



**HAL**  
open science

# Etude et comparaison de moteurs moléculaires artificiels par simulation numérique

Gabriel Rajonson

► **To cite this version:**

Gabriel Rajonson. Etude et comparaison de moteurs moléculaires artificiels par simulation numérique. Physique [physics]. Université d'Angers, 2019. Français. NNT : 2019ANGE0029 . tel-02500001

**HAL Id: tel-02500001**

**<https://theses.hal.science/tel-02500001v1>**

Submitted on 5 Mar 2020

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

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

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière Molécules et Matériaux*  
Spécialité : Physique de la matière condensé

Par

**Gabriel RAJONSON**

**Etude et comparaison de moteurs moléculaires artificiels par simulation numérique**

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 17/10/2019  
Unité de recherche : Laboratoire de photonique d'Angers – EA 4464

## Rapporteurs avant soutenance :

Pascal VIOT      Professeur, Université Pierre et Marie Curie  
Aurélien PERERA      Chargé de recherche, Université Pierre et Marie Curie

## Composition du Jury :

Jacques PROST      Directeur de recherche CNRS, Institut Curie  
Armand SOLDERA      Professeur, Université de Sherbrooke  
Catherine PASSIRANI      Professeure, Université d'Angers  
Stéphane CHAUSSEMENT      Professeur, Université d'Angers  
Pascal VIOT      Professeur, Université Pierre et Marie Curie  
Aurélien PERERA      Chargé de recherche, Université Pierre et Marie Curie  
  
Directeur de thèse :  
Victor TEBOUL      HDR, Université d'Angers



*"I hope that in this year to come, you make mistakes. Because if you are making mistakes, then you are making new things, trying new things, learning, living, pushing yourself, changing yourself, changing your world. You're doing things you've never done before, and more importantly, you're Doing Something. So that's my wish for you, and all of us, and my wish for myself. Make New Mistakes. Make glorious, amazing mistakes. Make mistakes nobody's ever made before. Don't freeze, don't stop, don't worry that it isn't good enough, or it isn't perfect, whatever it is : art, or love, or work or family or life. Whatever it is you're scared of doing, Do it. Make your mistakes, next year and forever."*

Neil Gaiman



Avant toute chose je tiens à remercier monsieur Victor TEBOUL pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer cette thèse, ce fut une chance et une expérience très enrichissante et singulière. Je le remercie pour m'avoir encadré, fait confiance et poussé lorsque cela était nécessaire.

Je tiens à remercier messieurs Henri PIEL et Nicolas GILLARD avec lesquels nous avons partagé cette expérience de la recherche avec ses hauts et ses bas, mais surtout je les remercie de leur amitié tout au long de notre parcours scientifique depuis nos premières années de faculté jusqu'à aujourd'hui la fin de ce parcours.

Je tiens aussi à remercier monsieur Vincent COLIN avec qui j'ai partagé mon bureau, de belles découvertes musicales, d'innombrables conversations, des galères, bref de très bons moments.

Je tiens à remercier mon père, Pascal, qui m'a donné ce goût de la physique, cette envie de comprendre le monde qui nous entoure.

Je remercie aussi ma soeur Aude et mon frère Constant qui m'ont accompagné pendant cette aventure.

Je remercie tous mes amis qui ont, quelque part, partagé cette expérience avec moi : Florian, Noémie, Thomas, Julien, Tristan, Anne-Claire, Johanna, Adrian et tous les autres.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	1
1.2	Simulation numérique . . . . .	2
1.2.1	Dynamique Moléculaire MD . . . . .	3
1.2.2	Méthode de Monte Carlo MC . . . . .	4
1.2.3	Algorithme de prédiction-correction de Gear . . . . .	6
1.2.4	Ensemble . . . . .	7
1.2.5	Conditions limites périodiques . . . . .	8
1.2.6	Thermostat de Berendsen . . . . .	8
1.2.7	Potentiel d'interaction . . . . .	9
1.3	Traitement statistique . . . . .	10
1.3.1	Fonction de distribution radiale . . . . .	11
1.3.2	Déplacement Carré Moyen . . . . .	11
1.3.3	Fonction de Corrélation de Van Hove . . . . .	12
1.4	Conclusion . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Système étudié</b>	<b>14</b>
2.1	Milieu . . . . .	14
2.1.1	Liquide surfondu . . . . .	15
2.2	Moteur . . . . .	16
2.3	Comportement Brownien . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Étude de l'influence de la masse et de la longueur sur la mobilité du moteur</b>	<b>22</b>
3.1	Introduction . . . . .	22

3.2	Dynamique du système . . . . .	24
3.3	Effet de la masse relative du moteur et de l'hôte . . . . .	25
3.4	Effet de la taille relative du moteur et de l'hôte . . . . .	29
3.5	Conclusion . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Théorème de Purcell</b>	<b>41</b>
4.1	Introduction . . . . .	41
4.2	Violation du théorème de Purcell . . . . .	45
4.3	Efficacité . . . . .	47
4.4	Variations du déplacement élémentaire propulsif du moteur . . . . .	48
4.5	Diffusion du milieu induite par un stimuli . . . . .	49
4.6	Conclusion . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Effet de la vitesse de pliage</b>	<b>55</b>
5.1	Introduction . . . . .	55
5.2	Étude sur la vitesse de battement . . . . .	58
5.3	Force . . . . .	61
5.4	Efficacité des mobilités pour les régimes I et II . . . . .	63
5.5	Efficacité . . . . .	64
5.6	Conclusion . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Second moteur</b>	<b>69</b>
6.1	Comparaison symétrique et asymétrique . . . . .	70
6.2	Effet du ratio de taille des différentes parties . . . . .	72
<b>7</b>	<b>Champ électrique</b>	<b>75</b>
7.1	Introduction . . . . .	75
7.2	Orientation . . . . .	78
7.3	Diffusion . . . . .	79
7.4	Déplacement carré moyen . . . . .	81
7.5	Efficacité . . . . .	84
7.6	Déplacement élémentaire . . . . .	85
7.7	Conclusion . . . . .	91



# Chapitre 1

## Introduction générale

### 1.1 Introduction

Avec l'avènement de l'informatique, il n'était qu'une question de temps avant que le domaine scientifique ne s'empare de cet outil afin de repousser les limites de la recherche. Les bouleversements de la physique moderne liés aux nouvelles théories ouvrent la voie à de nouvelles idées et par conséquent de nouveaux problèmes. L'apparition d'équations différentielles sans solutions connues vont favoriser le développement de nouvelles méthodes calculatoires. L'arrivée de l'informatique va complètement changer la manière de travailler des scientifiques. Il est désormais possible de calculer numériquement une solution d'équation insoluble analytiquement. Il ne faudra que peu de temps avant que la communauté scientifique n'utilise ce nouvel outil pour la simulation de systèmes physiques.

En effet dans les années 1950, sous l'impulsion de nouvelles découvertes, la communauté scientifique commence à s'intéresser à l'infiniment petit. Le monde découvre un domaine dans lequel le comportement de la nature n'est plus intuitif. Les règles qui gouvernent cette échelle sont nouvelles et intriguent la communauté scientifique et avec elles viennent de nouvelles interrogations. Pour valider ou infirmer une hypothèse la méthode scientifique impose la comparaison avec des résultats expérimentaux. Or l'étude expérimentale de certains domaines peut être difficile à mettre en œuvre pour des raisons pratiques telles que la taille du système étudié, les temps d'observations. Étudier la formation physique d'une espèce chimique est difficile au vu de la taille d'une molécule et de la durée de cette réaction. De la même

manière étudier un écoulement de fluide sous forme gazeux peut être difficile à observer. La simulation numérique apporte alors une alternative. Ce nouvel outil permet d'étudier des systèmes comportant jusqu'à  $10^{10}$  entités et d'observer des phénomènes de l'ordre de la nanoseconde. Parmi tous les domaines d'application de simulation il en existe un qui se concentre sur l'infiniment petit.

La dynamique moléculaire est un domaine de la physique relatant du comportement spatial et temporel d'atomes et molécules. La dynamique moléculaire permet donc d'étudier les différentes interactions atomiques. Comprendre ces interactions permet de prédire certaines propriétés physico-chimiques au niveau macroscopique. Actuellement pouvoir concevoir un matériau avec des propriétés bien spécifiques pour un usage lui aussi spécifique est primordial. Quelque part il est question d'optimisation de la matière et de ses propriétés. Les matériaux ne sont plus conçus pour résister à n'importe quel stimuli extérieur mais pour remplir une fonction bien spécifique dans des conditions elles aussi spécifiques. De cette possibilité de pouvoir contrôler divers paramètres est née l'idée de pouvoir concevoir un moteur à l'échelle nanométrique micrométrique.

## 1.2 Simulation numérique

La simulation numérique peut être utilisé à différentes fins dans le domaine scientifique. Elle peut être utilisé pour simuler un système physique ou chimique puis comparer les résultats avec des données expérimentales. Cela peut être un outil puissant pour investiguer de nouvelles pistes, les résultats peuvent varier entre l'observation et la simulation motivant les scientifiques à pousser leurs recherches encore plus loin.

Lorsque l'observation n'est pas possible due aux paramètres du système considéré tels que sa taille, les échelles de temps ou bien le coût ; la simulation devient alors une alternative très intéressante. La simulation numérique peut répliquer des systèmes qui nous sont très difficiles à manipuler et obtenir des résultats qui n'auraient pas pu être accessibles autrement.

Dans les deux cas la simulation numérique permet de comparer des observations à un modèle théorique et vérifier, ou non, sa validation. En se basant sur l'ensemble des données il est alors possible d'établir un nouveau modèle théorique et de le tester.

Le domaine dans lequel s'inscrit mon travail de thèse est la dynamique moléculaire. Il s'agit

donc d'enquêter sur le comportement de la matière d'un point de vue microscopique et macroscopique. Plus particulièrement la recherche et l'optimisation d'un moteur moléculaire simple et synthétique. Il s'agit donc d'objet de taille de l'ordre du nanomètre, il est donc difficile de manipuler des entités aussi petites expérimentalement. Il existe cependant des méthodes expérimentales permettant la manipulation d'objets micrométrique et nanométrique telles que les pinces optiques[1]. La simulation numérique remplit donc parfaitement les exigences dues à ce domaine.

Afin de comprendre les différents comportements de moteurs moléculaires et de déterminer leurs caractéristiques, nous utilisons la simulation numérique. Il existe deux grandes méthodes de dynamique moléculaire : la Dynamique Moléculaire (Molecular Dynamics MD) et la méthode de Monte Carlo (MC).

### 1.2.1 Dynamique Moléculaire MD

La méthode MD repose sur la résolution des équation du mouvement de Newton pour l'ensemble des entités présentes dans la simulation. Cette méthode nous renseigne sur la dynamique du système, le temps de réponse du système suite à une perturbation, la rhéologie du système etc. Les premières simulations basées sur cette méthode datent de la fin des années 1950 et ont été conduites par Alder et Wainwright en 1957[2] et 1958[3]. Ces premières études décrivent le comportement de molécules en tant que sphères rigides dont les chocs sont de nature élastique. En partant du principe fondamentale de la dynamique :

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (1.1)$$

Il est possible de discrétiser l'accélération en utilisant un développement de Taylor :

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t} \quad (1.2)$$

Cela nous permet de calculer le déplacement lors de la prochaine itération :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (1.3)$$

Cette équation est connue sous le nom d'algorithme de Verlet[4]. Il est cependant nécessaire d'avoir les positions et vitesses initiales de l'ensemble des particules. Cela revient à avoir une configuration initial du système à étudier au temps 0. En appliquant l'algorithme de Verlet à cette configuration initial, il est possible de voir l'évolution de ce système.

