

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Specialité

Physique Théorique

Présentée par

Davide Loi

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet

***Modèles de matière active :
étude numérique des propriétés structurales et
dynamiques***

Soutenue le X Juin/Mai 2009 devant le jury composé de :

Mme	Leticia Cugliandolo	Directeur de thèse
M.	Olivier Dauchot	Rapporteur
M.	David Dean	Rapporteur
M.	Arnaud Buhot	Examineur
M.	Patrick Bruno	Examineur
M.	Stefano Mossa	Examineur

Remerciements

Tout d'abord, je souhaiterais remercier Stefano Mossa qui a encadré mon travail au sein de l'ESRF et mon directeur de thèse Leticia Cugliandolo, pour leur conseils, leur grande disponibilité et pour leur soutien pendant ces trois ans de travail. Je remercie aussi tous les membres du groupe théorie de l'ESRF et de l'ILL, qui avec leur accueil et leur présence ont rendu cette expérience très enrichissante, tant du point de vue professionnel que humaine. Un grand merci aussi à tous mes amis de Grenoble, qui m'ont soutenu dans les moments difficiles et rendu si agréable mon séjour en France. En particulier je tiens à remercier Claudia Mondelli, pour ses conseils et pour tous les agréables échanges d'idées.

Table des matières

I	Théorie et Méthodes	11
1	Introduction Théorique	15
1.1	Introduction	15
1.2	Théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre	16
1.3	Violation du théorème de fluctuation-dissipation	19
1.4	Thermomètres et TFD	22
1.5	Température effective dans les systèmes vitreux	24
1.6	Travaux précédents	27
1.6.1	Simulations numériques	28
1.6.2	Travaux expérimentaux	29
1.7	Conclusions	32
2	Systèmes biologiques et matière active	35
2.1	Introduction	35
2.2	Exemple de matière active : le cytosquelette	36
2.3	Modèles de matière active	41
2.4	Méthodes expérimentales d'études de la matière active	46
2.5	Conclusions	49
3	Méthode de la dynamique moléculaire	51
3.1	Introduction	51
3.2	Dynamique Moléculaire Newtonienne	52
3.3	Modéliser les interactions physiques	54
3.4	Conditions aux limites périodiques	56
3.5	Calcul des forces	56
3.6	Algorithme d'intégration	58
3.7	Dynamique moléculaire brownienne	60
3.8	Calcul des quantités physiques	62
3.8.1	Calcul de température effective	67
3.9	Conclusions	69

II	Résultats	71
4	Modèle des particules sphériques motorisées	75
4.1	Introduction	75
4.2	Modèle des particules sphériques motorisées	76
4.3	Simulations	79
4.3.1	Structure	81
4.3.2	Dynamique	82
4.3.3	Température effective : méthode de la RFD	85
4.3.4	Température effective : méthode des particules massives	88
4.4	Conclusions	92
5	Modèle de polymères semi-flexibles motorisés	93
5.1	Introduction	93
5.2	Modèle des polymères semi-flexibles motorisés	95
5.3	Simulations à l'équilibre	98
5.3.1	Structure à l'équilibre	99
5.3.2	Dynamique à l'équilibre	102
5.4	Simulations hors équilibre	105
5.4.1	Structure hors équilibre	106
5.4.2	Dynamique hors équilibre	107
5.4.3	Température effective	110
5.4.4	Relation température-effective diffusion : méthode des billes sonde	115
5.4.5	Température effective via la relation mobilité-diffusivité	119
5.5	Conclusions	122
6	Conclusions	125

Introduction

L'étude des systèmes hors équilibre retient l'attention des chercheurs en physique théorique depuis plusieurs décennies. En effet la plupart des systèmes physiques qu'on côtoie dans la vie de tous les jours sont en conditions de hors équilibre. Les systèmes vitreux, les systèmes cisailés ou les systèmes vivants sont tous des exemples de systèmes composés d'un grand nombre de particules en interaction, évoluant dans des conditions de hors équilibre. Pour ces systèmes, pourtant très communes, il n'existe pas une théorie physique unique, capable d'en expliquer l'ensemble de la phénoménologie. De plus, pour ces systèmes, même les paramètres thermodynamiques fondamentaux, comme l'entropie, la température, la pression etc. ne peuvent pas être définis rigoureusement d'un point de vue théorique. À l'équilibre, l'hypothèse d'ergodicité nous permet d'utiliser une approche statistique du problème que, si d'une part nous fait perdre l'information relative à l'évolution temporelle des quantités microscopiques, de l'autre nous permet d'étudier le système en terme d'un nombre réduit de paramètres thermodynamiques, comme par exemple le volume, la pression, la température, etc. La principale difficulté dans l'étude des systèmes hors équilibre vient précisément du fait que dans ce cas les systèmes ne sont pas a priori ergodiques et on ne peut pas utiliser la même approche statistique qu'à l'équilibre a porté au développement de la thermodynamique.

Ces dernières années l'idée de pouvoir étendre la validité de certains des théorèmes de la mécanique statistique aux systèmes hors équilibre a porté ses premiers résultats, en particulier dans l'étude du *théorème de fluctuation et dissipation*. Le théorème de fluctuation-dissipation est un théorème fondamental de la mécanique statistique qui relie les fluctuations spontanées d'un système à l'équilibre aux fluctuations induites par une perturbation extérieure, via un paramètre thermodynamique, la température. L'étude en champ moyen de certains systèmes hors équilibre, ayant une dynamique vitreuse [1, 2], a montré que dans certains cas, même en conditions de hors équilibre, il devient possible d'écrire une *relation de fluctuation et dissipation*, formellement analogue au théorème de fluctuation-dissipation. Cette relation permet de définir un nouveau paramètre thermodynamique appelé *température effective*, ayant le sens thermodynamique d'une température [3]. Le

calcul explicite de la relation de fluctuation et dissipation, assez complexe, pour le moment a pu être réalisée seulement pour quelque modèle de verre de spin [1, 2], ou dans le cas des variétés dans un potentiel aleatoire [4, 5, 6]. Néanmoins sa validité semble être plus général car confirmée par nombreuses simulations numériques pour des systèmes plus réalistiques [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Plus récemment, certains des premiers études expérimentaux semblent aller vers une confirmation de la relation de fluctuation et dissipation, [18, 19, 20, 21, 22]. Il faut néanmoins remarquer que pas tous les résultats expérimentaux concordent, en particulier, toute une serie de travaux sur le verre colloïdal de laponite, [23, 24, 25, 26, 27], ont montré des résultats opposées, certains confirmant la relation de fluctuation et dissipation et d'autres no. Il faudra donc attendre des nouveaux travaux expérimentaux afin de surmonter cette ambiguïté, due certainement a la complexité de la laponite, materiel dont le propriétés rhéologiques ne sont pas encore bien comprises. Dans ce travail de thèse je me propose d'étudier une nouvelle classe de systèmes hors équilibre pour lesquels l'application de la relation de fluctuation et dissipation et du concept de température effective pourrait devenir un instrument d'étude important, la *matière active*. Les systèmes de matière active sont des systèmes composées d'un grand nombre de particules qui peuvent représenter des molécules ou des objets plus complexes comme, par exemple, des organites cellulaires ou des bactéries. Ces particules, soumises aux forces d'interaction conservatives et aux contraintes externes, sont aussi soumises à l'effet de forces non conservatives, qui utilisent une réserve d'énergie soit présente dans leur environnement, soit stockée dans un réservoir interne. La présence des forces non conservatives porte ces systèmes à évoluer en conditions de hors équilibre, dont l'impossibilité d'utiliser les outils théoriques de la mécanique statistique classique et l'importance de pouvoir utiliser ceux proposés pour les systèmes hors équilibre, comme la relation de fluctuation et dissipation et la température effective.

En nature existent beaucoup d'exemples de matière active, en particulier dans les systèmes biologiques. Par exemple, dans les cellules, à l'échelle des molécules composant les protéines, la dynamique est déterminée fondamentalement par les forces thermiques (impliquant des énergies de l'ordre de $E \sim k_B T$). Par contre la dynamique à l'échelle des macrostructures comme les organites cellulaires, (impliquant des énergies $E \gg k_B T$), nécessite l'activation des moteurs utilisant de l'énergie chimique pour générer des forces non conservatives qui en permettent les déplacements. L'un des exemples les plus spectaculaires de matière active est le *cytosquelette* des cellules eucaryotes [28, 29] : l'ensemble organisé des polymères biologiques confèrent aux cellules l'essentiel de ses propriétés mécaniques. Le cytosquelette est à l'origine de la plupart des forces exercées par la cellule pour se déplacer et se nourrir. Ses propriétés mécaniques sont très variables et dépendent soit de sa composition, qui peut présenter des différences selon le type de cellule considérée, soit de la particulière situation du cycle vitale de la

cellule qu'on prend en considération : pendant sa vie une cellule doit répondre à différents types de sollicitations mécaniques externes ou accomplir des opérations complexes, comme par exemple sa replication et division en deux cellules « filles ». Grâce aux forces actives le cytosquelette est capable de réorganiser sa structure pour passer d'une phase plastique-fluide à une élastique-solide et vice-versa [28, 30], en permettant ainsi à la cellule de accomplir toutes ses fonctions.

La multiplicité et complexité des processus impliqués dans la production de l'énergie chimique et dans la conséquente activation des forces actives est telle que la simulation des systèmes réels, tel quel le cytoquelette, est à l'heure actuelle impossible. Dans ce travail je proposerai donc deux modèles de matière active très simples, qui prennent en compte seulement les paramètres principaux du problème, tel que les interactions entre particules, les interactions thermiques entre les particules et le milieu où elles sont immergées, et la présence des processus actifs. On verra dans la suite que, en dépit de leur simplicité, ce deux modèles permettront de mettre en évidence les effet des forces non conservatives sûr la dynamique relaxationnelle des systèmes actifs. Cette approche, réalisée avec la méthode de la dynamique moléculaire, permettra en outre de réaliser des simulations en retrouvant des conditions similaires à celles expérimentales, en permettant donc une comparaison qualitative des résultats de ce travail avec ceux des premières expériences sur la matière active.

Ce travail sera divisé principalement en deux parties : dans la première je présenterai le contexte théorique qui porte à la définition de la relation de fluctuation et dissipation et de la température effective. Je donnerai un aperçu des actuelles méthodes d'étude de la matière active et je décrirai la méthode de la dynamique moléculaire utilisé dans la réalisation du code de simulation. Dans la seconde partie j'introduirai les modèles de matière active et je décrirai le résultats des simulations.

Première partie
Théorie et Méthodes

Dans cette partie de la thèse j'introduirai les idées de base théoriques, expérimentales et méthodologiques nécessaires à la compréhension de mon travail. Cette partie sera composée de trois chapitres :

- 1. Dans le premier je décrirai les concepts de physique statistique que j'utiliserai dans la suite. D'abord j'introduirai le Théorème de Fluctuation et Dissipation à l'équilibre et sa relation avec le concept de température. Ensuite je discuterai l'extension de cette relation aux systèmes hors équilibre, ce qui porte à la définition d'une Relation de Fluctuation et Dissipation qui permet de définir un nouveau paramètre thermodynamique, la température effective. Les caractéristiques de la température effective seront décrites en détail car elle aura une importance centrale dans l'ensemble de ce travail.*
- 2. Dans le seconde chapitre j'introduirai les systèmes de matière active sur lesquels porte cet étude. Je donnerai une description de ces systèmes, j'en montrerai des exemples réels (des systèmes biologiques) et de leur modélisation. Un paragraphe sera dédié aux méthodes expérimentales utilisées dans l'étude de la matière active.*
- 3. Dans le troisième chapitre je décrirai la méthode de la dynamique moléculaire que j'utiliserai dans l'étude des modèles de matière active proposés dans la seconde partie de la thèse.*

Chapitre 1

Introduction Théorique

1.1 Introduction

L'étude des systèmes à plusieurs corps en interaction en conditions de hors équilibre occupe une partie très importante de la recherche en physique théorique actuelle. Les systèmes vitreux, les systèmes cisailés ou les systèmes biologiques sont tous exemples de systèmes composés d'un grand nombre de particules qui évoluent hors équilibre. Les difficultés dans l'étude de ce type de systèmes sont dues en partie au nombre énorme de particules qui interagissent avec plusieurs type d'interactions, ce qui rend leur évolution dynamique extrêmement complexe. D'autre part, le fait que ces systèmes évoluent hors équilibre ne permet pas d'utiliser la même approche statistique que, dans le cas des systèmes en équilibre, a permis de développer la thermodynamique. Quand un système est isolé et en équilibre on peut assumer que toutes les configurations ayant la même énergie ont la même probabilité d'être visitées. Dans ce cas l'hypothèse d'ergodicité nous permet d'abandonner une description dynamique du système et d'utiliser une description statistique que, si d'une part nous fait perdre l'information relative à l'évolution temporelle des quantités microscopiques, de l'autre nous permet d'étudier le système en fonction d'un nombre réduit de paramètres, comme par exemple le volume, la pression, la température, etc. Quand, au contraire, le système n'est pas à l'équilibre l'hypothèse d'ergodicité n'est plus valide et il n'est plus possible d'adopter la mécanique statistique d'équilibre pour décrire le système.

Pour la même raison, un des théorèmes fondamentales de la physique statistique à l'équilibre, le *théorème de fluctuation-dissipation* (TFD), perd sa validité hors équilibre. Ce théorème est particulièrement important du fait qu'il relie des quantités dynamiques via une quantité thermodynamique, la température, en faisant ainsi le lien entre les deux approches du problème. On verra dans la suite que ce théorème aura une importance centrale dans ce travail et une partie de ce

chapitre sera dédiée à sa description.

Dans ce chapitre je présenterai les principales idées théoriques sur lesquelles se base ce travail de thèse. En particulier je décrirai le théorème de fluctuation-dissipation pour les systèmes en équilibre thermodynamique (paragraphe 1.2). On verra comme pour les systèmes hors équilibre ce théorème n'est plus valide, mais en certains cas il est possible de trouver une relation de fluctuation-dissipation que, avec l'introduction d'une nouvelle fonction thermodynamique, la température effective, prend une forme analogue à celle d'équilibre (paragraphe 1.3). Dans le paragraphe 1.4 je montrerai le rapport entre la relation de fluctuation-dissipation et la mesure d'une température effective. Dans le cas des systèmes ayant une dynamique vitreuse, qui comportent des processus qui relaxent sur différentes échelles de temps bien distinguées, on observera que la notion de température effective est strictement liée aux temps de relaxation (paragraphe 1.5). Dans le paragraphe 1.6.2, je donnerai quelque exemple de précédents travaux sur le sujet, soit des travaux de simulation numérique soit expérimentales. Les premiers confirment bien la violation du théorème de fluctuation et dissipation et la possibilité de définir une température effective. Pour les seconds le discours se complique car il s'agit de mesures de bruit (magnétique, diélectrique ou thermique), très difficiles à réaliser et, même si certains études semblent aller vers une confirmation des résultats obtenus par simulation, la complexité dans la réalisation de ce type de mesures et l'erreur associée, rend moins évident les résultats. Je terminerai ce chapitre avec un bref résumé des arguments traitées.

1.2 Théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre

Le théorème de fluctuation-dissipation (TFD) est un théorème fondamental de la thermodynamique qui relie les fluctuations spontanées d'un système à l'équilibre aux fluctuations induites par une perturbation extérieure. Ils existent plusieurs formes du théorème de fluctuation-dissipation. Parmi les plus connues il y a la relation d'Einstein pour une particule brownienne. Une particule immergée dans un fluide est soumise aux collisions avec les molécules du liquide qui l'entoure. L'irrégularité dans les collisions avec les molécules du liquide auront d'une part l'effet de mettre en mouvement la particule et d'une autre d'opposer une résistance à un tel mouvement (frottement visqueux). Ces deux effets concomitants portent la particule à se déplacer dans le fluide en suivant un mouvement du type aléatoire. Un exemple typique de trajectoire d'une particule brownienne est montré en Fig.1.1-a. À l'équilibre l'énergie gagnée par la particule par les *fluctuations* (les collisions irrégulières avec les molécules du liquide) sera égale à celle perdue par la *dissipation* (due aux forces de frottement visqueux). Ce bilan permet d'écrire une forme particulière de théorème de fluctuation-dissipation, la relation

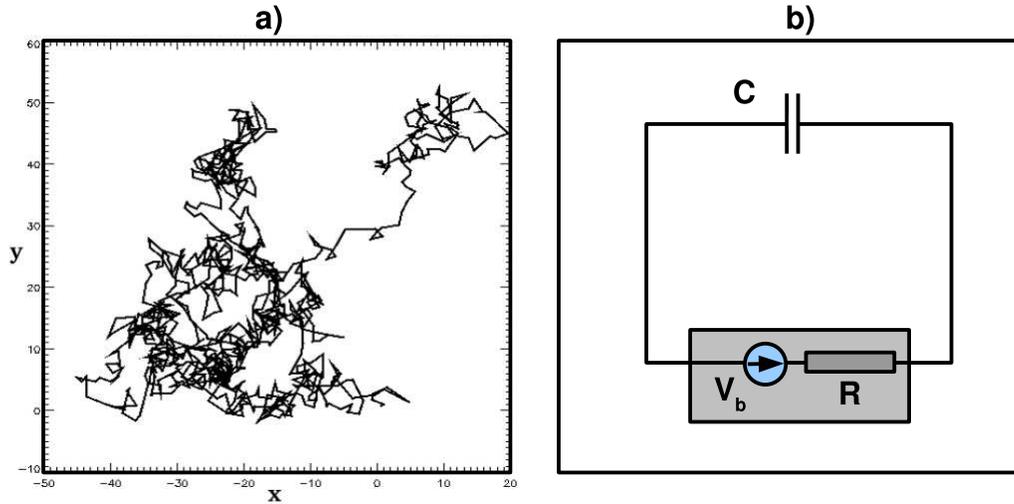


FIG. 1.1 – Deux exemples dans lesquels le TFD est valide. *a)* Exemple en deux dimensions de trajectoire d’une particule brownienne. *b)* Une résistance « bruyante » modélisée comme une résistance parfaite (non bruyante), mise en série avec une source de bruit V_b

d’Einstein :

$$\xi = \frac{k_B T}{mD}, \quad (1.1)$$

où m est la masse de la particule et k_B la constante de Boltzmann. Dans cette relation on peut remarquer que les deux quantités dynamiques, le coefficient de friction ξ et le coefficient de diffusion D sont reliés via un paramètre thermodynamique, la température T .

Un autre exemple célèbre de théorème de fluctuation-dissipation relie les fluctuations de tension spontanées, aux bornes d’une résistance électrique, à la valeur de cette résistance. À l’équilibre thermique la différence de potentiel, V , aux bornes d’une résistance, R , fluctue dans le temps. Cette fluctuation aléatoire de tension (ou “bruit”), est générée par l’agitation thermique des porteurs de charges (les électrons dans la résistance). Ce phénomène spontané, qui existe indépendamment de toute tension appliquée, est souvent schématisé graphiquement en associant à la résistance un générateur de bruit, comme montré en Fig.1.1-b. A l’équilibre thermique l’énergie introduite dans le système par les fluctuations de tension et celle dissipée dans le système par la résistance sont égales. Comme dans le cas de la particule brownienne ce bilan permet d’obtenir une relation entre ces deux quantités et d’écrire une autre forme de théorème de fluctuation-dissipation, la relation de Nyquist [31],

$$S_V = 4k_B T R, \quad (1.2)$$

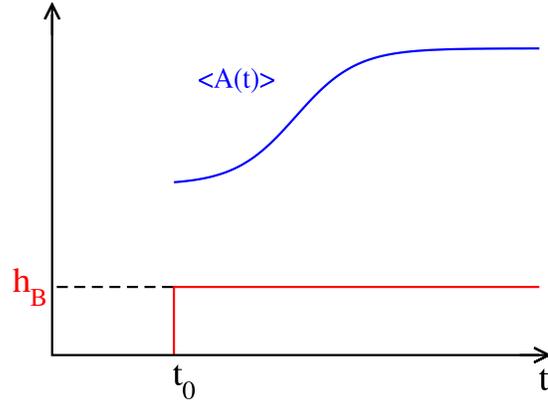


FIG. 1.2 – Évolution typique de la valeur d'expectation $\langle A(t) \rangle_h$ de l'observable A , suite à l'introduction d'une perturbation $h_B(t)$ couplée à l'observable B .

où S_V sont les fluctuations de tension aux bornes de la résistance R . Ces deux exemples montrent bien comme le théorème de fluctuation-dissipation met en relation des quantités dynamiques (coefficients de friction et de diffusion dans la relation d'Einstein ou fluctuation de tension et résistance électrique dans la relation de Nyquist), à un paramètre thermodynamique comme la température.

Le théorème de fluctuation-dissipation peut être écrit dans une forme générale. Considérons un système en équilibre et deux observables $A(C)$ et $B(C)$ qui dépendent de la configuration du système C . Si à un certain temps t_0 on couple un faible champ constant à l'observable $B(C)$, l'énergie du système change :

$$E_h(C) = E(C) - h_B(t)B(C), \quad (1.3)$$

ici $E(C)$ est l'énergie du système imperturbé, $E_h(C)$ est l'énergie du système perturbé, $h_B(t) = h_B$ pour $t \geq t_0$ et $h_B(t) = 0$ pour $t < t_0$.

L'effet de la perturbation peut être étudié en suivant l'évolution de la valeur d'expectation $\langle A(t)_h \rangle$ de l'observable $A(C)$ (ou $\langle B(t) \rangle_h$ de l'observable $B(C)$). le symbole $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. Un comportement typique de l'observable $\langle A(t)_h \rangle$ est montré en Fig.1.2.

La fonction de corrélation entre les deux observables est définie par :

$$C_{AB}(t, t_0) \equiv \langle A(t)B(t_0) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle B(t_0) \rangle. \quad (1.4)$$

On définit aussi la fonction de réponse impulsionnelle associée,

$$R_{AB}(t, t_0) \equiv \left. \frac{\delta \langle A(t) \rangle_h}{\delta h_B(t_0)} \right|_{h_B} = 0, \quad (1.5)$$

qui donne la réponse linéaire de $A(t)$ à une petite impulsion de son champ conjugué h_B au temps t_0 . L'intégrale de la réponse définit la susceptibilité :

$$\chi_{AB}(t, t_0) \equiv \int_{t_0}^t dt' R_{AB}(t, t'). \quad (1.6)$$

Pour un système en équilibre, qui vérifie la condition d'invariance par translation dans le temps, $C_{AB}(t, t_0) = C_{AB}(t - t_0)$ et $R_{AB}(t, t_0) = R_{AB}(t - t_0)$. Dans ces conditions le théorème de fluctuation-dissipation prend la forme :

$$R_{AB}(t - t_0) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C_{AB}(t - t_0)}{\partial t_0} \theta(t - t_0), \quad (1.7)$$

où T est la température thermodynamique et k_B la constante de Boltzmann. Le TFD est souvent utilisé dans sa forme intégrale :

$$\chi_{AB}(t - t_0) = \frac{1}{k_B T} [C_{AB}(0) - C_{AB}(t - t_0)]. \quad (1.8)$$

Cette forme met en évidence qu'un diagramme paramétrique de χ en fonction de C donnerait une ligne droite de pente $-1/k_B T$. La connaissance de la fonction de corrélation et de la susceptibilité associée permet ainsi d'évaluer la température d'un système en équilibre. Dans le prochain paragraphe on verra que, sous certaines conditions, même dans le cas de hors équilibre, il est possible d'écrire une Relation de Fluctuation-Dissipation (RDF), ayant une forme analogue à celle de l'équation 1.8.

1.3 Violation du théorème de fluctuation-dissipation

Dans le paragraphe précédent j'ai donné une description du théorème de fluctuation-dissipation, en soulignant son importance dans l'étude des systèmes à l'équilibre. La condition d'équilibre reste néanmoins une condition très restrictive car la plupart des systèmes réels évoluent hors équilibre. Il serait donc intéressant de trouver une relation analogue au TFD, applicable dans les conditions de hors équilibre.

Un exemple classique de système évoluant hors équilibre, où une telle extension serait très importante, est celui des verres. Comme on verra plus en détail dans le paragraphe 1.5, les propriétés des systèmes vitreux continuent d'évoluer après leur formation. Au fur et à mesure que le temps passe ces systèmes se rapprochent de l'équilibre, mais d'une façon de plus en plus lente, sans jamais le rejoindre. On dit que ces systèmes gardent une "mémoire" de leur histoire, et sont communément appelés systèmes vieillissants. Dans ces conditions certaines des

propriétés des fonctions de corrélation et réponse vues dans le paragraphe 1.2 ne sont plus valides. En particulier, pour les systèmes vieillissants, la condition d'invariance par translation dans le temps (ITT) n'est plus vérifiée. Les fonctions de corrélation et de réponse vues précédemment, Eqs.(1.4 et 1.5), dépendent alors de l'instant initiale t_0 où on commence l'observation. Communément on indique avec t_w ("waiting time") le temps passé après la formation de l'état vitreux où on commence l'observation.

Un autre exemple de système hors équilibre, où la situation est moins complexe est celui des liquides faiblement cisailés [3]. Normalement dans ce type de systèmes le cisaillement détruit l'effet de "mémoire" et arrête le vieillissement. Ce processus appelé rajeunissement implique que la condition de TTI est maintenue.

Dans ces deux exemples, la conditions de hors équilibre implique que le TFD n'est pas vérifié. Cette condition a été observée expérimentalement pour des solutions de polymères [32], pour des verres [33] et des verres de spin [34, 21]. Pour un système hors équilibre, en tenant compte du vieillissement, on peut toujours récrire la relation entre la corrélation et la réponse associée sous une forme différente :

$$R_{AB}(t, t_w) = \frac{X(t, t_w)}{k_B T} \frac{\partial C_{AB}(t, t_w)}{\partial t_w} \theta(t - t_w). \quad (1.9)$$

À différence du cas d'équilibre, la proportionalité entre réponse et corrélation est déterminée ici par la fonction $X(t, t_w)$. Il s'agit d'une fonction non triviale de t et t_w , et sa forme n'est pas connue à priori. L'étude en champ moyen de certains modèles ayant une dynamique vitreuse [1, 2], a montré que pour $t_w \rightarrow \infty$, dans la limite $\tau \rightarrow \infty$, la fonction $X(t_w + \tau, t_w)$ devient fonction de la seule fonction de corrélation. Dans ces cas si l'on prend en considération un diagramme paramétrique de la corrélation $C_{AB}(t, t_w)$ et de la réponse intégrale $\chi_{AB}(t, t_w)$, (définies en eqs.1.4 et 1.6), on peut définir une courbe limite

$$\lim_{\substack{t_w \rightarrow \infty \\ C(t, t_w) = C}} \chi_{AB}(t, t_w) = \chi(C), \quad (1.10)$$

où la limite a grands temps t_w est prise en ajustant $t > t_w$ afin de tenir $C(t, t_w) = C$ constant. Quand une configuration d'équilibre est asymptotiquement rejointe pour $t_w \rightarrow \infty$ alors le TFD implique que $\chi(C)$ sera une ligne droite de pente $-1/T$. Dans les systèmes qui présentent une dynamique plus complexe, qui ne rejoignent pas l'équilibre dans le temps expérimental $\chi(C)$ sera en général une fonction non triviale qui dépendra du type de système qu'on prend en considération, et des observables que l'on choisit pour calculer la corrélation. En définissant la pente de la courbe $\chi(C)$:

$$\frac{d\chi(C)}{dC} = -\frac{X(C)}{k_B T}, \quad (1.11)$$

on peut écrire une Relation de Fluctuation-Dissipation (RFD) comme :

$$R_{AB}(t, t_w) = -\frac{X(C)}{k_B T} \frac{\partial C_{AB}(t, t_w)}{\partial t_w} \theta(t - t_w), \quad (1.12)$$

où $X(C)$ prend le nom de facteur de violation du TFD.

Pour les systèmes hors équilibre ayant une dynamique lente et caractérisées par une faible production d'entropie, comme par exemple les systèmes vitreux considérés à temps longs ($t_w \rightarrow \infty$), ou les liquides surfondus faiblement cisailés, il est possible de démontrer [3] que la relation (1.12) peut être utilisée pour définir un nouveau paramètre thermodynamique, la *température effective* $T_{eff}(C)$, en fonction duquel la RFD peut être écrite dans la forme suivante :

$$R_{AB}(t, t_w) = -\frac{1}{k_B T_{eff}(C)} \frac{\partial C_{AB}(t, t_w)}{\partial t_w} \theta(t - t_w). \quad (1.13)$$

Dans ces systèmes la fonction de corrélation peut relaxer dans des échelles de temps distinguées. La dépendance de C de la température effective implique donc que ses valeurs dépendent de l'échelle de temps considérée. Pour mieux comprendre ce concept, on peut étudier la courbe asymptotique $\chi(C)$ Eq.(1.10), en fonction du paramètre $\tau = t - t_w$,

$$\chi(\tau) = \alpha C(\tau). \quad (1.14)$$

À différence des systèmes à l'équilibre où l'on obtient une ligne droite de pente $\alpha = -1/k_B T$, ici on obtiendra une courbe qui présente plusieurs pentes, relatives aux différentes échelles de temps.

Si par exemple on considère un système où la fonction de corrélation relaxe en deux échelles de temps bien distinguées, on obtiendra un graphique du type montré en Fig.1.3. À temps courts, relatifs à la dynamique rapide du système, la courbe se surposera à celle d'équilibre avec une pente $-1/k_B T$. À temps longs relatifs à la dynamique relaxationnelle du système la courbe aura une pente $-1/k_B T_{eff}$.

Le rapport entre T_{eff} et les échelle de temps est particulièrement important dans la compréhension de la signification physique de la température effective, il sera donc traité plus en détail dans les prochains paragraphes.

Pour les systèmes cités dessus, caractérisées par une dynamique lente et une faible production d'entropie, il a été démontré [3] que T_{eff} réponde aux requis fondamentaux pour être considéré une température. En particulier la température effective associé à une certaine échelle de temps est celle mesurée par un thermomètre, en contact avec le système, ayant un temps de réponse égal à cette échelle de temps. La température effective associé a une échelle de temps, contrôle la direction des flux de chaleur et les équilibres partielles des observables en

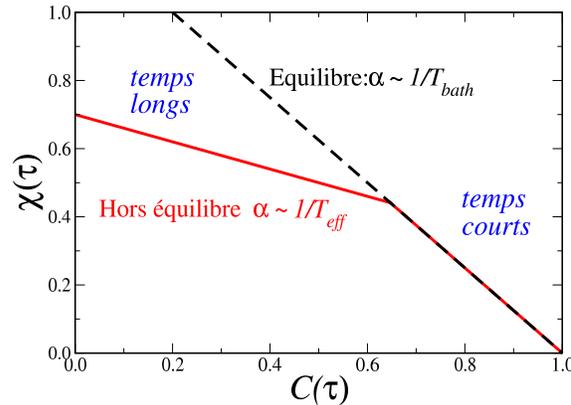


FIG. 1.3 – Graphique paramétrique typique de $\chi(\tau)$ et $C(\tau)$, pour un système hors équilibre à faible production d'entropie, dont la fonction de corrélation relaxe en deux échelles de temps bien distinguées, (ligne rouge continue). La ligne noire discontinue représente le résultat qu'on obtiendrait pour le même système considéré à l'équilibre.

interaction, qui évoluent dans la même échelle de temps [3]. La température effective peut donc être considéré, dans ces cas, comme une extension du concept de température au régime de hors équilibre [3]. La notion de température effective sera importante dans la suite de ce travail. Je dédierai donc les prochains chapitres à la description de comment la température effective peut être mesurée avec un thermomètre approprié, et de comment elle est liée à la notion d'échelle de temps dans le cas particulier des systèmes vitreux.

1.4 Thermomètres et TFD

Dans les paragraphes précédents on a vu que le TFD permet d'obtenir la température d'un système en équilibre à partir d'un diagramme paramétrique de la réponse en fonction de la corrélation. On a vu que sous certaines conditions, même hors équilibre, il est possible d'obtenir une relation entre réponses et corrélations Eq.(1.13). Cette relation définit un nouveau paramètre thermodynamique, la température effective. Dans ce paragraphe on s'intéressera à la relation entre la RFD et la mesure de la température effective d'un système avec un thermomètre. Comme simple thermomètre on peut considérer un oscillateur harmonique, ayant masse M_o et fréquence propre ω_0 [3, 35]. Le choix de l'oscillateur harmonique n'est pas le seule possible, les mêmes résultats peuvent être obtenus avec tout thermo-

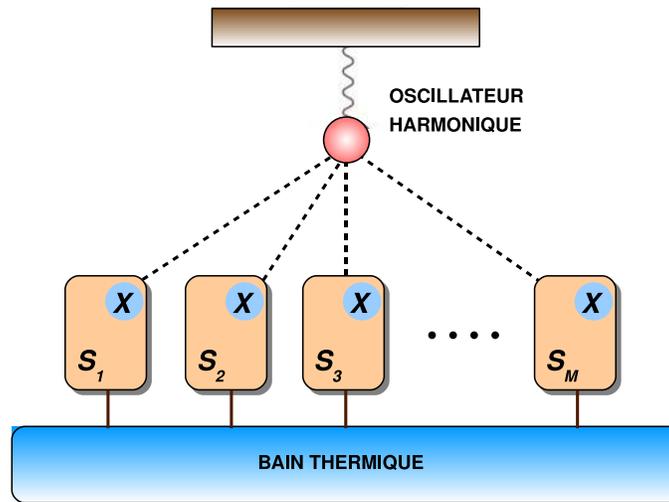


FIG. 1.4 – Oscillateur harmonique utilisé comme thermomètre. L'oscillateur est faiblement couplé à l'observable physique X dans chacune des M copies d'un système S_1, S_2, \dots, S_M . [35]

mètre petit (qui perturbe peu le système), mais macroscopique [3]. Considérons un ensemble de M copies d'un système S_k , $k = 1, \dots, M$, en contact avec un bain thermique à température T et un observable microscopique X (qui peut être par exemple l'aimantation locale pour un système de spin ou les fluctuations de densité pour un système vitreux), dans chaque copie du système, comme schématisé en Fig.1.4. Pour mesurer la température on couple l'oscillateur simultanément à l'observable X dans chaque système, en choisissant la masse de l'oscillateur M_o grand afin que le couplage soit faible. Pour simplifier on suppose aussi que X fluctue autour de zéro. Les fluctuations de X décrites par la fonction de corrélation $C(t, t_w)$ ou par sa transformée de Fourier dans l'espace réciproque, $C(\omega_0, t_w)$, agissent comme un bruit qui transmet de l'énergie à l'oscillateur. Chaque système S voit la présence de l'oscillateur comme une petite perturbation qui en moyenne changera les valeurs des X . La réponse de X est décrite par la fonction de réponse $R(t, t_w)$ ou par sa transformée de Fourier $R(\omega_0, t_w)$ dans l'espace réciproque. L'effet produit par le changement des valeurs des X sur le thermomètre sera de réduire son énergie. On peut démontrer [3], qu'entre ces deux quantités il existe une relation simple qui permet de définir un nouveau paramètre thermodynamique, T_X qui dépend de l'observable X et de la fréquence propre de

l'oscillateur ω_0 :

$$k_B T_X(\omega_0, t_w) \equiv \langle E_{osc} \rangle_{t_w}, \quad (1.15)$$

où E_{osc} est l'énergie de l'oscillateur. En définissant

$$R''_X(\omega, t_w) = \Im \int_0^\infty dt R(t, t_w) e^{i\omega t}, \quad (1.16)$$

et

$$\tilde{C}_X(\omega, t_w) = \Re \int_0^\infty dt C(t, t_w) e^{i\omega t}, \quad (1.17)$$

on peut définir ce paramètre comme :

$$T_X(\omega_0, t_w) \equiv \frac{\omega_0 \tilde{C}_X(\omega_0, t_w)}{k_B R''_X(\omega_0, t_w)}. \quad (1.18)$$

Si le système S rejoint l'équilibre $T_X(\omega_0, t_w)$ devient indépendant de l'observable X choisi et de la fréquence ω_0 , $T_X(\omega_0, t_w) = T$, la température du bain thermique. En condition d'équilibre l'équation (1.18) correspond donc au TFD. Si S ne rejoint pas l'équilibre, le thermomètre mesurera une "température" $T_X(\omega_0, t_w)$ de l'observable X relative à une échelle de temps $\tau \sim 1/\omega_0$. La solution en champ moyen de certains modèles de systèmes ayant une dynamique vitreuse [1, 2], et pour des liquides cisailés [3], en condition de hors équilibre, a montré que pour ces systèmes $T_X(\omega_0, t_w)$ devient indépendant de X , $T_X(\omega_0, t_w) = T(\omega_0, t_w)$. Dans ce cas $T(\omega_0, t_w)$ prend le nom de *température effective* $T_{eff}(\omega_0, t_w)$ qui représente la température du système mesurée par le thermomètre à l'échelle de temps $\tau = 1/\omega_0$. Dans ces conditions l'équation (1.18) correspond à la RFD, Eq.(1.13).

