nombre de segments=')) # entrer le nombre de segments
M = int(input("Nombre de conformations=")) # entrer le nombre de conformation
L = 1 # taille du monomere
S = 0
for i in range(M): # un conteur allant de 0 jusqu'à M
    x = 0 # x,y,z=0,0,0 inisialisation du point de depart
    y = 0
    z = 0
    X = [0] # position du depart (0,0,0)
    Y = [0]
    Z = [0]
    for j in range(N):
        marche = random.choice(['N', 'S', 'E', 'W', 'Av', 'Ar']) # choisir au hasard une des 6 directions
        if marche == 'W': # si c'est West
            x = x-L # prendre la direction West
        elif marche == 'E':
            x = x+L # prendre la direction Est
        elif marche == 'S':
            y = y-L
        elif marche == 'N':
            y = y+L
        elif marche == 'Av':
            z = z+L
        else:
            z = z-L
        X.append(x) # ajouter nos points dans dans tableau
        Y.append(y)
        Z.append(z)
    dbb = (x**2+y**2+z**2) # calculer la distance bout à bout
    S = S+dbb # calculer la somme des distances bouts à bouts
ax.plot(X, Y, Z) # tracer nos points
ax.set_xlabel('X', fontsize=15)
ax.set_ylabel('Y', fontsize=15)
ax.set_zlabel('Z', fontsize=15)
plt.show()
SM = S/M # somme moyenne des distances bouts à bouts
Rg = SM/6 # le rayon de giration
print('SM=', SM, '\n'+ 'Rg=', Rg) # afficher la somme moyenne et le rayon de giration

```

FIGURE 3.7 – Programme simulant une chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes

La sortie ci-dessus montre les dix conformations d'une chaîne idéale de 10000 segments sur un espace tridimensionnel

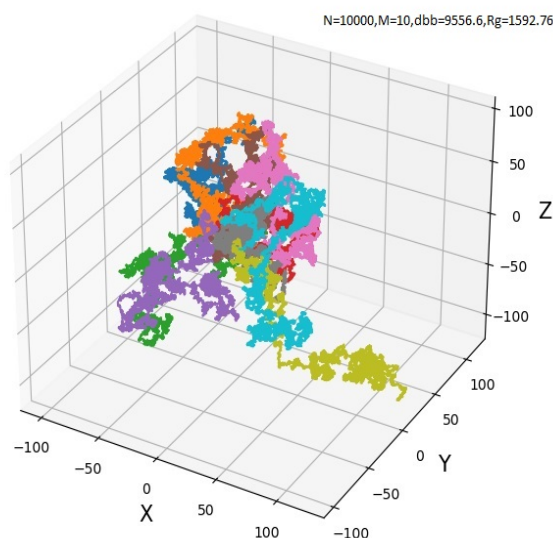


FIGURE 3.8 – Chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.4 – Paramètres structuraux d'une chaîne à trois dimensions en coordonnées cartésiennes.

Distance bout à bout	Rayon de giration
9556.6	1592.76

Coordonnées sphériques

Si on souhaite donner plus de liberté au marcheur au hasard, on passe alors aux coordonnées sphériques, et si le pas demeure constant, il est maintenant orienté dans l'espace tridimensionnel grâce à deux angles, notés θ et ϕ obtenus aléatoirement en tirant à chaque pas deux nombres aléatoires multipliés respectivement par π et 2π . On initialise toujours le point de départ à l'origine $(x, y, z = 0, 0, 0)$, ensuite nous attribuons aux deux variables *teta* et *phie* deux angles aléatoires grâce à la fonctions *random.randint()*, la première variable dans un intervalle compris entre 0 et 180°, la deuxième dans un intervalle compris entre 0 et 360°.