### 1.2.2 Méthode de Monte Carlo MC

La deuxième méthode est basée sur la méthode de Monte Carlo, en référence aux jeu de hasard présent à Monte Carlo. Historiquement cette méthode mathématique fut développé par Von Neumann, Ulam et Metropolis à la fin de la seconde guerre mondiale pour l'étude de la diffusion des neutrons dans un matériaux fissible. Cette méthode fut ensuite appliqué à la dynamique moléculaire par Metropolis[5] en 1953. La méthode de Monte Carlo est l'une des méthodes les plus employé et utiles concernant les processus stochastiques. Le problème peut être vu comme ceci : comment estimer l'équilibre moyen d'un observable  $O$  en utilisant un procédé Markovien réversible et approprié ? Nous supposons que la configuration spatiale est définie par  $N$  états microscopiques  $S = \{s_1, s_2, \dots, s_{N-1}, s_N\}$  dont les probabilités d'équilibres sont

$(p_1, p_2, \dots, p_{N-1}, p_N)$ . Nous pouvons écrire :

$$\langle O \rangle_{eq} = \sum_{j=1}^N O_j p_j \quad (1.4)$$

Ou  $O_j = O(s_j)$  est la valeur prise par  $O$  dans l'état  $s_j$ . Le problème avec le calcul d'un si grand nombre de valeur moyenne d'équilibre survient lorsque le nombre d'états  $N$  est extrêmement grand. De plus nous voulons éviter d'échantillonner  $O$  sur les états d'équilibre dont les probabilités peuvent être très petites. Par exemple pour le modèle d'Ising[6], introduit pour décrire la transition de phase ferromagnétique, est construit avec variables de spin binaires interagissent localement  $\sigma = \pm 1$  localisés aux nœuds d'un réseau. Si ce réseau contient  $L$  nœuds, le nombre total d'états est  $N = 2^L$ . Pour un réseau de 100 nœuds nous obtenons  $N = 2^{100} \approx 10^{30}$ , ce nombre est tout simplement beaucoup trop grand et rends le calcul de 1.4 infaisable. Afin de pouvoir utiliser Monte Carlo, nous devons supposer la connaissance des probabilités d'équilibres  $(p_1, p_2, \dots, p_N)$ . En mécanique statistique de milieu

en équilibre, ces probabilités sont données par la statistique de Boltzmann :

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (1.5)$$

Où  $\beta = 1/k_B T$  est la température inverse,  $E_i$  est l'énergie de l'état  $s_i$  et  $Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\beta E_i)$  est la fonction de partition. Cependant la méthode de Monte Carlo n'a besoin que d'informations locales, cela se traduit par le ratio de probabilité appelé facteur de Boltzmann et ne dépend pas de  $Z$  :

$$\frac{p_i}{p_j} = \exp(-\beta(E_i - E_j)) \quad (1.6)$$

Une chaîne de Markov réversible est aussi ergodique, cela veut dire que  $\langle O \rangle_{eq}$  peut être approximé par une trajectoire suffisamment longue  $(s_1, s_2, \dots, s_n)$  dans l'espace des états de la chaîne de Markov :

$$\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n O(t) \approx \sum_{j=1}^N O_j p_j \quad (1.7)$$

La méthode de Monte Carlo est efficace car nous pouvons obtenir une bonne estimation de  $\langle O \rangle_{eq}$  si  $n \ll N$ . De manière plus précise, a cause de son ergodicité, le temps passé par le système stochastique dans l'état  $s_i$  est  $p_i$  pour un temps tendant vers l'infini : les états  $s_k$  sont visité par des trajectoires d'un système stochastique de longueur fine  $n$ , sont généralement celles pour  $p_k > 1/N$ . Par conséquent la méthode Monte Carlo choisie automatiquement, après un temps transitoire dépendant de l'état initial, les états dont les valeurs de probabilité d'équilibre sont les plus hautes.

Appliquons maintenant la méthode de Monte Carlo à un système contenant un ensemble de molécule dont nous connaissons les positions initiales.

1. nous déplaçons une molécule d'une distance  $\Delta r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$
2. nous calculons la variation d'énergie du système  $\Delta E = E_{nouvelle\ configuration} - E_{ancienne\ configuration}$
3. nous tirons un nombre aléatoire  $\alpha \in \{0; 1\}$  et nous le comparons à  $\exp(-\Delta E/k_B T)$
4. si  $\exp(-\Delta E/k_B T) < \alpha$  la nouvelle configuration est accepté, si non la nouvelle configuration est rejeté
5. nous reprenons à l'étape 1.

### 1.2.3 Algorithme de prédiction-correction de Gear

Cet ensemble d'algorithmes fait partie des méthodes d'intégration d'équations différentielles. Gear a proposé cette méthode en 1971. Elle consiste à résoudre le système suivant :

$$\frac{dy(t)}{dt} = f(y, t) \quad (1.8)$$

avec

$$y(0) = y_0 \quad (1.9)$$

Il existe plusieurs ordres pour cet algorithme. Cependant augmenter l'ordre n'augmente pas de manière significative la précision des résultats en dynamique moléculaire.

Cet algorithme se compose de trois étapes :

1. Étape de prédiction
2. Étape d'évaluation
3. Étape de correction

La première étape se repose sur un développement de Taylor afin de prédire la position, la vitesse, l'accélération d'une molécule à un temps  $t + \Delta t$ .

Puis l'algorithme évalue les forces via les potentiels mis en jeu. Dans le cas d'un liquide les positions des molécules dépendent de l'interactions qu'elles ont avec leurs proches voisins. C'est pour cela que les forces à  $t + \Delta t$  sont calculés grâce aux positions calculés lors de l'étape de prédiction. A l'aide de cette évaluation il est possible de calculer les positions des molécules à un temps  $t + \Delta t$ . Ensuite l'algorithme compare la prédiction faite lors de l'étape 1 avec l'évaluation faite à l'étape 2. Pour chacun des arguments du vecteur d'entrée, une différence est faite entre la prédiction et l'évaluation.

La dernière étape consiste à corriger la prédiction faite lors de l'étape 1 avec un coefficient d'erreur déterminé à la fin de l'étape 2.

Cette méthode est particulièrement intéressante en dynamique moléculaire car elle prend en compte naturellement le mouvement brownien du fluide étudié. En effet dans un liquide les forces s'exerçant sur une molécule sont directement reliés aux mouvements des molécules proches.

### 1.2.4 Ensemble

Notre simulation possède certains paramètres thermodynamiques que nous pouvons contrôler : le nombre d'entités considérées  $N$ , la température  $T$ , la pression  $P$ . Elles représentent et forment l'état thermodynamique du système, d'autres paramètres peuvent être déterminés à partir d'eux tels que la densité  $\rho$ , le potentiel chimique  $\mu$ . De plus chaque entité de notre système possède une position  $q$ , un moment  $p$ , ces paramètres représentent l'état microscopique.

Ces paramètres peuvent être associés à des coordonnées d'un espace multidimensionnel appelé *espace des phases*. Dans un système contenant  $N$  entités, l'espace des phases correspondant possède  $6N$  dimensions. Chaque point de cet espace contient les informations sur l'état du système. Si nous regardons plusieurs de ces points ils forment alors ce que l'on appelle un *ensemble*, il est nécessaire que les points considérés vérifient l'état thermodynamique du système.

Lors d'une simulation numérique de dynamique moléculaire, une série de points dans l'espace des phases est générée au cours du temps. Tous les points de cette série, fonction appartiennent au même ensemble et correspondent aux différentes configurations du système.

Il existe donc plusieurs ensembles possibles[7].

- l'ensemble microcanonique  $NVE$  : l'état thermodynamique est caractérisé par un nombre d'entités fixe  $N$ , un volume fixe  $V$  et une énergie fixe  $E$ . Cet ensemble représente un système fermé.
- l'ensemble canonique  $NVT$  : l'état thermodynamique est caractérisé par un nombre d'entité fixe  $N$ , un volume fixe  $V$  et une température fixe  $T$ .
- l'ensemble isotherme isobare  $NPT$  : l'état thermodynamique est caractérisé par un nombre d'entité fixe  $N$ , une pression fixe  $P$  et une température fixe  $T$ .
- le grand ensemble canonique  $\mu VT$  : l'état thermodynamique est caractérisé par un potentiel chimique fixe  $\mu$ , un volume fixe  $V$  et une température  $T$ .

Dans nos études nous utilisons l'ensemble  $NVT$ . Le nombre de molécule, le volume et la température doivent donc être constants lors de la simulation.

### 1.2.5 Conditions limites périodiques

Pour contrôler le nombre de molécules dans notre système nous devons contenir les molécules dans un certain volume que nous définissons. Notre système est donc fini et il nous faut établir les conditions périodiques limites, c'est à dire qu'arrive t-il à une molécule lorsqu'elle arrive et dépasse le bord de la boîte contenant le système ? Pour cela nous utilisons "les conditions périodiques limites de Born Von Karman".

La boîte contenant le système est dupliquée de manière à simuler un système infini. Cela veut dire que pour chaque molécule passant au travers d'une face avec une vitesse  $v = v_i$  selon une direction  $u = u_i$ , cette même molécule possédant la même vitesse  $v = v_j = v_i$  et la même direction  $u = u_j = u_i$  entrera dans la boîte sur la face opposée.

### 1.2.6 Thermostat de Berendsen

Pour maintenir et contrôler la température nous utilisons le thermostat de Berendsen[8]. Cette méthode fut introduite par Berendsen[9] en 1984. L'idée est de relier notre système à un bain fictif possédant une température  $T_0$ , par échanges thermiques la température de notre système va donc s'uniformiser suivant les lois d'échange de chaleur entre deux systèmes thermodynamiques. C'est cette température que nous voulons imposer à notre système. Le thermostat de Berendsen est aussi appelé thermostat proportionnel car il corrige la déviation de la température  $T$  de la température imposée  $T_0$  en introduisant un facteur  $\lambda$  aux vitesses des molécules  $v_i$ . Cela a pour conséquence la modification de la dynamique du système pour qu'elle tende vers la température  $T_0$  voulue. Ce facteur est de degré 1 d'où le terme proportionnel. L'avantage de cette méthode est qu'elle autorise les fluctuations de la température autour de la température voulue  $T_0$ .

Dans la méthode de Berendsen, les vitesses des molécules sont corrigées à chaque pas de temps pour que le taux de variation de la température soit proportionnelle à la différence de température :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T) \quad (1.10)$$

Lorsque nous discrétisons, nous obtenons :

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau}(T_0 - T) \quad (1.11)$$

Ou  $\tau$  est le paramètre de couplage, il détermine l'intensité avec laquelle le système est relié au thermostat. Cette formulation produit une décroissance exponentielle vers la température désirée  $T_0$ .

$$T = T_0 - Ce^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.12)$$

Cela amène une modification des vitesses  $v_i$  via un coefficient  $\lambda$  :

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

Ou  $\tau_T$  est la constante de temps responsable de la vitesse à laquelle la température du système va tendre vers la température désirée.

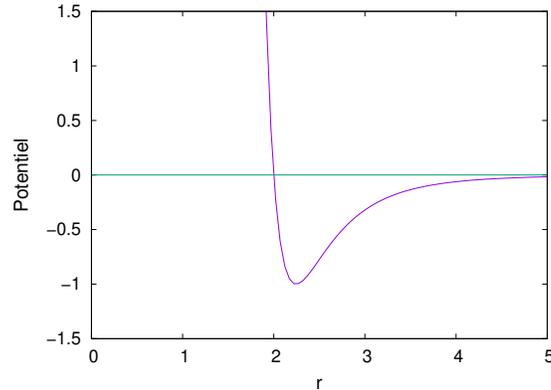
## 1.2.7 Potentiel d'interaction

La simulation et la modélisation d'un système passe par le potentiel d'interaction. Ce paramètre permet de décrire les forces d'interaction entre les différentes molécules et ou atomes composant le système étudié. Il existe beaucoup de potentiel avec différentes manière d'estimer les interactions. Le plus souvent les potentiels comportent un terme d'interaction à courte porté, un terme de porté moyenne et un terme de longue portée.

Dans nos études nous utilisons le potentiel de Lennard Jones. Ce potentiel décrit les interaction entre deux atomes appartenant à la famille des gaz rares.

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.14)$$

Où  $\sigma$  est la distance pour laquelle le potentiel entre deux atomes est nul, elle indique sur la proximité maximale que peuvent avoir deux atomes.  $\varepsilon$  est la profondeur du puits de potentiel, elle exprime l'attraction entre deux atomes.  $r$  est la distance entre les centres de deux atomes considérés.

FIGURE 1.1 – Représentation du potentiel de Lennard Jones pour  $\sigma = 2$  et  $\varepsilon = 1$ 

Le terme  $(\sigma/r)^{12}$  représente l'interaction proche, la répulsion de Pauli entre deux atomes. Le terme  $(\sigma/r)^6$  représente l'interaction attractive de Van der Waals entre deux atomes. Cette représentation est largement utilisé dans la simulation numérique grâce a sa rapidité de calcul, elle n'est cependant pas la plus représentative de l'interaction entre deux atomes.

L'utilisation d'un potentiel est d'abord une question de compromis entre ce que l'on veut décrire et le temps de calcul.

Dans notre cas les molécules constituant le milieu sont diatomiques. Il est possible de modifier le potentiel pour prendre en compte cette variation

### 1.3 Traitement statistique

La simulation numérique nous donne des configurations de notre système au cours du temps. De ces *images* de notre système, il est possible de tirer un certain nombre d'informations en calculant certaines fonctions. Nous introduirons ici les principales, certaines seront plus détaillé par la suite.

### 1.3.1 Fonction de distribution radiale

La première information que nous pouvons tirer de nos simulation est la fonction de distribution radiale (Radial Distribution Function RDF) noté  $g(r)$ . Il s'agit de la densité de probabilité de trouver un atome  $i$  a une distance  $r$  d'un autre atome  $j$ . Elle est définie comme suit :

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(t_0) - \vec{r}_j(t_0)) \quad (1.15)$$

Où  $V$  est le volume sur lequel nous regardons cette probabilité,  $N$  est le nombre de particules dans le volume étudié et  $r$  sont les positions des atomes étudiés. Cette fonction tends vers 1 pour  $r$  tendant vers l'infini. Pour un liquide ou un matériaux amorphe cette fonction possède des oscillations avec pour maxima les positions correspondantes aux positions les plus probables des atomes entre eux. Dans un milieu isotrope cette fonction est liée au facteur de structure  $S(Q)$  par la relation suivante :

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (1.16)$$

Où  $Q$  est le vecteur d'onde de l'atome étudié,  $\rho$  la densité du milieu étudié.