1.5 Température effective dans les systèmes vitreux

Dans le paragraphe précédent on a vu que pour certains systèmes hors équilibre il est possible de définir une température effective qui dépend de l'échelle de temps caractéristique du thermomètre utilisé pour effectuer la mesure. Pour mieux comprendre cette idée on prend en considération comme exemple un système qui présente une dynamique vitreuse. Si on considère un système à l'état liquide et on le refroidit à une température inférieure de sa température de cristallisation, assez rapidement afin d'éviter sa cristallisation, on obtient un liquide surfondu [37]. Si on étudie la dynamique d'une particule du système dans ces conditions on peut considérer son mouvement comme la superposition d'un mouvement vibrationnel rapide, relatif à la particule qui bouge dans la cage formée par ses proches

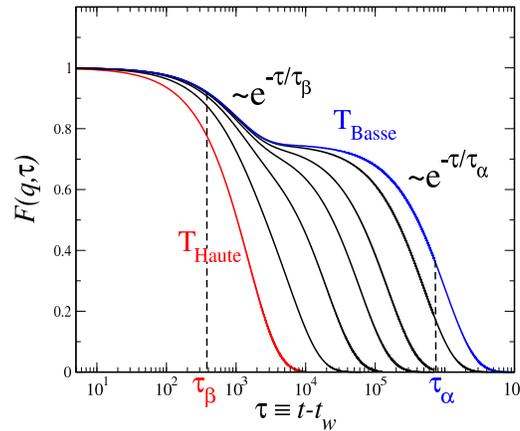


FIG. 1.5 – Exemple de fonction de corrélation des fluctuations de densité, pour un liquide surfondu. Les différentes courbes sont relatives à différentes températures qui diminuent de gauche à droite.

voisines, et d'un mouvement lent, relatif à la relaxation du système, qui devient visible à l'échelle de la particule seulement sur une échelle de temps plus longue. En baissant encore la température le mouvement vibrationnel restera pratiquement invarié, au contraire on observera un grand changement de sa diffusivité à temps longs, qui diminue fortement.

Ce phénomène peut être mis en évidence graphiquement en prenant en considération la variation d'une fonction de corrélation pour différentes températures, par exemple la fonction de corrélation des fluctuations de densité,

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle_k, \quad (1.19)$$

où $\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$ sont les composants de fourier de la densité locale, avec N le nombre totale de particules du système et \mathbf{r}_j leurs positions. Les différentes courbes en Fig.1.5, montrent qu'en diminuant la température, deux échelles de temps bien séparées apparaissent, τ_{β} relative à la relaxation rapide et τ_{α} relative à la relaxation lente. La première reste pratiquement invariée en fonction de la température tant que la seconde augmente fortement en diminuant la température. Si l'on continue à diminuer la température, arrivera un moment où le système ne réussira plus à rejoindre l'équilibre dans le temps expérimental $\tau_{\alpha} > \tau_{exp}$, sa dynamique deviendra vieillissante et le système restera alors hors équilibre et il sera devenu un verre. On peut donc se poser la question de quel sera la température mesurée par un thermomètre dans ces conditions de hors équilibre. Comme on a vu dans le paragraphe précédent on peut considérer un thermomètre ayant

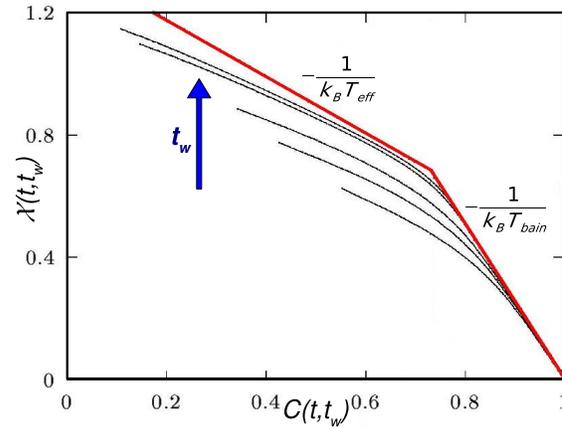


FIG. 1.6 – Exemple de diagramme paramétrique de $\chi(t, t_w)$ en fonction de $C(t, t_w)$ pour un système à dynamique vitreuse qui présente deux échelles temps distinguées [3] : pour $t_w \rightarrow \infty$ les courbes tendent à une courbe limite, ayant deux pentes $1/k_B T_{bain}$ à temps courts et $1/k_B T_{eff}$ à temps longs, avec $T_{eff} > T_{bain}$.

un certain fréquence caractéristique ω_0 . Quand ω_0 est de l'ordre de l'inverse de τ_β , $\omega_0 \sim 1/\tau_\beta$, alors le thermomètre mesurera la température du bain, T_{bain} . Si au contraire ω_0 est de l'ordre de l'inverse de τ_α , $\omega_0 \sim 1/\tau_\alpha$ alors le thermomètre mesurera une autre valeur T_{eff} . Si l'on fait un diagramme paramétrique de la fonction de réponse $\chi(t, t_w)$ en fonction de la fonction de corrélation associée $C(t, t_w)$, pour $t_w \rightarrow \infty$, Fig.1.6, on observera que les différentes courbes relatives aux différents t_w tendent à une courbe limite qui présente deux pentes bien distinguées, la première partie relative à la relaxation rapide (τ_β) aura une pente $1/k_B T_{bain}$, la seconde relative à la relaxation lente (τ_α) aura une pente $1/k_B T_{eff}$. Ce comportement est caractéristique des systèmes qui présentent des processus qui relaxent en deux échelles de temps distinguées, mais ce n'est pas toujours le cas. Le régime asymptotique de la $\chi(C)$ dépend du modèle considéré et on peut observer trois comportement principaux, comme montré dans la figure Fig.1.7 :

- i) le premier correspond aux systèmes à croissance de domaines [38, 39, 40], pour lesquels $T_{eff} = \infty$;
- ii) le second correspond aux verres structuraux [1, 4, 5], avec deux échelles temps et deux températures T_{bain} et $T_{eff} > T_{bain}$;
- iii) le troisième correspond aux systèmes de verres de spin [6, 2, 4, 5], avec plusieurs échelles de temps. Dans ce cas, en général, on s'attend de trouver plusieurs T_{eff} relatives aux différentes échelles de temps, donc un graphique de réponse et corrélation courbé [36] (courbe noire en Fig.1.7). Il faut néanmoins remarquer que cette interprétation ne fait pas l'unanimité. En effet les résultats des simulations et

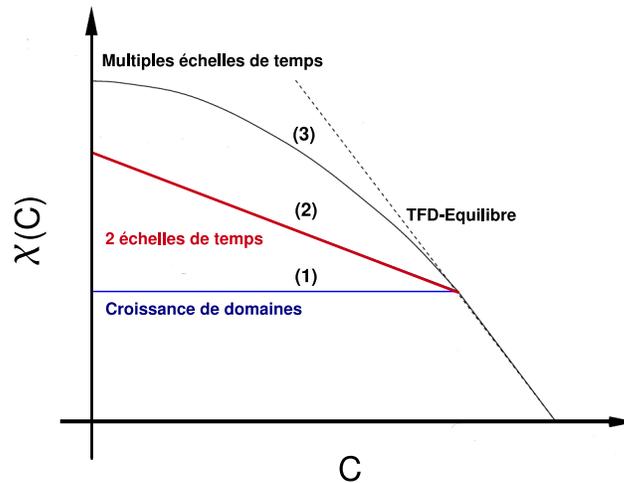


FIG. 1.7 – Exemple de courbes $\chi(C)$ relatives à trois différents modèles [36] : 1) Modèle à croissance de domaines ($T_{eff} = \infty$). 2) Verres structuraux, ($T_{eff} > T_{bain}$). 3) Verres de spin, (plusieurs T_{eff})

des premières expériences sur ces systèmes, dont je montrerai quelques exemples dans le prochain paragraphe, ne montrent pas un profil si clairement courbé.

1.6 Travaux précédents

La relation de fluctuation-dissipation et la relative définition de température effective comme paramètre thermodynamique ayant le sens d'une température, Eq.(1.13), sont des résultats exacts, dans le sens qu'ils ont été obtenus analytiquement, en approximation de champ moyen, pour des modèles relativement simples qui présentent une dynamique vitreuse, par exemple un modèle de verre de spin sphérique avec interaction p-spin [1], et un modèle Sherrington-Kirkpatrick de verre de spin [2]. Pour des systèmes plus réalistes, beaucoup plus complexes, il n'existe pas encore de solutions analytiques, mais le grand nombre d'études par simulations numériques [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 8, 16, 17, 7] et quelques premières études expérimentaux [42, 43, 19, 20, 21] font penser que ces résultats peuvent être étendus à une plus large gamme de systèmes. Dans ce paragraphe on verra quelques exemples des précédents travaux réalisées sur le sujet.

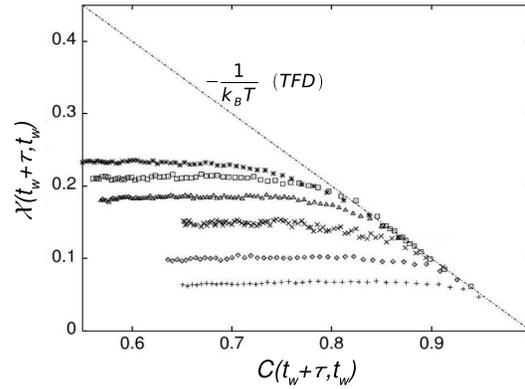


FIG. 1.8 – Diagramme $\chi(C)$ pour un modèle à croissance de domaines magnétiques, les différentes courbes sont relatives à différentes températures inférieures à T_c , et différents t_w [41]. On observe une forte violation du TFD (droite de pente $1/k_B T$) avec des $T_{eff} = \infty$.

1.6.1 Simulations numériques

Plusieurs simulations numériques basées en général sur des algorithmes du type Monte-Carlo ou de dynamique moléculaire ont permis de vérifier la violation du TFD. Comme décrit dans le paragraphe 1.5, l'amplitude de la violation du TFD dépend fortement du modèle considéré. Des simulations du type Monte-Carlo, pour un modèle de croissance des domaines ont été réalisées par A. Barrat [41]. Ces études qui prennent en considération un système d'Ising ferromagnétique, en deux et trois dimensions, montrent une déviation importante du TFD avec une température effective infinie Fig.1.8. Des simulations de dynamique moléculaire pour un verre Lennard-Jones vieillissant [8] et pour un liquide Lennard-Jones cisailé [7], montrent une faible déviation du FDT, avec une température effective plus grande de la température du bain thermique mais du même ordre de grandeur Fig.1.9. Un autre résultat intéressant a été obtenu par simulation numérique d'un verre de spin en trois dimensions [16], comme déjà introduit dans le paragraphe précédent, l'observation de ces résultats montrés en Fig.1.10 ne permet pas une interprétation univoque. En effet, compatible à l'erreur numérique, les valeurs pour lesquels les courbes de réponse-corrélation dévient du TFD, peuvent être interprétées soit comme une ligne droite, ce qui définirait une seule T_{eff} , soit avec une courbe, qui définirait différentes T_{eff} . Les exemples présentés semblent donc confirmer le comportement de $\chi(C)$ prévus par la théorie [40, 4, 5], illustrés dans le paragraphe précédente.

Les limites principales des ces résultats obtenus par simulation, dans l'étude

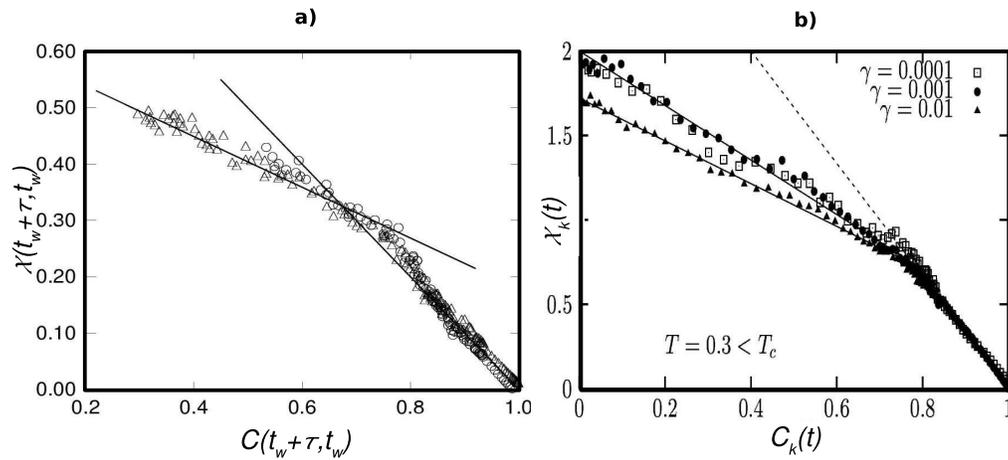


FIG. 1.9 – *a*) Diagramme $\chi(C)$ pour un verre Lennard-Jones, pour différentes valeurs de t_w [8]. *b*) Diagramme $\chi(C)$ pour un liquide Lennard-Jones cisailé pour différentes valeurs de taux de cisaillement γ [7]. Dans les deux cas on observe une violation du TFD avec deux températures T_{eff} et T_{bain} avec $T_{eff} > T_{bain}$.

des systèmes réels, sont principalement la taille des systèmes simulés, qui très petite par rapport aux systèmes réels et les temps de simulation, courts par rapport aux temps accessibles expérimentalement. Une confirmation expérimentale des résultats analytiques et numériques est donc nécessaire.

1.6.2 Travaux expérimentaux

Il y a peu de travaux expérimentaux sur la relation de fluctuation-dissipation hors équilibre. Il s'agit d'études sur un verre de spin, sur un verre colloïdal (la laponite) et sur un liquide surfondu de glycerol. Dans le cas du verre de spin les variables mesurées sont les fonctions de auto-corrélation des fluctuations magnétiques et la relaxation de la susceptibilité magnétique. Ce type de mesures sont particulièrement complexes car la faiblesse des fluctuations magnétiques porte vite à la limite des techniques expérimentales. L'étude a été réalisé par D. Hérisson et M. Ocio [21, 44] et vise à vérifier la violation du théorème de fluctuation et dissipation en condition de hors équilibre sur un verre de spin isolant le $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. En suivant l'évolution des fluctuations magnétiques et la relaxation de la susceptibilité magnétique les auteurs ont confirmé une violation du TFD et à mesuré une température effective pour ce système. Le diagramme de fluctuation et dissipation obtenu dans cette expérience est montré en Fig.1.11. Un des premiers travaux expérimentaux sur le sujet a été réalisé par L. Bellon et al. [20]. Les auteurs ont

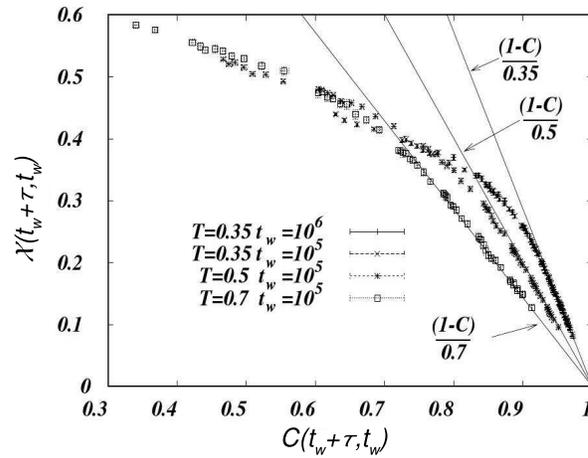


FIG. 1.10 – Diagramme $\chi(C)$ pour un verre de spin en trois dimensions, pour différents valeurs de t_w et de la température du bain thermique [16]. On observe une violation du TFD, avec $T_{eff} > T_{bain}$.

analysé la relation de fluctuation et dissipation pendant la transition vitreuse d'un échantillon d'un verre colloïdal de Laponite. Cette expérience a permis d'observer une forte violation du TFD, dépendent du temps de vieillissement, et d'extrapoler la température effective en fonction du temps de vieillissement Fig.1.12-a. Dans le même étude a été réalisé une analyse complémentaire, basée sur les propriétés rhéologiques du même type d'échantillon, des mesures de fluctuations thermiques de déformation. Les résultats ainsi obtenus avec la méthode rhéologique sont compatibles (dans la limite de l'erreur expérimentale) avec le théorème de fluctuation et dissipation. Dans ce cas si une violation existe (dans de l'erreur expérimentale), elle serait de faible entité, en ouverte contradiction avec les résultats obtenus avec la première méthode. Un autre travail particulièrement intéressant soit pour les résultat obtenus, soit pour la méthode employée, a été réalisé par N. Greinert et al.[25], et porte sur une mesure de température effective sur un échantillon de Laponite à l'état de suspension colloïdal (mesure à l'équilibre), et à l'état de verre (mesure hors équilibre). Les auteurs ont introduit une particule sonde dans la suspension et ils l'ont confinée via des pinces optiques. En étudiant les fluctuations thermiques de la particule sonde, qui se comporte comme un oscillateur harmonique couplé au système, ils ont mesuré une température correspondante à celle du bain thermique, quand le système était à l'équilibre, et une température effective supérieure à celle du bain en condition de hors équilibre. Ce travail semble donc confirmer les prévisions théoriques de violation du TFD.

Néanmoins un autre travail récent, portant toujours sur un verre colloïdal de Laponite, semble contredire ces prévisions. Cet étude réalisé par S. Jabbari-Farouji

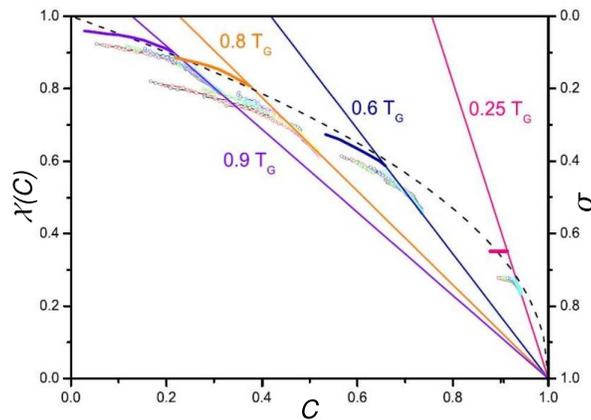


FIG. 1.11 – Diagramme de fluctuation-dissipation pour un verre de spin isolant ($\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$). Les cercles sont les valeurs obtenus expérimentalement pour différents t_w et températures d'arrêt. Les courbes continues représentent une extrapolation pour $t_w = \infty$. La courbe maîtresse en pointillé, décrit le comportement asymptotique des résultats, d'après [44], la forme de cette courbe semble s'accorder à celle prévue en champ moyen, pour un système analogue [14, 16].

et al. [26], utilisant des techniques de microrhéologie passive et active basées toujours sur l'utilisation des pinces optiques [45, 46], ne montre aucune violation du TFD dans le verre de Laponite sur une très ample fenêtre des valeurs du temps de vieillissement. Les résultats contradictoires de ces expériences sont sûrement dûs à la complexité de la Laponite dont les propriétés sont encore mal comprises, il faudra donc d'autres expériences pour avoir des résultats permettant de confirmer ou pas la RFD dans ce type de systèmes.

Un exemple intéressant d'étude sur un liquide surfondu, est celui réalisé par T. S. Grigera et N. E. Israeloff [19]. Cet étude a été menée sur un liquide de glycerol refroidi rapidement à une température inférieure à celle de solidification T_g . Le glycerol est utilisé comme diélectrique dans un condensateur et inséré dans un circuit oscillant. À travers des mesures directes de bruit diélectrique et de susceptibilité, les auteurs mettent en évidence une faible violation du TFD et mesurent une température effective supérieure à celle du bain thermique Fig.1.12-b.

Ces premières expériences dans le complexe semblent aller vers une confirmation d'une violation du théorème de fluctuation et dissipation dans la forme prévue en Eq.(1.13), mais elles ne peuvent pas être considérées concluantes. En effet on a pu voir que dans certains cas, on se trouve confronté à des résultats contradictoires. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'une évolution des techniques de mesure et l'utilisation de matériaux différentes pourront sûrement don-

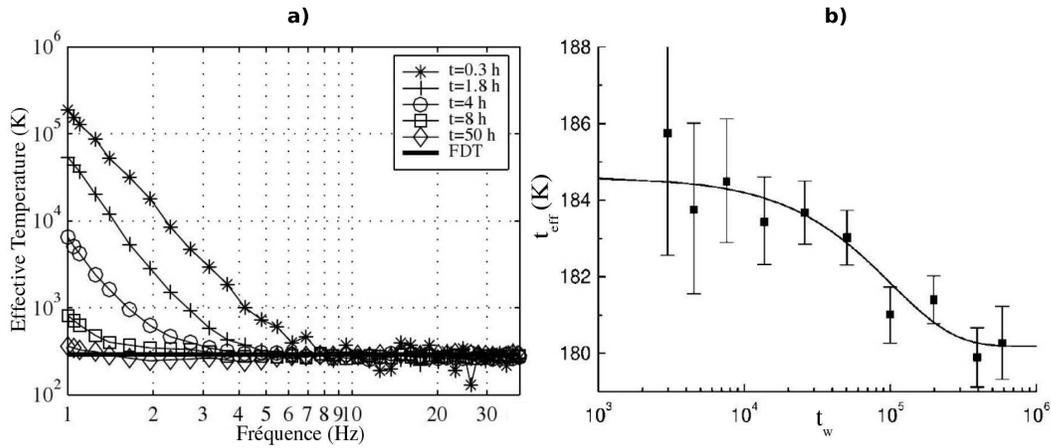


FIG. 1.12 – *a*) Température effective en fonction de la fréquence pour un verre colloïdal de Laponite [20]. Les courbes, relatives a différents temps de vieillissement, montrent que T_{eff} augmente fortement à basse fréquence et temps de vieillissement courts. *b*) Température effective en fonction du temps de vieillissement pour un liquide de glycerol surfondu [19]. Les points représentent les données expérimentales. La ligne continue est un fit exponentiel des points expérimentaux.

ner des résultats plus fiables dans un future proche.

1.7 Conclusions

Dans ce chapitre j'ai introduit les principales idées théoriques sur lesquelles se base ce travail de thèse. J'ai décrit le théorème de fluctuation-dissipation pour les systèmes en équilibre thermodynamique (paragraphe 1.2) et j'ai montré que dans certains cas, même pour les systèmes hors équilibre il est possible de trouver une relation de fluctuation-dissipation avec une forme analogue à celle d'équilibre (paragraphe 1.3). Dans cette RFD apparaît le paramètre thermodynamique, appelé température effective, qui peut être mesuré avec un thermomètre approprié. Dans le paragraphe 1.4 on a montré le rapport entre la relation de fluctuation-dissipation et la mesure de la température effective dans les cas des systèmes ayant une dynamique vitreuse. Dans ces systèmes qui comportent des processus qui relaxent en différentes échelles de temps bien distinguées, la température effective est strictement liée aux temps de relaxation (paragraphe 1.5). Dans le même paragraphe on a vu que la RFD porte à différents résultats pour la température effective selon le type de système pris en considération. On a souligné que ces résultats sont exacts seulement pour un nombre restreint de modèles en champ moyen ayant une dy-

namique vitreuse, pour lesquels il existe une solution analytique. Malgré cela, des nombreux études par simulations numériques, et quelques premières expériences sur le sujet ont permis de vérifier que la RFD, Eq.(1.13), peut être appliquée à une gamme plus large de modèles, plus proches des systèmes réels. Dans la suite on décrira les motivations de mon travail, qui vise à vérifier si la RFD et le concept de température effective peuvent être appliquées à une autre classe de systèmes, la matière active, qui dans les dernières années a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique à cause de ses possibles applications en biologie, dans l'étude de la matière vivante.

Chapitre 2

Systemes biologiques et matiere active

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent on a vu que l'extension de la relation de fluctuation et dissipation aux systemes hors équilibre est particulièrement importante pour la caractérisation des systemes qui présentent une dynamique vitreuse ou des systemes faiblement sollicités. Pour ces systemes les premières études numériques et expérimentales semblent en effet confirmer la validité de la relation de fluctuation-dissipation. Dans ce chapitre on présente une nouvelle classe de systemes hors équilibre pour lesquels l'application de la RFD et du concept de température effective pourrait devenir un instrument d'étude important, la *matière active*.

Les systemes de matière active sont des systemes composées d'un grand nombre d'objets qui peuvent représenter des molécules ou des structures plus complexes comme, par exemple, des organites cellulaires ou des bactéries. Ces objets, soumises aux forces d'interaction conservatives et aux contraintes externes, sont aussi dotées de moteurs moléculaires. Les moteurs utilisent une réserve d'énergie soit présente dans leur environnement, soit stockée dans un réservoir interne. Les forces non conservatives générées par les moteurs permettent aux objets motorisées de se déplacer plus rapidement et dans une direction préférentielle.

Un exemple peut être celui des microorganismes qui grâce au mouvement de cils ou de flagelles (moteurs) peuvent choisir la direction et la vitesse de déplacement dans leur environnement. La présence des forces non conservatives conduit ces systemes dans une condition de hors équilibre, dont l'importance de vérifier la possibilité d'utiliser dans leur caractérisation les concepts de physique statistique hors d'équilibre, comme la RFD et la température effective. La plupart des systemes actifs sont des systemes biologiques. Par exemple, dans les cellules, à

l'échelle des molécules composant les protéines, la dynamique est déterminée fondamentalement par les forces thermiques [47] (impliquant des énergies de l'ordre de $E \sim k_B T$). Par contre la dynamique à l'échelle des macrostructures comme les organites cellulaires (impliquant des énergies supérieures $E \gg k_B T$) nécessite l'activation des moteurs utilisent de l'énergie chimique pour générer des forces non conservatives qui en permettent les déplacements [30]. Un exemple important de matière active est constitué par les *colonies de bactéries* [48, 49]. Beaucoup d'espèces de bactéries peuvent se déplacer dans les milieux liquides grâce à l'utilisation de cils ou de flagelles. Le mouvement de ces filaments, obtenu en dépensant de l'énergie chimique, permet aux bactéries un mouvement actif caractérisé par des changements aléatoires de direction. La probabilité de ces changements est influencée par la réception sensorielle des stimulus, en général d'origine chimique, et dépend de la façon dont l'intensité de ces derniers change avec le temps. De cette façon les bactéries peuvent suivre le gradient des substances chimiques attractives ou se déplacer dans la direction opposée à un gradient de substances chimiques répulsives.

Un exemple de matière active, beaucoup plus complexe, mais particulièrement important dans l'étude de la biologie de la cellule est *cytosquelette*[50], présent dans toutes cellules dotées de nucléus, cellules *eucaryotes*. Le cytosquelette est l'ensemble organisé des polymères biologiques confèrent aux cellules l'essentiel de ses propriétés mécaniques. Le cytosquelette est à l'origine de la plupart des forces exercées par la cellule pour se déplacer et se nourrir. Ses propriétés mécaniques sont très variables et dépendent soit de sa composition, qui peut présenter des différences selon le type de cellule considérée, soit de la situation particulière du cycle vitale de la cellule qu'on prend en considération. Pendant sa vie une cellule doit répondre à différents types de sollicitations mécaniques externes ou accomplir des opérations complexes, comme par exemple sa replication et division en deux cellules « filles ». Grâce aux forces actives le cytosquelette est capable de réorganiser sa structure pour passer d'une phase plastique-fluide à une élastique-solide et viceversa [28, 30], en permettant ainsi à la cellule de remplir toutes ses fonctions. Dans la suite de ce chapitre je décrirai plus en détail le cytosquelette comme exemple de matière active (paragraphe 2.2). Je discuterai les principaux modèles théoriques utilisés dans la description de la matière active (paragraphe 2.3) et les principales méthodes expérimentales qui ont été développées pour l'étude de leurs propriétés dynamiques (paragraphe 2.4).

2.2 Exemple de matière active : le cytosquelette

Dans ce paragraphe je décrirai la structure multi-échelle du cytosquelette. Cette description nous permettra de comprendre que la complexité de ce système

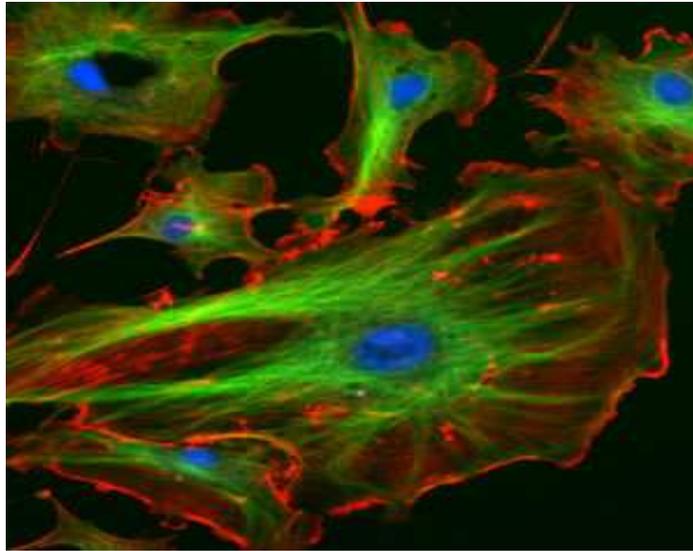


FIG. 2.1 – Éléments du cytosquelette d'une cellule eucaryote. Bleu : noyaux. Vert : microtubules. Rouge : filaments d'actine [51]

est telle qu'une prise en compte de tous ses paramètres n'est pas envisageable. Ce fait implique la nécessité d'une modélisation, qui sera une partie importante de ce travail de thèse.

Le cytosquelette est une structure composée par des polymères biologiques, qui contrôlent la plupart des propriétés mécaniques de la cellule. Ces polymères, qui peuvent avoir une taille assez importante à l'échelle cellulaire, sont parfois qualifiés de fibres. Le cytosquelette a une structure très complexe et ses composants principaux peuvent être classés en trois grandes catégories : les *filaments d'actine* (une protéine, dont il existe différents types), les *filaments intermédiaires* et les *microtubules*, une image des différentes structures du cytosquelette est montrée en figure Fig.2.1.

Les *filaments d'actine* [51] (représentés en Fig.2.2-a-b) sont de filaments assez flexibles qu'on trouve en grande quantité dans les fibres musculaires. Chaque filament a une structure en double hélice avec un diamètre d'environ 7 nm et une longueur qui peut atteindre plusieurs μm , soit l'ordre de grandeur du diamètre des cellules. Leur structure n'est pas fixe, car leur polymérisation ne s'arrête pas tant qu'ils se trouvent dans un milieu contenant leur constituant de base, l'actine globulaire. Il s'agit donc d'une structure dynamique : la polymérisation s'amorce d'abord par une phase de nucléation, où sont formés majoritairement des trimères. Les monomères d'actine s'assemblent ensuite suivant une double hélice. Dans cette phase l'asymétrie des monomères d'actine, fait si que le filament résultant de leur assemblage présente aussi une asymétrie : l'une des extrémités (normalment

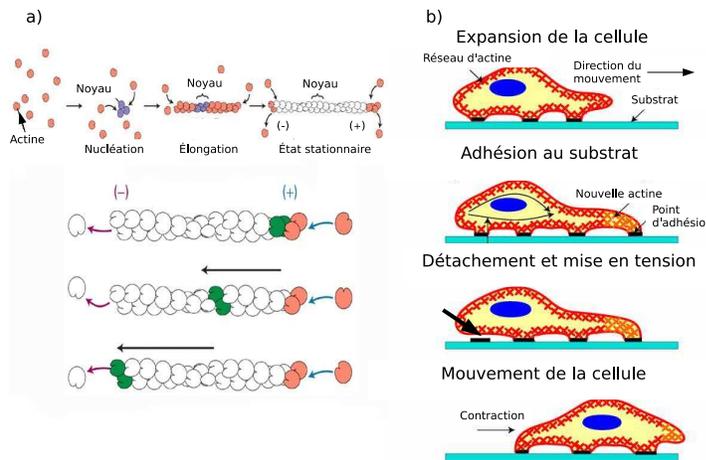


FIG. 2.2 – a) Processus de formation d'un filament d'actine : nucléation, polymérisation et depolymérisation [52]. b) Processus de déplacement d'une cellule au moyen d'un lamellipode [52].

indiquée avec le symbole +) peut polymériser beaucoup plus vite que l'autre (indiquée avec un symbole -). L'extrémité + va donc avoir tendance à capter en très grande majorité de l'ATP-actine, favorisant par conséquent la polymérisation à cette extrémité tant que l'extrémité (-) tend à la dépolymérisation, ces processus sont représentés graphiquement en Fig.2.2-a-b. Ces deux effets concomitants font que la chaîne croît en permanence du côté (+) et décroît du côté (-). Si l'on fixe comme référence le monomère central du filament, l'ensemble de la chaîne semble donc se déplacer. Ce processus est à la base d'un moteur moléculaire qui permet à certaines cellules de se déplacer au moyen d'un lamellipode (une large extension membranaire faite de polymères d'actine que la cellule utilise pour explorer son environnement). Cependant il faut tenir compte que le fonctionnement d'un tel moteur est d'une grande complexité, qui nécessite la présence de beaucoup d'autres protéines. Ces protéines permettent de réguler la polymérisation et d'organiser spatialement les filaments d'actine et elles sont à leur tour contrôlées par d'autres protéines régulatrices qui interagissent avec toute la cellule.

Les *filaments intermédiaires* [51] sont les éléments les moins dynamiques du cytosquelette. Ils sont très importants pour la structure du noyau et ils permettent l'ancrage des organites (mitochondries, ribosomes, lysosomes, etc.). Ils ont une taille intermédiaire entre les microfilaments d'actine et les microtubules et on les trouve dans toutes les cellules eucaryotes.

Les *microtubules* Fig.2.3 [51], sont les constituants les plus rigides du cytos-

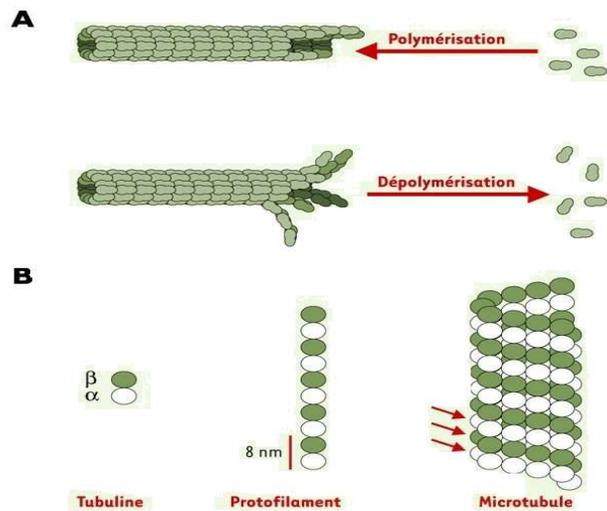


FIG. 2.3 – Processus de polymérisation et depolymérisation d'un microtubule [52].

quelette. Leur longueur de persistance est en effet de plusieurs millimètres, ce qui dépasse largement l'échelle de la cellule, pour un rayon variant de 15 à 25 nm selon les types de microtubules. Cette rigidité leur est conférée par une structure tubulaire due à l'assemblage particulier des monomères qui les composent. Les microtubules sont polarisés de la même façon que les filaments d'actine, mais la biochimie de polymérisation est différente. En particulier, il existe une instabilité dynamique qui peut conduire à un raccourcissement très brutal d'un microtubule, ce qui peut être à l'origine d'une force importante [53, 54, 55].

Les polymères du cytosquelette sont organisés en réseaux, faisceaux ou câbles suivant les rôles qu'ils remplissent. Ce haut niveau d'organisation est rendu possible par la présence de centaines de protéines auxiliaires [51] : les *protéines de pontage*, les *protéines de branchement*, les *protéines capuchon*, les *protéines dépolymérisantes* et les *moteurs moléculaires*.

Les *protéines de pontage* (ou crosslinking protéines), conduisent à la formation des pontages entre les différentes chaînes et modifient complètement les propriétés mécaniques de la structure entière. La plupart des crosslinkers sont contrôlés par la cellule au moyen d'autres protéines de régulation, ce qui permet des réorganisations parfois très rapides du cytosquelette qui peut ainsi changer d'une façon spectaculaire d'une phase plastique-fluide à une élastique-solide et vice-versa.

Les *protéines de branchement* sont parfois considérées comme un cas particulier des précédentes, mais importantes essentiellement dans le cas des filaments

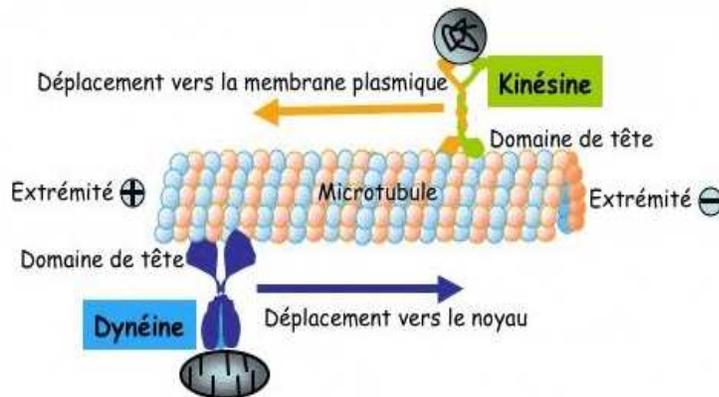


FIG. 2.4 – Exemple de deux moteurs cellulaires se déplaçant sur un microtubule grâce à deux protéines motrices : la dyneïne et la kinésine qui se déplacent dans le deux sens opposés [52].

d'actine.

Les *protéines capuchon* et les *protéines dépolymérisantes*, régulent les taux de polymérisation des filaments à leurs extrémités.

Très importantes dans la détermination des propriétés mécaniques du cytosquelette est aussi la famille de protéines appelées *myosines*, (dont la kinésine et dyneïne font partie). Il s'agit de *moteurs moléculaires* se déplaçant le long de l'actine grâce à la conversion de l'énergie chimique (produite par l'hydrolyse de l'ATP) en énergie mécanique. Ces moteurs sont impliqués dans des processus cellulaires critiques comme la contraction musculaire et le transport vésiculaire. La myosine peut s'ancrer aux filaments d'actine à une extrémité et à une vésicule à l'autre extrémité et en se déplaçant sur le filament d'actine peut ainsi transporter la vésicule (Fig.2.4). Le même mécanisme intervient quand la myosine se connecte avec deux filaments d'actine en causant leur déplacement réciproque, dans les fibres musculaires.