```

import matplotlib.pyplot as plt # pour tracer
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
import random # pour generer des nombres aleatoires
import numpy as np
from math import pi,cos,sin
ax = plt.axes( projection='3d')
fig = plt.figure(1, figsize=(10, 10),dpi=100) # dimensions de la figure
N = int(input('Nombre de segments=')) # entrer le nombre de segments
M = int(input('Nombre de conformations=')) # entrer le nombre de conformations
S=0
for i in range(M):
    x=0 # initialisation des x, y et z
    y=0
    z=0
    X=[0] # position du depart (0,0,0)
    Y=[0]
    Z=[0]
    for j in range(N):
        teta=random.randint(0,180) # créer la première fonction aleatoire qui varie de 0 à 180
        phie=np.random.randint(0,360) # créer une seconde fonction de nombres aleatoires entre 0 et 360
        x=x+np.sin(teta)*cos(phie)
        y=y+np.sin(teta)*sin(phie)
        z=z+np.cos(teta)
        X.append(x)
        Y.append(y)
        Z.append(z)
    dbb=(x**2+y**2+z**2)
    S=S+dbb
    plt.plot(X,Y,Z)
ax.set_xlabel('X', fontsize=15)
ax.set_ylabel('Y', fontsize=15)
ax.set_zlabel('Z', fontsize=15)
plt.show()
SM=S/M
Rg=SM/6
print('SM=',SM,'\n'+ 'Rg=',Rg)

```

FIGURE 3.9 – Programme simulant une chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées sphériques

La sortie du code nous génère une marche aléatoire de 10000 segments pour 10 conformations propagée dans un espace $3d$ (x , y , z).

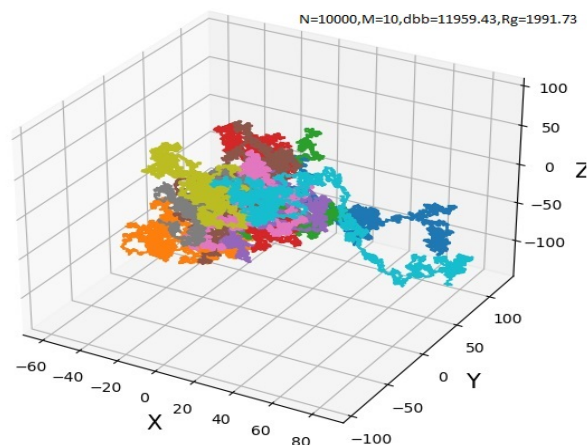


FIGURE 3.10 – Chaîne idéale à trois dimensions : Coordonnées sphériques

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.5 – Paramètres structuraux d’une chaîne à trois dimensions en coordonnées sphériques.

Distance bout à bout	Rayon de giration
9556.6	1592.76

3.2 Simulation de la chaîne réelle

L’ajout de contraintes ou d’interdictions sur le mouvement de la chaîne, même si les déplacements élémentaires sont générés aléatoirement, représente les interactions de la macromolécule avec son environnement, monomère-monomère, monomère-solvant et solvant-solvant. Un des exemples de l’utilisation d’une contrainte sur la marche aléatoire est la chute d’une gouttelette dans la brume : son mouvement global peut être modélisé par une marche aléatoire, mais l’application de la force de pesanteur aura tendance à diminuer les élévations possibles, voire à les bloquer. L’utilisation de la contrainte dans un mouvement Brownien peut être représentée par la marche aléatoire auto-évitante connue en anglais par ”the Self Avoiding Walk (SAW)” qui sert dans notre cas à générer une chaîne de polymère dans un bon solvant, représentant ainsi l’effet du volume exclu ou simplement le gonflement des macromolécules en bon solvant.

Une marche aléatoire auto-évitante, servira donc à modéliser une chaîne réelle dite aussi chaîne avec volume exclu. Dans cette marche, contrairement à la marche au hasard, tous les repliements et recouvrements entre monomères (ou segments de la chaîne) sont interdits.

En terme de programmation, la différence avec le cas de la chaîne librement jointe, réside dans l’interdiction au marcheur (monomère ou le segment de la chaîne) de revisiter des sites déjà occupés. Cette procédure est utilisée afin de montrer l’effet du volume exclu pour toutes les configurations de la chaîne librement jointe.

3.2.1 Chaîne réelle à deux dimensions

Coordonnées cartésiennes

Pour générer une chaîne macromoléculaire avec effet de volume exclu, nous procédons avec le même raisonnement. La fonction *random.choice()* avec la va-

riable *poly* est utilisée pour générer des points aléatoires dans le plan bidimensionnel $2d$ comme nous l'avons fait dans le code précédent pour une chaîne idéale, mais le marcheur dans ce cas n'est pas tout à fait libre dans ses pas. Le choix des pas ou des segments générés reste toujours aléatoire sous condition que la nouvelle position n'est pas prise précédemment. Cette condition est ajoutée dans le script pour rendre la chaîne auto-évitante, ce qui veut dire d'un point de vue conformations ; interdiction de tous les repliements et les recouvrements de la chaîne et notre marcheur n'est plus autorisé de revisiter les sites déjà visités.