Il est également possible d'obtenir le nombre de coordination d'un atome par la relation suivante :

$$N(R) = \rho \int_0^R 4\pi r^2 g(r) dr \quad (1.17)$$

### 1.3.2 Déplacement Carré Moyen

Les échelles étudiés dans la dynamique moléculaire sont telles qu'exprimer le déplacement d'une particule au cours du temps ne présente que très peu d'intérêt (voir section *comportement brownien*). Nous devons donc trouver un outils nous permettant de comparer les déplacements de nos molécules. Pour cela nous choisissons d'utiliser le déplacement carré moyen (Mean Square Displacement). Cette fonction est définie par :

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \quad (1.18)$$

Cette fonction mesure la mobilité d'une molécule en fonction du temps. Il est possible de relier cette grandeur au coefficient de diffusion  $D$  :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (1.19)$$

### 1.3.3 Fonction de Corrélation de Van Hove

La fonction de corrélation de Van Hove  $G(r, t)$  mesure la densité de probabilité pour une molécule  $i$  d'être localisé à un temps  $t$  à une distance  $r$  depuis sa position précédente au temps 0. Dans un milieu isentropique il s'agit d'une fonction de distribution radiale dépendante du temps.

Cette fonction peut être séparé en deux parties : la partie *self*, propre,  $G_s(r, t)$  définie par :

$$G_s(r, 0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \delta(r + r_i(0) - r_i(t)) \rangle \quad (1.20)$$

et la partie *distinct*, distincte, définie par :

$$G_d(r, 0) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N \langle \delta(r + r_j(0) - r_j(t)) \rangle \quad (1.21)$$

La partie *self*  $G_s(r, 0)$  représente la densité de probabilité de trouver une molécule  $i$  à un temps  $t$  sachant que cette molécule était à la position 0 au temps  $t = 0$ . La partie *distinct*  $G_d(r, 0)$  représente la densité de probabilité de trouver une molécule  $j$  différente de  $i$  à un temps  $t$  sachant que la molécule  $i$  était à la position 0 au temps  $t = 0$ .

## 1.4 Conclusion

Nous avons vu dans cette section les deux moyen de simuler le déplacement de molécules dans une boîte (MD et MC) à l'aide de différents paramètres : le potentiel d'interaction, les

ensembles, les conditions périodiques de Born Von Karman, le thermostat de Berendsen. Une simulation numérique englobe tous ces paramètres, il est donc important de bien comprendre son fonctionnement pour pouvoir interpréter correctement les résultats. Ces résultats obtenus sont les configurations du système étudié au cours du temps. Pour chaque pas de temps nous obtenons une photographie du système c'est à dire la position de tous les atomes/molécules de la boîte de simulation ainsi que leurs vitesses et directions associées.

A partir de ces *photographies* de notre système nous pouvons obtenir des fonctions avec lesquelles nous pourront comparer nos différentes simulations entre elles. Cela nous permet de caractériser différents paramètres propres aux systèmes étudiés.

# Chapitre 2

## Systeme étudié

Nous venons de voir comment nous pouvons simuler un système composé de molécules. Maintenant nous allons nous intéresser au système étudié. Ce système est composé de deux espèces :

- des molécules jouant le rôle de milieu de propagation pour notre moteur.
- une molécule jouant le rôle d'un moteur. Cette molécule est amené à changer au cours de nos différentes études.

### 2.1 Milieu

Le milieu étudié se situe dans un régime permanent mais hors équilibre. Un tel système doit être décrit par sa dynamique. Notre système ne vieillit pas. Nous avons vu précédemment que nous utilisons l'ensemble  $NVT$ , un des point de cet ensemble est le volume et le nombre de molécule étudiés, ces deux paramètres doivent être fixes. Notre simulation se présente sous la forme d'une boîte cubique de dimensions  $30.32\text{\AA} \times 30.32\text{\AA} \times 30.32\text{\AA}$ . A l'intérieur de cette boîte sont présentes 500 molécules diatomiques, nous utilisons le potentiel de Lennard Jones avec les paramètres suivants :  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{12} = 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{22} = 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 3.45\text{\AA}$ ,  $\sigma_{22} = 3.28\text{\AA}$ . Les deux atomes constituant la molécule hôte possèdent la même masse, cette masse va changer au cours de nos différentes études.

Les deux atomes sont liés de manière rigide en fixant la distance interatomique à  $d_h =$

1.73Å. Grâce à ces paramètres le milieu ne cristallise pas.

### 2.1.1 Liquide surfondu

Toute la matière nous entourant peut être dans plusieurs configurations. Ces configurations sont appelées "état de la matière". Ces états définissent les propriétés de l'espèce dans l'état donné. Il en existe quatre : plasma, gaz, liquide et solide.

Dans le cas d'un gaz, les molécules sont éloignées les une des autres et possèdent une grande liberté de mouvement, elles sont peu liées, un gaz remplit l'ensemble de l'espace dans lequel il est situé. Pour un liquide cette distance caractéristique est plus faible, les molécules ont toujours une liberté de mouvement mais celle ci est plus faible que pour un gaz. Les molécules ne sont plus indépendantes mais ne sont pas totalement liées. Un solide est un état de la matière où les molécules sont proches et souvent organisées, cela conduit à des distances relative plus petites que pour les liquides et gaz. D'un point de vue entropique, plus le système est organisé (peu de liberté de mouvement) plus son entropie est faible  $S_{solide} < S_{liquide} < S_{gaz}$ . En effet dans un solide il est plus facile de connaître la disposition des molécules constituant de part son organisation que pour un liquide ou un gaz dans lesquels l'organisation du système change constamment.

Un liquide surfondu (*supercooled*) est un liquide dont la température se situe en dessous de sa température de solidification. Le système devrait être solide mais il se trouve dans un état liquide métastable. Il s'agit d'un état dans lequel le système est localement à l'équilibre. Dans cet état les caractéristiques du système sont celles attendues par extrapolation des caractéristiques des liquides à plus hautes températures. Plus la température baisse, plus la viscosité du système augmente, les molécules bougent de moins en moins vite. Si la température continue de chuter, les molécules bougent si peu qu'elle n'ont pas la possibilité de se réorienter, réarranger. Pour une température donnée cette réorientation est nécessaire à un liquide pour atteindre son équilibre. Par conséquent si un liquide est refroidit suffisamment rapidement il peut atteindre l'état surfondu.

Plus la viscosité augmente plus l'écoulement sera difficile et long (exemple : le ketchup

à une viscosité plus importante que l'eau). Il existe un paramètre, le nombre de Reynolds  $Re = \nu L \rho / \eta$ , qui représente le rapport entre les effets inertiels et les forces visqueuses. Lorsque  $Re \ll 1$  les forces visqueuses dominent, lorsque  $Re \gg 1$  les effets inertiels dominent. Aux échelles nanoscopiques  $Re$  est faible à cause de la taille  $L$ . Lorsque la température diminue la viscosité d'un liquide, généralement, augmente rapidement. La viscosité de cisaillement peut gagner 15 ordres de grandeur sur une gamme de  $100K$ [10].

Lorsque la température d'un liquide sur-fondu chute encore, elle peut dépasser la température de transition vitreuse  $T_g$ , dans ce cas le système devient un verre (*glass*)[11].

Nos études se déroulent à de basses températures ( $10K$  à  $100K$ ), nous sommes donc en présence d'un liquide très, très visqueux. Le nombre de Reynolds pour un homme nageant est d'environ  $10^4$ , pour un poisson rouge  $Re \approx 10^2$ , pour un micro-organisme  $Re \approx 10^{-5}$ [12]. Les influences visqueuse sont donc très importantes, les forces inertielles ne sont plus pertinentes, les temps caractéristiques de relaxation sont très longs (pour ces échelles spatiales).

## 2.2 Moteur

Le moteur utilisé dans cette étude est un moteur simple de forme rectangulaire constitué de deux rangées d'atomes. Ces atomes sont liés de manière rigide. La taille, longueur du moteur va être modifiée en fonction des études. Bien que les atomes du moteur soient fortement liés, ils interagissent avec le milieu. Nous définissons le potentiel de Lennard Jones pour chaque atome en utilisant les paramètres suivants :  $\varepsilon_{33} = 1.355 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\sigma_{33} = 3.405 \text{ \AA}$ . Pour les interactions entre le moteur et les molécules hôtes nous utilisons les paramètres suivants :

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj})^{\frac{1}{2}}$$

Le moteur est donc rectangulaire et plat. Il se plie de manière périodique autour d'un axe de rotation défini au centre du moteur. L'idée derrière cette modélisation est d'avoir un

moteur général, qui puisse s'identifier à de nombreux cas. Les deux *bras* du moteur possèdent la même longueur. Nous appelons  $L$  la longueur totale du moteur déplié.

$$L = k.d_m + \sigma_{33}$$

Où  $k$  est le nombre d'atomes dans une rangée,  $d_m$  est la distance entre le centre de deux atomes adjacents.

Chaque atome constituant le moteur possède la même masse. Nous avons fixé la masse totale du moteur à  $420 \text{ g mol}^{-1}$

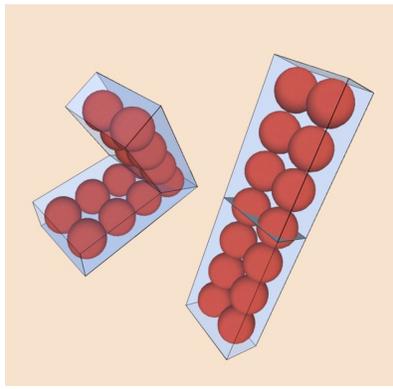


FIGURE 2.1 – Image du moteur plié et déplié. Dans cet exemple le moteur est constitué de 14 atomes arrangé en deux rangés de 7 atomes.

Nous avons choisit un moteur effectuant un mouvement périodique de pliage au cours du temps. La période de pliage a été choisie afin de permettre au milieu de se relaxer entre chaque battement, ainsi lors de chaque pliage le moteur voit le milieu de manière indépendante.

Lors de la simulation nous forçons le pliage du moteur, car nous considérons que la probabilité de fermeture du moteur ne dépend pas de son environnement.

## 2.3 Comportement Brownien

Toutes les molécules dans un fluide, peu importe leur espèce, sont soumises à un phénomène physique appelé *Mouvement Brownien*.

A l'échelle microscopique les particules (molécules ou atomes) subissent des collisions de la part des autres particules. L'observation des particules peut être faite de manière optique lorsque nous sommes en présence d'une particule plus grosse que celles du solvant (environ  $10^3$  plus grande). Cela implique un ratio de section efficace  $\approx 10^6$ . Les particules du solvant proches de la particule considéré sont donc répartis sur l'ensemble de la surface de la-dite particule. Les mouvements de la particules sont donc lents comparés a ceux des particules du solvant. Ces mouvement de la particules sont appelés "*mouvements browniens*". Ce phénomène fut découvert par Robert Brown[13] en 1827. Historiquement les premières observations de ce phénomène furent les suivantes :

- la trajectoire est erratique sans lignes tangentes
- deux particules browniennes sont statistiquement indépendantes
- les particules plus petites possède un mouvement plus vigoureux
- plus la température est importante plus le mouvement est vigoureux
- plus la viscosité du milieu est importante plus le mouvement est vigoureux
- le mouvement ne s'arrête jamais

Paul Langevin a défini le mouvement brownien comme un bruit blanc, c'est à dire que la particule est soumise à une force dont l'intensité et l'orientation sont aléatoire. Il s'agit de la première fois ou force déterministe et force stochastique furent introduites dans une seule et même équation :

$$m \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} = -\gamma \vec{v}_i(t) + \vec{\kappa}_i(t) \quad (2.1)$$

Où  $m$  est la masse de la particule brownienne,  $v_i(t)$  est la vitesse de cette particule,  $\gamma$  est le coefficient de friction et  $\kappa_i(t)$  est une force aléatoire.

La composante stochastique se traduit par  $\eta$ , elle représente les chocs subis par la particule brownienne. La moyenne temporelle d'une force stochastique, aléatoire, est nulle et sa fonction de corrélation temporelle peut être approché par un pic de Dirac :

$$\langle \kappa_i(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

$$\langle \kappa_i(t) \kappa_j(t') \rangle = \Gamma \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.3)$$

$\Gamma$  est une constante,  $\delta_{ij}$  est le delta de Kronecker.

La composante déterministe est le coefficient  $\gamma$ , dans un régime de Stokes ( $Re \ll 1$ )  $\gamma = 6\pi\eta R$ ,  $\eta$  est la viscosité du solvant et  $R$  est le diamètre de la particule brownienne.