Le cytosquelette contribue à des nombreuses fonctions au sein de la cellule, dont la régulation de sa forme, l'ancrage aux membranes des cellules voisines, le maintien de sa structure interne, le transport de protéines dans un endroit particulier de la surface ou la contraction des cellules musculaires sont seulement une petite partie de la liste des fonctions connues. De nombreux rôles inconnus sont mis en évidence régulièrement par la recherche qui est très active dans ce domaine. Il apparaît donc claire que le cytosquelette est une structure multi-échelle d'une

grande complexité et que son étude nécessite l'introduction de modèles simplifiés. Dans le prochain paragraphe je décrirai les principaux modèles actuellement utilisés.

2.3 Modèles de matière active

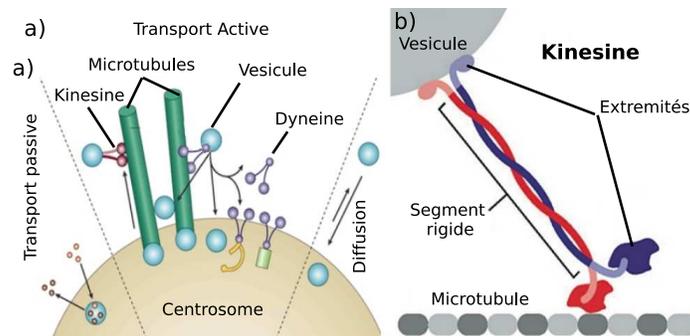


FIG. 2.5 – *a)* Exemple de schématisation d'un ensemble de composants de la cellule. Ce cas représente l'activité autour d'un Centrosome (centre cellulaire organisateur des microtubules) et plusieurs phénomènes sont pris en compte, en particulier la diffusion et le transport actif des vésicules par différents type de moteurs[56]. *b)* Moteur de kynesine, composé par deux extrémités qui se lient l'une à l'actine du microtubule l'autre à la vésicule à transporter, reliés par une partie rigide [57].

Comme on a vu dans le paragraphe précédent les structures biologiques dotées de processus actifs présentent une grande complexité. La modélisation de telles structures est donc très complexe, et ne peut prendre en compte tous les détails de ces systèmes. Les premiers modèles introduits pour l'étude du cytosquelette, encore largement utilisés par les biophysiciens et biomécaniciens, sont basés sur la mécanique des milieux continus. Dans ces modèles la nature moléculaire des composants du cytosquelette et plus en général du cytoplasme est omise et la cellule est imaginée comme un milieu continu. Les différentes composantes du cytosquelette sont considérées comme des objets rigides ou flexibles soumis à l'ensemble des forces [60] :

1. les forces *thermiques* prises en compte par une dynamique brownienne ;
2. les forces dues aux interactions *chimiques*, par exemple celles dues aux moteurs cellulaires ;

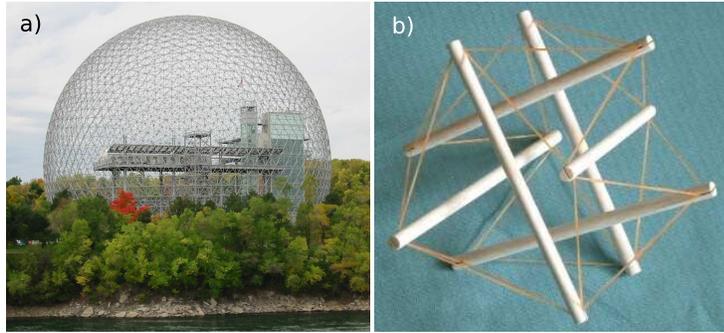


FIG. 2.6 – a) La Biosphère, oeuvre architectural basée sur le principe de la tensegrité, réalisée par l'architecte Richard Buckminster Fuller à Montréal pour l'exposition universelle de 1967 [58]. b) Structure de tensegrité proposée par Ingber en 1993 comme unité élémentaire du cytosquelette. Les 6 éléments rigides représentent les microtubules reliés entre eux les 24 câbles représentant les filaments d'actine [59].

3. les forces de *frottement*, dues à la viscosité du cytoplasme et les contraintes dues à la matrice extracellulaire.

L'évolution spatio-temporelle des différents objets suit les lois de la mécanique classique. Les filaments d'actine, les filaments intermédiaires et les microtubules, composant le cytosquelette, sont approximés par des longs cylindres plus ou moins flexibles (les filaments d'actine étant plus flexibles des filaments intermédiaires, et ces derniers plus flexibles des microtubules), ou par des chaînes composées par des éléments rigides plus petits. Les vésicules et autres organites seront, en général, approximés par des objets sphériques (ou ellissoïdales). Les moteurs sont approximés par des objets un peu plus complexes, composés, en général, par un segment rigide (corp du moteur), doté de deux extrémités capables l'une de s'attacher aux filaments du cytosquelette, et l'autre aux charges à transporter (organites et vésicules), comme montré en Fig.2.5.

L'activation des moteurs, comme le travail qu'il peuvent exécuter, sera déterminé par plusieurs paramètres dont le principal est la concentration d'ATP dans le cytoplasme. Une description détaillée de cette approche à la dynamique du cytosquelette peut être trouvé dans [61]. L'efficacité de ce type de modèles dans la description du cytosquelette et, plus en général, de la rhéologie de la cellule, dépendra tant du nombre d'objets et de processus générant les forces qu'on réussit à inclure dans le modèle, que de la précision des différents paramètres utilisés, comme par exemple la quantité d'énergie disponible pour les moteurs, la viscosité, ou le module élastique des différents objets.

La description des systèmes biologiques basés sur la mécanique des milieux continus s'est avérée être très puissante car, basée sur des fondements théoriques bien connus, elle est capable de décrire un grand nombre de processus observés expérimentalement. Par exemple, elle est capable de décrire comment les mécano-chimiques contrôlent les changements morphologiques cellulaires ou d'expliquer la relation entre les déformations membranaires et les variations de la quantité d'actine intracellulaire [62].

Néanmoins, les modèles basés sur la mécanique des milieux continus présentent des points faibles. En particulier une description basée sur les objets et les forces est plus apte à décrire un processus particulier que non la dynamique d'ensemble de toute une cellule (contenant un nombre énorme de composants et de processus différents). En outre ce modèle ne tient pas compte de toutes les interactions chimiques qui interviennent entre les molécules qui composent les différentes parties du cytosquelette, ici considérées comme des d'objets homogènes. Ces interactions peuvent avoir des répercussions sur la dynamique globale du cytosquelette, pourtant omis par ce modèle. Ces importantes lacunes ont été mises en évidence par Ingber et al., qui ont proposé un modèle totalement différent, basé sur la théorie de la *tenségrité* de l'anglais « *tensile integrity* »[63].

À différence de la théorie basé sur la mécanique des milieux continus, qui utilise un approche locale, la théorie de la tenségrité, utilise un approche globale dans la modélisation du cytosquelette. Elle étudie des modèles des structures caractérisées par la faculté à se stabiliser grâce au jeu des forces de tension et de compression qui s'y répartissent et s'y équilibrent. La stabilité de ces structures est donc obtenue par la répartition et l'équilibre des contraintes mécaniques dans la totalité de la structure. Ainsi un système mécanique comportant un ensemble discontinu de composants comprimés au sein d'un continuum de composants tendus, peut se trouver dans un état d'auto-équilibre stable. L'idée de tensegrité a été introduite par l'architecte Buckminster Fuller en 1961, qui fit pour la première fois une description de la tenségrité dans le contexte de la stabilité des constructions réalisées avec un ensemble de barres (éléments comprimés) et de cables (éléments tendus), Fig.2.6-a.

Les premiers modèles de tensegrité pour la cellule ont été proposés dans les années 90 par Ingber et al. [63, 64, 65, 66]. Dans ce modèle les forces de tension dans la cellule représentent les microfilaments d'actine et les filaments intermédiaires du cytosquelette. Ces forces sont équilibrées par une structure d'éléments interconnectés rigides comprimés, représentant le réseau des microtubules, et par les forces d'adhésion de la cellule à la matrice extra cellulaire. Les modèles de tensegrité mettent en évidence une description du cytosquelette centrée sur la composante moléculaire ou les différents composantes apparaissent comme un ensemble hiérarchisé au fonctionnement collectif.

Le premier modèle proposé était extrêmement simple, étant constitué de 6

éléments rigides, représentant les microtubules, reliés entre eux par 24 câbles représentant les filaments d'actine Fig.2.6-b. Grâce à l'amélioration des outils informatiques et des techniques de calcul numérique, beaucoup de modèles plus complexes, contenant un grand nombre d'éléments, ont été proposés [67]. Plus récemment en faisant le point sur le modèle de tensegrité dans la compréhension de la cellule [68, 69], Ingber a montré la capacité de la tensegrité de prévoir les comportements complexes de la cellule, imiter la formation de motifs à l'intérieur du cytosquelette et fournir une explication unifiée, prenant en compte l'ensemble des paramètres en jeu et des résultats obtenus expérimentalement. Il se présente donc comme un candidat très prometteur dans le cadre de la compréhension de la biologie cellulaire.

Récemment T. Shen et P.G. Wolynes ont étudié le problème de la modélisation du cytosquelette, considéré comme un prototype de matière active, en utilisant une approche de physique statistique. Ici le cytosquelette est considéré d'un point de vue microscopique, où entre en jeu seulement les éléments principaux de la structure, leur interactions et les forces chimiques (non conservatives). Cette approche permet d'étudier le système dans des conditions de hors équilibre « naturelles », qui dépendent exclusivement des forces auxquelles sont soumis les éléments du système. Dans leur étude ils proposent la solution variationnelle de l'équation maîtresse d'un système à multi-corps composé de particules sphériques motorisées [70, 71] Ce modèle très simple prend en considération l'interaction à deux corps entre les particules du type sphères dures adhésives. Cette interaction est souvent utilisée dans les problèmes concernant les protéines biomoléculaires, par exemple dans les études de leur cristallisation [72]. Ici le choix de ce potentiel d'interaction permet mimer l'effet des protéines liantes dans les systèmes cellulaires. La dynamique du système est réalisée en tenant compte des forces thermiques et de frottement, qui induisent un mouvement brownien des particules, et des forces non conservatives, dues aux moteurs chimiques, qui suivent un comportement stochastique gouverné par deux paramètres. Le premier paramètre est l'énergie disponible pour l'activation du moteur (liée à la concentration de l'ATP dans les systèmes biologiques). Le second paramètre, lui, met en relation l'activation du moteur aux conditions structurales du système : un moteur est dit *adamant* quand son taux d'activation est indépendant des réarrangements structuraux locaux qu'il cause. Au contraire il est dit *susceptible* quand son taux d'activation en dépend. Pour un moteur susceptible le taux d'activation diminue quand son effet est d'augmenter l'énergie structurale du système. Cette diminution dans l'activation des moteurs a été observée dans le cas de la croissance des microtubules dont la vitesse est contrôlée par l'activation des moteurs cellulaires [73].

L'extrême simplicité de ce modèle le rend inapte à une description réaliste du cytosquelette mais elle permet d'étudier les aspects généraux de la dynamique hors-équilibre des systèmes actifs et d'en mettre en évidence leur dépendance

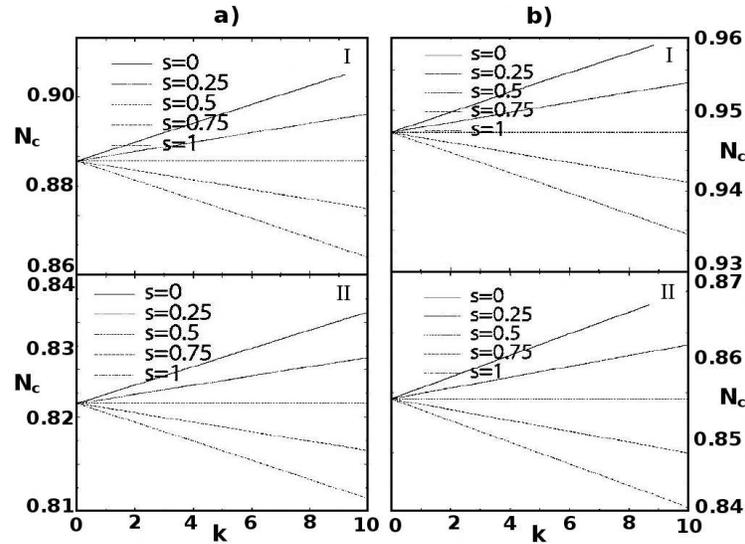


FIG. 2.7 – *a)* Stabilité de la phase cristalline (densité critique N_c) pour le système de particules motorisées du type sphères-dures pure (I) et sphères-dures adhésives (II) en fonction du paramètre κ (lié à la fréquence d’activation du moteur) pour différents valeurs du paramètre s dont dépend la sensibilité des moteurs aux conditions de l’environnement ($s \rightarrow 0$ moteurs *adamantes*, $s \rightarrow 1$ moteurs *susceptibles*) *b)* Stabilité de la phase cristalline (densité n_c) pour le système de particules motorisées du type sphères-dures pure (I) et sphères-dures adhésives (II) en fonction des paramètres κ et s . [71]

des paramètres des moteurs. Dans ce cas précis, T. Shen et P.G. Wolynes [70, 71] étudient l’effet des moteurs sur la stabilité des phases, cristalline et vitreuse, pour le système constitué de particules motorisées, dans le cas d’un potentiel de sphères dures pure, et dans celui de sphères dures adhésives. Contrairement à ce qu’on pourrait s’attendre, l’effet de l’activation moteurs qui introduisent de l’énergie dans le système, peut augmenter la stabilité de la phase cristalline (ou de celle vitreuse), Fig.2.7. Cet effet peut être observé dans la cellule où l’activité des moteurs cellulaires peut être associée à une phase rigide du cytosquelette.

2.4 Méthodes expérimentales d'études de la matière active

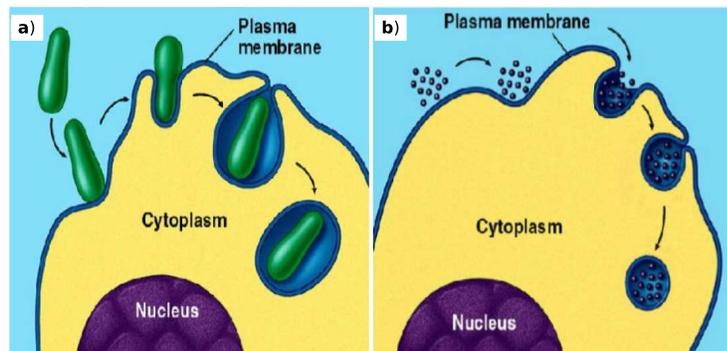


FIG. 2.8 – schéma des deux principaux mécanismes avec lesquels la cellule peut internaliser des substances extracellulaires [51]. *a*) Phagocytose, relative à l'internalisation d'objets ayant une taille importante (de l'ordre du micron). *b*) Endocytose, relative à l'internalisation d'objets ayant une petite taille (de l'ordre de 100 nanomètres).

Dans ce paragraphe je donnerai un aperçu des principales méthodes expérimentales utilisées pour étudier la rhéologie des systèmes actifs tels que la cellule. Je montrerai ensuite un exemple d'étude expérimental que, pour la méthode utilisée et le type de grandeurs physiques mesurées, sera susceptible d'être mis en relation avec les résultats obtenus dans mon travail. Les principales méthodes utilisées dans l'étude des propriétés mécaniques du cytosquelette exploitent la capacité spontanée des cellules à internaliser des substances extracellulaires [61]. Toute cellule est capable d'effectuer cette opération par *endocytose* : des particules ou des macromolécules sont associées à la membrane externe de la cellule qui s'invagine pour former de petites vésicules de moins de 100nm de diamètre. Chacune de ces vésicules transporte son contenu vers d'autres vésicules membranaires de la taille du micron, les *endosomes* [50]. Avec un processus similaire d'autres cellules (macrophages, amibes) réussissent à internaliser directement des objets qui dépassent le micron par *phagocytose* et qui se retrouvent à l'intérieur de la cellule dans une vésicule qui prend le nom de *phagosome*. Ce processus est utilisé normalement par les cellules macrophages pour éliminer des bactérie ou débris de cellule Fig.2.8. Ces deux mécanismes peuvent être utilisés pour obtenir, à l'intérieur des cellules, des endosomes ou phagosomes magnétiques contenant des billes-sondes, par exemple par endocytose de nanoparticules magnétiques ou par phagocytose de billes magnétiques [75]. Une autre méthode souvent utilisée est

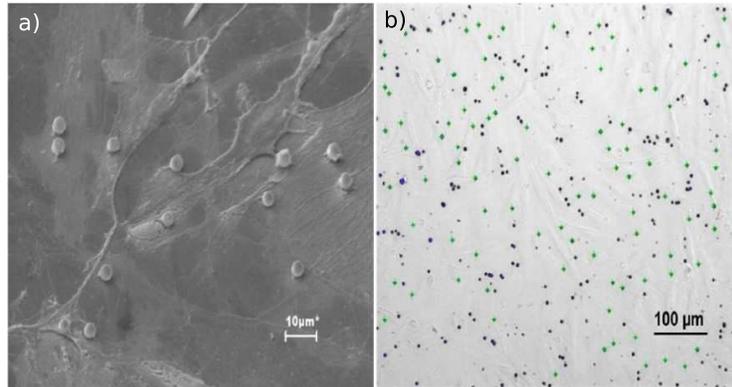


FIG. 2.9 – *a)* Photo au microscope électronique d'un ensemble de microsphères magnétiques attachées à une cellule musculaire humaine. *b)* Photo microscopie en champ clair des microsphères attachées à une cellule musculaire humaine (en noir), les points en vert sont les microsphères reconnues par l'algorithme numérique qui suit leur trajectoire [61].

basée sur l'utilisation de sondes magnétiques dont la surface est couverte de différentes protéines capables de se lier avec celles de la membrane cellulaire. L'étude de la dynamique des sondes par un rhéomètre spécialement conçu *Optical Magnetic Twisting Cytometer* (OMTC), permet ainsi d'obtenir les informations sur la rhéologie de la cellule [61, 74].

Les études expérimentaux de la viscoélasticité à l'intérieur de la cellule sont peu nombreuses car les techniques de micromanipulation et de microscopie nécessaires pour ce type d'études sont très récents [61, 74]. Comme pour la microrhéologie des fluides complexes, deux types d'approche différents sont principalement utilisés. La première approche, qualifiée de *passive*, s'appuie sur l'observation du mouvement brownien des billes-sondes internalisées dans la cellule. Le module viscoélastique du cytoplasme est alors déduit à l'aide d'une équation de Stokes généralisée [45], qui suppose la validité du théorème de fluctuation-dissipation dans la cellule vivante (pourtant à priori hors de l'équilibre thermodynamique). Dans la seconde approche, dite *active*, les billes-sondes internalisées sont piégées par pinces optiques ou magnétiques et la viscoélasticité locale du cytoplasme est déduite, cette fois-ci de façon directe, à partir de la réponse de chaque bille à une perturbation externe du champ magnétique [61, 74, 76, 77].

Un exemple intéressant de ce type d'étude expérimentale a été réalisé par P.

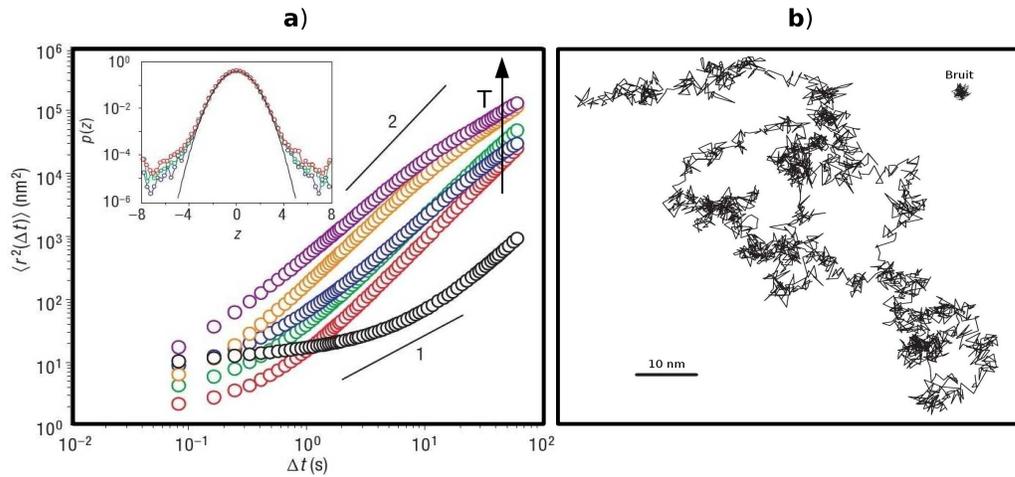


FIG. 2.10 – *a*) Déplacement carré moyen des sphères magnétiques en fonction du Δt , pour différentes températures (cercles colorés), la courbe en cercles noirs est relative à une mesure où l'ATP est épuisé. Dans la fenêtre la distribution de probabilité des déplacements en fonction du déplacement pour différentes températures. *b*) Exemple de trajectoire d'une particule-sonde magnétique attachée à une cellule musculaire humaine [74].

Bursac et al. [61, 74]. Les auteurs ont étudié la rhéologie d'un échantillon de cellules musculaires humaines en utilisant des microsphères magnétiques. Ces dernières ont été liées aux cellules grâce à deux protéines liantes (Fig. 2.9). L'étude de la dynamique des microsphères soumises à un champ magnétique oscillant externe, réalisé avec la méthode OMT, a permis aux auteurs de calculer soit le déplacement carré moyen des microsphères, lié à leur diffusivité, soit le module d'élasticité pour ce type de cellules. En particulier, du déplacement carré moyen Fig.2.10-a on peut observer qu'en présence d'ATP (système actif) les particules-sonde suivent un comportement ballistique à temps courts et diffusif à temps longs. Ce comportement change drastiquement quand l'ATP est épuisé et le système devient passif. Dans ce cas on observe un mouvement sous diffusif des particules-sonde à temps court (comme si elles étaient enfermées dans une cage), qui devient super diffusif à temps long (les billes particules sonde semblent effectuer des sauts). Un exemple de trajectoire d'une bille-sonde obtenu dans cette expérience est montré en figure Fig.2.10-b, [61, 74].

Ces types d'expériences ont une limitation importante : le fait de lier des sondes dans la cellule en change la structure, ainsi on ne peut qu'étudier les caractéristiques du système composée « Cellule-sondes ». Néanmoins elles restent particulièrement importantes car elles sont les premières qui permettent une ob-

servation directe des propriétés rhéologiques des cellules vivantes.

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre j'ai donné une description des systèmes de matière active. Ces systèmes sont particulièrement importants en biologie car présents dans la plupart des organismes vivants. Leur étude permet de mieux comprendre beaucoup des phénomènes, comme par exemple la rhéologie des colonies de bactéries, ou l'organisation des structures internes des cellules vivantes. Dans le paragraphe 2.2 j'ai traité l'exemple du cytosquelette. Cette structure formée de différents types de filaments de protéines, constitue une sorte de squelette pour la cellule. Contrairement à ce qu'on pourrait penser en parlant de squelette, le cytosquelette n'est pas une structure rigide fixe, mais une structure active, capable de changer sa forme et pouvant passer d'une phase solide-élastique à une fluide-plastique en permettant à la cellule de répondre aux contraintes externes. En outre le cytosquelette participe à un grand nombre de processus cellulaires comme, par exemple, le transport de vésicules ou la division cellulaire.

Dans le paragraphe 2.3 j'ai décrit les principaux modèles théoriques utilisés dans la description du cytosquelette. En particulier j'ai décrit le modèle basé sur la mécanique du milieu continu, encore le plus utilisé par les biomécaniciens et les biophysiciens. Le modèle de tensegrité, plus récent, que dans les dernières années a pris une place de plus en plus importante dans la description du cytosquelette et qui mieux se prête à la modélisation numérique, en permettant ainsi des simulations par ordinateur capables de rendre compte de la plupart des propriétés rhéologiques du cytosquelette.

Dans la dernière partie j'ai présenté une approche différente basée sur la physique statistique. Dans cette approche on modélise les systèmes actifs d'un point de vue microscopique, où les seules hypothèses nécessaires concernent le type de particules et leurs interactions. L'utilisation de la mécanique statistique dans l'étude de ces modèles permet donc de comprendre les systèmes actifs d'un point de vue thermodynamique. J'ai montré un exemple de cette méthode, un modèle simple pour le cytosquelette, composé de particules sphériques en interaction et motorisées [70, 71]. Comme on verra en détail dans la suite, ce modèle sera le point de départ de mon travail.

Dans le paragraphe 2.4 j'ai présenté les méthodes expérimentales que, très récemment, ont été mises au point dans l'étude de la rhéologie de la cellule. Ces méthodes utilisent la capacité spontanée des cellules à internaliser des substances extracellulaires. En suivant la dynamique des micro particules magnétiques ainsi introduites à l'intérieur de la cellule les chercheurs peuvent déduire les propriétés du cytosquelette. À titre d'exemple j'ai décrit l'une des premières expériences

réalisées avec cette méthode.

Dans ce contexte, on peut se demander si, comme dans les cas des systèmes vitreux montrés dans le premier chapitre, les systèmes de matière active présentent une violation du TFD, et s'il est possible de définir une température effective. Dans le cas affirmatif, il serait important comprendre le rapport entre la température effective et les paramètres qui contrôlent « l'activité » du système, comme par exemple la force des moteurs cellulaires dans le cytosquelette. L'existence d'une telle relation permettrait par exemple, à partir d'une mesure directe de température effective, d'avoir accès à l'information relative à l'activité des moteurs. Dans ce travail je me propose de trouver une réponse à ces questions en utilisant une approche par simulation numérique. Je proposerai deux modèles basés sur celui proposé par T. Shen et P.G. Wolynes [70, 71], décrit dans le paragraphe 2.3. Il s'agit de deux modèles simples, un modèle de particules sphériques motorisées et un modèle de polymères semi-flexibles motorisés. Comme dans le cas proposé par Shen et Wolynes ces deux contiennent seulement les ingrédients principaux du problème : une interaction à deux corps entre particules, l'interaction entre les particules et le milieu qui les contient (prise en compte par une dynamique brownienne de ces dernières), et la présence des processus actifs générés par les moteurs. Le choix d'un tel type de modèles, "simples", est fait dans le but de mettre en évidence les effets des forces des moteurs sur la dynamique hors d'équilibre des systèmes, autrement beaucoup plus difficiles à extrapoler pour des systèmes plus complexes. Une description détaillée de ces deux modèles sera présentée dans la seconde partie de ce travail. Dans la première partie du prochain chapitre je décrirai en général la méthode utilisée pour la simulation de deux modèles de matière active, la *dynamique moléculaire*. Cette méthode est une des premières utilisées dans la simulation des systèmes contenant un grand nombre de particules interagissantes. Je l'ai choisie car elle présente plusieurs avantages : il y a des algorithmes très stables du point de vue numérique et une grande flexibilité, dans le sens qu'elle a été utilisée avec succès dans la simulation de beaucoup de systèmes différents (liquides et verres entre autres). Mais surtout parce qu'elle permet de calculer aisément les grandeurs auxquelles je suis intéressé : les fonctions de corrélation et de corrélation décrites dans le premier chapitre et de réaliser des calculs où l'on simule des conditions similaires à celles expérimentales montrées dans ce chapitre. Je décrirai en détail ces méthodes de calcul dans la seconde partie du prochain chapitre.

Chapitre 3

Méthode de la dynamique moléculaire

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent on a vu que les exemples réels de matière active, tels que le cytosquelette ou les colonies de bactéries, sont extrêmement complexes à étudier. À petite échelle, la dynamique de chaque molécule, concernant des énergies de l'ordre de $E \sim k_B T$, est déterminée par les forces thermiques. À plus grande échelle les forces thermiques ne suffisent plus à expliquer la dynamique des structures plus complexes, car les énergies concernées sont beaucoup plus importantes $E \gg k_B T$. À cette échelle ils interviennent des processus actifs qui utilisent de l'énergie chimique, ce qui donne à la matière active des propriétés structurales surprenantes : dans les cellules vivantes par exemple, le cytosquelette peut changer sa structure et passer d'une phase plastique-fluide à une élastique-solide et viceversa. Les processus actifs permettent aussi le transport rapide de certaines macromolécules d'une partie à une autre, à l'intérieur de la cellule. La multiplicité et complexité des processus impliqués dans la production de l'énergie chimique et dans la conséquente activation des moteurs cellulaires est telle que une compréhension globale du problème est à l'heure actuelle impossible.

Une aide importante dans la compréhension de ces systèmes peut venir d'une approche par simulations numériques. Malgré les grands progrès dans les performances de calcul des ordinateurs modernes, une approche prenant en compte tous les processus entrant en jeu, pour des modèles très réalistes, est encore impossible. On doit se contenter soit d'analyser en détail une petite portion du système, et un processus spécifique, soit comme dans notre cas, d'utiliser les simulations numériques pour comprendre le problème du point de vue de la mécanique statistique, en utilisant des modèles de matière active simplifiés, mais qui tiennent en compte

les processus de base qu'on estime être fondamentaux. En particulier, dans ce travail on est intéressé à vérifier si, pour ces type de systèmes hors équilibre, il est possible d'appliquer la relation de fluctuation-dissipation, introduire le concept de température effective et en étudier la relation avec les forces non conservatives, induites par les processus actifs. Pour cela on utilisera deux modèles très simples, un atomique et un moléculaire qui prennent en compte les paramètres principaux du problème :

1. Les *interactions thermiques* entre les particules et le milieu où elles sont immergées. On considérera des particules évoluant avec une dynamique brownienne.
2. Les *interactions conservatives* entre les particules. On choisira de potentiels d'interaction adaptées aux problèmes biologiques.
3. La présence des *processus actifs*, modélisés par un algorithme stochastique qui simule la présence des moteurs cellulaires appliquées aux particules.

Dans cette approche j'ai choisi d'utiliser la méthode de la dynamique moléculaire. Cette méthode a été utilisée depuis longtemps dans beaucoup de domaines de la physique, en particulier dans les études en physique de la matière condensée. Plus récemment la dynamique moléculaire a été utilisée avec succès dans l'étude des systèmes hors équilibre, comme les verres [8], ou dans des simulations de liquides cisailés [7], ces dernières avec une approche visant à l'étude de la RFD hors équilibre. Le choix de cette méthode permet donc l'utilisation d'algorithmes stables, et des méthodes d'étude de la RFD qui ont déjà fait leurs preuves. De plus, comme on verra dans le dernier chapitre, elle permet de réaliser des simulations qui reproduisent des conditions similaires à celles expérimentales et donc une comparaison qualitative des résultats avec ceux des premières expériences sur la matière active.

Dans la suite de ce chapitre j'introduirai la méthode de la Dynamique Moléculaire, newtonienne (paragraphe 3.2) et brownienne (paragraphe 3.7). J'en décrirai les principes de base et les principaux algorithmes implémentés dans le code de simulation que j'ai réalisé dans le cadre de ce travail. Dans la dernière partie je décrirai les méthodes de calcul des principales grandeurs physiques qui seront utilisées dans les derniers chapitres.

3.2 Dynamique Moléculaire Newtonienne

La Dynamique Moléculaire (MD) classique [78], est une technique de simulation numérique dans laquelle l'évolution temporelle d'un certain nombre de particules (atomes ou molécules) interagissantes est obtenue en intégrant les équations

du mouvement de Newton :

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (3.1)$$

où m_i et \mathbf{a}_i sont respectivement la masse et l'accélération de la particule i avec $1 \leq i \leq N$. $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{cons} + \mathbf{F}_i^{ext}$ est la force totale qui agit sur la particule due à l'interaction avec les autres particules du système, $\mathbf{F}_i^{cons} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ et aux contraintes externes \mathbf{F}_i^{ext} . $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est le potentiel d'interaction qui dépend de la position des particules \mathbf{r}_i .

La dynamique moléculaire est une méthode déterministique dans le sens qu'une fois fixée une configuration initiale (position et vitesses pour chaque particule du système), son évolution temporelle est en principe complètement déterminée. On dit en principe parce que la finitude du pas d'intégration et les erreurs d'arrondissement, toujours présents dans une simulation numérique, portent à une déviation de la trajectoire exacte. Un choix adéquat du pas d'intégration et de la précision numérique permet quand même une bonne approximation de la trajectoire exacte.

Quand on exécute une simulation de dynamique moléculaire l'ordinateur calcule la trajectoire du système dans un espace des phases de dimension $6N$ ($3N$ positions et $3N$ impulsions), de ce point de vue on peut voir la dynamique moléculaire comme une méthode de mécanique statistique, car elle permet d'obtenir des configurations du système, distribuées en accord avec un certain ensemble statistique. Dans une simulation de dynamique moléculaire il est toujours possible tenir constants certains des paramètres thermodynamiques. Le choix des paramètres à tenir constants permet donc d'obtenir des configurations dans un ensemble statistique choisi [78]. Par exemple on peut réaliser des simulations en tenant constants le nombre de particules N , le volume V et l'énergie totale E , et obtenir des configurations distribuées selon l'ensemble microcanonique NVE . On peut réaliser des simulations en tenant constants le nombre de particules N , le volume V et la température T , donc obtenir des configurations dans l'ensemble canonique NVT , et ainsi de suite pour les autres ensembles.

En mécanique statistique les quantités physiques sont obtenues en faisant la moyenne de leurs valeurs sur un ensemble des configurations. La dynamique moléculaire donne un moyen d'obtenir ces configurations. En général les valeurs des quantités physiques sont obtenues en faisant la moyenne temporelle des valeurs instantanées obtenues pendant la simulation. En effet pour des temps de simulation longs, si le système est en équilibre on s'attend qu'il puisse explorer tout l'espace des phases. La moyenne temporelle sera, dans ce cas, une bonne approximation de la moyenne d'ensemble.

La dynamique moléculaire peut être aussi utilisée dans la simulation des systèmes hors équilibre. Dans ce cas, elle est utilisée pour réaliser un grand nombre de trajectoires indépendantes, (réalisations indépendantes de la même expérience), et

les quantités physiques sont obtenues en faisant directement une moyenne d'ensemble.

3.3 Modéliser les interactions physiques

L'ingrédient fondamentale dans une simulation est le choix du modèle pour le système physique. En dynamique moléculaire ce choix se traduit dans celui du potentiel d'interaction $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Cette fonction représente l'énergie potentielle du système, et elle dépend de la position réciproque des particules. Le choix plus simple pour le potentiel d'interaction est du type *potentiel de paires* :

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=0}^N \sum_{j>1}^N \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.2)$$

Les potentiels de paires sont très utilisés dans les simulations des systèmes liquides, colloïdes et verres. Un exemple de potentiel très utilisé est le potentiel *Lennard Jones (12-6)* :

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{2n} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right]; \quad n = 6. \quad (3.3)$$

où ϵ fixe l'échelle d'énergie, σ est le diamètre des particules et r est la distance entre deux particules en interaction. L'énergie potentielle totale est obtenue avec la relation Eq.(3.2). Ce potentiel (montré en Fig.3.1) a une partie fortement répulsive pour r petit, présente un minimum pour $r = 2^{1/6}\sigma$ et une partie attractive pour r grand. À petites distances le terme $1/r^{12}$ est dominant, cette partie modélise la répulsion entre particules en empêchant leur superposition. À grandes distances le terme $1/r^6$ devient dominant, cette partie modélise l'attraction des particules et donne la cohésion du système. Les paramètres ϵ , σ et n , peuvent être adaptés au cas par cas selon le système physique dont on veut réaliser la simulation.

Le rayon d'interaction du potentiel LJ est infini, mais dans la pratique on utilise un rayon d'interaction limité r_c . Cette approximation est possible car pour grandes distances la valeur du potentiel tend à zéro (donc l'erreur commise est petite). Par exemple en correspondance de $r_c = 2.5\sigma$, communément utilisé dans les simulations, le potentiel a une valeur de 1.5% de la profondeur du puits de potentiel. Cette approximation permet une grande économie computationnelle, car la plus part du temps de simulation est employé dans le calcul des forces. L'introduction de r_c permet ainsi de réduire d'un facteur $4\pi r_c^3/3L^3$ le nombre d'interactions, où L est l'arête de la boîte de simulation, donc de réduire considérablement les temps de simulation.

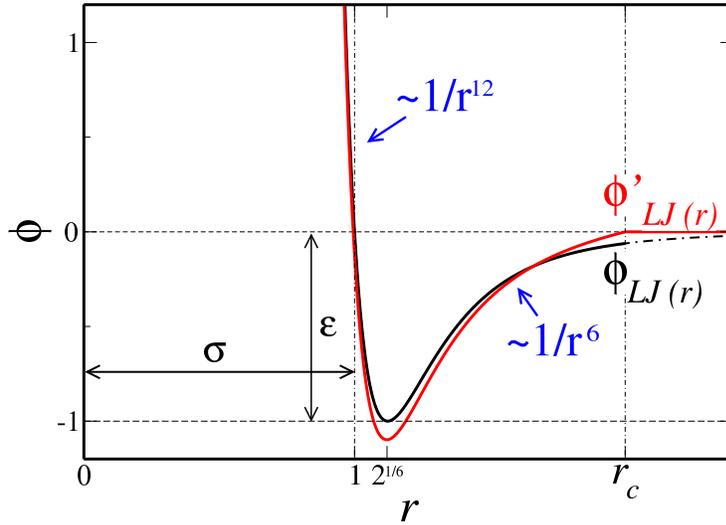


FIG. 3.1 – Diagramme du potentiel Lennard Jones ϕ_{LJ} et du potentiel Tronqué et Décalé ϕ'_{LJ} , en fonction de la distance r entre deux particules.