```

import random
import pylab
N = int(input('Nombre de segments=')) # entrer le nombre de segments
M = int(input('Nombre de conformations=')) # entrer le nombre de conformations
s=0

for i in range(M):
    x,y=0,0 # initialization
    X=[x]
    Y=[y]
    pts = []
    j = 0

    # generer N*M points aléatoires non repetitifs
    while j<N:
        poly=random.choice(['N','S','E','W']) # choisir au hasard une des 4 directions de l'espace

        if poly=='W':
            x=x-1
        elif poly=='E':
            x=x+1
        elif poly=='S':
            y=y-1
        elif poly=='N':
            y=y+1

        if (x,y) not in pts:
            pts.append((x,y))
            X.append(x)
            Y.append(y)
            j += 1

            if all(pt in pts for pt in [(x+1,y), (x-1,y), (x,y+1), (x,y-1)]):# eviter une boucle infinie
                j = 0
                x=0
                y=0
                X=[x]
                Y=[y]
                pts = [(x,y)]
                print(f'len(pts) < {N} restart')
            elif (x,y) in pts:
                print('point déjà trouvé')
                (x,y) = pts[-1]

        dbb=(x**2+y**2)
        S=S+dbb
        pylab.plot(X,Y)
        pylab.xlabel('X', fontsize=15)
        pylab.ylabel('Y',fontsize=15)
    pylab.show()
SM=S/M
Rg=SM/6
print('SM=',SM, '\n'+ 'Rg=',Rg)

```

FIGURE 3.11 – Programme simulant une chaîne réelle à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes

Dans ce code, dans la première condition nous avons généré des points pseudo-aléatoires non répétitifs que nous avons mis dans une liste, cette condition permet de vérifier les points répétitifs présents dans cette liste. Lorsqu'un même point est régénéré 'répétitif', elle l'écrase avec la condition $pts[-1]$ et un nouveau point est

vite généré. La condition ; $ifall(ptinptsforptin[(x+1,y),(x-1,y),(y+1,x),(y-1,x)])$ est utilisée pour éviter une boucle infinie.

La sortie du code nous génère une marche auto-évitante, modélisant ainsi une chaîne réelle ou chaîne gonflée de 400 segments

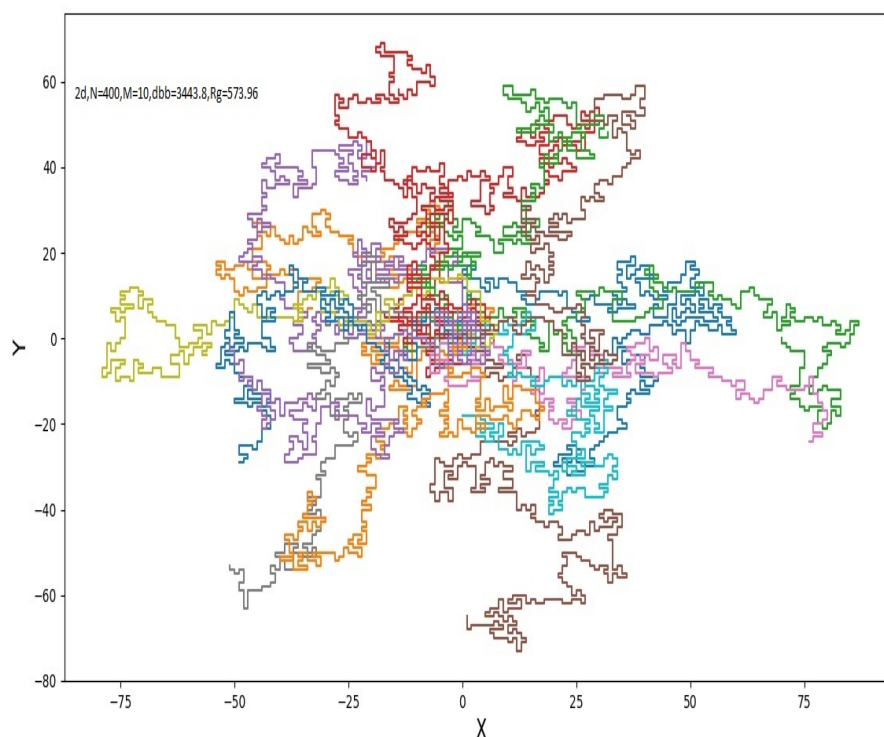


FIGURE 3.12 – Chaîne réelle à deux dimensions : Coordonnées cartésiennes

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.6 – Paramètres structuraux d'une chaîne réelle à deux dimensions en coordonnées cartésiennes.

Distance bout à bout	Rayon de giration
3443,8	573.96

3.2.2 Chaîne réelle à trois dimensions

Coordonnées cartésiennes

Le même principe et raisonnement que celui de la chaîne $2d$ est utilisé ici pour modéliser et simuler une chaîne réelle dans un espace tridimensionnel avec l'ajout d'une troisième variable z et d'un tracer de trois axes.