Il est possible de déterminer un temps caractéristique de la dissipation d'énergie due au mouvement brownien :

$$t_d = \frac{m}{6\pi\eta R} \quad (2.4)$$

L'équation 2.1 peut être intégrée formellement pour trouver la vitesse :

$$v_i(t) = \exp\left(-\frac{\gamma}{m}t\right) \left[ v_i(0) + \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma}{m}\tau\right) \frac{\eta_i(\tau)}{m} d\tau \right] \quad (2.5)$$

La vitesse  $v_i(t)$  est une fonction stochastique de moyenne :

$$\langle v_i(t) \rangle = v_i(0) \exp(-\gamma t) \quad (2.6)$$

et de moyenne au carré :

$$\langle v_i^2(t) \rangle = \exp(-2\gamma t) \left[ v_i^2(0) + \int_0^t \int_0^t \exp(\gamma(\tau + \tau')) \langle \kappa_i(\tau) \kappa_i(\tau') \rangle \right] \quad (2.7)$$

$$= \exp(-2\gamma t) \left[ v_i^2(0) + \int_0^t \Gamma \exp(2\gamma\tau) d\tau \right] \quad (2.8)$$

$$= v_i^2(0) \exp(-2\gamma t) + \frac{\Gamma}{2\gamma} [1 - \exp(-2\gamma t)] \quad (2.9)$$

Quand  $t$  augmente, la vitesse moyenne décroît de manière exponentielle avec le taux  $\gamma$  pendant que la vitesse moyenne carré tend vers la valeur :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_i^2(t) \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma} \quad (2.10)$$

Dans un système thermodynamique l'énergie cinétique par degré de liberté s'écrit :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{2} m v_i^2(t) \right\rangle = \frac{1}{2} T \quad (2.11)$$

En comparant ces deux résultats nous trouvons :

$$\Gamma = \frac{2\gamma T}{m} \quad (2.12)$$

A cause des chocs incessants, la particule brownienne possède une trajectoire erratique, en zig zag, son déplacement moyen au cours du temps est donc nul  $\langle r(t) \rangle = 0$ . Il est donc plus commode de prendre le déplacement carré moyen (Mean Square Displacement)  $\langle r^2(t) \rangle = \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$ . Cette information est la première information disponible sur une particule brownienne, elle caractérise et représente la distance parcourue par la particule au cours du temps.

$$\langle (x_i(t) - x_i(0))^2 \rangle = \left\langle \left[ \int_0^t v_i(\tau) d\tau \right]^2 \right\rangle \quad (2.13)$$

$$= \int_0^t \int_0^t \langle v_i(\tau) v_i(\tau') \rangle d\tau d\tau' \quad (2.14)$$

en développant de la même manière que pour 2.7 nous obtenons

$$= \left( v_i^2(0) - \frac{\Gamma}{2\gamma} \right) \frac{(1 - \exp(-\gamma t))^2}{\gamma^2} + \frac{\Gamma}{\gamma^2} t - \frac{\Gamma}{\gamma^3} (1 - \exp(-\gamma t)) \quad (2.15)$$

Nous avons vu précédemment le temps caractéristique de dissipation d'énergie  $t_d$ , nous pouvons donc chercher les limites de 2.15 en fonction de  $t_d$ .

- Lorsque  $t \ll t_d$ ,  $\gamma t \ll 1$  et  $1 - \exp(-\gamma t) \approx \gamma t - \gamma^2 t^2/2$ .
- Lorsque  $t \gg t_d$ ,  $\gamma t \gg 1$  et  $1 - \exp(-\gamma t) \approx 1$ .

Nous obtenons ainsi deux limites pour le déplacement carré moyen, ces deux limites correspondent à deux régimes différents :

$$\langle (x_i(t) - x_i(0))^2 \rangle = \begin{cases} v_i^2(0)t^2 & t \ll t_d \\ \frac{\Gamma}{\gamma^2} t & t \gg t_d \end{cases} \quad (2.16)$$

Le premier cas  $t \ll t_d$  correspond à un régime balistique tandis que le second  $t \gg t_d$  correspond à un régime diffusif.

Einstein à démontré lors de sa thèse sur le coefficient de diffusion d'une particule "Stokes" soumise à un mouvement brownien :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \mu} \quad (2.17)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion de la molécule,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $r$  est le rayon de la particule étudiée et  $\mu$  est la viscosité dynamique du liquide considéré. Cette description fonctionne très bien pour les particules *browniennes* c'est à dire pour des particules plus grosse que les particules du solvant ( $r_{particule} \gg r_{solvant}$ ). En combinant  $\Gamma$  et l'équation d'Einstein dans l'équation du régime diffusif nous trouvons :

$$\langle (x_i(t) - x_i(0))^2 \rangle = 2Dt \quad (2.18)$$

Il est possible de généraliser cette équation pour un espace de  $d$  dimensions :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x_i(t) - x_i(0))^2 \rangle}{t} = 2dD \quad (2.19)$$

Notre système possédant trois dimensions nous obtenons le résultat remarquable suivant :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle}{t} = 6D \quad (2.20)$$

Cette relation nous renseigne sur le comportement du déplacement carré moyen pour les temps longs, il suit une évolution linéaire. De plus cette relation introduit le coefficient de diffusion  $D$ , il nous permet donc de pouvoir comparer différentes particules browniennes entre elles. Ce paramètre exprime la manière dont une particule brownienne évolue au sein d'un liquide, plus  $D$  est important plus la particule diffuse, se déplace. Il s'exprime en  $m^2/s$ , typiquement pour nos échelles d'étude nous utiliserons  $D$  en  $\text{Å}^2/ns$ .

Il est important de noter que cette description a un domaine de définition : elle fonctionne pour une particule dans un liquide, cette particule doit être plus grande que les particules constituant le liquide, cette particule doit être sphérique.

# Chapitre 3

## Étude de l'influence de la masse et de la longueur sur la mobilité du moteur

### 3.1 Introduction

La perspective de concevoir des machines nanométriques a été envisagée il y a 50 ans par Richard Feynman lors de la conférence "There's plenty of room at the bottom : An invitation to enter a new field of physics". Les applications possibles apparurent dès le développement des nanotechnologies. Ce domaine prospère depuis les 20 dernières années [14][15], cela est dû notamment à l'intérêt que porte les chercheurs à cette discipline. L'objectif de miniaturiser différents matériaux fonctionnels et dispositifs afin d'obtenir ou améliorer de nouvelles propriétés. Les nanomatériaux sont étudiés pour leur haut potentiel dans diverses applications en médecine, pharmacologie[16][17], optique et nanoélectronique[18][19].

Le mouvement d'un moteur moléculaire est complexe à cause de l'existence du mouvement Brownien qui balaye toute entreprise constructive de mouvement à l'échelle nanométrique. Il existe deux grandes familles de moteurs moléculaires : les moteurs biologiques présents naturellement dans la nature et les moteurs synthétiques, créés par l'Homme. Alors que les protéines de moteurs biologiques sont omniprésentes dans les organismes vivants, les moteurs moléculaires synthétiques sont également d'un intérêt primordial dus à leurs mécanismes simples, leur robustesse dans des environnements variés et leur petite taille. Les moteurs

moléculaires fonctionnent au travers de leur capacité à transformer la lumière, ou énergie chimique en travail mécanique. Grâce à des structures complexes, telle qu'un cycle basé sur la bipyridine capable d'opérer un mouvement rotatif sur un cycle plus grand, ou bien comme l'azobenzène et ses dérivés capables d'opérer un mouvement de pliage avec leurs bras ; il existe une large variété de moteurs artificiels qui convertissent la lumière en mouvement. Les molécules telles que le stilbène, l'azobenzène et ses dérivés, proposent des propriétés de photo-pliage et sont donc des sujets d'intérêt pour des moteurs.

Non seulement ils ne consomment rien au sens carburant matériel et ne rejettent aucun déchet au sein du milieu hôte, ils sont aussi capables de maintenir leur mouvement indéfiniment sous réserve d'être illuminés. Cette propriété a été exploitée pour générer du "Surface Relief Gratings" (SRG) depuis sa découverte par deux groupes indépendants[20][21]. Le pliage du moteur à pour conséquence d'induire une diffusion dans le matériaux amorphe dans lequel il se situe[22][23]. Dans de récents travaux[24][25], nous avons étudié l'effet de la taille relative du moteur à celle de l'hôte, sur le mouvement des molécules hôtes. Pour cette étude nous avons développé un moteur rectangulaire simplifié pliable[24][26]. Nous avons trouvé qu'il existe une taille seuil pour le déplacement des molécules hôtes et que ce seuil augmente proportionnellement à la taille du moteur. Le pliage du moteur induit un mouvement dans les molécules avoisinantes, mais le moteur bouge-t-il vraiment ? Au premier abord le "scallop theorem" de Purcell[26][27] semble interdire tout déplacement de la part du moteur. Il est important de noter que même si le moteur a l'interdiction de se mouvoir par lui-même, il peut être emporté[28] par la diffusion qu'il induit dans le milieu environnant. Cependant nous avons récemment trouvé[26] que le moteur se meut par lui-même au sein du milieu grâce à l'entropie générée par le pliage de celui-ci. Cela est en accord avec le théorème des fluctuations[29][30]. Les résultats préliminaires suggèrent que le mouvement du moteur dépend plus de sa forme et de sa masse que du mouvement de l'hôte. Ce résultat ouvre la voie à plusieurs possibilités pour optimiser la forme du moteur et sa masse afin de maximiser le mouvement du moteur.

## 3.2 Dynamique du système

Afin de comprendre les phénomènes physiques qui prennent place durant le mouvement du moteur, nous allons enquêter sur la façon dont le moteur se meut au sein de son environnement. Nous allons montrer que le moteur subit un mouvement par saut, propre au déplacement dans un solide et que les molécules hôtes suivent un mouvement diffusif propre à un liquide. Nous interprétons ces comportements émergeant du même milieu, dues aux différentes tailles de moteurs et des molécules hôtes. En suivant ce principe, le moteur suit un mouvement de saut et son environnement diffuse grâce au vide créé par le moteur ou bien par la perturbation ce celui ci.

La fonction de corrélation de Van Hove  $G_s(r, t)$  présenté dans la figure 3.1 pour le moteur et l'hôte, mesure la densité de probabilité pour le moteur, hôte, d'être localisé à un temps  $t$  à une distance  $r$  depuis sa position précédente au temps 0. La fonction Van Hove du milieu indique une évolution continue typique des mouvements diffusifs dans un liquide, alors que la fonction Van Hove du moteur présente des pics typiques d'un mouvement par saut dans les solides.

Par conséquent les mouvements par sauts gouvernent la dynamique du moteur pendant que les mouvements diffusifs régissent la dynamique de l'hôte. Comme le moteur est bien plus grand que les molécules hôtes, les mouvements diffusifs sont moins probables pour le moteur que pour l'hôte.

Le mouvement du moteur a besoin du réarrangement simultané de plusieurs molécules hôtes afin que le moteur puisse trouver une place suffisante pour s'y placer, les molécules hôte doivent faire de la place au moteur. Le pliage rapide du moteur résulte en un saut à une position proche. Pour l'hôte, le mouvement diffusif propre à un liquide, peut émerger d'un réarrangement structurel suivant le mouvement rapide du moteur, ou bien de forces induites par le pliage du moteur sur les molécules hôtes avoisinantes. Avec la première explication le moteur se meut par saut et la molécule avoisinante la plus proche diffuse vers le vide créé par le moteur ou bien fuit l'arrivée de celui ci. De ce point de vue l'hôte va se déplacer dans le vide créé même pour les longs sauts. De grands ou petits saut vont avoir le même effet sur le déplacement de l'hôte. Les figures 3.1 et 3.2 confirment cette interprétation. Les mouvements par sauts du moteur mènent souvent le moteur à des distances plus importantes que la positions des molécules hôtes avoisinantes ( $r < 6\text{\AA}$  dans les figures).

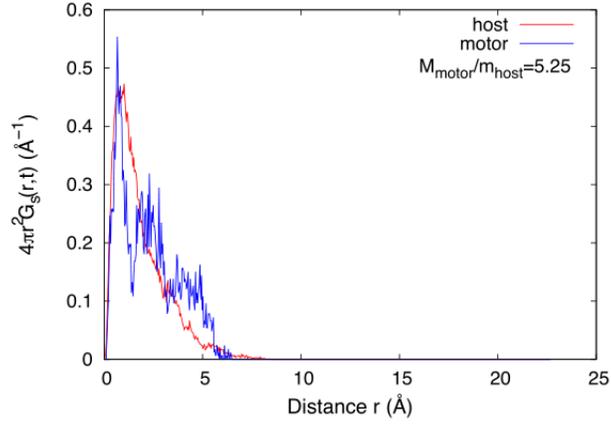


FIGURE 3.1 – Fonction de corrélation de Van Hove  $G_s(r, t)$  pour le moteur et l’hôte pour un moteur de taille :  $L = 9.4 \text{ \AA}$  à  $t = 700 \text{ ps}$ . Les pics sur la corrélation du moteur sont typiques un déplacement par saut dans un solide. La forme de la corrélation pour l’hôte est typique d’un déplacement diffusif dans un liquide. La masse de l’hôte est plus faible que celle du moteur.

### 3.3 Effet de la masse relative du moteur et de l’hôte

Nous portons notre attention sur l’effet de la masse des molécules hôtes sur le déplacement du moteur. Les figures 3.1 et 3.2 indiquent que lorsque la masse de la molécule hôte est plus importante, le déplacement du moteur augmente à cause de sauts plus grands. Nous interprétons cette augmentation du mouvement comme étant due à une force plus importante générée sur le moteur par les molécules hôtes quand  $m$  augmente. La force appliquée par le milieu sur le moteur peut être évalué en fonction du nombre de molécules déplacées.

$$F = \frac{d\vec{p}}{d\vec{t}} \approx \frac{nmv}{\tau} \approx \frac{nmL}{\tau^2} \quad (3.1)$$

Où  $n(L)$  est le nombre de molécules hôtes poussées par le moteur durant son pliage.