Dans le cas du potentiel LJ, l'utilisation de r_c introduit une discontinuité dans la valeur des forces entre deux particules, qui aura une valeur finie pour $r_{ij} \leq r_c$ et zéro pour $r_{ij} > r_c$. Cette discontinuité peut introduire une instabilité dans la solution numérique des équations différentielles du calcul des forces. Pour éviter ce problème la solution plus utilisée est d'approximer le potentiel LJ avec sa version Tronquée et Décalée ϕ'_{LJ} , [79, 80, 81] :

$$\phi'_{LJ}(r) = \begin{cases} \phi_{LJ}(r) - \phi_{LJ}(r_c) - (r - r_c) \left(\frac{d\phi_{LJ}(r)}{dr} \right)_{r=r_c} & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3.4)$$

où un terme linéaire est ajouté au potentiel de sorte que sa dérivée (la force) et le potentiel même, deviennent nulles en correspondance de r_c . Le potentiel ϕ_{LJ} et le potentiel tronquée et décalée ϕ'_{LJ} sont montrés en FIG.3.1.

Le potentiel LJ et plus en général le potentiel de paires peuvent être de bons modèles pour beaucoup de systèmes physiques, par exemple certains gaz, liquides, verres ou colloïdes. Pour d'autres systèmes comme par exemple les métaux ou les semi-conducteurs l'approximation à deux corps, trop brutale, ne permet pas de rendre compte de la plupart des processus physiques impliqués. Pour ces systèmes plusieurs types de potentiels à multi-corps ont été modélisés, ce qui permet des

simulations de dynamique moléculaire plus réalistiques. Comme on verra plus en détails dans le prochain chapitre, dans notre étude on utilisera le potentiel LJ sous différentes formes, soit pour modéliser l'interaction entre particules actives pour un système atomique, soit pour l'interaction entre différents polymères dans un système moléculaire.

3.4 Conditions aux limites périodiques

Dans les simulations de dynamique moléculaire on considère un nombre fini de particules, avec une limite imposée par les moyens informatiques actuels, de l'ordre de 10^6 particules pour les plus grands systèmes [82, 83], donc encore très loin des systèmes réels, ayant un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_A \simeq 10^{23}$. Si, par simplicité, on considère un système de forme cubique d'arête L , le rapport entre le nombre de particules à la surface et leur nombre totale sera de l'ordre de $1/L$. Contrairement à ce qui se passe pour les systèmes de grande taille, où ce rapport est négligeable, dans les systèmes de petite taille ce rapport devient important. Dans une simulation de dynamique moléculaire il faut donc tenir compte du fait que les effets de surface sont surestimés. Afin d'éviter les effets de surface il est convenable d'utiliser des conditions aux limites périodiques. L'idée est la suivante : on considère une boîte cubique contenant toutes les particules du système et on imagine que la boîte soit dupliquée à l'infini, par translation rigide, dans les trois directions cartésiennes. L'espace est ainsi rempli par un nombre infini d'images de la boîte d'origine et des particules qu'elle contient. Toutes les images évoluent ensemble dans le temps, mais seulement l'évolution temporelle de la boîte principale est effectivement réalisée par le programme. Si on considère une particule i individuée par sa position \mathbf{R}_i on assume qu'elle représente un ensemble infini de particules ayant positions $\mathbf{R}_i + (la + mb + nc)$ avec l, m, n , entiers et $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ les vecteurs déterminants la boîte principale. L'artifice est qu'une particule interagit non seulement avec les particules de la même boîte, mais aussi avec leurs images dans les boîtes voisines. La situation est représentée schématiquement pour un système en deux dimensions en figure 3.2.

3.5 Calcul des forces

Le calcul des forces est la partie de la simulation qui consomme le plus de temps. Cette opération comporte deux actions, la première est l'évaluation des distances r_{ij} parmi tous les couples (i, j) particules, la seconde est le calcul de la force f_i qui agit sur chaque une des N particules dû aux autres $N - 1$ particules.

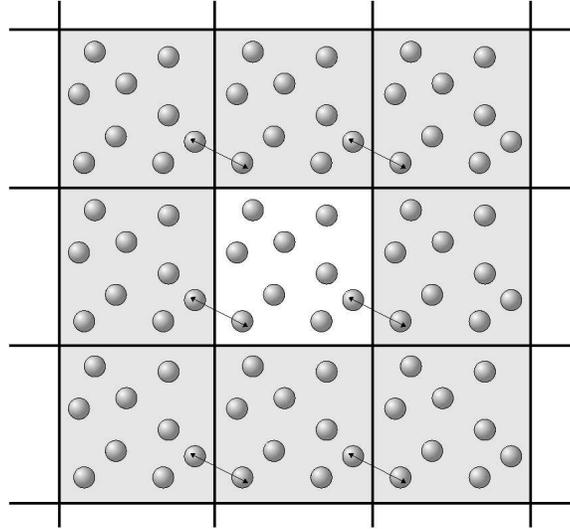


FIG. 3.2 – Exemple de conditions aux limites périodiques en deux dimensions. Une particule appartenant à la boîte principale peut interagir avec les particules dans la même boîte et avec leurs « images » dans les boîtes voisines.

Pour un potentiel des paires on a :

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j>i} \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3.5)$$

où, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, et

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(r_{ij}) = -\frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \mathbf{r}_{ij}. \quad (3.6)$$

Dans le paragraphe 3.3 on a vu qu'en approximant le potentiel ϕ avec un potentiel tronqué et décalé on peut économiser du temps de calcul, en considérant seulement les forces entre particules distantes $r_{(ij)} < r_c$, mais cette opération reste globalement de l'ordre $O(N^2)$. Pour réduire ce temps on peut utiliser la méthode de la *liste des voisins*[78] : on considère que chaque particule est entourée d'une sphère ayant rayon $r_L = r_C + r_S$, comme décrit en Fig.3.3, et on construit une liste de toutes les particules à son intérieur (liste des voisins). La liste varie dans le temps, donc elle doit être mise à jour régulièrement. La valeur de r_S et la fréquence de mise à jour de la liste sont choisies en considérant que pour r_S trop grand la liste contiendra beaucoup de particules et il faudra trop de temps pour la calculer. À l'inverse, si on choisit une valeur trop petite, la liste sera plus courte, il faudra moins de temps pour la calculer, mais il faudra la mettre à jour trop souvent. Les bonnes valeurs pour ces paramètres seront évaluées au cas par cas en

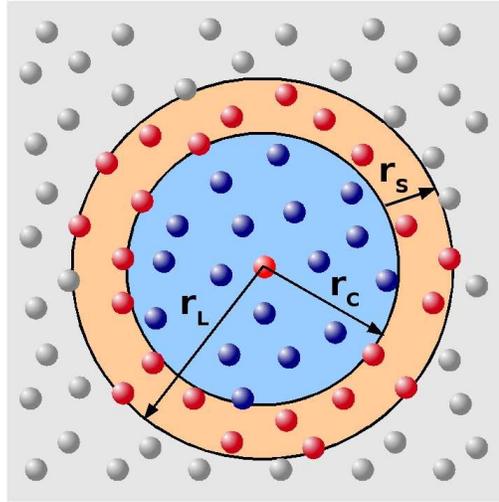


FIG. 3.3 – Représentation graphique de la liste de Verlet : la particule en noir interagit avec toutes les particules à l’intérieur de la sphère de troncature de rayon r_c (en bleu), la liste des voisins est constituée de toutes les particules contenues dans la sphère de rayon r_L (particules bleues plus particules rouges).

cherchant un compromis entre les deux effets [84]. En utilisant la méthode de la liste des voisins le temps d’évaluation des distances diminue, et il sera proportionnel à $N(n - 1)/2$, où n est le nombre de particules contenues en moyenne dans les listes.

Une version plus complexe de la méthode de la liste des voisins appelée *linked list method* [85, 86], développée pour les simulations avec un grand nombre des particules, permet de réduire encore le temps nécessaire au calcul des distances. L’idée de base est la même, seulement dans ce cas la boîte de simulation est divisée en N_c cellules ayant une arête $l > r_c$. Les listes relatives à chaque particule, seront calculées de sorte à contenir seulement les particules appartenant aux cellules voisines. Avec cette méthode, qu’on ne détaille pas, le temps pour calculer les distances devient proportionnel à $13.5NN_c$ [86].

3.6 Algorithme d’intégration

Le coeur d’un programme de simulation de dynamique moléculaire est l’algorithme d’intégration des équations du mouvement. Le différents types d’algorithmes utilisés sont basés sur la méthode des différences finies, où le temps est discrétisé sur une grille dont deux point consécutifs ont une distance Δt . En

connaissant les positions et les vitesses des particules à un temps t , le schéma d'intégration donne ces quantités à un temps $t + \Delta t$. L'itération de cette procédure donne l'évolution temporelle du système. Les erreurs commises dans cette approximation sont principalement de deux types :

- *Erreurs de troncation*, liées à la précision de la méthode des différences finies. Cette méthode est basée sur un développement de Taylor des quantités $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{v}(t)$, tronquées à un certain ordre, dont le nom. Ces erreurs dépendent du type d'algorithme utilisé.
- *Erreurs d'arrondissement* liées au nombre fini de chiffres utilisés pour les variables dans le calcul à l'ordinateur. Ces erreurs sont indépendantes de la particulière implémentation de l'algorithme et sont intrinsèques de la méthode.

Les deux peuvent être réduites en diminuant le Δt . Pour Δt grand les erreurs de troncation sont dominantes, mais elles diminuent rapidement avec Δt , tant que les erreurs d'arrondissement diminuent plus lentement et elles deviennent dominantes pour Δt petits. Entre les différents types d'algorithmes d'intégration, l'un des plus utilisés, pour sa simplicité et stabilité, est *l'algorithme de Verlet* [87]. L'idée de base est d'écrire deux développements de Taylor tronqués à l'ordre 3 pour les positions $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ et $\mathbf{r}(t - \Delta t)$:

$$\mathbf{r}(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}(t) \pm \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \pm \frac{1}{6}\mathbf{b}\Delta t^4 + O(\Delta t^4), \quad (3.7)$$

où $\mathbf{r}(t)$ sont les positions, $\mathbf{v}(t)$ les vitesses, $\mathbf{a}(t)$ les accélérations et $\mathbf{b}(t)$ les dérivées troisièmes des positions des particules. En additionnant les deux équations précédentes on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (3.8)$$

Cette relation donne la nouvelle position des particules au temps $(t + \Delta t)$ à partir de leur position et accélérations $\mathbf{a}(t) = (1/m)\nabla_{\mathbf{r}}U(\mathbf{r}(t))$ au temps t . De la relation Eq.(3.8) on peut voir que la précision dans le calcul des nouvelles positions est de l'ordre de Δt^4 , même si les dérivées troisièmes n'apparaissent pas directement. Un défaut important de l'algorithme de Verlet dans cette forme est que les vitesses ne sont pas calculées directement. Leurs valeurs sont importantes car utilisées dans le calcul de l'énergie cinétique et donc dans la vérification de la conservation de l'énergie totale du système. Les vitesses doivent être calculées à partir des positions avec la formule :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.9)$$

avec une précision de l'ordre de Δt^2 . Ces défauts peuvent être corrigés en utilisant une autre version de l'algorithme de Verlet appelée *Velocity Verlet* [88], où les

positions et les vitesses au temps $t + \Delta t$ sont obtenues à partir des positions et vitesses au temps t :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + t\mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2, \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)]\Delta t. \end{aligned} \tag{3.10}$$

Dans l'implémentation de cet algorithme on introduit un passage intermédiaire pour le calcul des vitesses : on évalue d'abord les vitesses à l'instant $t + \frac{\Delta t}{2}$ à partir des positions et accélérations au temps t , on calcule les accélérations au temps $t + \Delta t$ à partir des positions au temps $t + \Delta t$ et ensuite les vitesses au temps $t + \Delta t$ à partir des vitesses au temps $t + \frac{\Delta t}{2}$ et des accélérations à $t + \Delta t$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + t\mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2, \\ \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t, \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= (1/m)\nabla_{\mathbf{r}}U(\mathbf{r}(t + \Delta t)), \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Cette méthode permet d'obtenir la même précision dans le calcul des trajectoires avec l'avantage que les vitesses sont directement calculées avec une précision de l'ordre de Δt^3 .

3.7 Dynamique moléculaire brownienne

La dynamique moléculaire newtonienne, n'est pas la méthode plus apte à simuler des systèmes contenant plusieurs type de particules qui évoluent dans des échelles de temps très différentes, comme par exemple les systèmes biologiques. Ces systèmes peuvent être bien décrits par une dynamique brownienne. Dans ce paragraphe je donnerai donc une description de comment on peut appliquer la méthode de la dynamique moléculaire pour simuler des systèmes browniens. Une particule brownienne est une particule de grandes dimensions immergée dans un solvant constitué de particules beaucoup plus petites. Le mouvement de la particule brownienne est dû aux collisions irrégulières avec les particules du solvant. En principe, pour simuler un système de particules browniennes, on pourrait intégrer les équations du mouvement de Newton pour toutes les particules, celles du

solvent comprises. Une telle approche nous obligerait à suivre la dynamique rapide triviale d'un nombre énorme de particules, pour pouvoir suivre celle d'un petit nombre de particules browniennes, lentes, dont on veut étudier les propriétés physiques. Entre autres, pour pouvoir simuler correctement l'évolution des particules du solvant on serait obligé d'utiliser un pas d'intégration Δt petit par rapport à l'échelle de temps de la dynamique des particules browniennes. Les temps de simulation deviendraient ainsi énormes.

Pour pouvoir utiliser la dynamique moléculaire d'une façon efficace dans l'étude d'un système brownien on considère alors une approche différente : les particules du solvant sont omises de la simulation et leur effet est approximé par la combinaison des forces aléatoires et des termes de frottement [78]. La dynamique du système est donc obtenue comme solution d'une équation de Langevin.

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = -\xi m_i \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) + \eta_i(t). \quad (3.12)$$

$-\xi m_i \mathbf{v}_i$ est la force de frottement agissant sur la particule i de masse m_i et vitesse \mathbf{v}_i , ξ est le coefficient de frottement et $\eta_i(t)$ est la force d'amortissement satisfaisant les conditions suivantes :

$$\langle \eta_i(t) \rangle = 0, \quad (3.13)$$

$$\langle \eta_i(t) \eta_i(t') \rangle = 2m_i k_B T \xi \delta(t - t'). \quad (3.14)$$

L'intégration numérique de l'Eq.(3.12) peut être réalisée avec une généralisation de l'algorithme de Verlet vu dans le cas Newtonien, appelé algorithme d'Ermak's [89].

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + c_1 \delta t \mathbf{v}(t) + c_2 \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \delta \mathbf{r}^G, \quad (3.15)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = c_0 \mathbf{v}(t) + (c_1 - c_2) \delta t \mathbf{a}(t) + c_2 \delta t \mathbf{a}(t + \delta t) + \delta \mathbf{v}^G. \quad (3.16)$$

Où les coefficients sont définis par les relations :

$$c_0 = e^{-\xi \delta t}, \quad c_1 = \frac{1 - c_0}{\xi \delta t}, \quad c_2 = \frac{1 - c_1}{\xi \delta t}. \quad (3.17)$$

$\delta \mathbf{r}^G$ et $\delta \mathbf{v}^G$ sont des variables aléatoires [78]. Chaque couple $\delta \mathbf{r}^G$, $\delta \mathbf{v}^G$, par exemple $\delta r_{i\alpha}^G$, $\delta v_{i\alpha}^G$ est généré par une distribution Gaussienne à deux valeurs, ayant moyenne égal à zéro, variances

$$\sigma_r^2 = \langle (\delta r_{i\alpha}^G)^2 \rangle = 2\xi \frac{k_B T}{m} \int_{\delta t}^{t+\delta t} f_r^2(t') dt', \quad (3.18)$$

$$\sigma_v^2 = \langle (\delta v_{i\alpha}^G)^2 \rangle = 2\xi \frac{k_B T}{m} \int_{\delta t}^{t+\delta t} f_v^2(t') dt', \quad (3.19)$$

et coefficient de corrélation c_{rv} définie par la relation suivante :

$$c_{rv}\sigma_r\sigma_v = \langle \delta r_{i\alpha}^G \delta v_{i\alpha}^G \rangle = 2\xi \frac{k_B T}{m} \int_{\delta t}^{t+\delta t} f_r^2(t') f_v^2(t') dt' = \delta t \frac{k_B T}{m} \frac{(1 - e^{-\xi \delta t})^2}{\xi \delta t}. \quad (3.20)$$

Cette méthode ne permet pas d'avoir des résultats précis à temps courts, mais à temps longs elle permet d'obtenir un bon compromis entre précision de résultats et temps de simulation[78].

La méthode peut être améliorée en tenant compte de l'effet de mémoire dû aux interactions hydrodynamiques "véhicules" par le solvant. Néanmoins l'introduction des interactions hydrodynamiques augmente d'une façon importante la complexité du code. Pour mon étude où l'intérêt principale est de mettre en évidence l'effet dû à l'introduction des moteurs sur les particules browniennes, j'ai opté pour un code simple, basé sur l'algorithme d'Ermak's où l'interaction hydrodynamique est omise.

3.8 Calcul des quantités physiques

Pour calculer une quantité physique, avec la méthode de la dynamique moléculaire, il faut d'abord l'exprimer en fonction des coordonnées et des vitesses des particules et d'en calculer la moyenne sur différentes trajectoires ou sur plusieurs configurations indépendants. Dans le premier cas il faut réaliser plusieurs simulations à partir de configurations initiales indépendants. Dans le second il faut réaliser une seule simulation et considérer des configurations à séparées dans le temps par un $\Delta t > \tau_\alpha$, ce qui assure leur indépendance. En général on procède en définissant une valeur instantanée au temps t de la propriété physique A à laquelle on est intéressé :

$$A(t) = A(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)), \quad (3.21)$$

et on calcule sa valeur moyenne :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{N_{conf}} \sum_{t=1}^{N_{conf}} A_n(t), \quad (3.22)$$

où $A_n(t)$ est la valeur de $A(t)$ dans la configuration n du système, et n_{conf} est le nombre total de configurations indépendants considérées. En pratique il y a deux différentes façons de procéder selon le type de quantité qu'on veut calculer. Quand les quantités à calculer sont simples et ne ralentissent pas d'une façon importante

l'exécution du code, $A(t)$ et $\sum_t A(t)$ sont directement calculées pendant la simulation. La moyenne est ainsi obtenue à la fin de la simulation en divisant par le nombre total de configurations indépendants obtenues.

Quand au contraire on doit calculer des quantités complexes, les positions et les vitesses des particules sont périodiquement enregistrées dans un *fichier trajectoire*. Ce fichier est en suite analysé avec un autre programme qui calcule les quantités désirées. Cette méthode, qui implique l'utilisation d'une grande quantité de mémoire dans les supports de stockage, présente l'avantage de pouvoir analyser plusieurs fois les mêmes résultats, ou de calculer des nouvelles quantités qu'on n'avait pas prévu au départ, sans devoir refaire les simulations. Dans la suite de ce paragraphe je décrirai la méthode de calcul des moyennes des quantités physiques standard le plus souvent calculées dans une simulation de dynamique moléculaire et en particulier celles qui seront importantes dans mon travail.

Énergies

L'énergie potentielle est généralement calculée au même temps que les forces d'interaction. Sa valeur moyenne, dans le cas d'un potentiel d'interaction à deux corps pour un système constitué de N particules, est donnée par

$$\langle U(t) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|) \right\rangle. \quad (3.23)$$

L'énergie cinétique moyenne est donnée par :

$$\langle E_c(t) \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i(t))^2 \right\rangle, \quad (3.24)$$

L'énergie totale $E(t) = E_c(t) + U(t)$ dans une simulation Newtonienne doit être conservée. En effet il est pratique courante de la calculer à chaque pas de simulation comme un test pour vérifier qu'elle reste constante : pendant la simulation une partie de l'énergie passe de l'énergie cinétique à celle potentielle et viceversa, mais leur somme reste constante. En réalité même dans l'énergie totale il y a des petites fluctuations de l'ordre d'une part sur 10^4 , dues aux erreurs numériques d'intégration (décrites dans le paragraphe 3.6). Ces fluctuations diminuent avec le pas d'intégration Δt . Dans de très longues simulations on peut parfois observer une lente variation de l'énergie totale, aussi générée par une valeur excessive du Δt . Cette variation est plus gênante que les fluctuations car dans ce cas l'état thermodynamique du système change, et les moyennes ainsi calculées ne sont plus liées à un seul état. Pour réduire cet effet on peut diviser une longue simulation en plusieurs simulations plus courtes en rétablissant la bonne valeur de l'énergie

entre l'une et l'autre. Une observation importante est qu'une meilleure conservation de l'énergie peut être obtenue en réduisant le pas d'intégration, mais un Δt trop petit implique une augmentation des temps simulation, la chose meilleure est de trouver un compromis entre précision et temps de simulation, (pour plus de détails voir les références [78, 90]).

Température et pression

La température est liée à l'énergie cinétique par le théorème d'équipartition de l'énergie, qui assigne une énergie cinétique moyenne de $1/2k_B T$ par degré de liberté. En dynamique moléculaire on mesure la température instantanée directement à partir de l'énergie cinétique instantanée, à chaque pas de simulation :

$$E_c(t) = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (3.25)$$

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i(t))^2.$$

Pour mesurer la pression on utilise la relation du viriel :

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i, \quad (3.26)$$

où \mathbf{F}_i est la force totale agissant sur la particule i . Sa valeur moyenne $\langle W \rangle$ est obtenue en faisant la moyenne temporelle pendant la trajectoire de dynamique moléculaire :

$$\langle W \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(\tau) \cdot m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(\tau). \quad (3.27)$$

En intégrant par parties on obtient

$$\langle W \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(\tau) \cdot m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(\tau)|^2, \quad (3.28)$$

En utilisant le théorème d'équipartition on a donc

$$\langle W \rangle = -dNk_B T, \quad (3.29)$$

où d est la dimensionalité du système, N le nombre de particules et k_B la constant de Boltzmann. L'Eq.(3.29) peut être réécrite dans une forme connue comme *équation du viriel* :

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{INT} \right\rangle, \quad (3.30)$$

qui permet d'obtenir la pression P .

Si les particules interagissent via un potentiel de paires, la relation précédente peut être écrite directement en fonction du potentiel :

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{D} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle. \quad (3.31)$$

ce qui permet d'évaluer la pression quand on utilise les conditions au limites périodiques.

Coefficient de diffusion

Pour étudier la diffusivité d'un système de particules avec la dynamique moléculaire on utilise le déplacement carré moyen :

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2) \right\rangle. \quad (3.32)$$

Si on représente graphiquement Δr^2 en fonction du temps pour un système à l'état liquide on observera qu'il est proportionnel à t^2 pour les temps courts, où les particules bougent librement dans la cage formée par les premiers voisins, (mouvement ballistique). A temps longs, relatifs à la diffusion de la particule dans le système entier, Δr^2 devient proportionnel à t . Pour un système à l'état solide Δr^2 sature à une valeur finie pour les temps longs. Le coefficient de diffusion D est proportionnel à la pente du déplacement carré moyen à la limite pour le temps qui tends à l'infini :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \Delta r^2(t). \quad (3.33)$$

Fonctions de corrélation

L'exemple plus simple de fonction de corrélation à calculer avec la dynamique moléculaire est la fonction de corrélation de la densité $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, qui prend le nom de *fonction de corrélation de paire* $g(r)$ définie par la relation :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3.34)$$

où $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne d'ensemble. $g(r)$ donne la probabilité de trouver une paire de particules à distance r par rapport à celle attendue pour un système ayant la même densité où les particules sont distribuées d'une façon totalement aléatoire. La fonction de corrélation de paire donne donc une information sur la

structure du système : si par exemple on prend en consideration un système à l'état liquide $g(r)$ présentera un pic principal en correspondance de la distance moyenne entre premiers voisins, et pour r grand elle oscillera présentant des pics de moins en moins prononcés tendant à la valeur 1 à l'infini. Dans le cas d'un cristal la $g(r)$ présentera plusieurs pics prononcés en correspondance des distances des proches voisins. Les positions relatives des pics sont caractéristiques pour chaque type de structure cristalline en permettant ainsi de les distinguer.

La même information sur la structure du système contenue dans la $g(r)$ peut être obtenue dans l'espace réciproque à travers le *facteur de structure statique*. En définissant la transformée de Fourier de la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (3.35)$$

Le facteur de structure statique sera donné par la relation

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle. \quad (3.36)$$

où $\langle . . . \rangle$ indique une moyenne d'ensemble. Dans les simulations de dynamique moléculaire, où l'on utilise les conditions aux limites périodiques, le vecteur d'onde \mathbf{k} sera soumis à la restriction $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i + \mathbf{L})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}$. Cette restriction fixe une valeur minimum pour les vecteurs d'onde qu'on peut explorer, qui dépend de la taille de la boîte de simulation, $k_{min} = 2\pi/L$. L' Eq.(3.36) devient alors :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{(i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))_{\mathbf{k}}} \right\rangle. \quad (3.37)$$

Le facteur de structure statique est une quantité très utile car il permet de comparer directement les résultats des simulations avec ceux des expériences de *scattering*. Dans un liquide ou un verre la $S(\mathbf{k})$ a une forme similaire à celle de la $g(r)$ et pour un cristal elle a des valeurs non nulles seulement en correspondance des \mathbf{k} , relatifs aux pics de Bragg.

Une autre fonction de corrélation importante est la *fonction de autocorrélation des fluctuations de densité* définie par la relation

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad (3.38)$$

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))} \right\rangle.$$

Cette relation est importante car elle contient une partie de l'information relative à la dynamique du système, comme on avait montré dans le paragraphe 1.5 en Fig.1.5 la $F_s(\mathbf{k}, t)$ permet d'évaluer le temps de relaxation du système τ_α et, comme on verra dans les prochaines paragraphes, peut être utilisée comme fonction de corrélation dans les calculs de réponse-corrélation qui permettent d'évaluer la température effective dans un système hors équilibre.

3.8.1 Calcul de température effective

Dans ce paragraphe je décrirai les deux méthodes principales de calcul de température effective utilisées dans mon travail.

La première méthode est basé sur un calcul directe à partir de la relation de fluctuation et dissipation Eq.(1.13). Son importance réside dans le fait qu'elle permet de vérifier si prévisions théoriques obtenues pour les systèmes vitreux et les systèmes faiblement sollicités [1, 2, 3], montrées dans le chapitre 1, peuvent être étendues aux systèmes de matière active.

Dans la seconde méthode la température effective est obtenue en étudiant la dynamique d'un ensemble particules massives interagissantes avec le système actif. Le particules massives assument ici le rôle de thermomètre, comme dans l'exemple de l'oscillateur harmonique montré dans le paragraphe 1.4. Cette approche est particulièrement important car elle se prête a une implémentation expérimental, elle ouvre donc a la possibilité de de comparer les résultats théoriques, avec ceux obtenus par simulation et expérimentalement.

Méthode de la RFD

Dans cette méthode on utilise la relation de fluctuation et dissipation dans sa forme intégrale, qui relie la fonction de corrélation $C(t)$ à la fonction de réponse intégrée associée $\chi(t)$:

$$\chi(t) = \frac{1}{k_B T_{eff}} [C_{AB}(t_0) - C_{AB}(t - t_0)], \quad (3.39)$$

Où t_0 est l'instant où on commence a perturber le système. Dans une simulation de dynamique moléculaire une choix pratique pour les observables conjuguées $A(t)$ et $B(t)$, décrites dans le paragraphe 1.2, est la forme suivante :

$$A_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{N} \sum_j \epsilon_j e^{[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)]}, \quad (3.40)$$

$$B_{\mathbf{k}}(t) = 2 \sum_j \epsilon_j \cos[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)], \quad (3.41)$$

où ϵ_j est une variable aléatoire ayant valeurs $\epsilon_j = \pm 1$ avec égale probabilité, qui représente une charge appliquée sur la particule j . Avec ce choix pour les observables A et B , leur fonction de corrélation $C_{AB}(t)$ aura la forme :

$$C_{\mathbf{k}}(t) = \langle A_{\mathbf{k}}(t_0 + t)B_{\mathbf{k}}(t_0) \rangle_{\epsilon} = F_s(\mathbf{k}, t), \quad (3.42)$$

où $F_s(\mathbf{k}, t)$ est exactement la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité définie en Eq.(3.38). Pour calculer la réponse, à un certain temps t_0 on perturbe l'Hamiltonien du système en rajoutant la quantité :

$$\delta(H) = -hB_{\mathbf{k}}(t), \quad (3.43)$$

et on suit l'évolution dans le temps de l'observable $A_{\mathbf{k}}(t_0 + t)$. La fonction de réponse sera donc obtenue avec relation

$$R_{A,B}(t) = \frac{\delta \langle A_{\mathbf{q}}(t + t_0) \rangle}{\delta h(t_0)}, \quad (3.44)$$

ce qui permet de calculer la réponse intégrale [91] :

$$\chi_{A,B}(t) = \int_{t_0}^{t_0+t} dt' R_{A,B}(t') \simeq \frac{\langle A_{\mathbf{k}}(t) \rangle}{h} \quad (3.45)$$

où la dernière égalité est valide quand le système reste en régime de réponse linéaire (h petit). $\langle A_{\mathbf{k}}(t) \rangle$ est obtenu en faisant la moyenne sur plusieurs trajectoires indépendantes, chacune desquelles moyennée sur différentes réalisations de la distribution des charges ϵ_j , afin que l'Eq.3.42 soit vérifié. La représentation paramétrique de la réponse intégrée ainsi calculé, et de la relative corrélation, calculée pour le système imperturbé, permet donc d'obtenir les courbes de réponse et corrélation du type décrit dans le chapitre 1. L'inverse de la pente de ces courbes, considérées a temps longs, sera la température effective recherché.

Méthode des particules massives

Dans cette méthode on utilise l'idée développée dans le chapitre 1.4, c'est-à-dire celle de trouver un thermomètre approprié et de le coupler au système hors équilibre afin d'en mesurer la température effective. Une choix facile à implémenter dans une simulation de dynamique moléculaire a été développée par L. Berthier et J. L.-. Barrat [92]. La méthode consiste à utiliser le système dont on veut mesurer la température effective comme un bain thermique pour équilibrer un sous système *thermomètre* constitué de particules *traceurs* ayant la même dimension que celles du système, mais une masse beaucoup plus grande $M_{tr} \gg m$. En analogie à ce qu'on a vu pour l'oscillateur harmonique (chapitre 1.4), quand le thermomètre à un temps caractéristique de l'ordre du temps de relaxation du système,

$\tau_{tr} \approx \tau_\alpha$, alors le poids de Boltzmann pour le sous système sera $\exp(-E_{tr}/T_{eff})$, où E_{tr} est l'énergie du sous système. Dans ces conditions le thermomètre mesurera T_{eff} au lieu de la température microscopique T . On peut modifier le temps caractéristique du thermomètre en modifiant la masse des traceurs dont dépend leur fréquence de Einstein [93] :

$$\omega_E^{tr} = \sqrt{\frac{\rho}{3M_{tr}} \int d^3\mathbf{r} g(r) \nabla^2 V(r)} \quad (3.46)$$

où ρ est la densité, $g(r)$ est la fonction de corrélation de paires, et M_{tr} la masse du traceur. Le temps caractéristique sera donc proportionnel à la racine carrée de la masse du traceur :

$$\tau_{tr} = \frac{1}{\omega_E^{tr}} \propto \sqrt{M_{tr}} \quad (3.47)$$

Dans une simulation on introduira donc un certain nombre de particules massives N_{tr} , petit par rapport à celui des particules du système, afin que la perturbation introduite soit négligeable $N_{tr} \ll N_p$. Ces particules auront une masse $M_{tr} \gg m$ afin de vérifier la condition $\tau_{tr} \approx \tau_\alpha$. Les traceurs interagiront avec les particules du système avec un potentiel du type Lennard-Jones et évolueront avec une dynamique newtonienne. A chaque pas de simulation l'énergie cinétique des traceurs sera enregistrée et elle nous permettra de calculer la température effective à partir de la forme généralisée du théorème d'équipartition de l'énergie [92] :

$$\left\langle \frac{1}{2} M_{tr} \mathbf{v}_{tr} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T_{eff}. \quad (3.48)$$

3.9 Conclusions

Dans la première partie de ce chapitre j'ai décrit la méthode utilisée pendant le cours de ma thèse pour étudier la structure et la dynamique pour deux modèles simples de matière active hors équilibre. J'ai donc décrit les principes générales de la dynamique moléculaire Newtonienne et brownienne et les principaux algorithmes utilisés dans la réalisation de mon code de simulation. J'ai ensuite décrit la méthode de calcul des principales quantités physiques pouvant être obtenues avec la dynamique moléculaire et que j'utiliserai dans le prochain chapitre pour étudier deux modèles de matière active. En particulier dans le paragraphe 3.8.1, j'ai décrit deux méthodes complémentaires pour calculer une température effective. L'utilisation combinée de ces deux méthodes résultera crucial dans la suite, pour démontrer l'existence et la mesurabilité d'une température effective dans le cas de la matière active. Dans le prochain chapitre je rentrerai dans le détail de mon travail de thèse en proposant deux modèles de matière active et en décrivant les résultats de leur simulation numérique.

Deuxième partie

Résultats

Dans cette partie de la thèse je proposerai deux modèles de matière active. Pour simuler ces deux modèles j'ai réalisé un programme basé sur la méthode de la dynamique moléculaire brownienne. Ce code, écrit en langage C++, est basé sur l'algorithme proposé par Ermak [89], décrit dans le paragraphe 3.7 .

Les résultats des simulations en conditions de hors équilibre permettront, dans les deux cas, la vérification d'une violation du TFD, et la possibilité de définir et mesurer une température effective. Cette partie sera composée de trois chapitres :

- 1. Dans le premier chapitre je proposerai un premier modèle très simple de matière active. Un modèle de particules sphériques motorisées. J'étudierai ses propriétés structurales et dynamiques en mettant en évidence les différences entre les résultats des simulations en équilibre (moteurs éteints), et hors équilibre (moteurs allumés). Je passerai ensuite à l'étude de la relation de fluctuation et dissipation et à la mesure d'une température effective.*
- 2. Dans le second chapitre je décrirai un modèle de matière active un peu plus complexe, réalisé avec des éléments dotés d'une structure interne : un modèle de polymères semi-flexibles motorisés. Comme dans le cas précédent J'en étudierai la structure et la dynamique en conditions d'équilibre et de hors équilibre, la relation de fluctuation et dissipation, et le rapport entre la température effective et les forces des moteurs. Je consacrerai la dernière partie de ce chapitre à une méthode de calcul de température effective qui permettra de mettre en relation les résultats de mes simulations avec ceux des premières expériences réalisées dans ce domaine.*
- 3. Dans le dernier chapitre, de conclusion, je résumerai les résultats obtenus dans le cours de mon travail de thèse.*

Chapitre 4

Modèle des particules sphériques motorisées

4.1 Introduction

Dans la première partie de la thèse, (chapitre 1), on a vu que pour les systèmes hors équilibre le théorème de fluctuation et dissipation n'est plus valable. Mais dans certains cas, il est possible de trouver une relation de fluctuation-dissipation que, avec l'introduction d'un nouveau paramètre thermodynamique, la température effective T_{eff} , prend une forme analogue à celle d'équilibre Eq.(1.13). Dans le chapitre 2, j'ai décrit les systèmes de matière active. Des exemples célèbres de matières active qu'on trouve en nature sont le cytosquelette des cellules vivantes ou les colonies de bactéries. Ces systèmes sont très difficiles à étudier à cause du grand nombre d'éléments différents qui les composent, de la complexité de leurs interactions, et surtout parce qu'ils sont intrinsèquement hors équilibre. Cette complexité à induit un grand travail de recherche pour trouver des modèles simples, capables d'expliquer les principales caractéristiques du comportement de la matière active, dont j'ai montré quelques exemples dans le paragraphe 2.3. Dans ce chapitre j'introduirai un premier modèle de matière active, avec l'idée de répondre à la question s'il est possible d'appliquer la relation de fluctuation et dissipation pour les systèmes des matière active, et si oui, comprendre le rôle de la température effective dans leur caractérisation. Pour cela, j'utiliserai un modèle simple, constitué de particules sphériques motorisées, privées de structure interne, et évoluant dans un milieu liquide. Ce modèle, est basée sur l'idée proposée par T. Shen et P. G. Wolynes, dans un étude analytique pour un modèle simple de cytosquelette [71], et il sera décrit en détail dans le prochain paragraphe. Dans les paragraphes suivants j'étudierai la structure et la dynamique du système en conditions d'équilibre et de hors équilibre, en mettant en évidence les effets dûs

à l'activation des moteurs. On verra que, malgré sa simplicité, ce système permet une première compréhension des effets de l'activation des moteurs sur la structure et la dynamique des systèmes actifs, et surtout de démontrer la possibilité de définir et mesurer une température effective. T_{eff} résultera être un paramètre important dans la description de la matière active car liée d'une façon simple à la force induite par les moteurs, sa connaissance permet donc de remonter à l'information relative aux forces actives.

4.2 Modèle des particules sphériques motorisées

Le premier modèle de matière active que j'ai considéré est un modèle simple de N particules sphériques interagissantes et motorisées, confinées dans un volume V en trois dimensions. Un tel système est sûrement trop simple pour des applications réels dans le contexte des études du cytosquelette ou d'autres systèmes actifs réels. En particulier, les particules motorisées peuvent se déplacer librement dans l'espace sans aucun lien avec un réseaux de filaments préexistant, comme c'est le cas dans le cytosquelette où les moteurs sont attachés aux filaments le composant. En contrepartie la simplicité du modèle permet de mettre en évidence les effets dus aux moteurs, sans avoir à tenir compte des tous les effets présents dans un système réel et qui en rendrai l'étude beaucoup plus complexe. Avec ce modèle il devient plus simple de vérifier si pour un système actif la relation de fluctuation et dissipation, Eq.(1.13), reste valide, donc, la possibilité d'introduire le concept de température effective.