```
import matplotlib.pyplot as plt # pour tracer
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
import random # pour generer des nombres aleatoires
fig = plt.figure(1, figsize=(10, 10), dpi=100) # dimensions de la figure
ax = plt.subplot(projection='3d')
N = int(input("Nombre de segments=")) # entrer le nombre de segments
M = int(input("Nombre de conformations=")) # entrer le nombre de conformations
s = 0
for i in range(M):
    x=0 #initialisation
    y=0
    z=0
    X=[x]
    Y=[y]
    Z=[z]
# generer N*M points aleatoires non repetitifs
pts = []
j = 0
while j<N: # tant que j<N 'tant que c'est vrai'
    poly=random.choice(['N','S','E','W','Av','Ar']) # choisir au hasard une des 6 directions
    if poly=='w':
        x=x-1
    elif poly=='E':
        x=x+1
    elif poly=='S':
        y=y-1
    elif poly=='N':
        y=y+1
    elif poly=='Av':
        z=z+1
    elif poly=='Ar':
        z=z-1
    if (x,y,z) not in pts: # eviter les points repetitifs
        pts.append((x,y,z)) # ajouter mes points dans la liste 'pts'
        X.append(x)
        Y.append(y)
        Z.append(z)
        j += 1
    if all(pt in pts for pt in [(x+1,y,z),(x-1,y,z),(x,y+1,z),(x,y-1,z),(x,y,z+1),(x,y,z-1)]): # eviter une boucle infinie
        j = 1
        x=0
        y=0
        z=0
        X=[x]
        Y=[y]
        Z=[z]
        pts = [(x,y,z)]
        print(f" {len(pts)} < (N) restart")
    elif (x,y,z) in pts:
        #print('point déjà trouvé')
        (x,y,z) = pts[-1] # ecraser déjà trouver
        dbb=(x**2+y**2+z**2)
        s=s+dbb
ax.plot(X,Y,Z)
ax.set_xlabel('X', fontsize=15)
ax.set_ylabel('Y', fontsize=15)
ax.set_zlabel('Z', fontsize=15)
plt.show()
SM=s/M
Rg=2M/s
print("SM=", SM)
print("Rg=", Rg)
```

FIGURE 3.13 – Programme simulant une chaîne réelle à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes

La sortie du code nous génère une marche auto-évitante, modélisant ainsi une chaîne réelle ou chaîne gonflée de 10000 segments

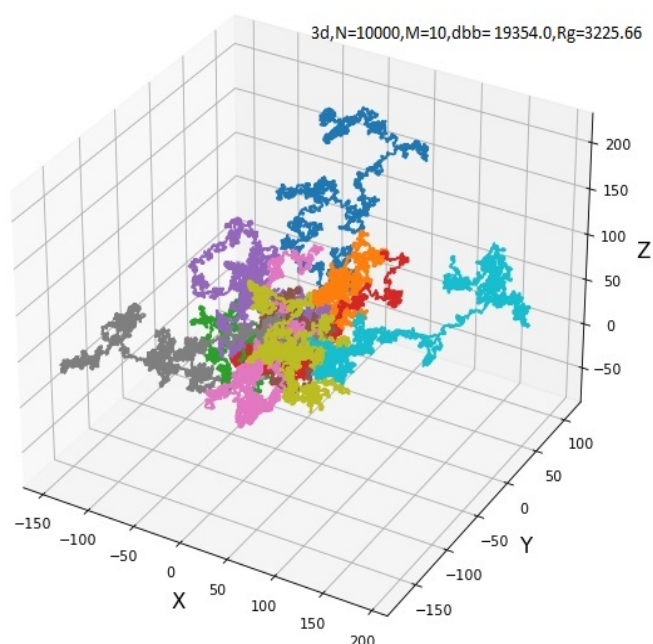


FIGURE 3.14 – Chaîne réelle à trois dimensions : Coordonnées cartésiennes

La distance bout à bout et le rayon de giration obtenues par cette simulation sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 3.7 – Paramètres structuraux d'une chaîne réelle à trois dimensions en coordonnées cartésiennes.

Distance bout à bout	Rayon de giration
30522.6	5087.09

3.3 Calcul de l'exposant du gonflement obtenu

D'après la théorie, l'équation du rayon de Flory est donnée par :

$$R_F = \sqrt{\langle R_F^2 \rangle}$$

et de l'équation (2.27) nous avons :

$$R_F = a N^{\nu}$$

Ce qui donne :

$$\ln R_F = \ln a + v \ln N$$

Finalement

$$v = \frac{\ln R_F - \ln a}{\ln N}$$

Avec :

$$\langle R_F^2 \rangle = \langle SM \rangle$$

Alors :

$$R_F = \sqrt{\langle SM \rangle}$$

N	M	SM	v
10000	10	30522.6	0.56

l'exposant v est supérieur à celui d'une chaîne idéale, c'est-à-dire supérieur à 0.5, le résultat confirme donc ce qui a été démontré par Flory dans l'équation (2.30) vu dans le chapitre 2, concernant l'exposant de gonflement critique en trois dimensions $d = 3$

$$v(d = 3) = \frac{3}{5}$$

A travers le tableau récapitulatif des résultats ci-dessous nous comparons entre les paramètres structuraux d'une chaînes idéale et ceux d'une chaîne réelle en coordonnées cartésiennes pour $d = 2, 3$.

TABLEAU 3.8 – Récapitulatif des résultats.

Espace $2d$	$\langle R^2 \rangle$ d'une chaîne idéale	$\langle R^2 \rangle$ d'une chaîne réelle
N=100, M=10	113.0	457.6
N=200, M=10	186.4	1022.4
N=300, M=10	298.2	2312.6