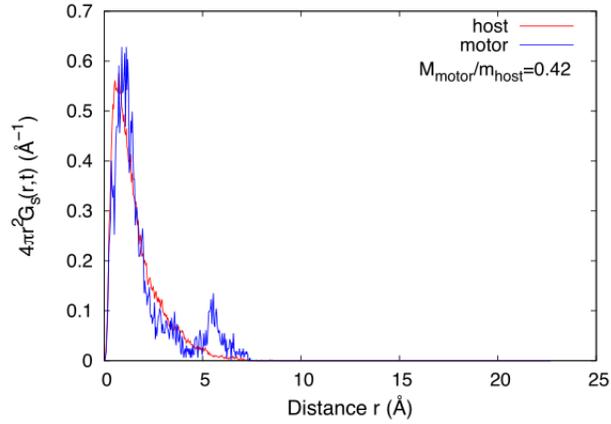


FIGURE 3.2 – Comme pour la figure 3.1 mais avec un ratio de masse différent. La masse de l’hôte est plus grande que celle du moteur.

$$n \approx \frac{1}{2} \rho L^2 e \Delta\theta \quad (3.2)$$

Avec  $\Delta\theta = \pi - \theta$  où  $\theta$  est l’angle d’ouverture du moteur plié,  $\rho = \frac{N}{V}$  est la densité du milieu,  $\tau$  est le temps caractéristique de pliage,  $L$  et  $e$  sont respectivement la longueur et largeur du moteur et  $m$  est la masse de la molécule hôte.

La force sur la molécule moteur s’accroît avec à la masse  $m$  des molécules hôtes, Nous voyons que une augmentation du mouvement du moteur avec  $m$  [26]. Donc pour une masse de moteur donnée nous attendons une augmentation du mouvement élémentaire du moteur après chaque battement, quand la masse  $m$  de l’hôte augmente. Nous pouvons voir une tendance sur la fonction Van Hove dans les figure 4 et 5. Augmenter la masse molaire  $m$  des molécules hôtes apparaît comme étant une première étape pour augmenter le mouvement du moteur.

Le scallop theorem de Purcell[12] stipule que du au faible nombre de Reynolds à de petites échelles, les équation hydrodynamiques sont symétriques en temps. Ainsi, si le théorème se vérifie, le déplacement d’un moteur moléculaire pliant est compensé par le mouvement inverse (reverse) lors du dé-plierement, menant à un déplacement globalement nul du moteur. Le

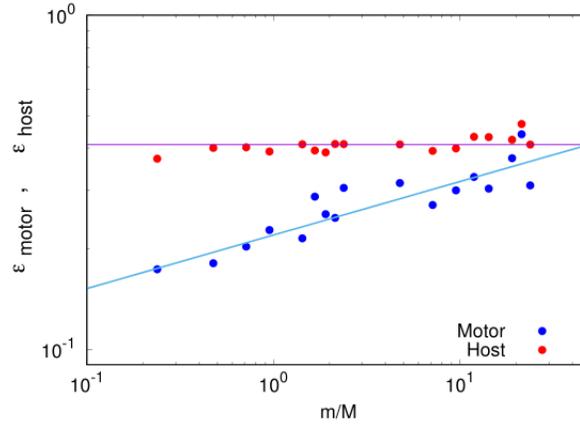


FIGURE 3.3 – fichier manquant

milieu n'étant pas continu à l'échelle nanométrique et à cause des fluctuations microscopique importantes du bruit Brownien, le théorème est en partie brisé. Cependant il reste en grande partie vérifié et le moteur a donc tendance à subir un mouvement inverse durant le dépliage, tendance que nous devons évaluer. Nous allons définir une efficacité du mouvement  $\varepsilon$  qui mesure l'importance de ce comportement[12].

En d'autres termes, le mouvement du moteur est une combinaison de deux mécanismes physiques d'origines différentes. Le moteur peut bouger de manière plus efficace ou peut être poussé sur de longues distances pendant chaque pliage. Pour étudier la première de ces deux contributions (l'efficacité du mouvement et le mouvement élémentaire moyen) nous définissons une efficacité de déplacement du moteur :

$$\varepsilon = \frac{\langle r^2(nT) \rangle}{2n \langle r^2(\frac{T}{2}) \rangle} \quad (3.3)$$

Où  $T$  est la période,  $n \geq 1$  est le nombre de périodes utilisé pour l'évaluation de  $\varepsilon$ . Nous choisissons  $n = 4$  dans cette étude. Dans le cas où le scallop theorem s'applique parfaitement, nous allons obtenir une efficacité  $\varepsilon = 0$ . Une efficacité  $\varepsilon = 1$  correspond à un mouvement aléatoire purement Markovien. Des efficacité plus grandes que 1 sont possibles avec cette définition, mais improbables dans nos conditions car notre moteur n'a pas de

direction privilégié dans son environnement amorphe. Par conséquent nous attendons des efficacités comprises entre 0 et 1. C'est ce que nous trouvons ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ) dans la figure 3.4. Il est montré dans cette figure les variations de l'efficacité en fonction du rapport des masses  $\frac{m}{M}$ .

L'autre contribution au déplacement (déplacement élémentaire moyen) est  $\langle r^2(\frac{T}{2}) \rangle$ . Ainsi, le déplacement apparaît comme un produit de ces deux contributions (efficacité et mouvement élémentaire).

$$\langle r^2(nT) \rangle = 2n\varepsilon \left\langle r^2\left(\frac{T}{2}\right) \right\rangle \quad (3.4)$$

La figure 3.4 montre que la masse de l'hôte  $m$  n'a pas d'effet sur l'efficacité de l'hôte  $\varepsilon_{hôte}$  mais contribue beaucoup à l'efficacité du moteur  $\varepsilon_{moteur}$ . Quand la masse  $m$  augmente, l'efficacité du moteur augmente considérablement. Nous interprétons ce résultat comme suit : Un moteur avec une masse relative faible a plus de chance de voir sa direction fortement modifiée après un saut dans un environnement avec des molécules de forte masse. Cela mène à une meilleure efficacité car le processus de dépliage ne va pas générer la même trajectoire inverse. Ainsi la diffusion du moteur et sa mobilité seront plus importantes quand la masse de l'hôte est grande.

Dans la figure 3.5 nous observons une autre contribution au mouvement diffusif de l'hôte et du moteur : le déplacement élémentaire. Nous le définissons comme étant le déplacement carré moyen après un battement  $\langle r^2(\frac{T}{2}) \rangle$ . Nous trouvons pour  $\langle r^2(\frac{T}{2}) \rangle$  la même tendance que nous avons observé pour l'efficacité  $\varepsilon$ . Le déplacement élémentaire de l'hôte  $\langle r_{hôte}^2(\frac{T}{2}) \rangle$  est constant, *i.e.* il ne dépend pas de sa masse  $m$ , tandis que le déplacement élémentaire du moteur  $\langle r_{moteur}^2(\frac{T}{2}) \rangle$  augmente avec la masse de l'hôte. Nous interprétons cette augmentation comme une conséquence de l'augmentation de la force générée sur le moteur 3.1 quand les molécules hôtes, de masse plus grande, sont poussées pendant le battement. De ce fait la mobilité du moteur et sa diffusion augmentent avec la masse de l'hôte. Ces augmentations sont dues à l'augmentation de l'efficacité et à l'augmentation du déplacement après chaque battement, alors que la diffusion de l'hôte reste constante.

Pour résumer ces résultats, le moteur se déplace plus vite quand la masse de la molécule hôte est grande alors que la diffusion de l'hôte ne semble pas en être affecté. Le moteur se déplace avec des sauts et l'hôte vient ensuite combler le vide créé par le moteur d'un

coté tandis que les molécules hôtes sont repoussées par le second coté du moteur (introduire schéma). Quel que soit le saut du moteur, le même moteur va induire le même genre de déplacement d'hôtes aux deux extrémités de la trajectoire du moteur car les molécules hôtes impliquées dans les deux cas sont les molécules les plus proches. Ainsi le déplacement moyen de l'hôte ne change pas quand le même moteur augmente sa mobilité grâce à de plus grands sauts.

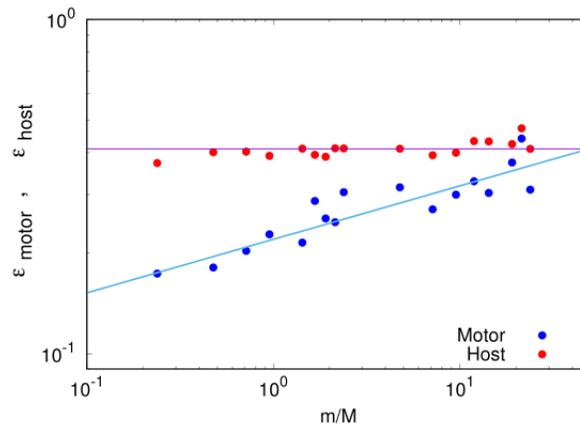


FIGURE 3.4 – Efficacité du moteur et hôte  $\varepsilon$  en fonction du ratio de masse  $\frac{m}{M}$  avec  $m$  la masse de la molécule hôte et  $M$  la masse de la molécule moteur. La masse du moteur est constante  $M = 420 \text{ g.mol}^{-1}$ , la longueur du moteur est  $L = 15.4 \text{ \AA}$ . Nous observons que l'efficacité de l'hôte est approximativement constante avec l'augmentation de la masse de l'hôte.

### 3.4 Effet de la taille relative du moteur et de l'hôte

Nous allons maintenant enquêter sur l'effet relatif de la taille du moteur sur le mouvement de l'hôte et du moteur. Nous trouvons un seuil sur la taille relative du moteur, en dessous duquel les battements ne provoquent pas de mouvement significatif du moteur. Ce seuil est approximativement égal au seuil observé sur le mouvement de l'hôte, ce résultat suggère une relation proche entre le moteur et le déplacement de l'hôte. Nous trouvons que selon la

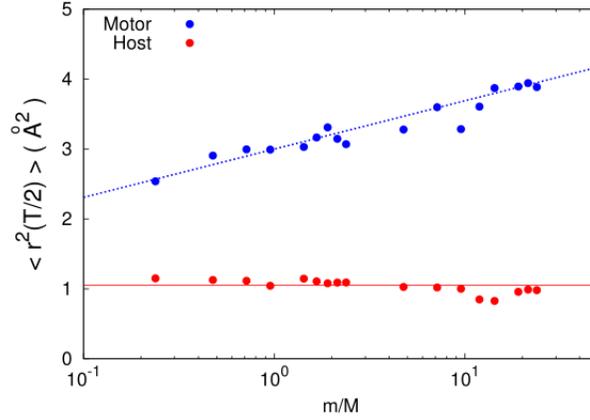


FIGURE 3.5 – Déplacements élémentaires  $\langle r^2 \frac{T_f}{2} \rangle$  (*i.e.* déplacement carré moyen après le premier pliage) en fonction du ratio de masse. La masse du moteur  $M = 420 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa longueur  $L = 15.4 \text{ \AA}$  sont tous les deux constants. Nous observons que le déplacement élémentaire de l’hôte est constant tandis que le déplacement élémentaire du moteur augmente avec  $m$ . Cela est dû à l’augmentation de la force appliquée sur le moteur pendant le processus de pliage.

masse de l’hôte, la mobilité du moteur augmente par palier quand sa longueur  $L$  augmente. Nos résultats montrent également que la longueur du moteur influence sa mobilité ainsi que celle de l’hôte, de grands moteurs montrent de grandes mobilités. Augmenter la longueur du moteur apparaît donc comme une autre manière d’augmenter sa mobilité. Nous définissons ici la mobilité par le déplacement du moteur au sur un temps  $\Delta t$  :

$$\mu = \langle r^2(\Delta t) \rangle \quad (3.5)$$

Avec  $\Delta t = 10 \text{ ns}$ . Point important : les mouvements sont Markovien pour des temps plus grand que la période  $T$ . La mobilité est liée au coefficient de diffusion  $D$  de la formule d’Einstein :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \langle r^2(\Delta t) \rangle = 6D\Delta t \quad (3.6)$$

Les figures 3.6, 3.7, 3.8 montrent la mobilité du moteur et des molécules hôtes avoisinantes (localisés à une distance  $R < 10\text{\AA}$  du moteur) comme une fonction de la taille du moteur  $L$ . Les trois figures changent en fonction de la masse de l'hôte  $m$  (*i.e.*  $\frac{m}{M}$ ). Nous observons différents régimes dynamiques.

Pour une petite taille de moteur, en dessous de la valeur seuil  $L < L_{seuil} < 8.4\text{\AA}$ , le battement du moteur apparaît inefficace pour introduire un mouvement que se soit sur le moteur ou sur les molécules hôtes. Nous interprétons ce seuil comme étant la taille minimale pour que la force générée par le moteur puisse le faire avancer en réalisant des sauts dans un environnement bondé. Une autre interprétation correspond à la taille minimale des bras pour pousser efficacement les molécules hôtes hors de leur cage.

Quand  $L$  augmente, la force créée sur le moteur augmente également car le nombre de molécules hôtes poussées par le moteur est plus grand. A un certain point la force est suffisante pour induire un mouvement du moteur qui le mène à une position stable, ce point définit le seuil de  $L$ . En augmentant la taille du moteur, nous trouvons dans la figure 6 ( $m < M$ ) que le mouvement diffusif du moteur augmente avec la taille du moteur mais présente des paliers. Ces paliers n'apparaissent pas pour la mobilité de l'hôte ou pour des masses d'hôte plus importantes (voir fig 7-8). Nous interprétons ces paliers comme étant dus au seuil de la force du moteur permettant au moteur de sauter au second voisin puis au troisième voisin. Comme la force dépend de  $m$  et  $L$ , à masse constante la force augmente quand  $L$  augmente jusqu'au moment où elle atteint le premier seuil, puis le second seuil etc. Plus  $m$  devient grand plus les seuils se font petit comme nous pouvons le remarquer sur les figures.