Les particules du système sont considérées en contact avec un bain thermique représenté par la combinaison des forces aléatoires et des termes de frottement. En négligeant les effets hydrodynamiques, l'évolution temporelle des vitesses v_i des particules sera donné par l'équation de langevin Eq.(3.12), que je rappelle ici pour commodité :

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i(t) = -\xi m_i \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{f}_i^s(t) + \mathbf{f}_i^M(t) + \eta_i(t), \quad (4.1)$$

où η_i est un bruit blanc gaussien qui représente l'agitation thermique, ayant moyenne $\langle \eta_i \rangle = 0$ et corrélations $\langle \eta_i \eta_i' \rangle = 2\xi m_i T \delta(t - t')$ (on a mis $k_B = 1$). Le terme $\xi m_i \mathbf{v}_i$ est la force de frottement agissant sur la particule i , et ξ est le coefficient de frottement. Le choix d'une valeur élevée pour le coefficient de frottement, ($\xi = 10$ dans notre cas), permet de retrouver un régime sur-amortie. Cette condition utilisée pour décrire la dynamique des macromolécules dans les modeles pour le cytosquelette [71] ou plus en général l'évolution des corpuscules dans les cellules vivantes. Le choix de l'Eq.(3.12) au lieu d'une équation de langevin en fonction des positions nous permet d'utiliser directement l'algorithme d'intégration de Ermak's [89] déjà décrit en paragraphe 3.7.

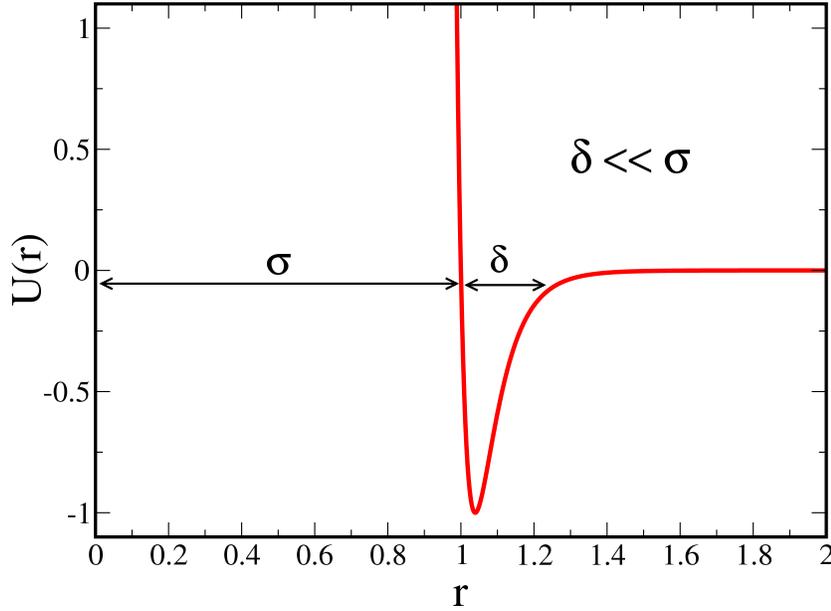


FIG. 4.1 – Potentiel d’interaction Lennard-Jones $2n - n$, avec $n=18$.

Le terme \mathbf{f}_i^s représente la force conservative agissant sur chaque particule i due aux autres particules :

$$\mathbf{f}_i^s \equiv - \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_{ij}^s = - \sum_{j=1}^N \nabla_i U(r_{ij}) \quad (4.2)$$

avec le potentiel Lennard-Jones $2n - n$ [94] représenté graphiquement en Fig.4.1 :

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{2n} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \right], \quad n = 18 \quad (4.3)$$

où r_{ij} est la distance entre les particules i et j . La répulsion à rayon court paramétrisée par σ permet d’éviter la superposition des particules et donne donc une mesure du diamètre de la particule. Le paramètre pour l’énergie, ϵ , décrit la profondeur de l’attraction. L’attraction à moyen rayon, $r_{Min} = \sigma 2^{-1/n}$, mime l’effet des croisements entre différentes parties du cytosquelette dues aux protéines liantes. En choisissant $n = 18$ on obtient un potentiel adhésif de sphères molles avec $r_{Min} \ll \sigma$ souvent utilisé dans la description des structures biomoléculaires [71, 72], le diagramme de phase pour le système à l’équilibre (moteurs éteints) est

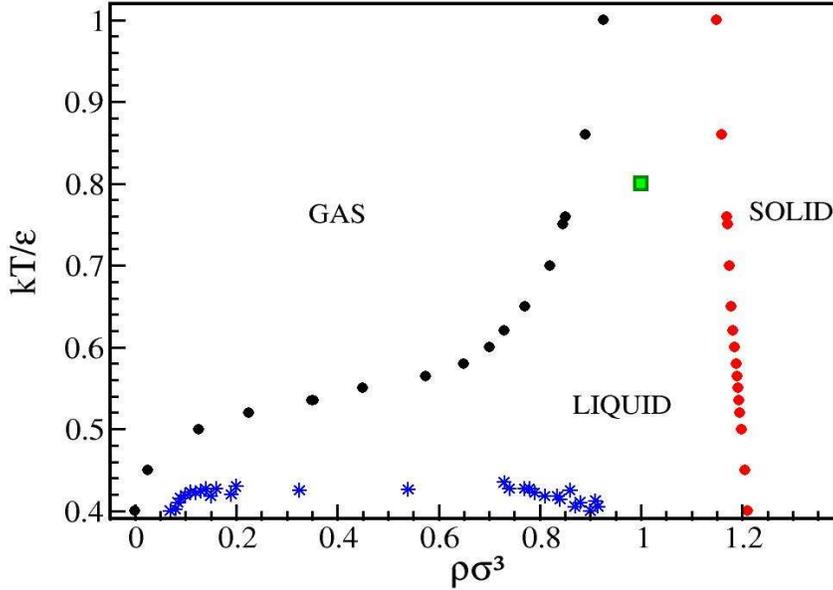


FIG. 4.2 – Diagramme de phase relatif au potentiel de type Lennard Jones avec $n = 18$ [94], le carré vert représente le point dans la phase liquide pour le quel j'ai réalisé les simulations.

connue, et il présente les trois phases : gazeuse, liquide et solide en fonction de la température et de la densité de particules [94], sa représentation graphique est présenté en Fig.4.2. Le terme \mathbf{f}_i^M représente la force du moteur agissant sur chaque particule i suivant un processus stochastique mimant les processus chimiques que dans les systèmes réels activent les moteurs chimiques. Pour simplicité, on utilise ici une série d'impulsion isotropiques :

pendant un nombre τ de pas de la trajectoire de dynamique moléculaire, des forces indépendantes sont appliquées à une fraction de particules choisies aléatoirement. Le sous ensemble de particules motorisées ainsi que la direction des forces appliquées change à chaque mouvement motorisée d'une durée de τ . L'intensité de la force exercé sur chaque particule est choisi comme une fraction α de la force moyenne qui agit sur un système passive équivalent :

$$\mathbf{f}_i^M = \alpha |\bar{\mathbf{F}}| \mathbf{u}, \quad \bar{\mathbf{F}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_{ij}, \quad (4.4)$$

où le vecteur \mathbf{u} est généré aléatoirement sur la surface d'une sphère unitaire. Les paramètres τ , \bar{F} et la fraction des particules motorisées sont choisies d'une façon

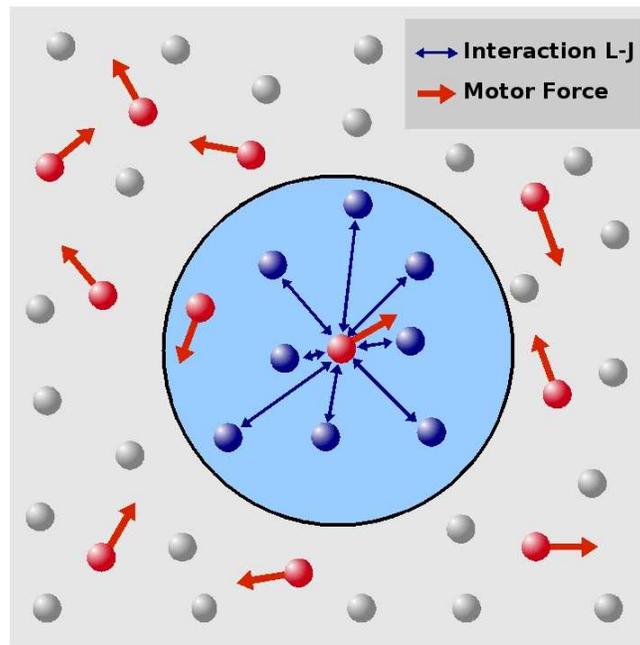


FIG. 4.3 – Schéma des interactions entre les particules motorisées, en rouge les particules avec le moteur activé, en bleu celle à l’intérieur du rayon d’interaction.

à enduire le système dans un état de hors équilibre stationnaire, toujours en restant dans une condition de réponse linéaire. Dans les simulations j’ai considéré des moteurs *adamants* [71], dont la direction des forces est choisie aléatoirement et distribué isotropiquement (Fig.4.3), les moteurs agiront donc indépendamment du changement structurale qui induisent.

4.3 Simulations

Dans ce paragraphe je présenterai les résultats des simulations du modèle précédemment décrit. Pour toutes les simulations j’ai utilisé 100 configurations indépendantes de $N = 500$ particules. Ce choix a été pris après avoir vérifié que pour des systèmes plus grands les propriétés structurales et dynamiques sont équivalentes.

J’ai concentré mon attention sur un point stable de la phase liquide déterminé par la température $T = 0.8$ et une densité $\rho = 1$, afin de m’assurer que les changements des propriétés structurales et dynamiques observés, dépendent exclusivement de l’action des moteurs et non d’éventuels changements de phase.

J'ai fixé la gamme de valeurs pour les paramètres des moteurs avec des simulations préliminaires. En particulier le choix de la valeur de τ_M à été faite en tenant compte que dans chaque simulation on doit avoir un grand nombre de différentes activations des moteurs, d'une façon que leurs effets sur la dynamique relaxati-onnelle n'introduise pas du cisaillement. Le temps total de simulation fixe donc une limite supérieure aux valeurs de τ_M . D'autre part, pour des τ_M trop petits, l'énergie introduite dans le système par le moteur est rapidement dissipée par le bain thermique et le système reste trop près de l'équilibre. Après des nombreux tests préliminaires, que je ne détail pas, ce paramètre a été fixé à la valeur $\tau_M = 5000$ (pas de dynamique moléculaire).

L'intensité de la force de moteurs a été fixé dans une gamme de valeurs $f^M = 10\%, \dots, 100\% \bar{F}$. Ce choix permet de rester en régime de réponse linéaire. Cette condition a été vérifié en monitorant la température du système. En effet, pour des valeurs d'intensité dans cet interval, la température du système hors équilibre ne varie pas par rapport au système imperturbé et reste constante. Au contraire pour des valeurs plus grands, le bain thermique en contact avec le système n'arrive plus à dissiper l'excès d'énergie introduite par les moteurs, la température augmente alors sensiblement et le système sort du régime de réponse linéaire.

Le nombre des particules motorisées a été fixé a $n_{pm} = 10\% N$. Cette valeur est celle optimale qui permet de porter le système dans un état stationnaire de hors équilibre pour toute la gamme d'intensités f^M choisie, sans sortir du régime de réponse linéaire. Pour des valeurs inférieures, le système reste trop proche de l'équilibre pour les valeurs plus bas de f^M , tant que pour des valeurs supérieures le système sort du régime de réponse linéaire en correspondance des valeurs plus élevées de f^M .

Pour chaque simulation j'ai suivi la procédure suivante : en partant du système a l'équilibre thermodynamique, a un certain temps t^* , j'ai activé les moteurs et j'ai attendu un certain interval de temps, nécessaire a rejoindre un état stationnaire de hors équilibre. Une fois rejointe cette condition au temps $t = t_0$, j'ai commencé a mesurer les quantités physiques auxquelles j'étais intéressé. Pour simplicité, dans la suite du travail, je considérerai t_0 comme l'instant initial de l'évolution du système, je fixerai donc $t_0 = 0$.

Dans la suite du paragraphe j'étudierai d'abord la structure et la dynamique du système, en faisant la comparaison entre le système a l'équilibre et hors équilibre. Ensuite je vérifierai la relation de fluctuation et dissipation dans des états stationnaires de hors équilibre générés par l'activation des moteurs, et j'en déterminerai la température effective avec les deux méthodes décrites dans le paragraphe 3.8.1. Tous les résultats seront présentés en utilisant les unités Lennard-Jones standard : pour la longueur, l'énergie, le temps et la temperature on utilisera respectivement σ , ϵ , $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$ et k_B/ϵ [78].

4.3.1 Structure

On commence par comparer la structure du système passif (moteurs éteints) et active (moteurs allumés). Dans les deux cas le facteur de structure statique,

$$S(\mathbf{Q}, t) = \langle \rho(\mathbf{Q}, t) \rho^*(\mathbf{Q}, t) \rangle, \quad (4.5)$$

avec $\rho(\mathbf{Q}, t) = N^{-1} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i(t)}$ la transformé de Fourier de la densité instantanée, devient stationnaire et isotropique après une brève phase transitoire : $S(\mathbf{Q}, t) \rightarrow S(\mathbf{Q})$. Dans la Fig.4.4 je montre la $S(Q)$ pour le système passif et pour le système actif pour une valeur de la force $f^M = 50\% \bar{F}$. Les deux courbes sont pratiquement identiques, avec un maximum pour $Q_{Max} \sim 5.7$, ce qui correspond approximativement à $2\pi/r_m$, où r_m est la distance la plus probable entre premiers voisins, qui correspond approximativement au minimum du potentiel d'interaction. Cette condition, vérifiée pour tous les valeurs de f^M testés, indique qu'à l'état liquide, les moteurs n'affectent pas la structure, qui reste pratiquement inchangée. Cet effet est similaire à celui qu'on peut observer pour les liquides sur-fondus quand on change la température où, même pour des variations importantes de température, la structure moyenne change très peu [95].

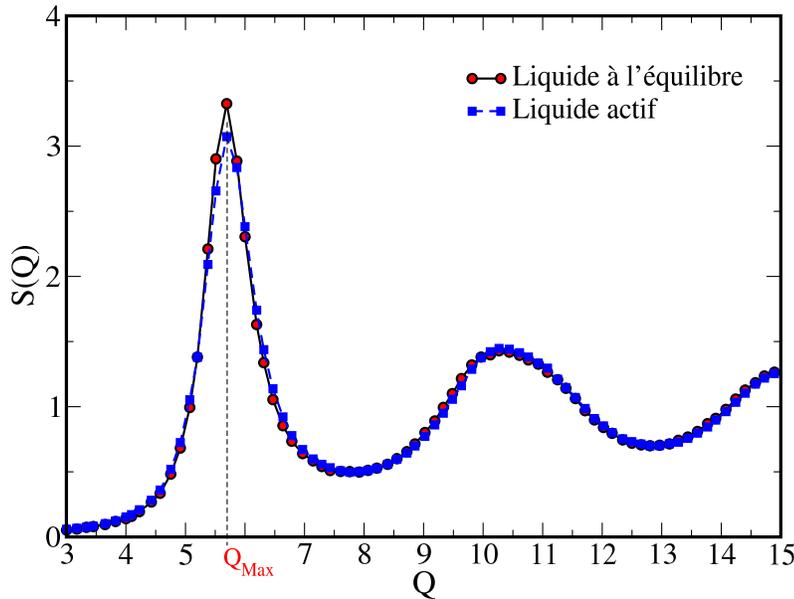


FIG. 4.4 – Le facteur de structure statique, $S(Q)$, pour le système en équilibre et porté hors équilibre pour les moteurs avec $f^M = 50\% \bar{F}$.

4.3.2 Dynamique

La dynamique relaxationale des liquides surfondus et des verres est examinée normalement en suivant l'évolution, soit du déplacement carré moyen, soit de la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité [95]. Le déplacement carré moyen est donné par la relation :

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (4.6)$$

où N est le nombre total de particules, et \mathbf{r}_i pour $i = 1, 2, \dots, N$ leurs positions. La Fig.4.5 montre l'évolution de $\Delta r^2(t)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de l'intensité de la force des moteurs f^M . Contrairement à ce qu'on a observé pour la structure, qui reste pratiquement inchangée à l'activation des moteurs, les effets des moteurs sur la dynamique deviennent ici très évidentes. La dynamique à temps courts ne varie pas en fonction de la force des moteurs et elle reste de type ballistique ($\Delta r^2(t) \sim t^2$), pour toute la gamme de f^M . Par contre à temps longs elle devient diffusive ($\Delta r^2(t) \sim t$), et varie fortement avec la force des moteurs. L'effet des moteurs est donc d'augmenter fortement la diffusivité du système. Cet effet est tant plus évident si on considère la variation du coefficient de diffusion D en fonction de la force es moteurs. D est proportionnel à la pente du déplacement carré moyen pour $t \rightarrow \infty$,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle, \quad (4.7)$$

où $\langle \dots \rangle$ indique la moyenne sur toutes les particules. Dans la fenêtre en Fig.4.5, il est montré $1/D$ en fonction f^M/\bar{F} , même si la gamme de forces est limitée, on peut observer que le coefficient de diffusion varie exponentiellement en fonction de l'intensité de la force des moteurs, $1/D \sim \exp(\beta f^M/\bar{F})$, avec $\beta \sim 2$. En étant plutôt intéressé a une étude de type qualitative des résultats, ici et dans la suite, je n'ai pas approfondi l'étude sur la raison physique de cette particulière valeur de l'exposant β .

En considérant que les moteurs ont un grand effet sur la dynamique de particule seule, on peut s'attendre à un effet aussi important sur la dynamique des fluctuations de densité. En effet cette hypothèse est confirmée par l'analyse du graphique de la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité :

$$F_s(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))} \right\rangle. \quad (4.8)$$

Le graphique en Fig.4.6 montre F_s en fonction du temps t dans une échelle logarithmique-linéaire pour différentes intensités des forces des moteurs, qui varient de zéro, condition d'équilibre, jusqu'au $90\% \bar{F}$, et pour Q correspondent au

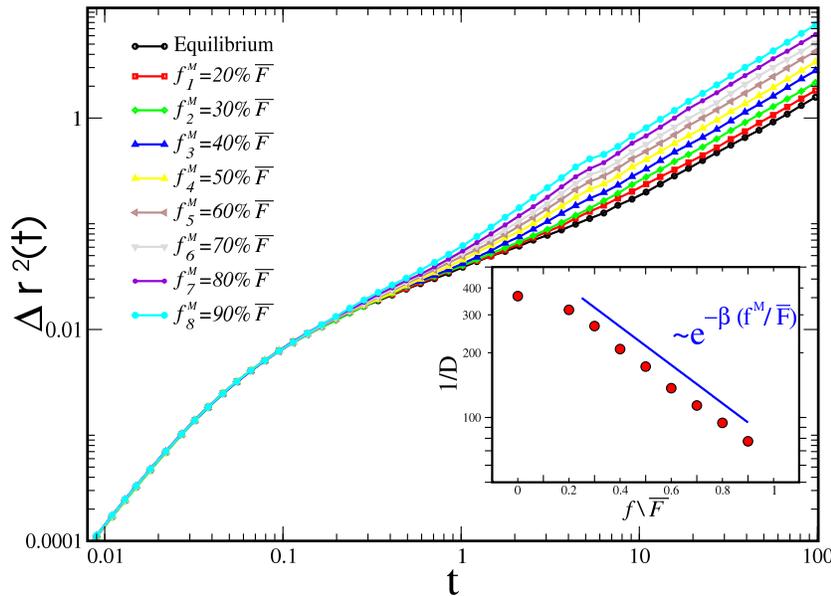


FIG. 4.5 – Déplacement carré moyen $\Delta r^2(t)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de l'intensité de la force des moteurs. Dans la fenêtre l'envers du coefficient de diffusion $1/D$ en fonction de l'intensité de f^M/\bar{F} , avec en bleu une courbe « guide », qui montre une dépendance du type exponentielle entre ces deux quantités.

maximum du facteur de structure, $Q = Q_{Max}$. Même si la diminution de F_s reste lente pour tous les valeurs de f^M , car elle tombe à zéro dans une échelle de temps logarithmique, sa diminution est au tant plus rapide tant les forces des moteur augmentent en intensité. Dans la fenêtre en Fig.4.6 on montre comment le temps de relaxation α , $\tau_\alpha \equiv F_s(Q, \tau_\alpha) = e^{-1}$, diminue en augmentant l'intensité de la force des moteurs. τ_α diminue avec une loi de puissance $\tau_\alpha \sim (f^M/\bar{F})^{-\gamma}$, avec $\gamma \sim 0.7$. Comme dans le cas de la diffusivité je n'ai pas trouvé une explication physique à cette valeur spécifique. Néanmoins on peut observer que ce phénomène est similaire à celle observée dans les liquides surfondus cisailés, où τ_α diminue en fonction du taux de cisaillement suivant une loi de puissance, avec un exposant du même ordre de grandeur de γ , [96].

Pour chaque force appliquée la F_s dépend du vecteur d'onde Q , comme on peut voir dans la Fig.4.7, relative à $f^M = 50\% \bar{F}$, F_s diminue plus rapidement à l'augmenter de Q . Le temps de relaxation structurelle extrapolé par les courbes de F_s ,

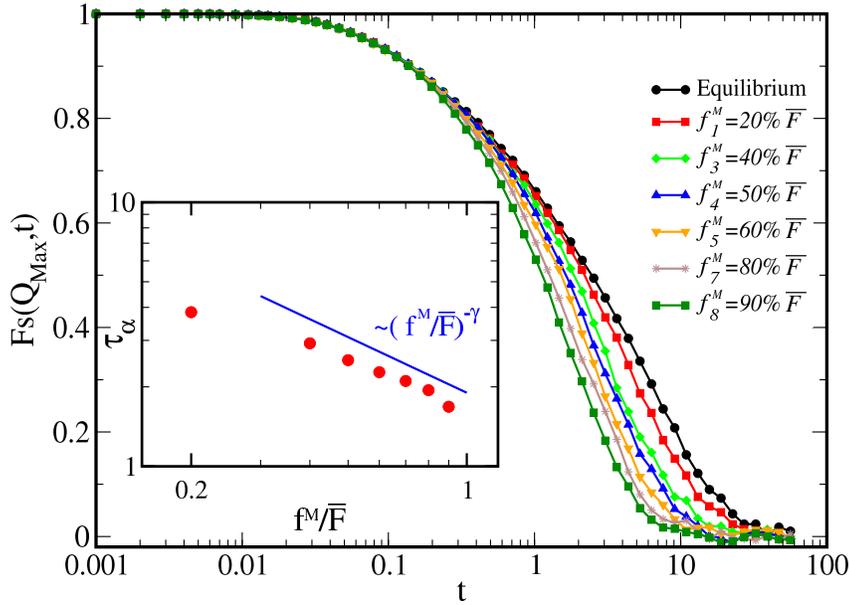


FIG. 4.6 – Fonction de autocorrélation des fluctuations de densité calculée à $Q = Q_{Max}$, pour différentes intensités des forces des moteurs. Dans la fenêtre est monté le temps de relaxation τ_α en fonction des intensités des forces des moteurs, avec en bleu une courbe « guide », qui montre une dépendance du type exponentielle entre ces deux quantités.

(fenêtre dans la Fig.4.7), dépend donc du vecteur d'onde Q , $\tau_\alpha \sim Q^{-2}$. Cette dépendance reste la même pour toute la gamme de f^M , (résultat non montré). L'effet des moteurs a donc une forte influence sur le temps de relaxation lente du système, mais il n'affecte pas sa dépendance du vecteur d'onde Q .

Jusqu'à ici on a vu que l'activation des moteurs permet de porter le système dans un état stationnaire de hors équilibre sans en modifier la structure moyenne. En variant l'intensité des forces des moteurs on peut contrôler la dynamique relaxationnelle lente du système sans en modifier la dynamique rapide, qui reste donc thermalisée à la température du bain thermique. On peut donc se demander si, comme dans les cas des systèmes vitreux ou des liquides surfondus faiblement cisailés, décrits dans le premier chapitre, il est possible de définir et mesurer une température effective liée à l'échelle de temps de la dynamique relaxationnelle, donc aux forces des moteurs. Les prochains paragraphes seront dédiés à répondre à cette question.

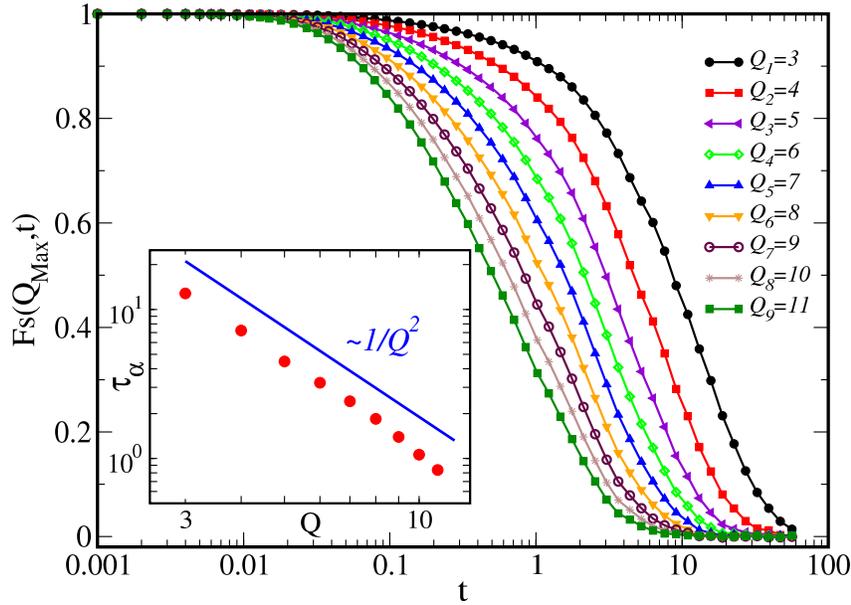


FIG. 4.7 – Fenêtre principale : fonction de autocorrélation des fluctuations de densité pour $f^M = 50\% \bar{F}$, pour différents valeurs de Q , avec $Q_1 < Q_2 \dots < Q_9$. Dans la fenêtre secondaire : la dépendance du temps de relaxation en fonction de Q , $\tau_\alpha \sim 1/Q^2$.

4.3.3 Température effective : méthode de la RFD

Dans ce paragraphe j'utiliserai la première méthode de calcul de température effective décrite dans le paragraphe 3.8.1, basée sur l'utilisation de la forme intégrale de la RFD (Eq.(3.39)), et qui permet d'obtenir les courbes paramétriques de réponse et corrélation.

Comme déjà dit dans la partie introductive aux simulations, (paragraphe 4.3), pour toute la gamme des forces f^M utilisée, l'évolution hors équilibre du système est considéré à partir du moment où elle devient stationnaire. Cette condition nous assure que la condition $\lim_{t_w \rightarrow \infty} \chi_{AB}(t, t_w) = \chi(C)|_{C(t, t_w)=C}$ est bien vérifié.

On rappelle en outre que le choix des observables conjuguées A et B , est faite en suivant l'Eq.(3.40), ce qui assure que la relative fonction de corrélation, en accord avec l'Eq.(3.42), correspond exactement à la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité $C_{AB}(\tau) = F_s(Q, \tau)$, ici $\tau = t - t_0^*$ est le temps passé après l'instant t_0^* où l'on commence à perturber l'hamiltonien du système.

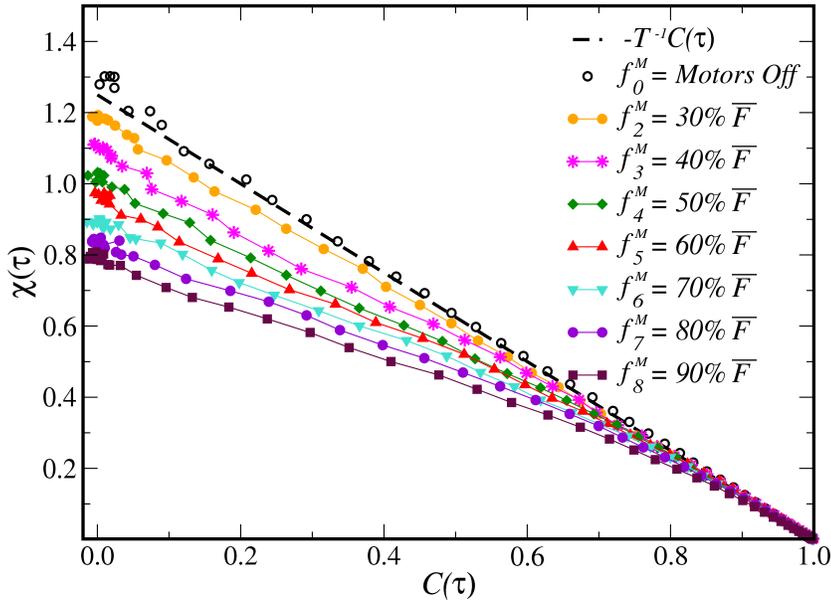


FIG. 4.8 – Représentation paramétrique de la Relation de Fluctuation et Dissipation dans le cas de la matière passive et active. Les cercles noirs vides sont les données obtenues avec la simulation du système en équilibre qui correspondent à la prévision théorique du TFD (ligne pointillé en noire). En couleurs les données relatives au système hors équilibre, pour différentes intensités des forces des moteurs.

La validité de l'Eq.(3.42), est assurée en faisant la moyenne sur 100 réalisations différentes du champ des charges ϵ pour chaque une des 100 trajectoires indépendants du système. Toutes les fonctions de corrélations ont été calculées en correspondance du maximum du facteur de structure, $Q = Q_{Max}$.

Dans la Fig.4.8 je montre les résultats des simulations dans le cas du système passif (à l'équilibre), et actif pour différentes intensités des forces des moteurs f^M . Les courbes sont une construction paramétrique de la réponse linéaire intégrée $\chi(C)$ en fonction de la fonction de corrélation C , en utilisant τ comme paramètre [3]. Toutes les courbes arrivent à $(C = 1, \chi = 0)$, comme imposée par la condition de normalisation à $\tau = 0$.

Dans le cas à l'équilibre le TFD est vérifié et moins l'inverse de la pente de $\chi(C)$ correspond à la température du bain thermique, $T = 0.8$. Hors équilibre, pour toute la gamme de f^M , la pente de $\chi(C)$ relative aux temps

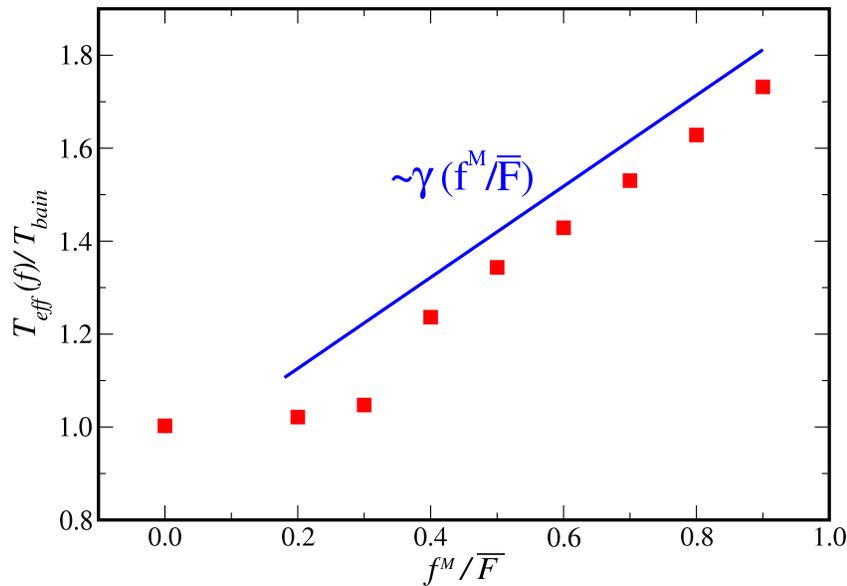


FIG. 4.9 – Température effective mesurée avec la méthode de réponse-corrélation, normalisée à la température du bain thermique, en fonction de la force des moteurs. En bleu une courbe « guide », qui montre une dépendance du linéaire entre ces deux quantités.

courts, $C \rightarrow 1$, correspond à celle d'équilibre. Cet effet confirme l'observation faite dans le paragraphe précédent où on a vu que la dynamique rapide du système n'est pas influencé par l'activation des moteurs, et elle reste thermalisé à la température du bain thermique.

À temps longs, $C \rightarrow 0$, les courbes $\chi(C)$ s'éloignent de la courbe d'équilibre et rejoignent une autre ligne droite dont la pente diminue à l'augmenter de l'intensité de la force des moteurs. Notre système actif se comporte donc comme les systèmes vitreux ou les liquides surfondus faiblement cisailés, dont le graphique de réponse et corrélation présente la forme typique à deux pentes montrée en Fig.1.7. Comme dans ces cas il est donc possible de définir et mesurer une température effective.

$$T_{eff}(C) = -d\chi(C)/dC. \quad (4.9)$$

En Fig.4.9 je montre les valeurs de T_{eff} obtenues à partir d'une extrapolation linéaire des courbes en Fig.4.8. On peut observer ici que T_{eff} dépend linéairement de l'intensité des forces des moteurs, $T_{eff}/T_{bain} \sim \gamma(f^M/\bar{F})$, avec $\gamma \sim 1$. Dans

le prochain chapitre, l'étude d'un autre modèle de matière active, me permettra de montrer que la dépendance linéaire entre T_{eff} et f^M semble être une caractéristique général des systèmes actifs qui évoluent dans des états stationnaires de hors équilibre.

Dans le chapitre 1 on a vu que une des conditions fondamentales pour que T_{eff} aie les sens physique d'une température est qu'elle soit mesurable avec un thermomètre approprié. Dans le prochain paragraphe je montrerai donc comment effectuer cette mesure, et j'en comparerai les résultats avec ceux obtenus avec la RDF.

4.3.4 Température effective : méthode des particules massives

Dans ce paragraphe j'utiliserai la deuxième méthode de calcul de température effective décrite dans le paragraphe 3.8.1, basée sur l'utilisation d'un thermomètre réalisé avec un ensemble de particules massives couplées au système actif.

Cette méthode est importante car d'une part elle permet de vérifier la conditions de mesurabilité de la température effective, nécessaire à confirmer que T_{eff} a le sens thermodynamique d'une température. D'autre part elle est à la base de certaines des méthodes expérimentales utilisées pour mesurer T_{eff} [25], décrites dans le paragraphe 1.6.2.

Comme montré dans le paragraphe 3.8.1, une particule traceur, ayant un temps de relaxation long, (proportionnel à la racine carrée de sa masse), [3, 7, 97], agit comme un thermomètre qui couple avec les temps longs relatifs au réarrangements structuraux du système, (et non à ses modes de vibration rapides, $t \sim 0$, qui "mesurent" la température ambient [98], voir Fig.4.10).

Dans les simulations j'ai donc couplé au système actif un sous-système constitué d'un petit nombre $N_{tr} = 10$ de particules massives (traceurs), ayant masse $M_{tr} \gg m$, via le même potentiel Lennard-Jones vue en Eq.(4.3), d'une façon à ne pas modifier le facteur de structure du système.

Les traceurs ont été insérées dans la boîte de simulation avec une distribution spatiale aléatoire et ils évoluent selon une dynamique newtonienne sans être couplées au bain thermique.

Comme dans le cas précédent, dans chaque simulation, j'ai attendu un certain interval de temps nécessaire à que la dynamique du système devienne stationnaire. Une fois rejointe cette condition j'ai commencé a monitorer l'énergie cinétique des traceurs, donc $T_{eff}(t)$.

Dans le graphique en Fig.4.10 je montre la distribution des vitesses des particules traceurs (pour les 10 traceurs indépendants). Les données représentées par

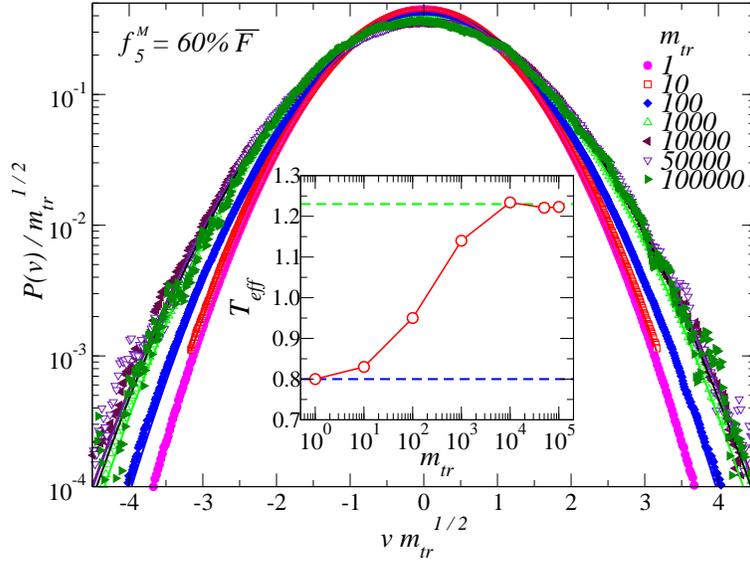


FIG. 4.10 – Fenêtre principale : distribution de probabilité des vitesesses v pour différents traceurs ayant masses M_{tr} . L'intensité de la force du moteur est fixée à $f^M = 60\% \bar{F}$. Les courbes continues sont obtenues par un ajustement gaussien (4.10). Dans la fenêtre secondaire : T_{eff} en fonction de M_{tr} obtenue à partir des ajustements gaussiens des valeurs obtenus par simulation (les points dans la fenêtre principale).

les points son surposées à

$$P(v) = \sqrt{\frac{m_{tr}}{2\pi T_{eff}}} \exp\left(-\frac{m_{tr}v^2}{2T_{eff}}\right), \quad (4.10)$$

où T_{eff} est le seul paramètre d'ajustement. La raison pour laquelle s'applique une distribution Maxwellienne est que le sous-système se comporte comme un système normal immergé dans un environnement, dans ce cas constitué de matière active. La fenêtre secondaire en Fig.4.10 montre le dépendance de T_{eff} en fonction de M_{tr} pour une valeur de l'intensité de la force des moteurs, $f^M = 60\% \bar{F}$. Une particule traceur très légère suit la dynamique rapide (à haute fréquence) de son environnement et mesure ainsi la température du bain thermique (ligne pointillée horizontale en bas). Au contraire une particule traceur lourde suit la dynamique lente (à basse fréquence) de son environnement et mesure ainsi une température plus élevée. Quand la particule traceur est assez lourde pour suivre seulement la dynamique, lente relative au temps de relaxation structurelle de son environnement, elle mesurera la température effective du système (ligne pointillée horizontale en haut), $T_{eff} \sim 1.23$.