N=400, M=10	414.6	3443.8
Espace $3d$	$\langle R^2 \rangle$ d'une chaîne idéale	$\langle R^2 \rangle$ d'une chaîne réelle
N=500, M=10	451.0	765.6
N=1000, M=10	901.8	2708.1
N=10000, M=10	11040.6	36319.2
N=15000, M=10	15067.2	43026.4

Conclusion

Les travaux de ce mémoire de fin d'études de master en physique computationnelle nous a permis de se familiariser avec divers domaines et notions de la physique. La physique des polymères, la physique computationnelle, les procédés de simulation stochastiques se basant sur des tirages de nombres aléatoires, différentes manières de raisonnements en traitement séquentiel et autres ...

L'objectif de ce travail était de modéliser et de simuler numériquement des chaînes macromoléculaires en solution, et de calculer leurs dimensions caractéristiques ; la distance bout à bout et le rayon de giration afin d'observer leurs comportements en solution et de vérifier ainsi l'effet du gonflement. Nous avons réalisé nos simulations sur deux modèles de chaînes macromoléculaires ; la chaîne idéale et la chaîne réelle dans des espaces unidimensionnel, bidimensionnel et enfin tridimensionnel à l'aide de programmes écrits en langage python.

Dans un premier temps nous avons construit un code pour simuler un modèle du polymère en mauvais solvant connu par le modèle de la chaîne librement jointe ou de la chaîne idéale, pour cela nous avons générer des points aléatoires en utilisant une fonction *random*. Ensuite nous avons introduit une somme sur toutes les positions prise pour calculer les moyennes de la distance bout à bout et du rayon de giration. La fonction *pyplot* a été utilisé pour tracer les marches aléatoires ou les chaînes macromoléculaires générées. Les résultats obtenus correspondent parfaitement à ceux calculés théoriquement disponible dans la littérature.

Dans un second temps nous avons construit un autre code de la marche aléatoire mais avec une contrainte pour simuler le deuxième modèle qui décrit le polymère en bon solvant. Ce modèle est simulé en utilisant la marche auto-évitante. Les résultats obtenus correspondent à ceux calculés théoriquement disponibles dans la littérature. Nos résultats ont montré clairement l'effet du volume exclu.

Le travail de ce mémoire nous ouvre, en perspective, un axe de recherche qui mérite d'être approfondi pour simuler d'autres modèles de chaînes macromoléculaires. Ce travail nécessite plus de temps et des calculateurs plus puissants.

Bibliographie

- [1] Professeur Pierre WEISS, La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2010).
- [2] Institut charles Sadron, Voyage vers la planète polymère, (2018).
- [3] B. DALI YUCEF, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2009).
- [4] Yue Zhao, Chimie des polymères, CHM 504, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE FACULTÉ DES SCIENCES Nature 2008, 451, 977.
- [5] S. Hamel, Mémoire de master, Université de Tlemcen, (2016).
- [6] BENSALD Mohamed Ouassini, Thèse de doctorat, UNIVERSITE D'ORAN, (2015).
- [7] HAUDIN, J. M. CHAPITRE VIII : MICROSTRUCTURE DES POLYMERES. Última visualização em, vol. 28, p. 01-11, (2008).
- [8] I. Introduction, Chapitre I Structure des polymères et leurs classifications, pp. 1-8, (2020).
- [9] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques, Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, (2001).
- [10] C. Oudet, Polymères : Structure et Propriétés, Introduction, Ed. Masson, Paris, (1994).
- [11] F. E. Karasz, W. J. MacKnight, Macromolecules, 1 (6), (1968).