Nous comparons dans les figures 3.9 et 3.10 les déplacements carrés moyens du moteur pour deux tailles différentes  $L = 9.4\text{\AA}$  et  $L = 13.4\text{\AA}$  correspondant au début et à la fin du premier plateau de mobilité de la figure 3.6.

Ces deux figures diffèrent par les masses : la masse de l'hôte est plus importante dans la figure 3.10 que dans la figure 3.9. La figure 3.9 montre que le déplacement carré moyen pour ces moteurs ( $L = 9.4\text{\AA}$  et  $L = 13.4\text{\AA}$ ) tendent à la même diffusion pour des temps longs en accord avec le plateau observé dans la figure 3.6.

Pour des temps plus courts, les deux moteurs montrent différents déplacements. Le moteur le plus long bouge plus lors de son battement (*i.e.* les pics dans la figure 3.9 sont différents pour les deux tailles de moteurs). Cependant pendant le dépliage, la figure montre que les

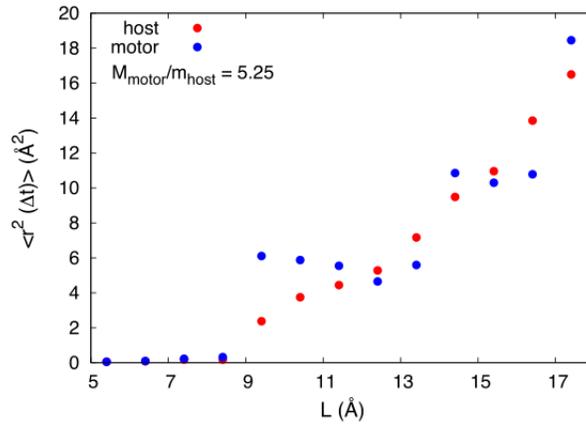


FIGURE 3.6 – Mobilités  $\mu = \langle r^2(\Delta t) \rangle$  à  $\Delta t = 10$  ns du moteur (disque bleus) et de l’hôte (disque rouge) en fonction de la taille du moteur  $L$ . La masse de l’hôte est plus petite que la masse du moteur. Nous restreignons les calculs de  $\langle r^2(\Delta t) \rangle_{\text{hôte}}$  aux molécules localisés à une distance  $R \leq 10$  Å du centre du moteur.

deux déplacements des moteurs se rejoignent. En d’autres termes, l’augmentation de la taille du moteur induit un déplacement inefficace au delà d’un seuil.

Il existe donc un seuil à dépasser pour augmenter le déplacement du moteur. Nous interprétons ce comportement comme émergeant de la force minimum à appliquer sur le moteur pour que ses sauts puissent atteindre des distance plus importantes. Quand la taille du moteur augmente, la force appliquée augmente et atteint potentiellement le seuil induisant des sauts plus importants. Ces effets ne sont pas présents dans la figure 3.10 en accord avec la disparition du plateau de la figure 3.8 quand la masse de l’hôte est suffisamment grande menant à une force plus importante sur le moteur. Une masse pour l’hôte induit de petits plateaux car la force augmente rapidement avec le nombre de molécules hôtes poussées par le battement du moteur.

A un certain point le plateau devient indiscernable comme observé sur les figures 3.8 et 3.10. Maintenant que la force permet d’atteindre de nouveaux emplacements stables, le déplacement carré moyen de la figure 3.10 pour  $L = 13.4$  Å tend à une valeur plus importante

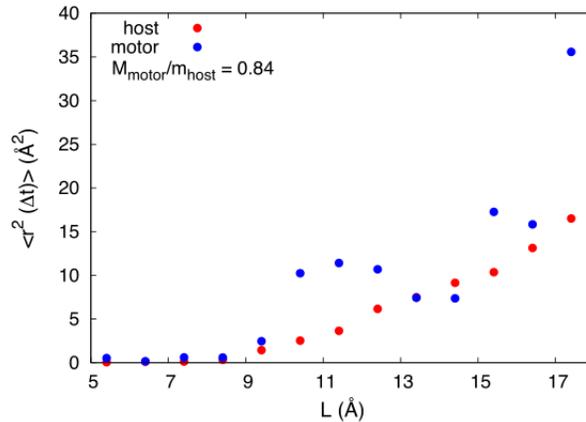


FIGURE 3.7 – Comme pour la figure 3.6 mais pour une masse du moteur approximativement égale à celle de l’hôte.

que pour le déplacement carré moyen du moteur  $L = 9.4\text{\AA}$ .

En dessous du seuil ( $L < L_{\text{seuil}} = 8.4\text{\AA}$ ), le moteur et l’hôte ne diffusent pas comme sur la figure 3.11 pour  $L = 7.4\text{\AA}$ . Nous observons des oscillations dues au déplacement du moteur et des molécules hôtes adjacentes durant le battement. Les molécules hôtes avoisinantes du moteur bougent plus que le moteur à cause de leur petite taille.

La masse des molécules hôtes peut aussi être perçue comme affectant le déplacement du moteur. Pour de plus grandes masses hôtes, le moteur montre un déplacement plus important du aux forces plus importantes induites par l’hôte durant le battement.

Dans la figure 3.12, pour une taille de moteur  $L = 13.4\text{\AA}$  (qui est au dessus du seuil  $L = 8.4\text{\AA}$ ), nous observons que le déplacement carré moyen pour un pliage (premier pic sur les courbes) est le même pour le moteur et les molécules hôtes quelle que soit la masse de la molécule hôte. Un changement émerge alors, du à une différence dans l’efficacité du mouvement et non à cause du déplacement élémentaire après chaque pliage.

Le moteur avec la plus petite masse va avoir plus de chance de perdre sa direction durant chaque saut, menant à un déplacement plus efficace. Cependant pour les molécules hôtes, l’efficacité est plus importante car les molécules qui sont poussées pendant le processus de

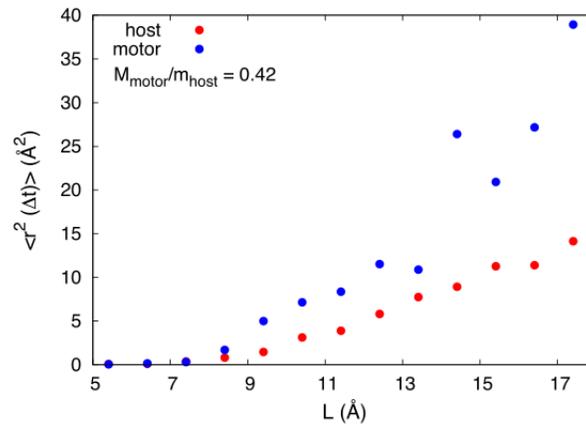


FIGURE 3.8 – Comme pour la figure 3.6 mais avec une masse du moteur plus faible que celle de l’hôte. Nous observons que le déplacement du moteur est plus important dans le cas où le déplacement de l’hôte n’est pas affecté par le ratio de masse. Nous observons la disparition du plateau dans la mobilité du moteur.

dépliage, ont une certaine chance de ne pas être les mêmes que lors du pliage. Le fait que le mouvement de l’hôte après un pliage est le même que celui du moteur montre que ces deux mouvements sont fortement corrélés. Ce résultat est en accord avec l’image d’un hôte suivant le déplacement du moteur.

Nous observons, dans la figure 3.13, de larges oscillations dans l’efficacité du moteur quand la masse de l’hôte est faible. Si l’efficacité du moteur pour chaque hôte est approximativement la même pour plusieurs valeurs particulières de  $L$  ( $L \approx 10\text{\AA}$ ), elle est différente pour des moteurs plus grands (*i.e.*  $L$  plus grand). L’efficacité du moteur est plus grande quand la masse de l’hôte est importante, en accord avec la conclusion que nous obtenons de la comparaison des déplacements carrés moyens dans la figure 3.12. La combinaison d’un hôte massif et d’un moteur peu massif mène à de larges fluctuations dans l’orientation du moteur après chaque saut ce qui résulte en une plus grande efficacité. Nous observons une augmentation continue dans l’efficacité quand  $m$  est important, cela explique la disparition du plateau dans le déplacement carré moyen pour les masses d’hôtes importantes. À l’opposé, pour de petites masses d’hôte  $m$ , nous observons des oscillations dues au décroissement de l’efficacité. Ces

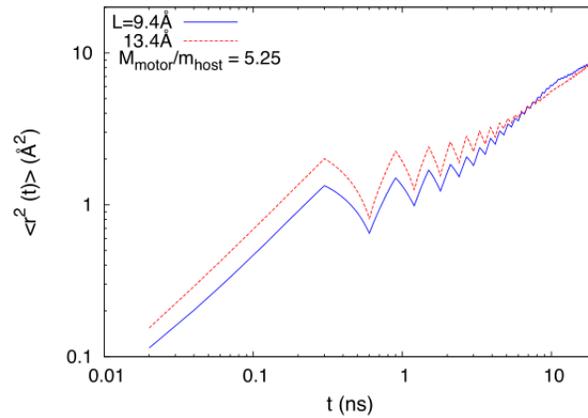


FIGURE 3.9 – Comparaison des déplacements carrés moyens du moteur  $\langle r^2(\Delta t) \rangle$  pour deux tailles de moteur différentes :  $L = 9.4 \text{Å}$  et  $L = 13.4 \text{Å}$ . Ces tailles correspondent au début et à la fin du plateau de mobilité de la figure 3.6.

oscillations sont situées sur les plateaux. Comme les déplacements ne peuvent pas augmenter à cause d'un seuil de la force nécessaire pour atteindre une nouvelle position stable pour le moteur, l'efficacité du mouvement ne peut que décroître ou rester constante. Pour mieux comprendre les processus mis en jeu, nous avons tracé dans la figure 3.14 le déplacement élémentaire du moteur. Il s'agit du déplacement carré moyen après un seul pliage.(schéma). Nous observons différents plateaux pour les déplacements élémentaires et ce pour les des deux masse d'hôte. Cependant ces plateaux correspondent à des déplacements plus grands quand  $m$  est important. Ceci concorde avec une force plus importante subie par le moteur.

Pour l'hôte, nous observons dans la figure 3.15 que l'efficacité augmente de manière continue et similaire pour des masses  $m$  faibles et importantes. Cette augmentation est le fruit de la disparition des plateaux dans la diffusion de l'hôte, diffusion qui est indépendante de la masse. Les mouvements élémentaires pour l'hôte dans la figure 3.16, montrent uniquement de petites différences entre les deux masses. La plus petite masse  $m$  correspond ici à des mouvements d'hôtes plus grands. Nous ne voyons aucun plateau dans l'évolution de  $\langle r_{\text{hôte}}^2(\frac{T}{2}) \rangle$  avec  $L$ , mais une augmentation constante. Comme l'efficacité est légèrement supérieure pour des  $m$  plus faibles et que le mouvement élémentaire est légèrement plus faible dans les mêmes

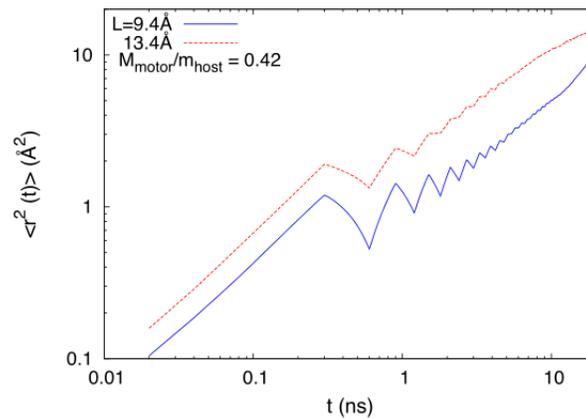


FIGURE 3.10 – Comme pour la figure 3.9 mais avec une masse de l’hôte plus importante. Cette masse fait disparaître le plateau (figure 3.8).

conditions, le mouvement résultant global est approximativement le même pour les deux masses.

### 3.5 Conclusion

L’objectif de ce chapitre était est de trouver des paramètres pertinents pour optimiser le déplacement d’un moteur moléculaire pliable dans la matière molle.

Nous avons porté notre attention sur la masse relative des molécules du milieu et sur la taille relative du moteur. Nous trouvons qu’augmenter la masse des molécules hôtes, tout comme augmenter la taille du moteur, mène à une augmentation du déplacement du moteur. L’origine de l’augmentation du mouvement du moteur est double.

L’efficacité du mouvement (*i.e.* partie pour laquelle le dépliage ne supprime pas le mouvement créé par le pliage) augmente à cause d’une modification dans l’orientation du moteur pendant son saut.

Les déplacements élémentaires augmentent aussi à cause de la force subie par le moteur pendant son pliage. A cause de la taille relative importante du moteur, les mécanismes

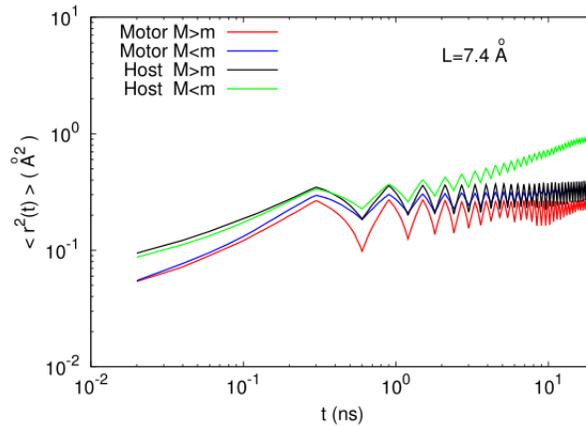


FIGURE 3.11 – Déplacement carré moyen du moteur et de l’hôte avoisinant le moteur ( $R < 5\text{Å}$ ) en fonction du temps pour différentes masse de l’hôte. La taille du moteur est  $L = 7.4\text{Å}$ . Cette taille est situé en dessous du seuil.

physiques générant les mouvements du moteur et de l’hôte sont différents. Nous trouvons, bien que dans le même environnement, le moteur se déplace par sauts typiques d’un mouvement au sein d’un solide tandis que l’hôte se déplace par diffusion, typique d’un mouvement au sein d’un liquide.