Dans le graphique en Fig.4.11 je compare les valeurs de T_{eff} obtenus par

les simulations basées sur les méthodes de Réponse-Corrélation Eq.(4.9), à ceux obtenus à partir de l'énergie cinétique moyenne des traceurs, en accord avec l'Éq.(3.48). Les barres d'erreur représentent l'écart type des valeurs de $T_{eff}(t)$. Comme dans le cas précédent les T_{eff} ainsi mesurées dépendent linéairement des f^M , $T_{eff}/T_{bain} \sim \gamma(f^M/\bar{F})$, avec $\gamma \sim 1$. Les valeurs obtenus avec les deux méthodes se surposent sur presque toute la gamme de f^M , avec seulement une petite différence, (à l'intérieur de l'erreur), en correspondance des valeurs plus élevés de f^M , dont on ne comprends pas l'origine. À la vue de ces résultats on peut conclure que pour le système de particules sphériques motorisées il est possible de définir et mesurer un température effective, liée à l'intensité des moteurs par une simple relation linéaire. Si ces résultats ne sont pas strictement liés au modèle utilisé, le paramètre T_{eff} pourrait devenir très importante dans l'étude des systèmes actifs, par exemple en biologie. En effet la connaissance du graphique en Fig.4.11 permet, à partir d'une simple mesure de T_{eff} , de remonter à l'information relative aux forces actives qui portent le système hors équilibre. Dans un système biologique ça signifierait que en mesurant T_{eff} on pourrait comprendre quel type de processus chimique est à la base de l'activation du système.

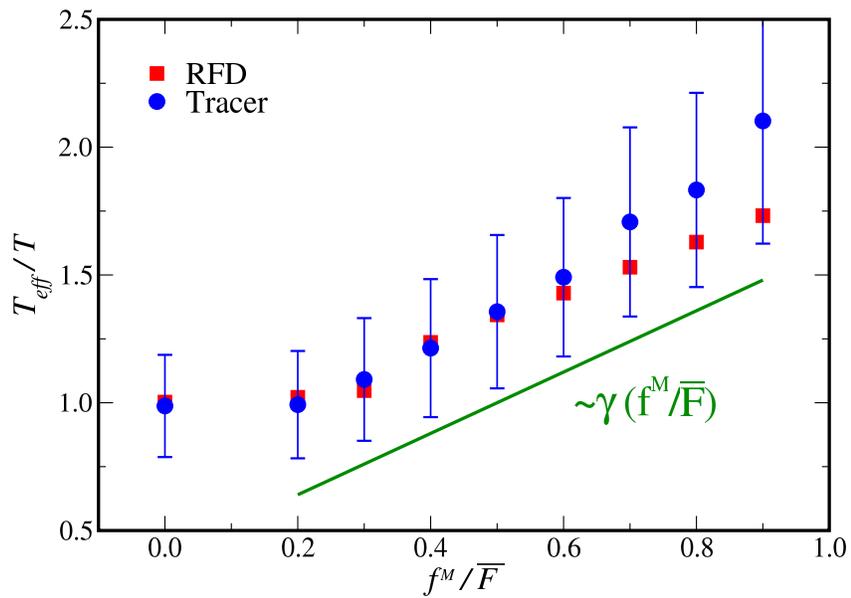


FIG. 4.11 – Comparaison des températures effectives en fonction de différentes intensités des forces des moteurs, obtenues avec la méthode de réponse-corrélation, (carrés rouges), et des particules massives (cercles bleus). En vert une courbe « guide », qui montre une dépendance du linéaire entre ces deux quantités.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre j'ai étudié un premier modèle de matière active très simple, un système de particules sphériques motorisées. L'étude de la structure via le facteur de structure statique a montré que le système reste stable sous l'activation des moteurs, la variation de la $S(Q)$ à l'activation des moteurs reste négligeable pour toute la gamme des intensités des forces où le système reste en réponse linéaire. Au contraire l'étude de la diffusivité et de la relaxation structurale montre une forte variation des propriétés dynamiques du système avec l'activation des processus actifs. En particulier le coefficient de diffusion D augmente fortement et le temps de relaxation structurelle τ_α diminue d'une façon importante en augmentant l'intensité de la force des moteurs. L'étude de la relation de fluctuation et dissipation en condition de hors équilibre (Fig.4.8), a montré une violation du TFD, pour toute la gamme des intensités des forces des moteurs testée. Les courbes de réponse et corrélation, ainsi obtenues, présentent un comportement à deux pentes du même type prévu théoriquement pour certains verres structuraux [1, 4, 5], ce qui a permis d'étendre la notion de température effective au cas de la matière active. Dans le dernier paragraphe j'ai montré que la température effective peut être mesurée avec un thermomètre approprié, qui couple avec les modes lents du système, et réalisé, dans ce cas, avec un ensemble de particules massives. Les valeurs de T_{eff} ainsi obtenus coïncident dans l'erreur numérique avec celles obtenues avec la première méthode. Ces premiers résultats sont particulièrement importants car montrent que la T_{eff} est liée d'une façon simple à l'intensité de la force des moteurs. T_{eff} peut donc être considérée comme un paramètre important dans la description des systèmes actifs car sa connaissance nous permet de remonter à l'information relative aux forces non conservatives qui portent ces systèmes hors équilibre. Pour comprendre si les résultats obtenus dans ce chapitre sont spécifiques au modèle utilisé ou, au contraire, plus généraux, dans le prochain chapitre je réaliserai un étude similaire sur un modèle de matière active plus complexe, en cherchant un contact avec les premières expériences réalisées sur des systèmes réels.

Chapitre 5

Modèle de polymères semi-flexibles motorisés

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent j'ai étudié un système de matière active très simple, constitué de particules sphériques motorisées privées de structure interne. J'ai pu vérifier que, en utilisant les forces des moteurs, tel système peut être mis dans un état stationnaire de hors équilibre. Dans ces conditions, l'analyse des courbes de réponse et corrélation, montrées en Fig.4.8, a permis d'observer une violation du théorème de fluctuation-dissipation. Les courbes présentent un comportement à deux pentes, du type prévu pour certains verres structuraux [1, 4, 5] ou observé avec des simulations de liquides cisailés [8, 7]. L'analyse des courbes de réponse et corrélations a permis de mesurer une température effective, supérieure à celle du bain thermique et liée d'une façon simple à l'intensité des forces des moteurs. Ces valeurs de température effective ont été confirmés avec une mesure différente réalisée via un thermomètre approprié, qui se couple avec la dynamique lente du système, constitué d'un ensemble de particules massives (Fig.4.11). Le système de particules sphériques peut être utilisé, par exemple, comme un modèle simple de colonie de bactéries, mais pour des systèmes plus complexes, l'absence de structure interne reste une approximation très forte. Si, par exemple, on prend en considération le cytosquelette, l'un des principaux exemples de matière active en biologie, décrit dans le chapitre 2, on peut observer que ses principaux composants (filaments d'actine, filaments intermédiaires et microtubules) ont une structure filamenteuse. Pour cette raison les premières recherches sur la matière active se sont orientées vers des modèles composés par des filaments interagissants [99]. En suivant cette idée, dans ce chapitre, j'introduirai un second système de matière active plus complexe, composé d'éléments actifs dotés d'une structure interne et ayant la

forme de filaments. Comme dans le cas du système de particules sphériques, j'ai besoin d'un modèle simple, permettant de mettre en évidence l'effet des forces non conservatives, introduites par les moteurs, sur la structure et la dynamique du système. Avec la méthode de la dynamique moléculaire, une implémentation simple d'un tel système peut être réalisée utilisant des polymères semi-flexibles motorisés, évoluant dans un milieu liquide selon une dynamique brownienne. Les détails du modèle seront illustrés dans le prochain paragraphe, et dans les paragraphes suivants je décrirai les résultats des simulations. Comme dans le cas précédent j'étudierai d'abord la structure et la dynamique du système en condition d'équilibre (moteurs étains), et hors équilibre (moteurs allumés), je passerai ensuite à l'étude de la relation de fluctuation-dissipation et de la température effective pour le système porté dans un état stationnaire de hors équilibre. Suite aux résultats obtenus on verra que même si ce modèle reste trop simple pour des comparaisons quantitatives avec des systèmes réels il permet de confirmer que la température effective est un paramètre important dans la description des systèmes actifs, et qu'elle peut être liée d'une façon simple soit aux forces induites par les moteurs, soit à d'autres observables plus faciles à obtenir expérimentalement.

5.2 Modèle des polymères semi-flexibles motorisés

Pour obtenir un système dont les composants actifs ont une forme de filaments, je me suis basé sur le modèle de polymères semi-flexibles proposé par Miura et al. [100]. Ce modèle a l'avantage d'avoir une implémentation facile en dynamique moléculaire et de permettre de varier la flexibilité des polymères et à l'aide de seulement trois paramètres, ce qui rend facile de retrouver les conditions de semi-flexibilité recherchées pour notre système.

À différence du système des particules sphériques, où le diagramme des phases était déjà connu grâce à des précédents travaux [94], dans ce cas le diagramme de phase n'est pas connu a priori. Pour simplifier l'étude de ce système en retrouvant des conditions de simulation analogues à celles étudiées dans le cas des particules sphériques, j'ai choisi de travailler avec un potentiel intermoléculaire purement répulsif. L'absence de la partie attractive permet en effet d'avoir une région des phases plus ample où le système reste liquide, et d'avoir donc une plus grande liberté dans le choix des paramètres de température et densité.

Un autre avantage d'utiliser le potentiel purement répulsif est de pouvoir choisir un rayon de troncature r_c plus court, ce qui réduit sensiblement le nombre d'interactions entre particules, (Fig.3.3), et donc de réduire les temps de simulation.

Le système est donc constitué de N_p polymères, interagissant via un potentiel Lennard-Jones purement répulsif. Chaque polymère est constitué par N_m monomères. Chaque monomère constituant les filaments est considéré en contact avec un bain thermique représenté par la combinaison des forces aléatoires et des termes de frottements, les effets hydrodynamiques sont négligés. L'évolution temporelle des vitesses v_i des monomères sera donné par l'équation de Langevin Eq.(4.1). Le schéma des différentes forces d'interactions contenues dans ce modèle est montré en Fig.5.1. Dans l'Eq.(4.1), \mathbf{f}_i^s est la force agissant sur chaque particule i due aux autres particules :

$$\mathbf{f}_i^s = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U_{tot}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Le potentiel $U_{tot}(r)$ a deux contributions :

$$U_{tot}(r) = U_{intra}(r) + U_{inter}(r), \quad (5.1)$$

$U_{inter}(r)$ décrit l'interaction entre monomères appartenant à polymères différents et $U_{intra}(r)$ décrit l'interaction entre les monomères appartenant au même polymère,

$$\begin{cases} U_{inter}(r) = U_{LJ}^{inter}(r), \\ U_{intra}(r) = U_H^{intra}(r) + U_{LJ}^{intra}(r). \end{cases} \quad (5.2)$$

Chaque monomère appartenant à des polymères différents interagit avec un potentiel Lennard-Jones, U_{LJ}^{inter} , tronqué et décalé d'une façon à obtenir un potentiel

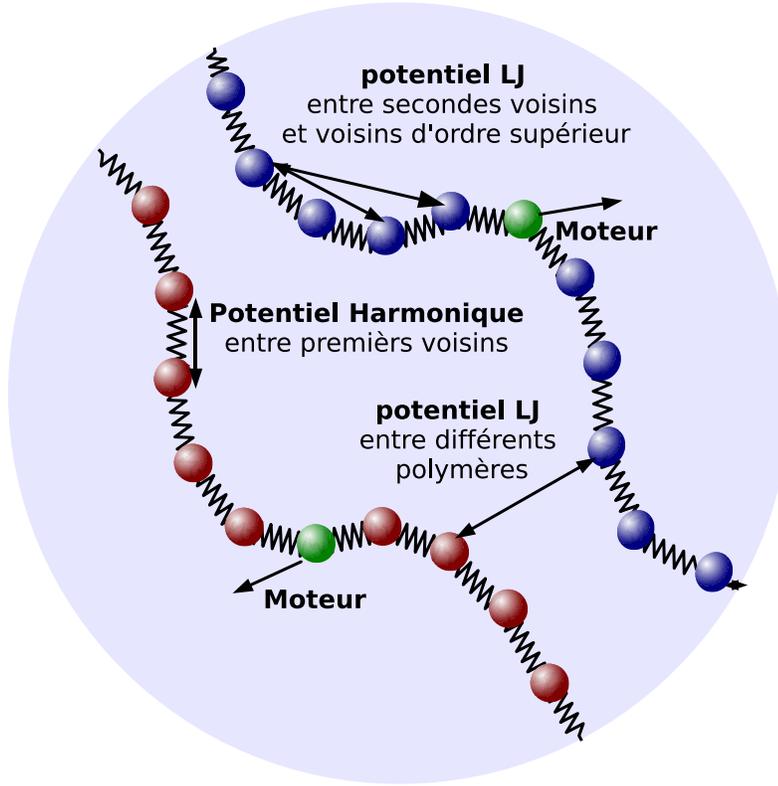


FIG. 5.1 – Schéma des interactions entre polymères

purement répulsif. On choisit un rayon de troncature $r_c = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ (correspondant au minimum du potentiel L-J), et on rajoute au potentiel sa valeur en correspondance de r_c :

$$U_{LJ}^{inter}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + U(r_c), \quad (5.3)$$

on obtient donc un potentiel répulsive pour $r < r_c$ et nulle pour $r \geq r_c$.

Le potentiel intramoléculaire U_{intra} est obtenu comme somme de deux interactions : la première, U_H^{intra} , est une interaction harmonique qui agit entre premier voisins. La seconde, U_{LJ}^{intra} , est une interaction Lennard-Jones purement répulsive qui agit entre les seconds voisins et ceux d'ordre supérieurs. Le potentiel harmonique a la forme suivante :

$$U_H^{intra}(r) = k(r - r_0)^2, \quad (5.4)$$

où k est la constante d'élasticité, r et r_0 sont respectivement la distance et la distance d'équilibre entre premiers voisins. La rigidité de la chaîne de monomères constituant les polymères est obtenue à l'aide de la seconde partie du potentiel

intramoléculaire [100] :

$$U_{LJ}^{intra}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{S}{r} \right)^{12} - \left(\frac{S}{r} \right)^6 \right] + U(r_c^{intra}). \quad (5.5)$$

Il s'agit d'une interaction Lennard-Jones qui agit entre tous les monomères appartenant au même polymère sauf les premiers voisins. Le potentiel est tronqué et décalé avec un rayon de troncature $r_c^{intra} = 2^{\frac{1}{6}}S$, ce qui le rend purement répulsif. Le choix de la valeur des paramètres k , r_0 et S permet de contrôler la rigidité des polymères et d'obtenir ainsi des polymères flexibles, semi-flexibles ou semi-rigides [100]. Le terme \mathbf{f}_i^M dans l'Eq.(4.1) représentant la force du moteur agissant sur chaque polymère i . Les moteurs sont attachés au monomère central dans chaque polymère. Comme dans le cas précédent leur effet est obtenu par une série d'impulsions isotropiques générées par un processus stochastique dont les paramètres sont :

1. Le nombre de polymères que, à un temps donné, sont attachés à un moteur. Cette valeur, donnée en pourcentage sur le nombre total de polymères, est constant durant toute la simulation. Pendant la simulation les polymères avec un moteur activé peuvent changer, mais le nombre total de moteurs activés restera constant.
2. Intensité et direction de la force développée par les moteurs. L'intensité est indiquée en pourcentage de la force moyenne agissant sur un système passif équivalent $\bar{\mathbf{F}} = -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_{ij}$. La direction varie aléatoirement d'un moteur à l'autre et entre deux activations différentes du même moteur, avec une distribution uniforme.
3. Le temps d'activation τ_M , est le temps pendant lequel le moteur reste allumé. Pendant un temps τ la force agira sur un polymère à chaque pas de simulation, avec intensité et direction constantes. τ_M est indiqué en nombre N de pas de la simulation. Le choix de la valeur de τ_M a été faite en tenant compte de deux contraintes : la première est que dans chaque simulation on doit avoir un grand nombre de différentes activations des moteurs, de façon telle que leurs effets sur la dynamique relaxationnelle ne soit pas d'introduire un cisaillement. Le temps total de simulation t_{tot} pose donc une limite supérieure au choix de τ_M , $\tau_M \ll t_{tot}$. La seconde est que pour des valeurs trop petits, l'énergie introduite dans le système par les moteurs serait rapidement dissipée par le bain thermique, dans ce cas le système resterait trop près de l'équilibre.

Dans le prochain paragraphe j'étudierai la structure et la dynamique de ce système en conditions d'équilibre.

5.3 Simulations à l'équilibre

Comme pour le modèle des particules sphériques, j'analyserai d'abord la structure et la dynamique du système à l'équilibre (sans activation des moteurs). Les simulations d'équilibre serviront ensuite comme référence pour le système hors équilibre, me permettant de mettre en évidence l'effet des moteurs sur les propriétés structurales et dynamiques du système.

La première étape dans la simulation de notre système est la préparation de la configuration initiale. Dans le cas du système des polymères motorisés cette procédure nécessite d'une attention particulière. En particulier il faut réaliser une configuration où aucun monomère se surpose, car dans ce cas le potentiel L-J tendant à l'infini causerait des erreurs numériques, donc l'arrêt du code de simulation. Cette condition est simple à réaliser pour des systèmes où les molécules sont de petite taille ou en nombre réduit. Dans notre cas on veut utiliser des polymères longs par rapport à leur épaisseur et en nombre suffisant pour pouvoir étudier les propriétés statistiques du système. Ces conditions ont nécessité la réalisation d'un algorithme séparé qui introduit dans la boîte de simulation un polymère à la fois, avec une orientation aléatoire et vérifie qu'il ne se surpose pas aux autres, précédemment introduits.

La première configuration est toujours réalisée à très basse densité et température pour permettre à l'algorithme de ranger correctement tous les polymères dans la boîte de simulation dans un temps raisonnable. Une fois cette première configuration réalisée, il faut exécuter une chaîne de simulations (où la configuration finale de l'une devient celle initiale de la successive), en augmentant lentement la densité et température, jusqu'à rejoindre les valeurs désirées. Un exemple de configuration initiale ainsi obtenue est montré en Fig.5.2. Pour toutes les simulations qui suivent j'ai fixé les valeurs pour $k = 9000$, $r_0 = 0.4$ et $S = 1$, ces valeurs permettent d'obtenir des polymères semi-flexibles [100].

Comme dans le cas des particules sphériques le choix d'une valeur élevée pour le coefficient de frottement, ($\xi = 10$), nous permet d'obtenir une dynamique dans un régime de sur-amortie, condition utilisée pour décrire la dynamique des macromolécules dans les modèles biologiques [71].

Pour le choix de la longueur des polymères j'ai réalisé différentes simulations et étudié la structure et la dynamique du système, en équilibre thermodynamique, en fonction du nombre de monomères N_m pour chaque polymère. Dans les prochains paragraphes je montrerai qu'une bonne choix pour ce paramètre est $N_m = 21$. En effet on pourra observer que pour $N_m < 21$ soit la structure que la dynamique changent d'une façon importante, pour des valeurs de $N_m > 21$ la structure et la dynamique du système changent très peu. Des valeurs plus grandes de $N_m = 21$ n'apportait pas plus d'information, mais aurait l'inconvénient de augmenter considérablement les temps des simulations ou de réduire le nombre

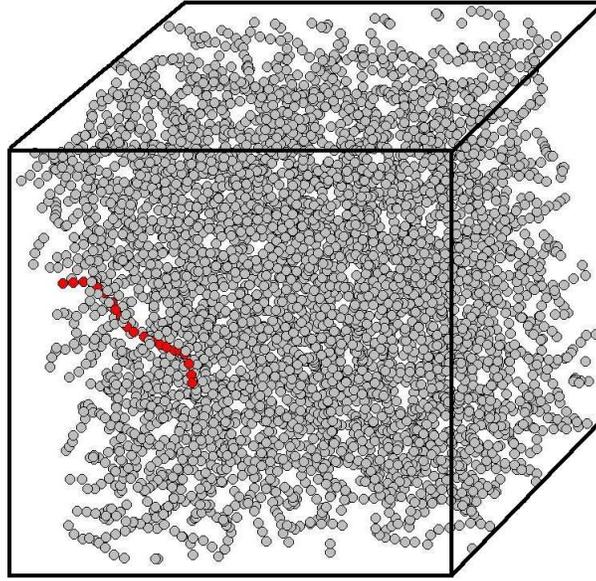


FIG. 5.2 – Configuration initiale pour un système de 250 polymères de 21 monomères chacun

de polymères dans le système.

Comme dans le cas précédent, pour rendre plus simple l'analyse des propriétés du système en conditions de hors équilibre, je concentrerai attention dans l'étude d'un point stable de la phase liquide, à une température $T = 0.8$ et à une densité $\rho = 1$. Dans la suite de ce paragraphe, je montrerai les résultats des simulations réalisées pour plusieurs systèmes qui diffèrent par le nombre de monomères pour chaque polymère. Ces systèmes contiennent un nombre de polymères $N_p = 250$ et un nombre de monomères par polymère variable $N_m = 5, \dots, 101$. Tous les résultats seront présentés en utilisant les unités Lennard-Jones standard [78].

5.3.1 Structure à l'équilibre

J'ai commencé par analyser la structure du système passif (moteurs éteints) en fonction des différentes longueurs des polymères. Le facteur de structure statique, est défini par l'Eq.(4.5), où N sera ici le nombre total de monomères contenus dans le système $N \equiv N_{tot} = N_p * N_m$.

Dans la Fig.5.4, je montre les différentes courbes $S(Q)$ relatives aux différentes valeurs de N_m . Toutes les courbes présentent trois pics principaux approximativement à $Q_1^{Max} \sim 4.8$, $Q_2^{Max} \sim 10.7$ et $Q_3^{Max} \sim 15.6$. Le premier pic de $S(Q)$ correspond approximativement à $2\pi/r_{c(LJ)}$, le second à $2\pi/(2 * r_0)$, et le

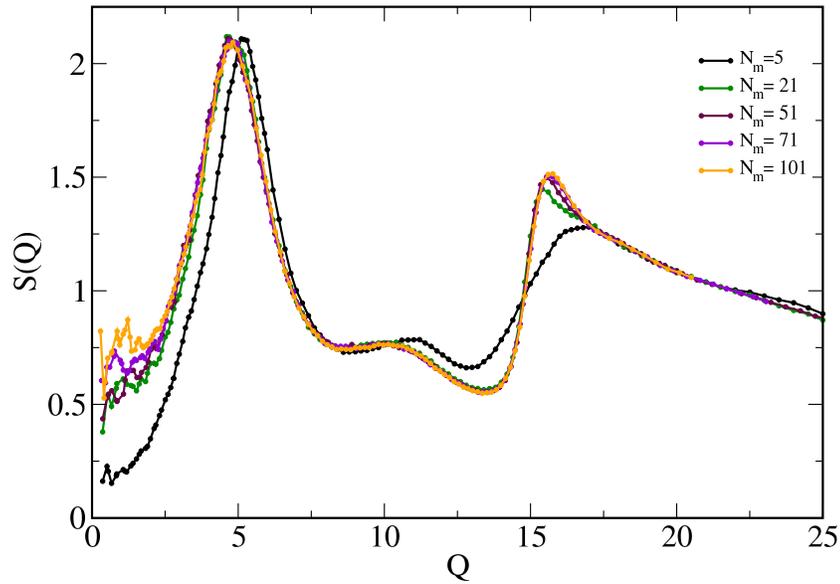


FIG. 5.3 – Facteur de structure statique $S(Q)$ en fonction du nombre de monomères par polymère.

troisième à $2\pi/r_0$, où r_0 est la distance entre premiers voisins et $r_{c(LJ)} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ le rayon de troncature du potentiel Lennar Jones intermoléculaire. On peut remarquer que après une forte variation des $S(Q)$ à N_m petits, les courbes relatives à $N_m > 21$ changent très peu.

La forme particulière du facteur de structure peut être mieux comprise dans l'espace réel, en observant le graphique de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ Eq.(3.34), montrée en Fig.5.4. La forme complexe de la $g(r)$, Fig.5.4-a, peut être considéré comme la superposition de deux structures différentes. Une première structure de base obtenue en considérant les monomères appartenant à polymères différents, (Fig.5.4-b), surposée à une deuxième structure triviale relative aux monomères appartenant au même polymère, (Fig.5.4-c), dont le premier pic correspond à la distance entre monomères premiers voisins, le deuxième à celle entre second voisins et ainsi de suite pour les pics d'ordre supérieur. La largeur de ces pics est un effet thermique dû au mouvement vibrationnel des monomères à l'intérieur du même polymère.

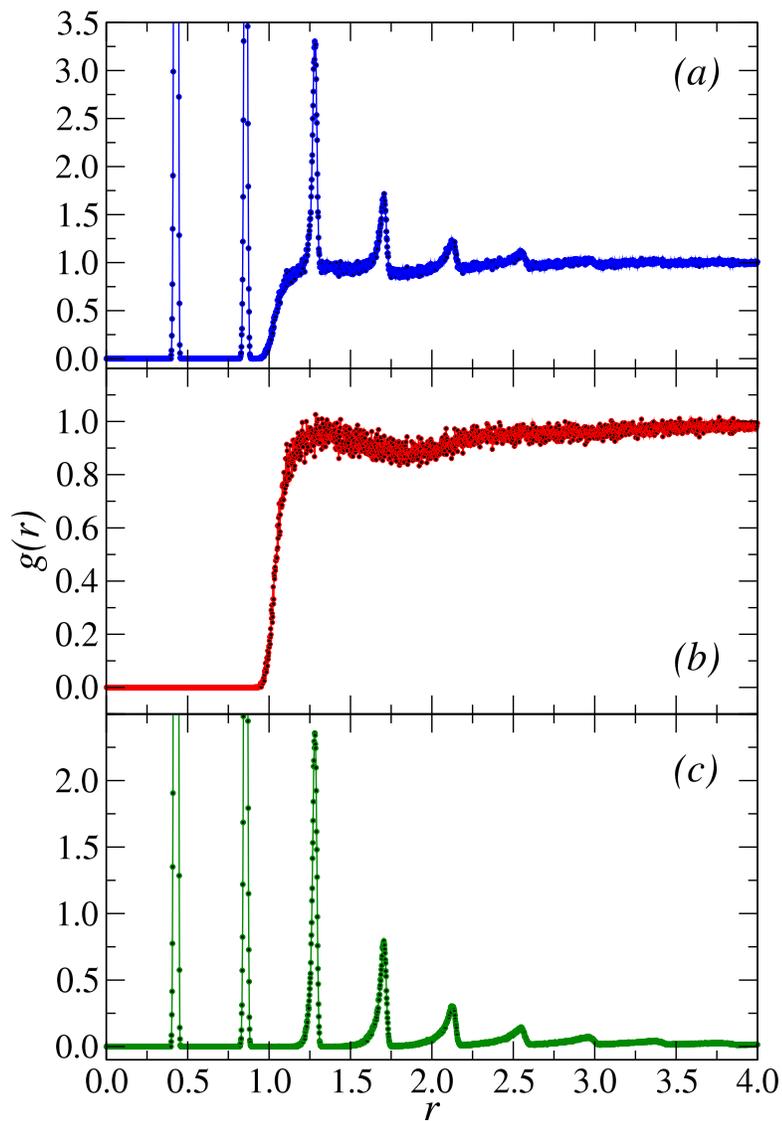


FIG. 5.4 – Fonction de corrélation de paire $g(r)$, calculé pour le système de polymères semi-flexibles à l'équilibre, $f^M = 0$, avec $N_m = 21$. *a*) Fonction de corrélation de paire $g(r)$, relative à tous les monomères du système. *b*) Fonction de corrélation de paire relative aux monomères appartenant à polymères différents. *c*) Fonction de corrélation de paire relative aux monomères appartenant au même polymère.

5.3.2 Dynamique à l'équilibre

Comme dans le cas des particules sphériques, on analyse la dynamique du système à l'équilibre en étudiant l'évolution dans le temps du déplacement carré moyen, et de la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité.

Le déplacement carré moyen est calculé avec la relation Eq.(4.6), où dans ce cas $N \equiv N_{tot} = N_m * N_p$, est le nombre totale de monomères dans le système, $\mathbf{r}_i(t)$, $i = 1, \dots, N_{tot}$ sont les positions des monomères au temps t . La représentation graphique de $\Delta r^2(t)$ en fonction du temps, pour différents valeurs de N_m est montrée en Fig.5.5. On peut observer que pour tous les valeurs de N_m , le système présente une dynamique ballistique à temps courts, qui devient diffusive à temps longs. Le coefficient de diffusion des monomères D , calculé à partir de $\Delta r^2(t)$, via l'Eq.(4.7), diminue d'abord rapidement en fonction de N_m pour $N_m < 21$, pour devenir presque constant pour $N_m > 21$ (fenêtre dans la Fig.5.5).

L'autre quantité qui permet d'analyser la dynamique du système est la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité Eq.(4.8) [95].

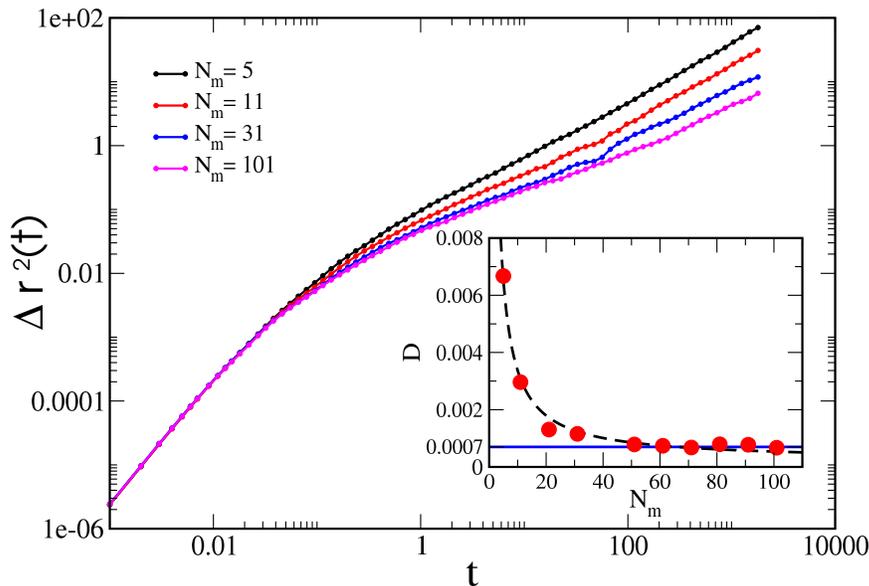


FIG. 5.5 – Déplacement carré moyen $\Delta r^2(t)$ en fonction du nombre de monomères par polymère N_m . Dans la fenêtre le coefficient de diffusion D en fonction de N_m . En bleu la droite $D = 0.007$, à laquelle tendent les coefficients de diffusion pour N_m grands.

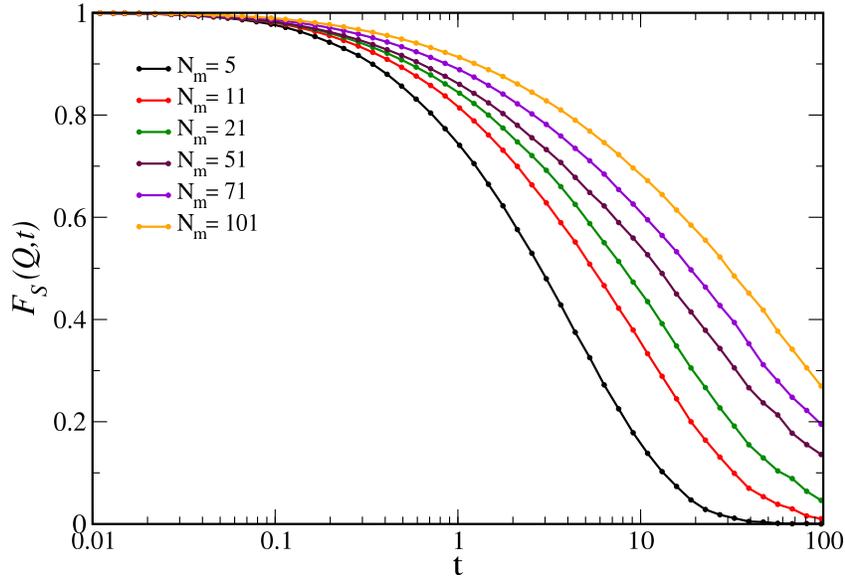


FIG. 5.6 – Fonction de autocorrélation des fluctuations de densité $F_s(Q, t)$, relative aux monomères, en fonction du nombre de monomères par polymère. Toutes les courbes sont calculées en correspondance de $Q = Q_1^{Max}$.

A l'équilibre F_s dépend seulement de Q et t , les différentes courbes dans le graphique en Fig.5.6, montrent F_s dans une échelle logarithmique-linéaire en fonction du temps t , pour différentes longueurs des polymères. On peut remarquer que les différentes courbes tombent à zéro dans une échelle de temps logarithmique, avec un temps de relaxation α , $\tau_\alpha \equiv F_s(Q, \tau_\alpha) = e^{-1}$, qui augmente exponentiellement avec N_m , $\tau_\alpha \sim \exp(\gamma N_m)$, (Fig.5.7-a), avec $\gamma \sim 10^{-2}$. Ce graphique permet de comprendre que, en utilisant des polymères trop longs ($N_m > 21$), on serait obligés d'utiliser de temps de simulation très longs pour observer la dynamique lente du système.

Une ultérieure analyse des temps de relaxation τ_α en fonction de Q , pour $N_m = 21$, confirme une dépendance du type $\tau_\alpha \sim Q^{-2}$ (Fig.5.7-b), exactement comme dans le cas du système de particules sphériques vue dans le paragraphe 4.3.

Les résultats à l'équilibre obtenus dans ce paragraphe seront utilisés comme référence dans le prochain paragraphe où ils serviront à mettre en évidence l'action des moteurs sur la structure et la dynamique du système porté hors équilibre.

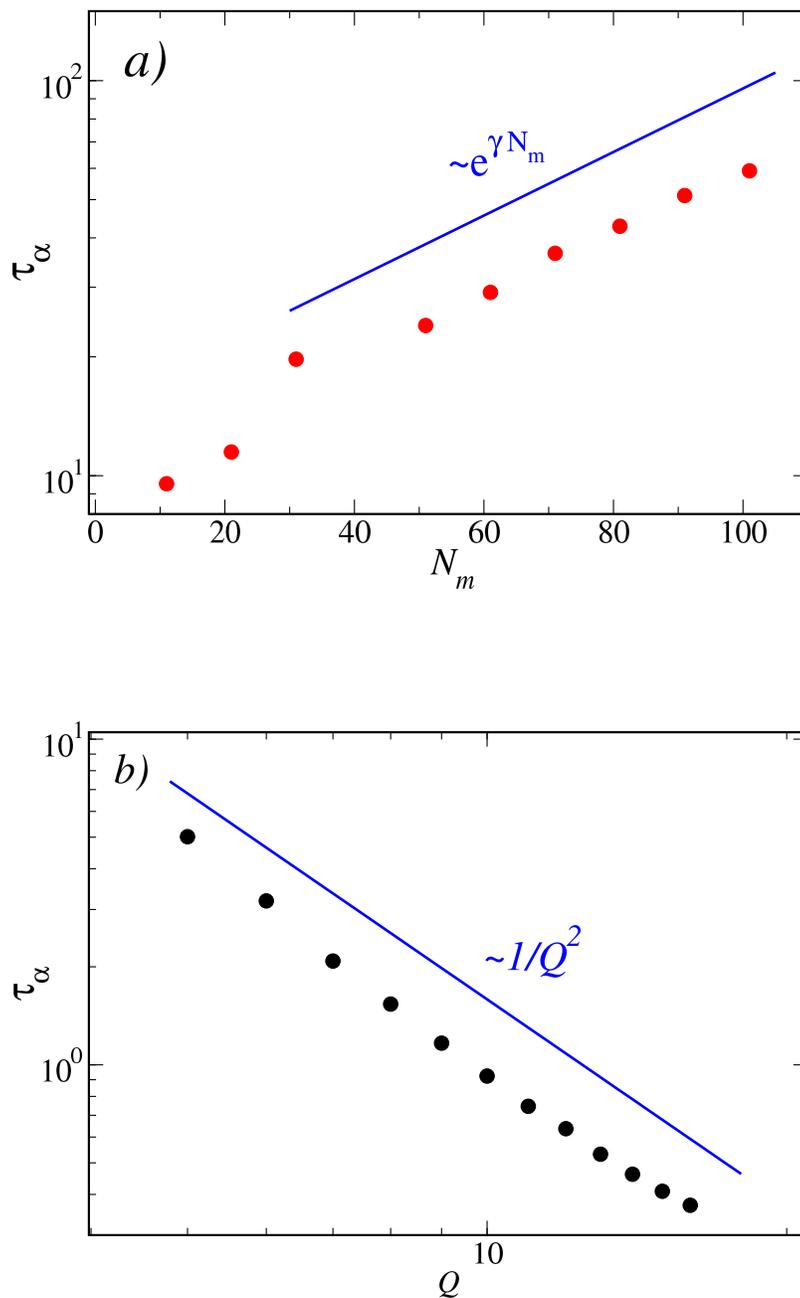


FIG. 5.7 – *a)* Temps de relaxation τ_α , en fonction du nombre de monomères par polymère, calculé à Q_1^{Max} . La courbe « guide » en bleu, montre une dépendance exponentielle entre ces deux quantités. *b)* Temps de relaxation τ_α , en fonction du vecteur d'onde Q , relatif au système avec $N_m = 21$. En bleu une courbe « guide », montrant la dépendance $\tau_\alpha \sim 1/Q^2$

5.4 Simulations hors équilibre

Dans ce paragraphe j'analyserai la structure et la dynamique du système porté dans un état stationnaire de hors équilibre par l'activation des moteurs.