- [12] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M.O. David, J. Schultz, Langmuir, 14 (11), (1998).
- [13] M. Yamaguchi, H. Miyata, Macromolecules, 32 (18), (1999).
- [14] Polymère-en-solution-page-2 @ www.techno-science.net." [Online]. Available : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Polymere-en-solution-page-2.html>.
- [15] Pr Adel Aschi, LES POLYMERES-EN-SOLUTION, University of Tunis El Manar — FST · Department of Physics, (2019).

- [16] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques, Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, (2001).
- [17] Abdelhakim Benslimane. Physico Chimie Des Polymeres Presentation. <https://www.slideshare.net/AbdelhakimBenslimane/physico-chimie-des-polymeres-presentation>.
- [18] A. F. Gourgues-Lorenzo, J. M. Haudin, Matériaux pour l'ingénieur, Presses des Mines, (2006).
- [19] Bertrand DUPLANTIER et Cécile SYKES Physique des polymères et membranes biologiques, (2007).
- [20] BENHAMOU, Mabrouk. Introduction à la Physique des Polymères, (2006).
- [21] MAURER, Paco, FERRAND, Jérémy, LEOCMACH, Mathieu, et al. Étude expérimentale du mouvement brownien d'une particule colloïdale. Bulletin de l'Union des Physiciens (1907-2003), 2014, vol. 108, no 969, p. 1567–1583.

Résumé :

La très grande variété des enchainements macromoléculaires, offre une large gamme de conformations pouvant aller du bâtonnet rigide, ou encore des structures hélicoïdales mono ou multi-caténares jusqu'à la pelote statistique caractérisée par un très grand nombre d'états. L'étude des conformations de la chaîne macromoléculaire isolée doit tenir en compte, entre autres, de l'effet du volume exclu sur les grandeurs structurales la distance bout à bout et le rayon de giration.

Ces trois principaux facteurs responsables sur les conformations macromoléculaires seront étudiés et analysés par simulation numérique à l'aide du langage de programmation python en se basant sur le processus stochastique du mouvement brownien

Mots clés : polymère, conformations, volume exclu, distance bout à bout, rayon de giration, mouvement brownien.

Abstract :

The very wide variety of macromolecular sequences offers a wide range of conformations ranging from rigid rods, or even single or multi-catenary helical structures to the statistical ball characterized by a very large number of states. The study of the conformations of the isolated macromolecular chain must take into account, inter alia, the effect of the excluded volume on the structural quantities, the end-to-end distance and the radius of gyration.

These three main factors responsible for the macromolecular conformations will be studied and analyzed by numerical simulation using a python programming language based on the stochastic process of Brownian motion.

Keywords: polymer, conformations, excluded volume, end-to-end distance, radius of gyration, Brownian motion.

الملخص

إن التنوع الكبير من تسلسلات المبلمرات، يوفر مجموعة واسعة من التشكلات التي يمكن أن تتراوح بين الحبل الجامد، أو حتى هياكل حلزونية مفردة أو متعددة السلاسل إلى الكرة الإحصائية التي تتميز بعدد كبير جداً من الحالات. وينبغي أن تراعي دراسات تشكلات سلسلة المبلمرات المعزولة تأثير الحجم المستبعد على المقادير الهيكلية، المسافة من طرف إلى طرف ونصف قطر الدوران.

ستتم دراسة هذه العوامل الرئيسية الثلاثة المسؤولة عن المطابقات الجزيئية وتحليلها عن طريق المحاكاة العددية باستخدام لغة برمجة الثعبان بناءً على العملية العشوائية للحركة البراونية.

الكلمات المفتاحية: المبلمرات، التشكلات، الحجم المستبعد، المسافة من طرف إلى طرف، نصف قطر الدوران، الحركة البراونية.