Dans un esprit applicatif, notre moteur peut être perçu comme une simplification d’une molécule d’azobenzène[24] ou d’un de ses dérivés qui peut se plier grâce à leurs propriétés de photo-isomérisation. Nos molécules hôtes[31] obéissent aux propriétés du potentiel de Lennard-Jones et peuvent être ajustées pour vérifier plusieurs molécules hôtes.

Notre travail montre qu’une molécule d’azobenzène (ou de ses dérivé) peut être utilisé comme moteur moléculaire. Sa mobilité va augmenter avec la masse moléculaire du milieu et la taille de la molécule.

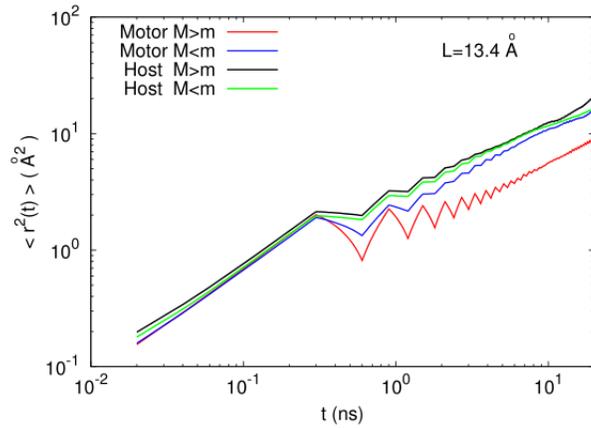


FIGURE 3.12 – Comme pour la figure 3.11 mais pour une taille de moteur  $L = 13.4\text{Å}$ .

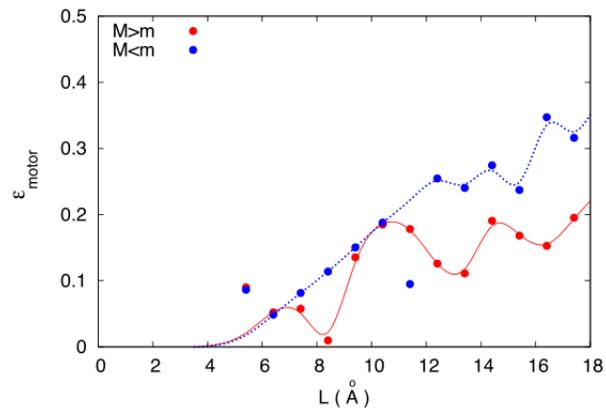


FIGURE 3.13 – Coefficient d’efficacité du moteur  $\epsilon_{\text{moteur}}$  en fonction de la taille du moteur  $L$ . Cercles rouges : la masse de l’hôte  $m$  est plus petite que celle du moteur  $M$ . Cercles bleus : la masse de l’hôte  $m$  est plus grande que celle du moteur  $M$ . Les courbes en pointillés sont des fits utilisés en temps qu’aide visuelle.

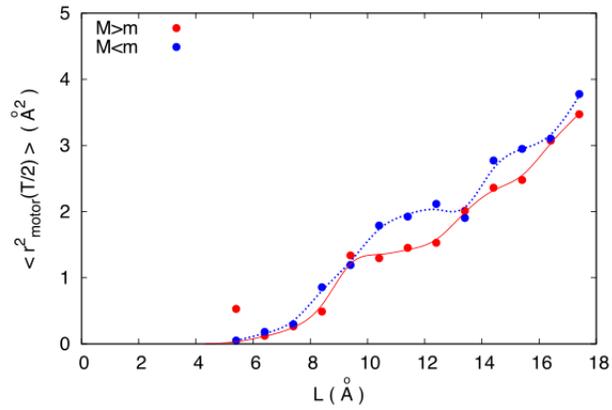


FIGURE 3.14 – Déplacement carré moyen du moteur après un seul pliage  $\langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle$  en fonction de la taille du moteur  $L$ . Cercles rouges : la masse de l’hôte est plus petite que la masse du moteur  $M$ . Cercles bleus : la masse de l’hôte  $m$  est plus grande que la masse du moteur  $M$ . Les lignes en pointillés sont des fits destinés à guider l’œil.

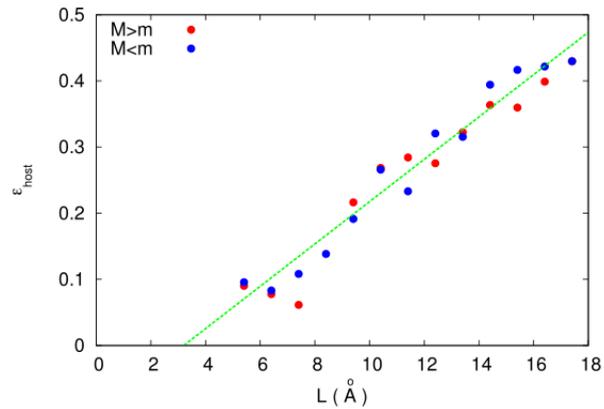


FIGURE 3.15 – Coefficient d’efficacité de l’hôte  $\varepsilon_{\text{hôte}}$  en fonction de la taille du moteur  $L$ . Cercles rouges : la masse de l’hôte est plus petite que la masse du moteur  $M$ . Cercles bleus : la masse de l’hôte  $m$  est plus grande que la masse du moteur  $M$ .

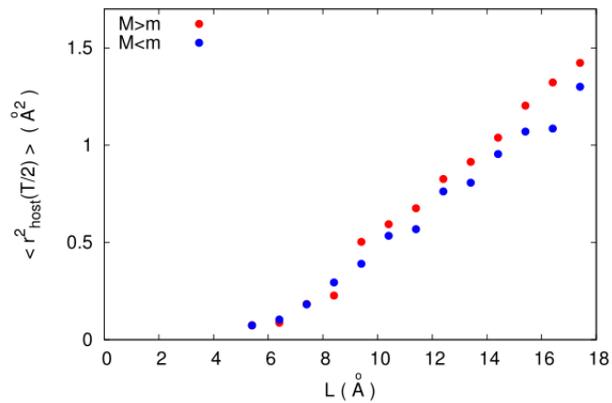


FIGURE 3.16 – Déplacement carré moyen de l’hôte après un seul pliage  $\langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle$  en fonction de la taille du moteur  $L$ . Cercles rouges : la masse de l’hôte est plus petite que la masse du moteur  $M$ . Cercles bleus : la masse de l’hôte  $m$  est plus grande que la masse du moteur  $M$ .

# Chapitre 4

## Théorème de Purcell

### 4.1 Introduction

La taille du moteur moléculaire implique un nombre de Reynolds très faible. Cette implication induit des équations hydrodynamiques temporellement symétriques. Le moteur résultant ne peut donc pas avancer. Prenons le cas d'un moteur moléculaire pouvant se plier et se déplaçant en utilisant un mouvement temporellement symétrique. Lors de son pliage le moteur va "avancer" selon une certaine trajectoire. Plus précisément la trajectoire suivie lors du pliage du moteur sera la même lors du "dépliage", le moteur va donc revenir sur ses traces et ainsi finir à son point de départ. Cette propriété est connue sous le nom de *scallop theorem* et fut mis en évidence par E.M Purcell en 1977[12].

Cette propriété s'applique pour des moteurs avec une seule pliure, charnière possible comme les molécules d'azobenzène. Purcell propose des mécanismes pour contredire ce théorème. Ces mécanismes ont besoin de deux charnières au minimum. Ces deux fermetures différentes permettent deux types de mouvements temporels : symétrique et asymétrique. Plusieurs violations de ce théorème ont été reportés[32][26]. Parmi elles il en existe une qui nous intéresse particulièrement : les moteurs à isomérisation rapide.

A de petites échelles, les fluctuations du milieu dans lequel évolue le moteur sont importantes. Ces mêmes fluctuations peuvent induire une violation du *scallop theorem*, elles

dépendent, entres autres, de la température du milieu mais aussi du schéma de fermeture et ouverture du moteur. Le théorème de fluctuation[33] quantifie la probabilité d'une trajectoire inverse selon :

$$\alpha = \frac{P(\text{trajectoire inverse})}{P(\text{trajectoire directe})} = \exp\left(-\frac{S}{k_B}\right) \quad (4.1)$$

où  $S$  est l'entropie générée par le moteur dans le cas de la trajectoire directe, et  $\alpha$  est le ratio des probabilités. Le théorème de fluctuation montre que l'entropie générée par le mouvement du moteur induit une rupture de symétrie temporelle. Cette rupture de symétrie temporelle implique une violation du *scallop theorem* de Purcell, ouvrant donc la possibilité de concevoir des moteurs moléculaires simples utilisant un pliage.

Pour que le *scallop theorem* s'applique il faut un petit nombre de Reynolds.

$$Re = \frac{\nu L \rho}{\eta} \quad (4.2)$$

Où  $\nu$  et  $L$  sont respectivement les vitesses et la taille caractéristiques du système étudié, dans notre cas il s'agit de notre moteur,  $\rho$  est la masse volumique et  $\eta$  la viscosité du milieu. Le nombre de Reynolds est souvent petit pour de petites échelles car il est proportionnel à la longueur caractéristique  $L$ . Cependant pour un moteur utilisant un pliage rapide, une partie de celui-ci à, de manière éphémère, une vitesse importante. En utilisant cette vitesse, plusieurs auteurs[34][35][36] définissent "nombre de Reynolds fréquentiel"  $Re_f$ , si il est suffisamment grand, une brisure du *scallop theorem* intervient[37][38][39]. Dans notre système nous évaluons la viscosité du milieu via la loi de Stokes-Einstein :

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi a D} \quad (4.3)$$

$D$  est le coefficient de diffusion du milieu,  $a = \frac{1}{2}\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = 1.9 \text{ \AA}$  est la taille caractéristique de la molécule.

Il est important de noter que la violation de la loi de Stokes-Einstein à basse température nous amène à sous estimer la viscosité et par conséquent sur évaluer le nombre de Reynolds. Nous trouvons, avec cette équation, à  $T = 40K$  une viscosité de  $\eta = 3.810^{-2} Pa.s$ . En utilisant le mouvement Brownien pour estimer la vitesse du moteur  $v = \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = 48.7 m.s^{-1}$ , nous trouvons  $Re = 1.5 \cdot 10^{-2}$  ce qui est suffisamment petit pour que le *scallop theorem* s'applique.

Pour le calcul de  $Re_f$  nous utilisons la vitesse du bras pivotant  $v_f = \frac{\Delta x}{\tau} = 5.5 \cdot 10^3 m.s^{-1}$  où  $\Delta x = 5.5 \text{Å}$  est la distance parcourue par le mouvement du bras parcourue lors du pliage ou du dépliage,  $\tau = 10^{-13} s$  est la durée du mouvement. En utilisant  $\Delta x$  comme longueur, nous trouvons  $Re_f = 0.2$ . Si dans notre système, le nombre de Reynolds  $Re$  est petit, le nombre de Reynolds fréquentiel, bien que plus petit que 1 dans les conditions de cette étude, peut facilement être plus grand dans des conditions légèrement différentes (pour une petite viscosité, une grande densité ou un moteur plus grand). Nous concluons que l'effet d'un battement rapide sur la violation du théorème ne peut pas être éliminé mais il sera petit dans nos conditions.

Nous utilisons un moteur avec une grande masse molaire ( $420 g.mol^{-1}$ ) comparé à la masse molaire du milieu ( $80 g.mol^{-1}$ ). Ce choix induit de plus petits déplacements mais un mouvement du moteur plus stable, nous permettant l'accès à de plus grands temps de simulations ( $t_{simulation} > 200 ns$ ). Nous utilisons une boîte contenant un moteur moléculaire plat et 500 molécules linéaires. Nous modélisons le moteur avec 14 atomes de Lennard-Jones répartis en deux lignes de 7 atomes, le tout formant un rectangle. Les battements du moteur s'effectuent à l'aide de deux bras symétriques. Un thermostat de Berendsen enlève du système l'énergie relâché par le battement périodique des bras du moteur. Ceci met le système dans un état hors d'équilibre, cependant la période est suffisamment grande pour assurer un état stable et le système vieillit pas car nous sommes en régime permanent. Nous n'appliquons pas de thermostat à la molécule moteur afin que l'énergie développée par le moteur se dissipe dans le milieu via les interactions avec les autres molécules. Nous avons vérifié expérimentalement que le thermostat n'affecte pas la dynamique du milieu. Le principal inconvénient d'un thermostat Berendsen est une diminution des fluctuations thermiques. Cette baisse peut affecter la violation du *scallop theorem* et donc le déplacement du moteur.