J'analyserai d'abord la structure et la dynamique en fonction de l'intensité des forces des moteurs, qui varie dans une gamme de valeurs dans lequel l'énergie cinétique du système, définie par le bain thermique, reste constant. En effet au dessus d'un certain seuil d'intensité, le bain thermique, auquel le système est couplé, n'est plus capable de dissiper l'excès d'énergie introduit par les moteurs. Dans ce cas le système commence à varier sa température en sortant ainsi de l'état stationnaire. Ensuite je mesurerai la température effective du système en fonction de l'intensité de la force des moteurs, à l'aide des deux méthodes décrites dans le chapitre 3. Avec la première méthode, celle de réponse-corrélation, je vérifierai que même dans ce cas, les graphiques paramétriques de réponse et corrélation présentent un comportement à deux pentes, du même type de celui obtenu pour le système de particules sphériques, qui permet de définir une seule température effective pour chaque intensité de la force des moteurs. La mesure effectuée avec la deuxième méthode confirmera les valeurs de T_{eff} obtenues avec la première.

Dans la partie final du chapitre je mettrai en évidence la possibilité d'un contact entre mes calculs et les premières expériences réalisées sur la matière active. Je suivrai l'idée développée dans l'expérience réalisée par P. Bursac et al. [61, 74], qui ont étudié les propriétés rhéologiques d'une cellule à l'aide de billes-sonde magnétiques. Je montrerai, que la température effective d'un système actif peut être mise en relation avec la diffusivité d'un ensemble de particules massives introduites dans le système, où jouent le rôle des billes-sonde. On verra que cette relation est du type linéaire, et qu'elle semble être assez général car elle peut être rendue indépendante de la température du bain thermique par une simple reparamétrisation.

Toutes les simulations qui suivent sont réalisées en tenant constant les paramètres relatifs au potentiel d'interaction, avec les valeurs utilisées pour les simulations à l'équilibre. Le système simulé est constitué d'un nombre de polymères $N_p = 250$, ayant chacun un nombre monomères $N_m = 21$. Pour étudier la relation entre la dynamique du système et la force de moteurs, j'en ferai varier l'intensité entre une gamme de valeurs $f^M = 10\%, \dots, 100\% \bar{F}$, avec un temps d'activation du moteur fixé à $\tau = 500$ (pas de dynamique moléculaire). Cette valeur s'accorde bien avec la dynamique relaxationnelle du système avec $N_m = 21$, pour laquelle à l'équilibre on a trouvé un $\tau_\alpha \sim 10000$ (pas de dynamique moléculaire), ce qui permet d'avoir un nombre de différentes activations du moteur $n_{act} > 20$ pour chaque simulation. La température microscopique T , le volume de la boîte de simulation V_{box} et le nombre total de particules N_{tot} (donc la densité ρ), seront tenus constants pendant chaque simulation.

5.4.1 Structure hors équilibre

J'ai commencé par comparer la structure du système passif (moteurs éteints) et actif (moteurs allumés). Dans le deux cas le facteur de structure statique $S(Q, t)$, (4.5), devient stationnaire et isotropique après un bref transient : $S(\vec{Q}, t) \rightarrow S(Q)$. En Fig.5.8 je montre $S(Q)$ pour le système passif et pour le système actif avec $f^M = 10\%, \dots, 90\% \bar{F}$. Les courbes hors équilibre changent un peu par rapport à celle d'équilibre, le pics qui diminuent en intensité et leur largeur augmente à augmenter de f^M . Cependant, toutes les courbes maintiennent la même forme, avec trois pics principaux situés approximativement à $Q_1^{Max} \sim 4.8$, $Q_2^{Max} \sim 10.7$ et $Q_3^{Max} \sim 15.6$.

Même si dans ce cas l'effet des moteurs est un peu plus évident que pour système des particules sphériques, on peut quand même observer que l'activation des moteurs n'affecte pas les caractéristiques principales de la structure d'une façon importante.

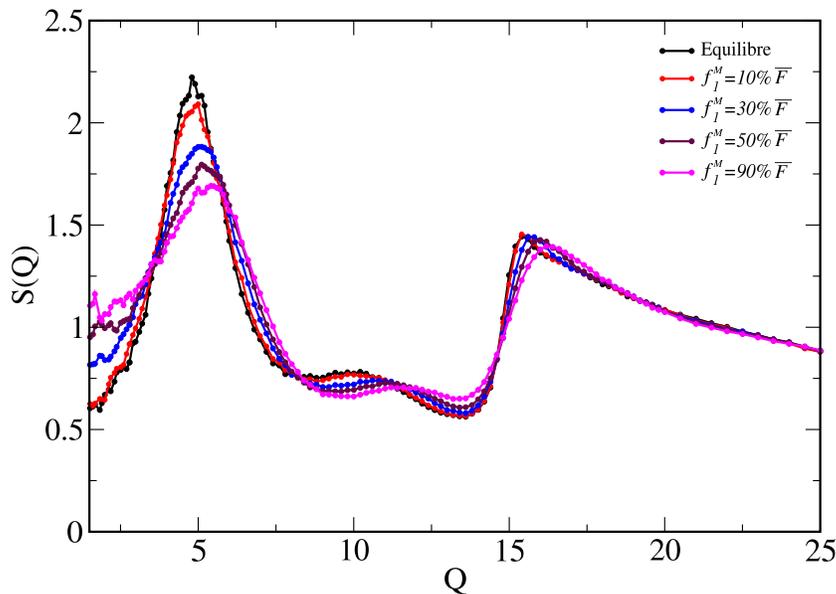


FIG. 5.8 – Facteur de structure statique, $S(Q)$, pour le système en équilibre et porté hors équilibre par les moteurs. Les différentes courbes sont calculées pour différents valeurs de l'intensité des forces des moteurs, $f^M = 10\%, \dots, 90\% \bar{F}$.

5.4.2 Dynamique hors équilibre

Comme pour le système en équilibre (paragraphe 5.3.2), on étudie la dynamique relaxationnelle du système hors équilibre via le déplacement carré moyen $\Delta r^2(t)$, Eq.(4.6), et de la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité $F_s(Q, t)$, Eq.(4.8).

La Fig.5.9 montre $\Delta r^2(t)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de l'intensité de la force des moteurs f^M . On peut observer que, comme dans le cas des particules sphériques, étudié dans le chapitre précédent, l'activation des moteurs a un fort effet sur la dynamique relaxationnelle du système. La dynamique à temps courts, de type ballistique, reste inchangée pour toute la gamme de f^M . Au contraire la dynamique à temps longs, diffusive, change d'une façon importante, avec une forte augmentation de la diffusivité en fonction de l'augmentation de f^M . Cet effet est tant plus évidente si on observe la Fig.5.11-a, où le coefficient de diffusion, varie de plusieurs ordres de grandeur en fonction de f^M .

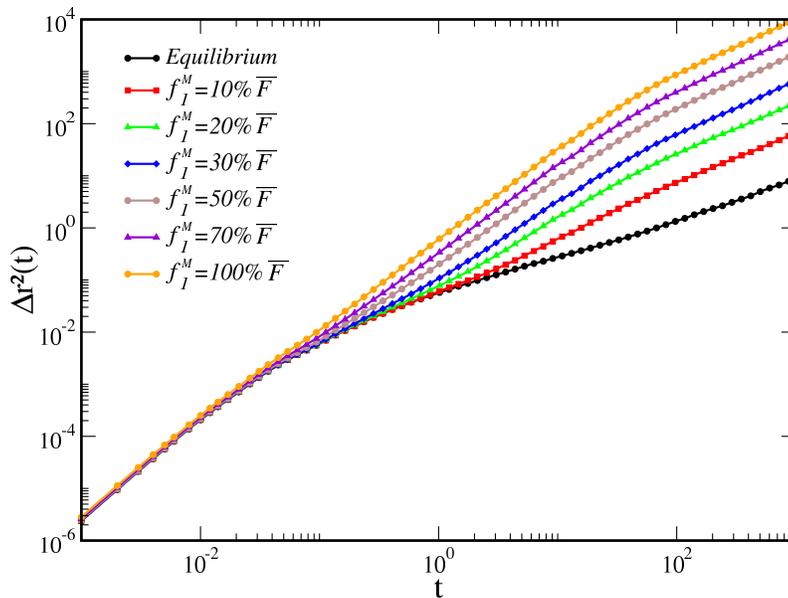


FIG. 5.9 – Déplacement carré moyen Δr^2 en fonction du temps pour différentes valeurs de l'intensité de la force des moteurs, $f^M = 10\%, \dots, 90\% \bar{F}$.

L'importance de l'effet de l'activation des moteurs sur la dynamique du système est confirmé par l'analyse du graphique de la fonction de autocorrélation des fluctuations de densité.

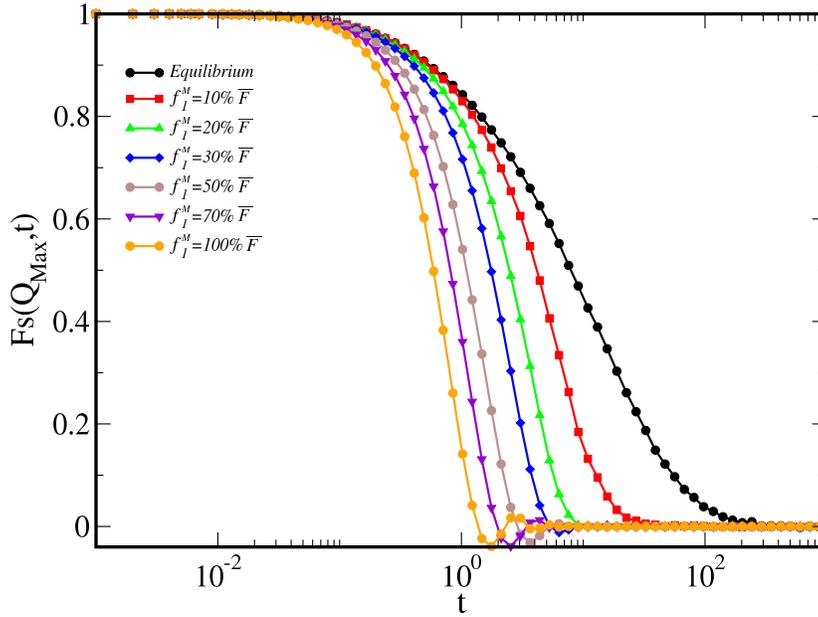


FIG. 5.10 – Fonction de autocorrélation des fluctuations de densité $F_s(Q, t)$, en fonction de l'intensité de la force des moteurs, relative à Q_1^{Max} .

Comme pour le modèle de particules sphériques, sous l'effet des moteurs le système rejoint un état stationnaire isotropique et $F_s(Q, t, t_w)$ dévient indépendant du temps d'attente t_w , ($F_s(Q, t, t_w) \rightarrow F_s(Q, t)$). $F_s(Q, t)$ sera donc définie par l'Eq.(4.8).

La Fig.5.10 montre $F_s(Q, t)$ pour différents valeurs de l'intensité de la force des moteurs f^M . F_s tombe à zéro lentement, dans une échelle de temps logarithmique, mais sa diminution est tant plus rapide tant les forces des moteurs augmentent d'intensité. En Fig.5.11-b j'ai mis en évidence la forte diminution du temps de relaxation τ_α en fonction de f^M . On retrouve ici la même dépendance $\tau_\alpha \sim (f^M/\bar{F})^{-\gamma}$, avec $\gamma \sim 1$ qu'on avait observé pour le système de particules sphériques.

Ces premiers résultats montrent que même pour le système de polymères semi-flexibles motorisés, les forces des moteurs permettent de modifier la dynamique relaxationnelle lente du système sans en modifier celle rapide, et en laissant inaltéré sa structure. Dans la suite je vérifierai donc, si aussi pour ce système, il est possible de définir et mesurer une température effective, et quel est sa relation avec les forces des moteurs.

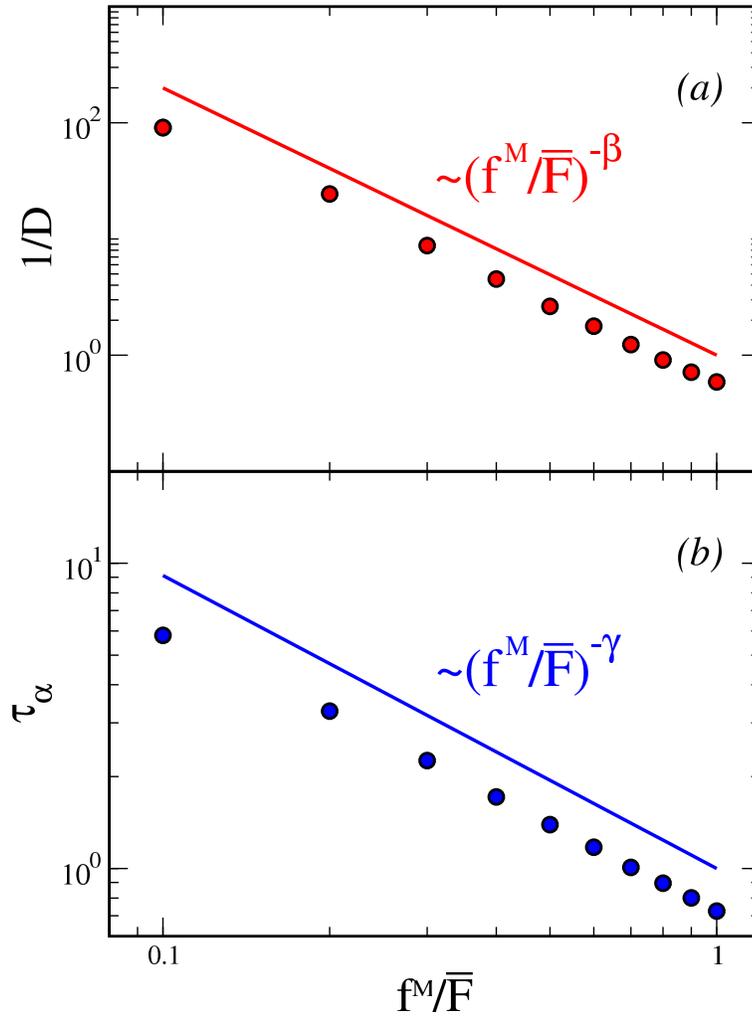


FIG. 5.11 – *a*) L'inverse du coefficient de diffusion $1/D$ en fonction de l'intensité de f^M/\bar{F} . La courbe en rouge met en évidence une dépendance en loi de puissance entre ces deux quantités, $1/D \sim (f^M/\bar{F})^{-\beta}$, avec $\beta \sim 2$. *b*) Temps de relaxation τ_α , en fonction de l'intensité de la force des moteurs. En bleu une courbe « guide », montrant une dépendance en loi de puissance, $\tau_\alpha \sim (f^M/\bar{F})^{-\gamma}$, avec $\gamma \sim 1$.

5.4.3 Température effective

Pour calculer la température effective du système de polymères semi-flexibles motorisés, j'utiliserai la même procédure déjà testée sur le modèle plus simple de particules sphériques. En particulier j'étudierai d'abord la RFD, ensuite je réaliserai une mesure indépendante basée sur la méthode des des particules massives. Les résultats des simulations seront donc comparés entre eux et avec ceux obtenus pour le modèle précédent.

Pour chaque intensité de la force des moteurs f^M , j'ai donc porté le système dans un état stationnaire de hors équilibre, ce qui assure la validité de l'Eq.(1.10). À partir de l'instant t_0^* j'ai commencé à perturber l'hamiltonien du système via l'Eq.(3.43) et à monitorer l'évolution temporelle de l'observable $A(\tau)$, (Eq.(3.40)), avec $\tau = t - t_0^*$. La réponse intégrée $\chi(\tau)$, Eq.(3.45), a été calculée en moyennant sur 100 trajectoires indépendantes du système et 100 réalisations différentes du champ des charges ϵ . La fonction de corrélation associée $C(\tau) = F_s(Q_1^{Max}, \tau)$, a été calculé en moyennant sur 100 trajectoires indépendantes imperturbées.

La Fig.5.12, montre les courbes paramétriques $\chi(C)$, obtenues en utilisant τ comme paramètre [3].

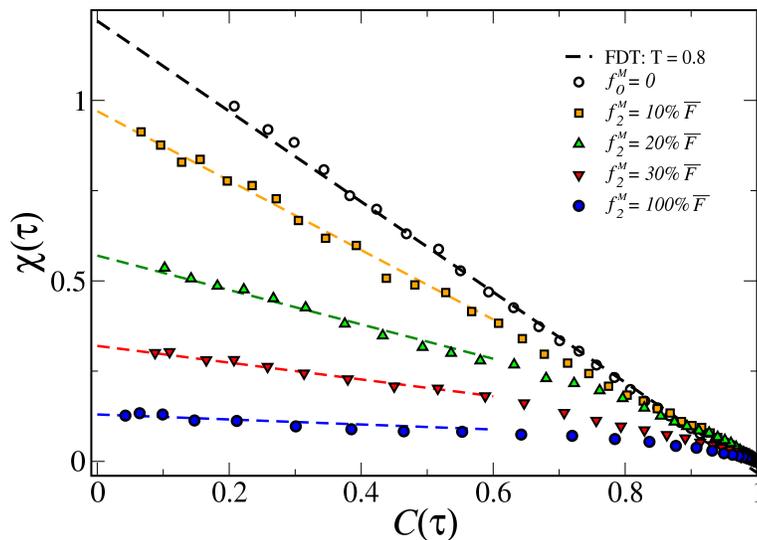


FIG. 5.12 – Représentation paramétrique de la RFD dans le cas de la matière passive et active. La ligne pointille en noire correspond à la prévision théorique du TFD, pour le système à l'équilibre pour $T = 0.8$. En couleurs les données relatives au système hors équilibre, pour différentes intensités des forces des moteurs.

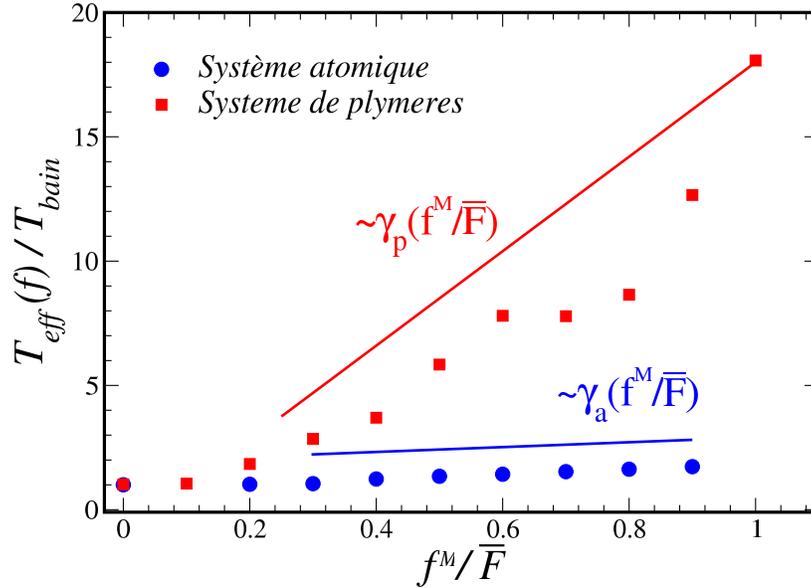


FIG. 5.13 – Température effective mesurée avec la méthode de réponse-corrélation, pour les système de polymères, carrés rouges, et pour le système de particules sphériques, cercles bleus. Les courbes « guide », en rouge et en bleu montrent respectivement la relation linéaire entre T_{eff} et f^M pour les système de polymères et celui de particules sphériques.

Dans le cas à l'équilibre le TFD est vérifié, et moins l'inverse de la pente de $\chi(C)$, est la température du bain thermique, $T = 0.8$. Hors équilibre, on retrouve ici le comportement à deux pentes des courbes $\chi(C)$, comme dans le modèle précédent. À temps courts, $C \rightarrow 1$, la dynamique rapide du système est peu influencé par les les forces des moteurs, au contraire de celle à temps longs, $C \rightarrow 0$, qui en est fortement dépendante. En Fig.5.13 je montre les valeurs de T_{eff} obtenues à partir d'une extrapolation linéaire des courbes en Fig.5.12, comparés à ceux obtenus pour le système de particules sphériques.

On peut observer que le système des polymères est plus sensible à la force des moteurs, que celui de particules sphériques, car la variation de T_{eff} en fonction de f^M est ici plus importante. Néanmoins ces deux quantités conservent une dépendance linéaire $T_{eff}/T_{bain} \sim \gamma_p(f^M/\bar{F})$, avec ici $\gamma_p \sim 20$.

À ce point il reste à vérifier si, même dans ce cas, les températures effectives ainsi obtenues correspondent à celles mesurées avec la méthode des particules massives.

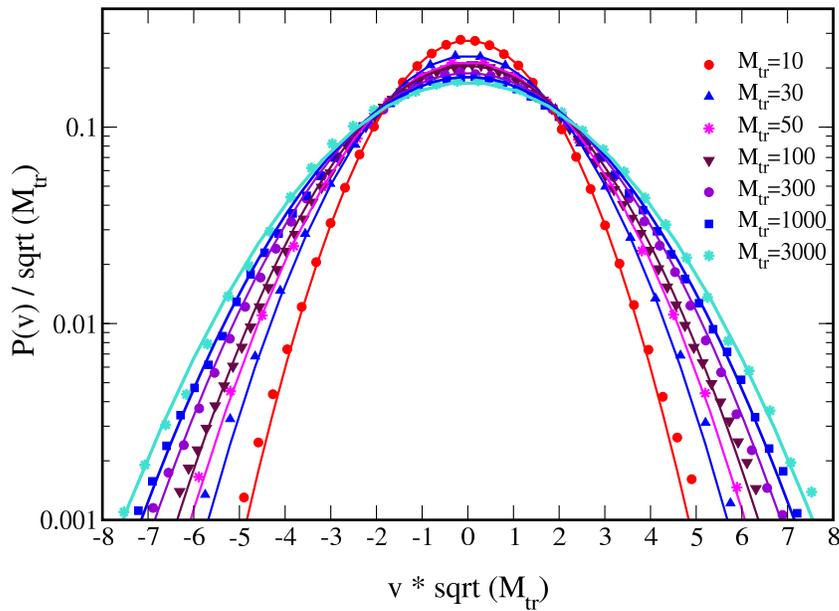


FIG. 5.14 – Distribution de probabilité des vitesses v pour différents traceurs ayant masses m_{tr} . L'intensité de la force du moteur est fixée à $f^M = 50\% \bar{F}$. Les courbes continues sont obtenues par un ajustement Gaussien (4.10).

Pour cela, j'ai procédé comme pour le modèle précédent, j'ai donc couplé le système actif avec un sous-système constitué par $N_{tr} = 10$ traceurs, ayant masse $M_{tr} \gg m$, en utilisant le potentiel $U_{LJ}^{inter}(r)$ défini en Eq.(5.3), afin de ne pas modifier la structure du système. Comme dans le cas précédent les traceurs ont été insérées dans la boîte de simulation avec une distribution spatiale aléatoire et leur énergie cinétique a été mesurée à partir du moment où la dynamique du système devenait stationnaire.

Le graphique en Fig.5.14, montre la distribution des vitesses des traceurs, pour différentes M_{tr} . Les données représentées par les points sont surposées aux courbes de $P(v)$ Eq.(4.10), où T_{eff} est le seul paramètre d'ajustement. Comme pour le modèle précédent, pour toute la gamme de M_{tr} , les vitesses des traceurs suivent une distribution Maxwellienne.

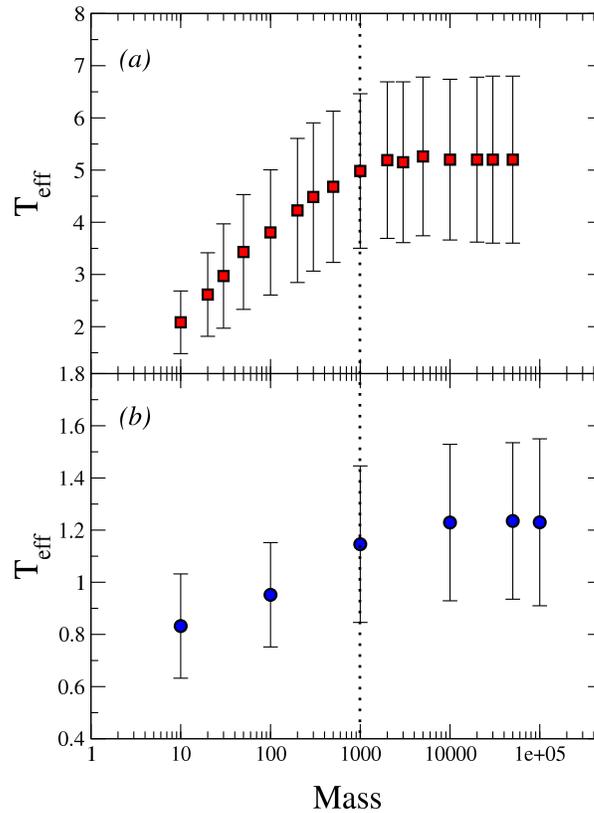


FIG. 5.15 – Température effective en fonction de la masse des traceurs, calculée pour le système de polymères (a), et pour le système de particules sphériques (b). Les barres d'erreur représentent l'écart type des valeurs de $T_{eff}(t)$.

Dans le graphique en Fig.5.15, je montre la dépendance T_{eff} de M_{tr} , calculée pour $f^M = 50\% \bar{F}$, comparée à celle obtenue pour le système de particules sphériques. Dans le deux cas, pour $M_{tr} \geq 1000$ les traceurs suivent la dynamique à basse fréquence de leur environnement, en mesurant ainsi sa température effective.

Dans le graphique en Fig.5.16, je montre la température effective avec les deux méthodes. On peut vérifier que dans le cas des polymères semi-flexibles, les deux mesures concordent, et que la température effective dépend de la force des moteurs via une relation linéaire, comme dans les cas du système de particules sphériques. Le fait que deux systèmes actifs si différentes donnent des résultats qualitativement analogues, confirment l'importance de la température effective

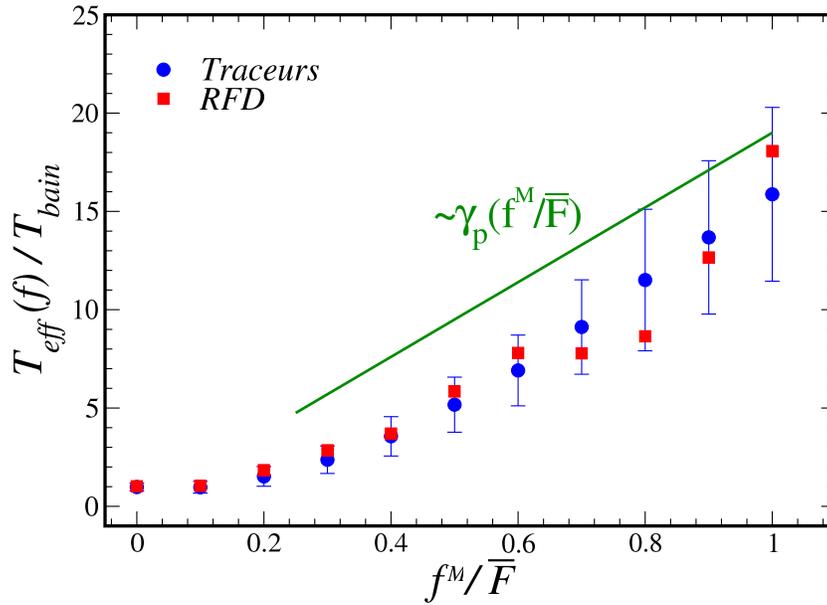


FIG. 5.16 – Température effective en fonction de l'intensité de la force des moteurs obtenue avec la méthode de réponse et corrélation ,carrés rouges, et avec celle des particules massives, points bleus. Les barres d'erreur représentent l'écart type des valeurs de $T_{eff}(t)$ mesurés par les traceurs. La courbe « guide » en vert montre une dépendance du linéaire entre T_{eff} et f^M .

dans la description des état de hors équilibre des systèmes actifs. Il devient donc intéressant de vérifier si ce paramètre peut être mis en relation avec d'autres observables de plus simple accès expérimentale que les forces actives.

5.4.4 Relation température-effective diffusion : méthode des billes sonde

Dans ce paragraphe je veux répondre à la question si la température effective peut être mise en relation simple avec des quantités physiques, faciles à obtenir expérimentalement.

Il y a encore peu d'expériences réalisées sur la matière active, une expérience récente susceptible d'être mise en relation avec mes calculs, est celle proposée par P. Bursac et al. [61, 74], (décrite dans le paragraphe 2.4).

En particulier dans cette expérience il est montré qu'il est maintenant possible d'attacher des particules micrométriques (particules sonde) au cytosquelette, suivre leurs trajectoires via microscopie optique, et d'en calculer le déplacement carré moyen en fonction de différents paramètres thermodynamiques de la cellule, comme par exemple la température.

En suivant cette idée j'ai introduit dans le système un ensemble de particules sonde (Fig.5.17), comme pour le cas de la mesure directe de la température effective, mais dans ce cas j'ai étudié leur dynamique pour déterminer si elle peut être mise en relation avec la dynamique de la matrice des polymères actifs.

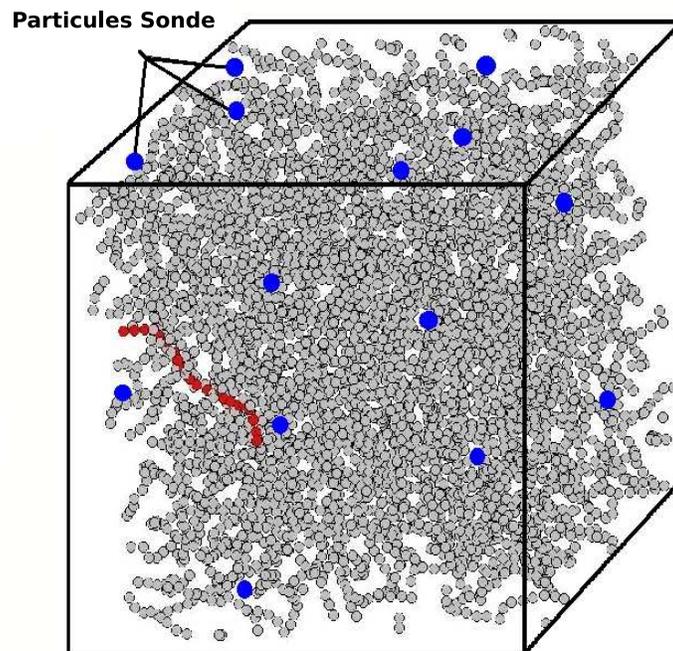


FIG. 5.17 – Exemple de configuration initiale d'un système des polymères semi-flexibles dans lesquels sont introduites les particules sonde (en bleu).

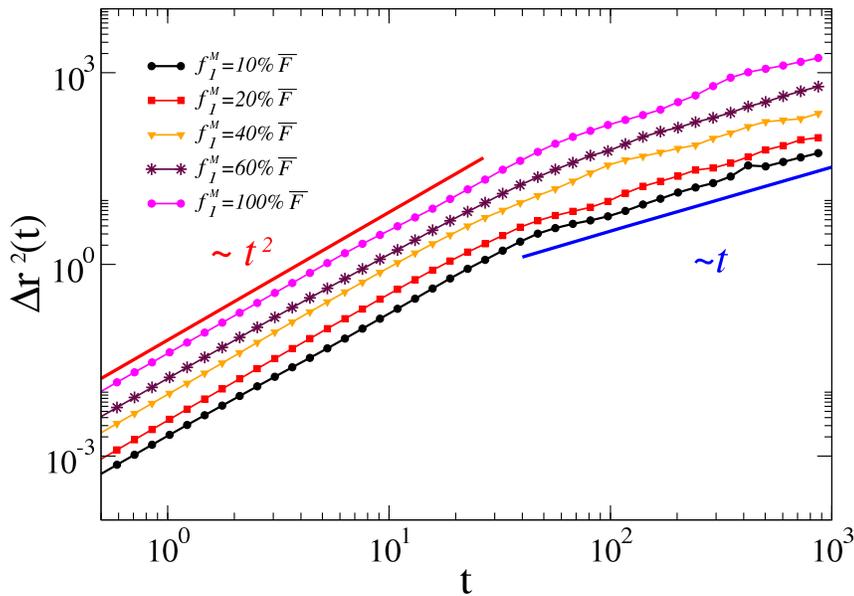


FIG. 5.18 – Déplacement carré moyen $\Delta r^2(t)$ des particules sonde en fonction du temps, pour différentes valeurs de l'intensité de la force des moteurs. À temps courts la dynamique des particules sonde est de type ballistique, courbe « guide » rouge $\sim t^2$. À temps longs leur dynamique est de type diffusive, courbe « guide » bleu $\sim t$.

Le déplacement carré moyen des particules sonde montré en Fig.5.18, décrit une dynamique du type ballistique à temps courts, et diffusive à temps longs, avec une diffusivité qui augmente en fonction de f^M . Cet effet est similaire à celui observé par P. Bursac et al. [61, 74], montré en Fig.2.10-a, où les courbes $\Delta r^2(t)$, relatives aux particules sonde attachées au cytosquelette actif, (en présence de ATP), sont calculés en fonction de la température du bain thermique.

Dans la Fig.5.19, je montre un exemple de la trajectoire d'une particule massive, en équilibre (moteurs éteints) et hors équilibre (moteurs allumés). On peut observer que la particule sonde suit une dynamique du type intermittent, du même type de celui observé expérimentalement dans le cytosquelette actif, montré en Fig.2.10-b [61, 74].

À partir du déplacement carré moyen des particules sonde en fonction du temps, l'Eq.(4.7) permet de calculer leur coefficient de diffusion pour toutes les intensité des forces des moteurs f^M .

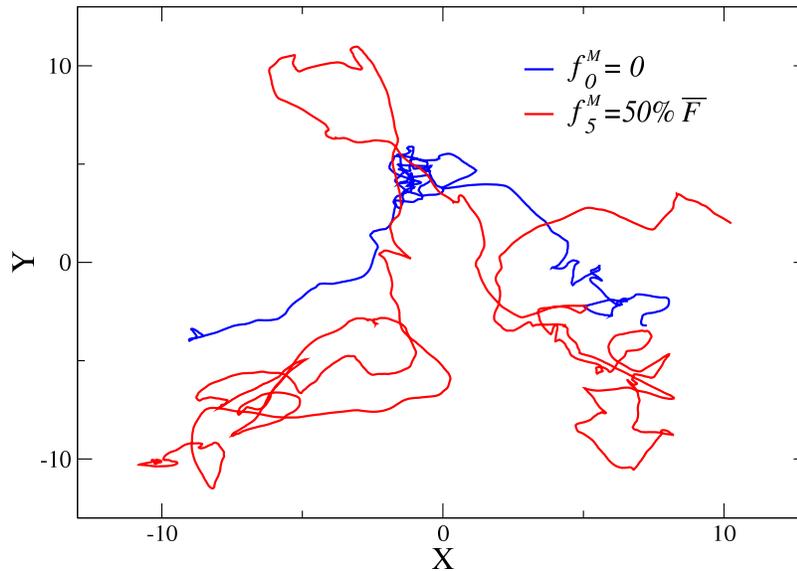


FIG. 5.19 – Projection sur le plan X-Y de de trajectoire d'une particule sonde, à l'équilibre (en noir) et hors équilibre (en rouge).

Si on réalise un graphique paramétrique du coefficient de diffusion des sondes en fonction de la température effective de la matrice de polymères, en utilisant f^M comme paramètre, il devient donc possible de vérifier s'il existe une relation simple entre ces deux quantités.

La Fig.5.20 montre le graphique paramétrique de $D\rho/T_{bain}$ en fonction de T_{eff}/T_{bain} , où $\rho = N_m/V$ est la densité du système et T_{bain} la température du bain thermique. D est le coefficient de diffusion des particules massives et T_{eff} la température effective de la matrice des polymères, calculés en correspondance des mêmes valeurs de f^M . Les courbes ont été calculées à trois différentes températures du bain thermique $T_b = 0.5$, $T_b = 0.8$ et $T_b = 3.0$ avec densité fixée $\rho = 1$, et pour trois valeurs de la densité $\rho = 0.8$, $\rho = 1$ et $\rho = 1.2$ à une température fixée $T_b = 0.8$.

On peut observer que, avec une simple reparamétrisation, le coefficient de diffusion et la température effective sont liés par une relation linéaire. Cette relation semble être assez générale car elle est indépendante tant de la température du bain thermique que de la densité du système. Ce résultat est particulièrement important car il permet d'obtenir la température effective du système actif à partir

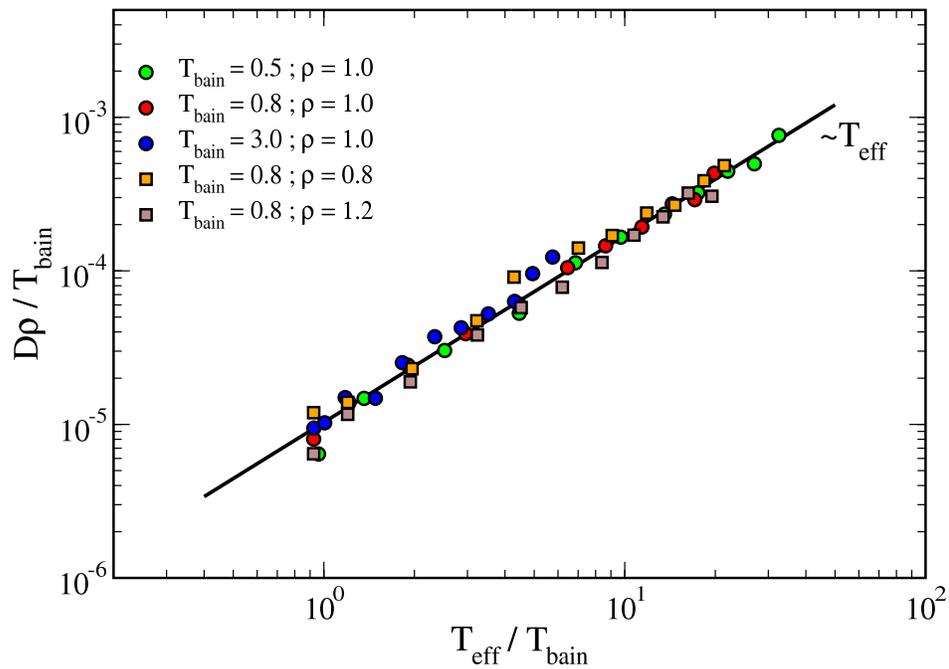


FIG. 5.20 – Graphique du coefficient de diffusion en fonction de la température effective. Les trois séries de valeurs obtenues pour trois températures $T_b = 0.5$ (en vert), $T_b = 0.8$ (en bleu) et $T_b = 3.0$ (en rouge)

d'une simple mesure de diffusivité d'un ensemble de particules sonde, indépendamment de la température du bain ou de la densité. Cette information, unie à celle de la relation entre T_{eff} et f^M Fig.5.16, permet théoriquement de remonter à l'information relative aux forces actives.

5.4.5 Température effective via la relation mobilité-diffusivité

Dans ce paragraphe je décrirai une troisième méthode pour mesurer la température effective d'un système hors équilibre, qui sera utile soit pour avoir une ultérieure confirmation des résultats obtenus jusqu'à ici, soit parce qu'elle peut être facilement implémenté expérimentalement dans le contexte de la matière active. Cette méthode est basée sur la relation de Einstein entre la diffusivité et la mobilité pour particule brownienne. Considérons une particule, de forme quelconque (particule traceur), immergée dans un liquide à l'équilibre thermique. Sa diffusivité D , sera définie par la relation 4.7. Si à un certain temps t_0^* on applique une petite force constante \mathbf{f} à la particule, sa mobilité χ sera déterminée par la relation :

$$\chi = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \langle (\mathbf{r}_f(t) - \mathbf{r}_f(t_0^*)) \rangle, \quad (5.6)$$

où f est une force faible appliquée la particule brownienne et $\langle (\mathbf{r}_f(t) - \mathbf{r}_f(t_0^*)) \rangle$ est son déplacement moyenne dans la direction de la force appliquée.

Même si la diffusivité et la mobilité changent en fonction de la forme et dimension de la particule considérée, leur rapport ne change pas [97], et à l'équilibre il est défini par la relation de Einstein :

$$\frac{D}{\chi} = k_B T \quad (5.7)$$

Cette relation est une autre forme du théorème de fluctuation et dissipation, strictement valide à l'équilibre, mais comme on a vu dans le chapitre 2, dans certains cas il est possible de trouver une forme analogue qui reste valide hors équilibre [3, 101]. Telle généralisation pour la relation de Einstein, permet aussi de définir une température effective, qui prend la forme suivante :

$$\frac{D}{\chi} = k_B T_{eff}. \quad (5.8)$$

L'idée d'utiliser l'Eq.(5.8) dans les calculs de température effective a déjà été utilisée avec succès par A. Makse et J. Kurchan dans des simulations numériques, réalisées par dynamique moléculaire, portant sur un système de matière granulaire faiblement cisailée [97], pour lequel une température effective a pu être mesurée via l'étude du rapport entre diffusivité-mobilité pour des particules traceurs de différente forme et dimensions [97]. Récemment une implémentation expérimentale de cet étude a été réalisé par C. Song, P. Wang et A. Makse, qui ont étudié un système macroscopique de matière granulaire faiblement sollicité. Dans ce cas les auteurs ont pu déterminer la température effective du système en étudiant le rapport diffusivité-mobilité de différentes particules traceur macroscopiques [102],

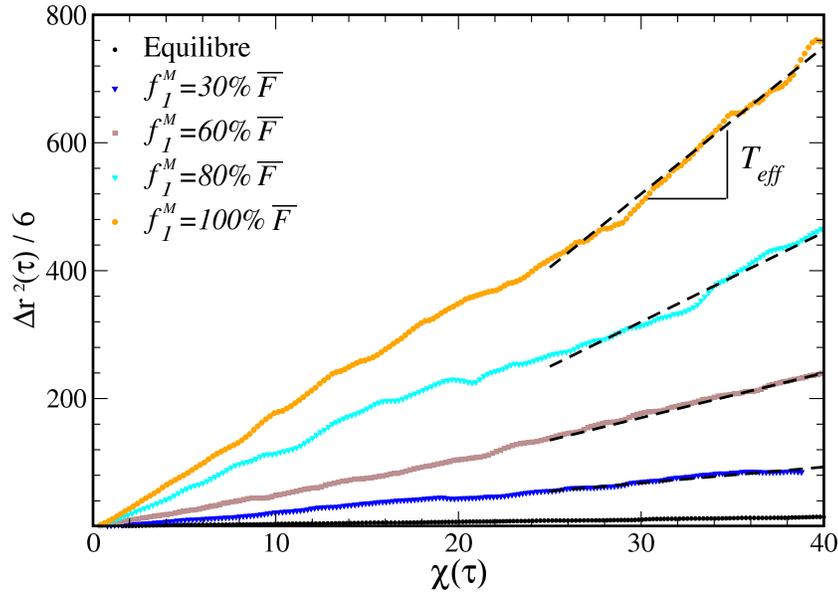


FIG. 5.21 – Graphique paramétrique de la diffusivité des particules-sonde en fonction de leur mobilité, pour différentes valeurs de la force des moteurs, dans le système de polymères semi-flexibles, considérés à $T=0.8$. La pente des courbes représente la température effective du système [97]

dont la dynamique peut être simplement suivie en filmant par caméra optique leur évolution dans le système.

Dans le cas cités, le fait que les particules sous étude soient macroscopiques rend plus facile la détermination du rapport D/χ , néanmoins il est facile de comprendre que ce type de mesures peuvent être facilement implémentées pour des systèmes microscopiques. En particulier, pour les systèmes actifs, il pourrait être possible d'utiliser les techniques expérimentales déjà disponibles, comme par exemple celle des billes sonde magnétiques [61, 74], décrite dans le paragraphe 2.4, ou celle des pinces optiques [25, 26, 45, 46]. Avec l'avantage que, l'indépendance du rapport D/χ de la forme des particules sonde, laisse une grande liberté dans le choix des particules sonde à utiliser expérimentalement.

Dans mes simulations j'ai considéré le système de polymères semi-flexibles avec billes sonde, décrit dans le paragraphe précédent.

J'ai d'abord calculé la diffusivité dans les différents états stationnaires de hors équilibre, relatifs aux différentes forces des moteurs. Ensuite j'ai répété les simu-

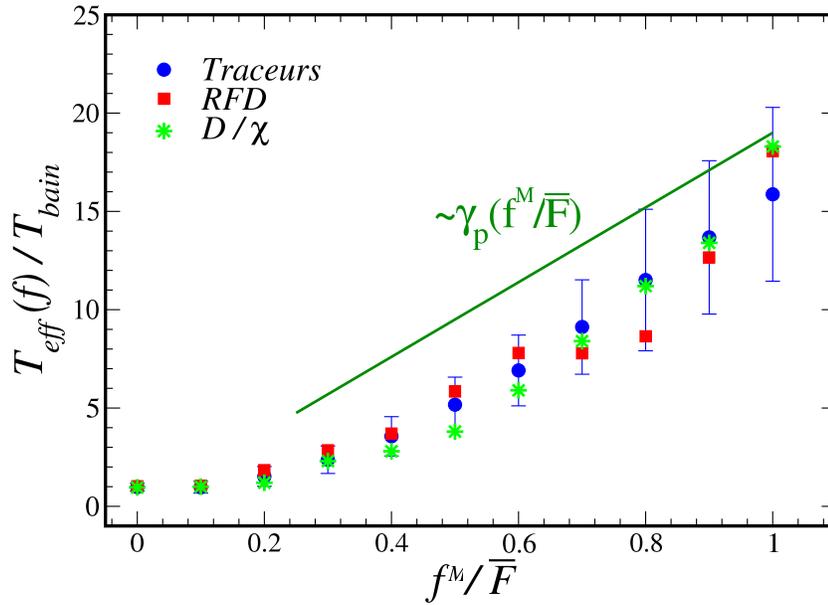


FIG. 5.22 – Température effective en fonction de l'intensité de la force des moteurs obtenue avec les trois différentes méthodes, celle de réponse et corrélation (carrés rouges), celle des particules massives (points bleus), et celle du rapport diffusivité-mobilité en (étoiles vertes). La courbe « guide » en vert confirme la dépendance du linéaire entre T_{eff} et f^M .

lations, en appliquant, une faible force constante f aux billes sonde et mesuré la mobilité $\chi(\tau)$, avec $\tau = t - t_0^*$.

En Fig.5.21 je montre le graphique paramétrique de la diffusivité en fonction de la mobilité calculés en utilisant τ comme paramètre. En accord avec l'Eq.(5.8), la pente à temps longs des courbes $D(\chi)$, relatives à différentes forces des moteurs f^M , correspondre aux températures effectives recherchées [97].

Les valeurs de T_{eff} ainsi obtenus, montrées en Fig.5.22, sont en excellente accord avec ceux obtenus avec les méthodes précédentes, et en confirment donc la validité.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre j'ai introduit un nouveau modèle de matière active, un système de polymères semi-flexibles motorisés. Comme pour le cas des particules sphériques ce modèle, très simple par rapport aux systèmes réels, contient seulement les ingrédients principaux d'un système actif : une interaction simple entre les polymères, une interaction entre les polymères et leur environnement, prise en compte par une dynamique brownienne, et la présence des processus actifs obtenue en attachant des moteurs aux polymères. À différence premier modèle, les éléments actifs présentent ici une structure interne, et une forme de filament, qui se rapproche plus aux éléments actifs des systèmes réels tels que le cytosquelette.

Après avoir étudié la structure et la dynamique du système à l'équilibre, j'en ai étudié la dynamique relaxationnelle, dans des états stationnaires de hors équilibre induits par l'activation des moteurs. Cette étude a montré que si d'une part la structure du système varie faiblement avec l'activation des moteurs, d'une autre, sa dynamique relaxationnelle est fortement modifiée. Soit le coefficient de diffusion D , que le temps de relaxation structurelle, τ_α , dépendent fortement de l'intensité de la force des moteurs, et ils peuvent ainsi être contrôlés via ce paramètre.

L'étude du graphique paramétrique de réponse et corrélation (Fig.5.12), a montré une violation du TFD, pour toute la gamme des intensités des forces des moteurs. Les courbes de réponse et corrélation, ainsi obtenues, présentent un comportement à deux pentes du même type prévu théoriquement pour certains verres structuraux [1, 4, 5], et déjà observé dans des simulations de liquides cisailés [8, 7]. Ce fait a permis la définition et la mesure d'une température effective T_{eff} pour le système hors équilibre. Comme dans le cas du modèle des particules sphériques on retrouve ici $T_{eff} > T_{bain}$, dépendant de l'intensité des forces des moteurs via une relation du type linéaire $T_{eff}/T_{bain} \sim \gamma_p(f^M/\bar{F})$, avec $\gamma_p \sim 20$, confirmé cette dernière par deux mesures indépendantes réalisées avec la méthode des particules massives et avec celle de la relation mobilité-diffusivité Fig.5.22.

Même si le modèle utilisé est trop simple pour des comparaisons quantitatives avec des expériences sur des systèmes réels, dans la dernière partie de ce chapitre j'ai voulu vérifier si, au moins du point de vue qualitatif, il peut donner des informations pouvant être mises en relation aux données expérimentales. Dans une expérience récente, P. Bursac et al. [61, 74], ont montré la possibilité d'attacher des particules sonde au cytosquelette, et en suivant leur trajectoires via microscopie optique, d'en calculer le déplacement carré moyen en fonction de différents paramètres thermodynamiques de la cellule, comme par exemple la température. En suivant cette idée j'ai introduit dans le système un ensemble de particules sonde et j'en ai analysé la dynamique. Le déplacement carré moyen des particules sonde, ainsi calculé, montre un comportement ballistique à temps court et diffusif à temps longs, du même type de celui mesuré expérimentalement dans le cytosque-

lette en présence de l'ATP (système actif)[61]. Dans mes simulations, j'ai aussi mis en relation le coefficient de diffusion des particules sondes, calculé à partir de leur déplacement carré moyen, avec la température effective de la matrice de polymères actifs. Les résultats de ces simulations, réalisées pour différentes températures du bain thermique et de densité du système, (Fig.5.20), montrent qu'il existe une simple relation linéaire entre ces deux quantités, et que cette relation peut être rendue indépendante de la température et de la densité par une simple reparamétrisation. Ce résultat est particulièrement intéressant car l'information contenue dans la relation entre la diffusivité et la température effective Fig.5.16, unie à celle entre la température effective et l'intensité des forces des moteurs Fig.5.20, permet, à partir d'une simple mesure de diffusivité des particules sonde, de remonter à l'information relative aux forces actives dans le système.

Chapitre 6

Conclusions

L'idée inspiratrice de ce travail de thèse vient de récents travaux de physique théorique sur les systèmes hors équilibre. En particulier l'étude en champ moyen de certains systèmes vitreux, [1, 2], a montré possible d'écrire une relations de fluctuation et dissipation Eq.(1.13), valide hors équilibre, d'une façon formellement analogue au Théorème de Fluctuation et Dissipation (valide seulement à l'équilibre). Cette relation définit un nouveau paramètre thermodynamique, la *température effective*, ayant le sens thermodynamique d'une température [3], qui peut donc être utilisé dans la description des systèmes hors équilibre.

Dans ce travail j'ai voulu répondre à la question si la relation de fluctuation et dissipation et donc le concept de température effective pouvaient être appliqués à une autre classe de systèmes hors équilibre, celle des systèmes de matière active. Comme expliqué dans le chapitre 2, ils s'agit de systèmes composées d'un grand nombre de particules, des molécules ou des objets plus complexes, comme, par exemple, des organites cellulaires ou des bactéries. Ces particules peuvent utiliser une réserve d'énergie soit présente dans leur environnement, soit stockée dans un réservoir interne, pour activer des moteurs capables de générer les forces nécessaires à leur déplacement. La présence des forces non conservatives fait si que ces systèmes à évoluent hors équilibre.

La plupart des systèmes actifs sont des systèmes biologiques, et leur étude occupe une part importante de la recherche en biologie, médecine, et plus récemment en physique théorique. La grande complexité des systèmes de matière active réels rend leur compréhension très difficile, dans cet étude j'ai donc décidé de travailler avec deux modèles simples, contenant seulement les processus fondamentaux du problème : l'interaction entre les particules, il' interaction entre les particules et leur environnement, prise en compte par une dynamique brownienne, et la présence des processus actifs obtenue en attachant des moteurs aux particules.

J'ai étudié ce deux modèles en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire brownienne. Pour cela j'ai réalisé un code de simulation, en langage C++,

basé sur l'algorithme de Ermak [89].

Le premier modèle étudié, constitué de particules sphériques motorisées (chapitre 4), a servi surtout pour vérifier si la relation de fluctuation et dissipation et le concept de température effective pouvaient être appliquées aux systèmes actifs et pour comprendre le rapport entre la température effective et les paramètres qui contrôlent l'« activité », du système. L'étude de sa structure, Fig.4.4, a montré que le système reste stable avec l'activation des moteurs. La variation du facteur de structure statique $S(Q)$ à l'activation des moteurs reste négligeable pour toute la gamme des intensités des forces pour lesquelles le système reste en réponse linéaire.

Au contraire, l'étude de la dynamique relaxationnelle du système, réalisé via le calcul de la diffusivité D et temps de relaxation structurelle τ_α , a montré une forte dépendance des forces des moteurs. En particulier le coefficient de diffusion D augmente fortement et le temps de relaxation structurelle τ_α diminue d'une façon importante en augmentant l'intensité de la force des moteurs (Figs. 4.5 et 4.6). Pour vérifier si une température effective pouvait être définie et mesurée, j'ai utilisé les deux méthodes indépendantes décrites dans le paragraphe 3.8.1, la première basée sur une vérification directe de la relation et dissipation via un calcul de réponse et corrélation et la seconde basé sur l'utilisation d'un thermomètre réalisé en immergeant dans le système un ensemble de particules massives.

L'étude de la relation de fluctuation et dissipation en condition de hors équilibre a montré une violation du TFD, pour toute la gamme des intensités des forces des moteurs f^M testées. Les courbes de réponse et corrélation ainsi obtenues (Fig.4.8), présentent le comportement à deux pentes du type prévu pour certains verres structuraux [1, 4, 5] ou obtenu par simulations numériques pour de liquides faiblement cisailés [8, 7], que j'ai décrit dans le chapitre 1. Cette caractéristique a permis de définir et mesurer une seule valeur de T_{eff} pour chaque valeur de f^M , et de déterminer que ces deux quantités ont une dépendance de type linéaire, confirmée par la mesure réalisées avec la deuxième méthode, (Fig.4.11).

Le second système étudié est constitué de polymères semi-flexibles motorisés. Ces éléments sont dotés d'une structure interne, et ils ont forme de filament, ce qui comporte une meilleure approximation des éléments actifs présents dans les systèmes biologiques, comme par exemple les principaux composants du cytosquelette, décrits dans le chapitre 2. Comme dans le cas précédent, l'étude de la structure et la dynamique en conditions d'équilibre et de hors équilibre, a montré que si d'une part la structure du système varie faiblement avec l'activation des moteurs Fig.5.8, d'autre part, sa dynamique relaxationnelle est fortement modifiée. Soit le coefficient de diffusion D , que le temps de relaxation structurelle, τ_α , dépendent fortement de l'intensité de la force des moteurs, et ils peuvent ainsi être contrôlés via ce paramètre Fig.5.11.

L'étude des courbes de réponse et corrélation $\chi(C)$ pour le système hors équi-

libre, (Fig.5.12), a confirmé ici la violation du TFD pour toute la gamme des f^M utilisées. Les courbes $\chi(C)$ ont la forme à deux pentes déjà observé pour le système de particules sphériques. Le calcul T_{eff} en fonction de f^M , réalisé avec les deux méthodes, a permis de vérifier que même pour ce système, pourtant très différent du précédent, on retrouve une dépendance de type linéaire entre ces deux quantités.

Ces résultats sont particulièrement importants car démontrent que la T_{eff} peut être définie et mesurée les systèmes de matière active. La dépendance linéaire T_{eff} et f^M , retrouvé pour les deux modèles, semble être une caractéristique générale systèmes actifs. Cela confirme l'importance de T_{eff} comme paramètre thermodynamique dans l'étude des systèmes actifs, car sa connaissance permet de remonter facilement à l'information relative aux forces non conservatives qui portent ces systèmes hors équilibre.[103].

Même si le deuxième modèle est encore trop simple pour des comparaisons quantitatives avec des expériences sur des systèmes réels, dans la dernière partie de mon travail j'ai voulu vérifier si, au moins du point de vue qualitatif, il pouvait donner des informations susceptibles d'être mises en relation avec des données expérimentales. Dans une expérience récente, P. Bursac et al. [61, 74], ont montré la possibilité d'attacher des particules sonde au cytosquelette, et en suivant leur trajectoires via microscopie optique, d'en calculer le déplacement carré moyen en fonction de différents paramètres thermodynamiques de la cellule, comme par exemple la température.

En suivant cette idée j'ai introduit dans le système un ensemble de particules sonde et j'en ai analysé la dynamique. Les résultats de ces simulations ont mis en évidence que le déplacement carré moyen des particules sonde, ainsi calculé, montre un comportement ballistique à temps courts et diffusif à temps longs, du même type de celui mesuré expérimentalement dans le cytosquelette en présence de l'ATP [61].

Dans mes simulations, j'ai aussi mis en relation le coefficient de diffusion des particules sondes, calculé à partir de leur déplacement carré moyen, avec la température effective de la matrice de polymères actifs. Les résultats de ces simulations, réalisées pour différentes températures du bain thermique et de densités du système, ont montré qu'il existe une simple relation linéaire entre ces deux quantités, et que cette relation peut être rendue indépendante de la température et de la densité par une simple reparamétrisation (Fig.5.20).

Ce résultat est particulièrement intéressant car l'information contenue dans la relation entre la diffusivité et la température effective Fig.5.16, unie à celle entre la température effective et l'intensité des forces des moteurs Fig.5.20, permet, à partir d'une simple mesure de diffusivité des particules sonde, de remonter à l'information relative aux forces actives dans le système.

Toujours en suivant l'idée de mettre en relation mes calculs avec des expé-

riences possibles, j'ai introduit une troisième méthode pour mesurer la température effective, susceptible d'être facilement implémenté expérimentalement. Cette méthode permet de obtenir la temperature effective a partire d'un mesure de diffusivité et mobilité de particules-sonde insérées dans le système. L'avantage de cette technique est que ces mesures sont independantes de la forme des particules-sonde utilisées, ce laisse une grande liberté dans le choix des matériaux à utiliser expérimentalement. De plus soit la diffusivité que mobilité peuvent facilement être mesurées avec des techniques expérimentales déjà disponibles, comme celle des billes sonde magnetiques [61, 74], décrite dans le paragraphe 2.4, ou avec l'utilisation de la technique des pinces optiques [25, 26, 45, 46].

Le résultats des simulations réalisées avec cette méthode, ont permis de calculer T_{eff} en fonction de f^M dans le système de polimères semi-flexibles motorisées et donc de confirmer ceux obtenus avec les méthodes de Fluctuation-Dissipation et des particules massives Fig.5.22.

A la lumière de ces résultats il apparaît claire que le concept de température effective peut être appliqué avec profit dans l'étude des systèmes actifs. T_{eff} peut être définie et mesurée dans ces systèmes et sa connaissance est importante car permet de remonter à l'information relative aux processus actifs qui en contrôlent la dynamique lente. Même si je suis conscient que les modèles que j'ai utilisé sont très simples par rapport aux systèmes réels j'ai essayé de réaliser mon travail en cherchant un contacte avec les premières expériences sur la matière active, en espérant qu'il puisse être utile pour les prochains travaux expérimentaux sur le sujet

Bibliographie

- [1] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :173–176, 1993.
- [2] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. On the out-of-equilibrium relaxation of the sherrington-kirkpatrick model. *J. Phys. A*, 27 :5749, 1994.
- [3] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Phys. Rev. E*, 55 :3898, 1997.
- [4] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and P. Le Doussal. Large time out-of-equilibrium dynamics of a manifold in a random potential. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :2390, 1996.
- [5] L. F. Cugliandolo and P. Le Doussal. Large time nonequilibrium dynamics of a particle in a random potential. *Phys. Rev. E*, 53 :1525, 1996.
- [6] S. Franz and M. Mézard. Off-equilibrium glassy dynamics : A simple case. *Europhys. Lett.*, 26 :209, 1994.
- [7] L. Berthier and J. L. Barrat. Shearing a glassy material : Numerical tests of nonequilibrium mode-coupling approaches and experimental proposals. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :095702, 2002.
- [8] J. L. Barrat and W. Kob. Fluctuation-dissipation ratio in an aging lennard-jones glass. *Europhys. Lett.*, 46 :637, 1999.
- [9] J. O. Andersson, J. Mattson, and P. Svedlindh. Monte carlo studies of ising spin-glass systems : Aging behavior and crossover between equilibrium and nonequilibrium dynamics. *Phys. Rev. B*, 46 :8297, 1992.
- [10] S. Franz and H. Rieger. Fluctuation-dissipation ratio in three-dimensional spin glasses. *J. Stat. Phys.*, 79 :749, 1995.
- [11] H. Yoshino. Off-equilibrium dynamics of a $(1 + 1)$ -dimensional directed polymer in random media. *J. Phys. A*, 29 :1421, 1996.
- [12] G. Parisi. Off-equilibrium fluctuation-dissipation relation in fragile glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :3660, 1997.

- [13] H. Yoshino. Aging effects of an elastic string diffusing in a disordered media. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :1493, 1998.
- [14] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, and J. Ruiz-Lorenzo. Violation of the fluctuation-dissipation theorem in finite-dimensional spin glasses. *J. Phys. A*, 31 :2611, 1998.
- [15] G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, and J. J. Ruiz-Lorenzo. Generalized off-equilibrium fluctuation-dissipation relations in random ising systems. *Eur. Phys. J.*
- [16] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, and J. J. Ruiz-Lorenzo. Off-equilibrium dynamics at very low temperatures in three-dimensional spin glasses. *J. Phys. A*, 33 :2373, 2000.
- [17] F. Sciortino and P. Tartaglia. Extension of the fluctuation-dissipation theorem to the physical aging of a model glass-forming liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :107, 2001.
- [18] L. F. Cugliandolo, D. R. Grempel, J. Kurchan, and E. Vincent. A search for fluctuation-dissipation theorem violations in spin-glasses from susceptibility data. *Europhys. Lett.*, 48 :699, 1999.
- [19] T. S. Grigera and N. E. Israeloff. Fluctuation-dissipation-theorem violations in a structural glass. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :5038, 1999.
- [20] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Violation of the fluctuation-dissipation relation during the formation of a colloidal glass. *Europhys. Lett.*, 53 :511, 2001.
- [21] D. Hérisson and M. Ocio. Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :257202, 2002.
- [22] D. Hérisson and M. Ocio. Off-equilibrium fluctuation-dissipation relation in a spin glass. *The European Physical Journal B*, 40, 283.
- [23] B. Abou and F. Gallet. Probing a nonequilibrium einstein relation in an aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :160603, 2004.
- [24] B. Abou, F. Gallet, P. Monceau, and N. Pottier. Generalized einstein relation in an aging colloidal glass. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, 149 :p 3–8, 2008.
- [25] N. Greinert, T. Wood, and P. Bartlett. Measurement of effective temperatures in aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :265702, 2006.
- [26] S. Jabbari-Farouji et al. Fluctuation-dissipation theorem in aging colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :108302, 2007.
- [27] D. Bonn et al. Rheology of soft glassy materials. *Europhys. Lett.*, 59 :786, 2002.

- [28] T. D. Pollard and W. C. Earnshaw. *Cell Biology*. W. B. Sanders, New York, 2002.
- [29] L. A. Amos and W. B. Amos. *Molecules of the Cytoskeleton*. The Guilford Press, New York, 1991.
- [30] D. Bray. *Cell Movements : From Molecules to Motility*. Garland Publishing, New York, 2001.
- [31] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Phys. Rev.*, 32 :110–113, 1928.
- [32] L. C. E. Struik. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Elsevier Science Ltd, 1978.
- [33] R. S. Miller and R. A. MacPhail. Ultraslow nonequilibrium dynamics in supercooled glycerol by stimulated brillouin gain spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 106 :3393–40, 1997.
- [34] P. Young. *Spin Glasses and Random Fields*. World Scientific Publishing Company, 1998.
- [35] J. Kurchan. In and out of equilibrium. *Nature*, 433 :222, 2005.
- [36] A. Crisanti and F. Ritort. Violation of the fluctuation-dissipation theorem in glassy systems : <basic notions and the numerical evidence. *J. Phys.A : Math. Gen.*, 36 :R181–R290, 2006.
- [37] P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410 :259–267, 2001.
- [38] P. Shukla and S. Singh. Spin glass dynamics in the spherical model. *J. Phys. C*, 14 :L81, 1981.
- [39] S. Ciuchi and F. de Pasquale. Nonlinear relaxation and ergodicity breakdown in random anisotropy spin glasses. *Nucl. Phys. B*, 300 :31, 1988.
- [40] L. F. Cugliandolo and D. S. Dean. Full dynamical solution for a spherical spin-glass model. *J. Phys. A*, 28 :4213, 1995.
- [41] A. Barrat. Monte carlo simulations of the violation of the fluctuation-dissipation theorem in domain growth processes. *Phys. Rev. E.*, 57 :3629, 1998.
- [42] K. Jonason, P. Nordblad, E. Vincent, J. Hammann, and J. P. Bouchaud. Memory interference effects in spin glasses. *Eur. Phys. J.*, B13 :99, 1998.
- [43] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J. P. Bouchaud, and P. Nordblad. Memory and chaos effects in spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :3243, 1998.
- [44] D. Hérisson. Mesure de relations de fluctuation-dissipation dans un verre de spin. *Thèse, Université de Paris XI*, 2002.

- [45] T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1250, 1995.
- [46] L. A. Hough and H. D. Ou-Yang. Correlated motions of two hydrodynamically coupled particles confined in separate quadratic potential wells. *Phys. Rev. E*, 65 :021906, 2002.
- [47] H. C. Berg. *Random Walks in Biology*. Princeton University Press, 1993.
- [48] H. C. Berg. Bacterial behaviour. *Nature*, 254 :389, 1975.
- [49] E. Ben-Jacob et al. Cooperative formation of chiral patterns during growth of bacterial colonies. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2899, 1995.
- [50] Bruce Alberts et al. *The Art of Essential Cell Biology*. Garland Publishing, New York, 2003.
- [51] WordPress.com. *Basic Concepts : The Cytoskeleton*. <http://migration.wordpress.com>, 2007.
- [52] H. Lodish et al. *Molecular Cell Biology, Fifth Edition*. <http://bcs.whfreeman.com/lodish5e/>, 2007.
- [53] Ekaterina L. Grishchuk et al. *Nature*, 438 :384–388, 2005.
- [54] J. Howard. Elastic and damping forces generated by confined arrays of dynamic microtubules. *Phys. Biol.*, 3 :54–66, 2006.
- [55] L. Laan et al. Force-generation and dynamic instability of microtubule bundles. *PNAS*, 105 :8920–8925, 2008.
- [56] S. Doxsey. Re-evaluating centrosome function. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2 :688, 2001.
- [57] C. L. Asbury, A. N. Fehr, and S. M. Block. Kinesin moves by an asymmetric hand-over-hand mechanism. *Science*, 302 :2130, 2003.
- [58] C. Thévenet. *The Biosphere*. <http://en.wikipedia.org/wiki/>, 2001.
- [59] A. Nishihara. *Tensegrity*. <http://www1.ttcn.ne.jp/a-nishi/>, 2006.
- [60] J. Howard. *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sunderland, Massachusetts, 2001.
- [61] G. Lenormand et al. Out-of-equilibrium dynamics in the cytoskeleton of the living cell. *Phys. Rev. E*, 76 :041901, 2007.
- [62] P. Tracqui. Déformations cellulaires et dynamique spatio-temporelle associée de l'actine : une approche théorique basée sur une modélisation mécanique continue de l'espace intracellulaire. *Conférence Internationale de la Société Francophone de Biologie Théorique, Marrakech*, page 101, 2004.

- [63] J. J. Fredb and et al. A microstructural approach to cytoskeletal mechanics based on tensegrity. *J. Theor. Biol.*, 1996.
- [64] Donald E. Ingber et al. Cellular tensegrity and mechanochemical transduction. *Annual Reviews of Physiology*, 19 :329–339, 1997.
- [65] Donald E. Ingber. Tensegrity : The architectural basis of cellular mechano-transduction. *Annual Reviews of Physiology*, 59 :575–599, 1997.
- [66] Donald E. Ingber. *The Architecture of Life*. Scientific American, 1998.
- [67] S. Wendling, P. Ca nadas, and P. Chabrand. Toward a generalised tensegrity model describing the mechanical behaviour of the cytoskeleton structure. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, 6 :45–52, 2003.
- [68] Donald E. Ingber. Cell structure and hierarchical systems biology. *Journal of Cell Science*, 2003.
- [69] Donald E. Ingber. How structural networks influence cellular information processing networks. *Journal of Cell Science*, 2003.
- [70] Tongye Shen and Peter G. Wolynes. Stability and dynamics of crystals and glasses of motorized particles. *PNAS*, 101 :8547–8550, 2004.
- [71] Tongye Shen and Peter G. Wolynes. Nonequilibrium statistical mechanical models for cytoskeletal assembly : Towards understanding tensegrity in cells. *Phys. Rev. E.*, 72 :041927, 2005.
- [72] D. F. Rosenbaum and C. F. Zukoski. Protein interactions and crystallization. *J. Cryst. Growth*, 169 :752, 1996.
- [73] M. Dogterom and B. Yurke. Measurement of the force-velocity relation for growing microtubules. *Science*, 278 :856, 1997.
- [74] P. Bursac et al. Cytoskeletal remodelling and slow dynamics in the living cell. *Nature*, 4 :557–561, 2005.
- [75] A. R. Bausch, W. Moller, and E. Sackmann. Measurements of local viscoelasticity and forces in living cells by magnetic tweezers. *Biophysical Journal*, 76 :573, 1999.
- [76] C. Wilhelm, A. Cebers, JC. Bacri, and F. Gazeau. Intracellular endosome deformation under magnetic field. *Eur. Biophys. J.*, 32 :655–660, 2003.
- [77] C. Wilhelm, F. Gazeau, and JC. Bacri. Magnetic micromanipulation in the living cell. *Europhysics News*, 3 :89–92, 2005.
- [78] M. P. Allen and D. J. Tildesely. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1989.
- [79] S. D. Stoddard and J. Ford. Numerical experiments on the stochastic behavior of a lennard-jones gas system. *Phys. Rev. A*, 8 :1504, 1973.

- [80] W. B. Streett and D. J. Tildesley. Multiple time step methods and an improved potential function for molecular dynamics simulations of molecular liquids. *Computer modelling of matter*, ACS Symposium Series No.86 :144, 1978.
- [81] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, and D. J. Tildesley W. B. Streett. Equation of state for the lennard-jones fluid. *Mol. Phys.*, 37 :1429, 1979.
- [82] K. Y. Sanbonmatsu, S. Joseph, and C.S. Tung. Simulating movement of trna into the ribosome during decoding. *PNAS*, 102 :15854–9, 2005.
- [83] P. L. Freddolino et al. Molecular dynamics simulations of the complete satellite tobacco mosaic virus. *Structure*, 14 :437, 2006.
- [84] S. M. Thompson. Use of neighbour lists in molecular dynamics. *CCP5 Quarterly*, 8 :20, 1983.
- [85] B. Quentrec and C. Brot. New methods for searching for neighbours in molecular dynamics computations. *J. Comput. Phys.*, 13 :430, 1975.
- [86] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulation using particles*. McGraw-Hill, 1981.
- [87] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1) :98, 1967.
- [88] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76 :637, 1982.
- [89] D. L. Ermak and H. Buckholtz. Numerical integration of the langevin equation : Monte carlo simulation. *J. Comput. Phys.*, 35 :169, 1980.
- [90] D. Frenkel and B. Smit. *Molecular Dynamics Simulations*. Wiley, 1992.
- [91] J. L. Barrat and L. Berthier. Fluctuation-dissipation relation in a sheared fluid. *Phys. Rev. E.*, 62 :012503, 2000.
- [92] L. Berthier and J. L. Barrat. Nonequilibrium dynamics and fluctuation-dissipation relation in a sheared fluid. *J. Chem. Phys.*, 116 :6228, 2002.
- [93] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic, London, 1986.
- [94] G. A. Vliegthart et al. Strong weak and metastable liquids, structural and dynamical aspects of the liquid state. *Physica A*, 263 :378, 1999.
- [95] K. Binder and W. Kob. *Glassy materials and disordered solids*. World Scientific, 2005.
- [96] M. Kunimasa and D. R. Reichman. Supercooled liquids under shear : Theory and simulation. *Phys. Rev. E*, 70 :011501, 2004.

- [97] H. Makse and J. Kurchan. Testing the thermodynamic approach to granular matter with a numerical model of a decisive experiment. *Nature*, 415 :614, 2002.
- [98] L. F. Cugliandolo, D. S. Dean, and J. Kurchan. Fluctuation-dissipation theorems and entropy production in relaxational systems. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :2168, 1997.
- [99] D. H. Boal. Computer simulation of a model network for the erythrocyte cytoskeleton. *Biophysical Journal*, 67 :521, 1994.
- [100] T. Miura, R. Kishi, M. Mikami, and Y. Tanabe. Effect of rigidity on the crystallization processes of short polymer melts. *Phys. Rev. E*, 63 :061807, 2001.
- [101] J. Kurchan. *Jamming and Rheology : Constrained Dynamics on Microscopic and Macroscopic Scales*. Taylor and Francis, London, 2001.
- [102] C. Song, P. Wang, and H. A. Makse. Experimental measurement of an effective temperature for jammed granular materials. *PNAS*, 102(7) :2299, 2005.
- [103] D. Loi, S. Mossa, and L. F. Cugliandolo. Effective temperature of active matter. *Phys. Rev. E.*, 77 :051111, 2008.