Si le *scallop theorem* est parfaitement vérifié, le mouvement résultant du moteur après une période  $\tau_p$  est nul (après soustraction de la diffusion thermique, plus précisément, de la proportion (20%) de la diffusion du milieu qui résulte de la diffusion du moteur). Notre intérêt résidant dans la violation du *scallop theorem* permettant un mouvement propulsif du moteur, nous nous focalisons sur la diffusion du moteur induite par cette violation. Quand la diffusion du moteur augmente, l'accroissement d'une force propulsive peut mener à un plus

grand déplacement élémentaire  $\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle$ , ou bien quand la violation est plus importante, à un moteur qui ne revient pas sur ses traces lors du dépliage. En conséquence nous avons besoin de quantifier la diffusion du moteur qui amène à une violation du *scallop theorem*. A cet effet nous avons défini un coefficient  $\varepsilon$  qui caractérise l'efficacité du mouvement du moteur.

$$\varepsilon = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(n\tau_p) \rangle}{2n \langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle} \quad (4.4)$$

Dans lequel  $\tau_p$  est la période,  $\frac{\tau_p}{2}$  est le temps pour un seul battement uniquement et  $n$  est le nombre de période considéré. Avec cette définition, si le *scallop theorem* est vérifié  $\varepsilon = 0$  tandis qu'avec un mouvement aléatoire  $\varepsilon = 1$ . Cette équation mène à :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(n\tau_p) \rangle}{6n\tau_p} = \varepsilon \cdot \frac{\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle}{3\tau_p} \quad (4.5)$$

amenant

$$D_0 = \frac{\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle}{3\tau_p} \quad (4.6)$$

Où  $D_0$  est le coefficient de diffusion qui devrait augmenter, dans le régime de réponse linéaire, sans le mouvement inverse du au *scallop theorem*. Nous en déduisons :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} \quad (4.7)$$

Finalement nous trouvons :

$$D = \varepsilon \cdot D_0 \quad (4.8)$$

Cela nous indique que le coefficient de diffusion est proportionnel à l'efficacité  $\varepsilon$  du mouvement. Comme l'efficacité  $\varepsilon$  mesure la violation du *scallop theorem*, il va augmenter avec l'augmentation de  $\alpha = \frac{P(\text{retour})}{P(\text{aller})}$  à mesure que les trajectoire inverse vont devenir de moins en moins probables. De plus nous supposons que l'efficacité  $\varepsilon$  dépend de manière monotone du coefficient  $\alpha$  ou, de manière équivalente, de l'entropie créé par le moteur menant ainsi à l'irréversibilité et la brisure de symétrie temporelle. Comme le coefficient de diffusion du moteur dépend de la violation du *scallop theorem* via l'efficacité  $\varepsilon$ , il devrait suivre la même tendance que la violation de la symétrie temporelle prédite par le théorème des fluctuations.

## 4.2 Violation du théorème de Purcell

La figure 4.1 nous montre l'évolution du coefficient de diffusion du moteur avec la température pour trois différentes fréquence de battement  $\frac{1}{\tau}$ . La diffusion thermique du moteur a été soustraite de ces valeurs et est affiché sou forme de cercles vides dans la figure. Comme notre milieu est un liquide fragile selon la classification d'Angell, il suit la loi :

$$D = D_1 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.9)$$

avec une énergie d'activation  $E_a(T)$  qui augmente quand la température décroît ( $\frac{E_a(T)}{k_B} \approx 286K$  pour  $T$  aux alentours de  $60K$ , augmente à  $\frac{E_a(T)}{k_B} \approx 426K$  pour  $T$  aux alentours de  $40K$ ).

En conséquence le diffusion thermique du moteur et celle du milieu décroissent rapidement en  $\frac{1}{T}$  comme sur la figure. Cette décroissance rapide de la diffusion est une comportement universel des liquides sur refroidis dans une approche de la transition vitreuse cite 77,79. En opposition à ce comportement, la diffusion du moteur décroît faiblement et uniquement en  $\frac{1}{T}$  à basses températures (i.e en dessous de  $100k$  dans la figure 4.1). Ces résultats sous entendent que le moteur diffuse grâce à la répétition des battements, en violation du *scallop theorem*.

Cependant il existe une dernière possibilité selon laquelle le stimuli du moteur améliore la diffusion du milieu[40] ; le milieu, actif, entraîne alors le moteur[41]. Nous testons cette possibilité dans la figure 4.2. La figure montre que la diffusion du moteur est bien plus grande que la diffusion du milieu tant que les températures restent faibles. En conséquence, la diffusion du milieu, si elle contribue au mouvement du moteur, n'est pas la source principale du déplacement du moteur dans nos études. Le moteur se déplace donc grâce à ses battements et non grâce aux fluctuations thermiques ou à la diffusion induite dans le milieu, mettant donc en avant une violation du *scallop theorem*.

Si nous interprétons la légère augmentation du déplacement du moteur comme conséquence de l'augmentation de la viscosité du milieu due à la chute de température, le mouvement propulsif du moteur ne dépend donc pas de la température. Dans tous les cas, il dépend faiblement de la température, montrant ainsi que le mouvement du moteur est faiblement dépendant de son environnement. Dans notre système simple, l'unique cause possible pour

une violation du *scallop theorem* est la présence de fluctuation au niveau nanométrique. La dynamique du moteur est gouvernée par le théorème des fluctuations, qui brise le *scallop theorem* à mesure qu'il introduit une violation de la symétrie temporelle. Cette relation et les résultats de la figure 4.1 suggèrent que l'entropie  $S$  générée par le moteur dans le système est approximativement indépendante de la température du milieu.

Nous pouvons voir dans la figure que  $D_{moteur}$  dépend de manière importante du taux de battement  $\frac{1}{\tau}$ , le temps caractéristique du plus petit battement  $\tau$  mène à une plus grande diffusion. Nous interprétons ce résultat, avec le théorème des fluctuations, comme étant dû à une plus grande production d'entropie de la part des battements rapides.

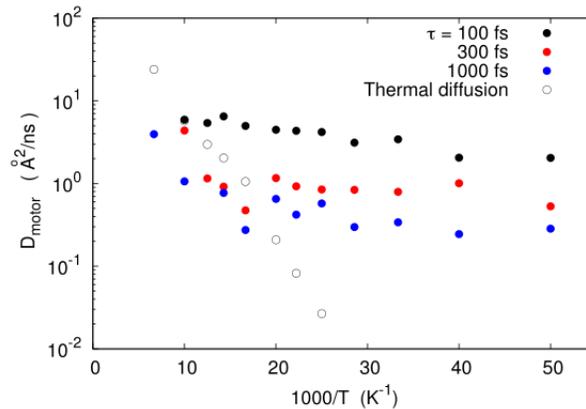


FIGURE 4.1 – Coefficient de diffusion du moteur en fonction de l'inverse de la température. La diffusion thermique du moteur (diffusion pour  $\tau = \infty$ ) à été soustraite de ces valeurs. La présence d'une diffusion restante montre que le moteur diffuse à cause de ses pliages, en violation du *scallop theorem*. La variation de la température est faible.

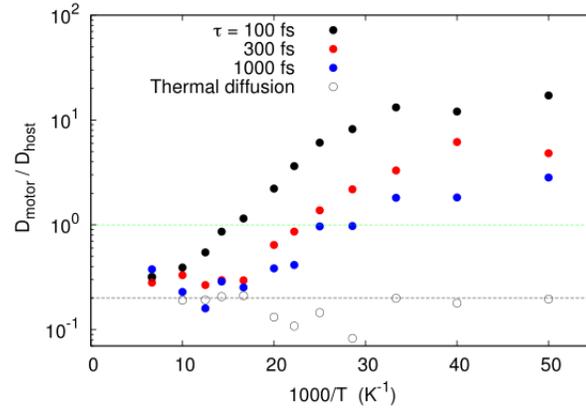


FIGURE 4.2 – Coefficient de diffusion du moteur et de l’hôte en fonction de la température. Les diffusions thermiques du moteur et de l’hôte ont été soustraites pour le calcul. Le ratio du mouvement thermique est approximativement  $\frac{D_{moteur}}{D_{hôte}} = 0.2$ . A partir de ce résultat nous évaluons la contribution de l’hôte au mouvement du moteur à  $\approx 0.2D_{hôte}$ . La correction de cet effet va éliminer le plateau des hautes températures et va diminuer la pente dans la figure 4.1. A basse température la diffusion de l’hôte est totalement induite par les battements du moteur, elle atteint un plateau aux alentours de  $T_g = 28K$ . Pour  $T < 40K$  nous évaluons la ratio de la diffusion thermique a partir des déplacements en temps longs.

### 4.3 Efficacité

Le déplacement du moteur provient de différentes contributions. Il est intéressant de les étudier séparément afin de mieux comprendre le phénomène physique duquel découle le déplacement du moteur. Le déplacement du moteur est composé d’un mouvement propulsif élémentaire  $\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle$ , et de l’efficacité du mouvement  $\varepsilon$  qui mesure le degré de brisure du *scallop theorem* (equa 10). Pour ces deux termes nous devons ajouter la contribution du bruit Brownien thermique du moteur, le mouvement Brownien du milieu qui porte le moteur, la diffusion du milieu induite par les battements du moteur.

La variation de l’efficacité du mouvement du moteur  $\varepsilon$  en fonction de la température est

montré dans la figure 4a et 4b. Pour de plus petits temps de battement  $\tau = 100fs$ , l'efficacité est indépendante de la température ( $\varepsilon = 0.68$ ). Pour des temps plus longs  $\tau = 300fs$  et  $1000fs$ , l'efficacité est constante à basses températures ( $\varepsilon = 0.4$  pour  $T \leq 40K$  *i.e.* aux alentours de  $T_g$ ) mais  $\varepsilon$  augmente rapidement avec  $T$  pour des températures plus importantes. Cependant pour de plus grand temps de battement, le déplacement du moteur est petit et par conséquent va être affecté par la diffusion thermique et induite par le milieu. Particulièrement à hautes températures pour lesquelles la diffusion est conséquente à cause de la composante thermique. L'effet d'une contribution non corrigé de la diffusion du milieu va augmenter  $\varepsilon$  comme il a été observé pour de hautes températures. Nous testons cette interprétation dans la figure 4.3 en soustrayant la contribution de la diffusion du milieu du mouvement du moteur. Nous évaluons cette contribution à 20% ( $D_{moteur}^{induit} \approx 0.2D_{milieu}$ ) du ratio des coefficients de diffusion du moteur par le milieu lorsque le moteur n'est pas activé (figure 4.5). La figure 4.3 montre que nos résultats sont compatibles avec une efficacité indépendante de la température du milieu, quand la contribution du milieu est soustraite.

## 4.4 Variations du déplacement élémentaire propulsif du moteur

La seconde contribution au déplacement du moteur est le déplacement élémentaire propulsif. Ce déplacement élémentaire dépend principalement de la force créé par le battement du moteur. Il est plus grand pour des temps de battements plus courts  $\tau$  quand la force augmente proportionnellement à  $\tau^{-2}$ . Nous observons ce comportement dans la figure 4.4, dans laquelle des battements courts mènent à des déplacements plus importants. Nous observons aussi que le déplacement ne dépend pas de la température pour les vitesses de battements présentées. Ce résultat montre que le déplacement élémentaire propulsif n'est que peu affecté par la viscosité du milieu environnant. En conclusion, les deux contributions à la diffusion du moteur, l'efficacité et le déplacement élémentaire, pour différentes raisons ne dépendent pas de la température du milieu mais dépendent fortement du temps caractéristique de battement.

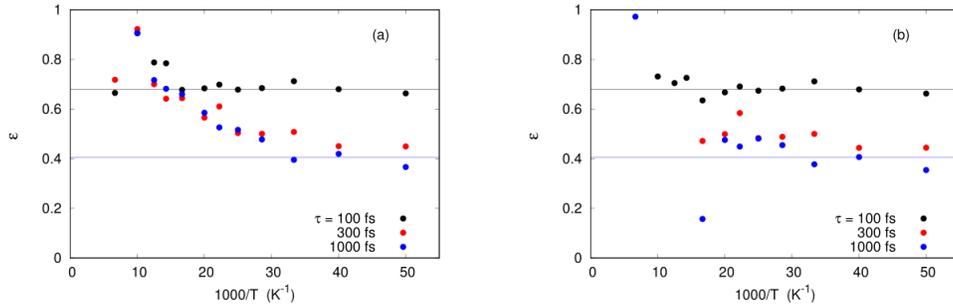


FIGURE 4.3 – Efficacité de la mobilité du moteur  $\varepsilon$  en fonction de la température. Dans le calcul de l'efficacité, nous avons soustrait la contribution du déplacement thermique de (a), *i.e.*  $\varepsilon = \frac{\langle r^2(\tau_p) \rangle - \langle r^2(\tau_p) \rangle_{thermique}}{2(\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle - \langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle_{thermique})}$ . (b) le déplacement thermique du moteur et une évaluation de la contribution du déplacement des molécules hôtes sur le déplacement du moteur. A cause de ces soustractions la précision décroît à haute température, particulièrement pour les temps de pliages  $\tau$  longs. Les deux premiers cercles bleus sur la gauche sont des fluctuations. La période du battement est de  $\tau_p = 600 ps$ .

## 4.5 Diffusion du milieu induite par un stimuli

Nous étudions maintenant l'effet du stimulus du au moteur sur le milieu, en effet comme la diffusion du milieu induite par ces stimuli (cite 45,58,80) contribue au déplacement du moteur. La figure 4.5 montre que pour des températures suffisamment basses le stimulus n'est pas noyé dans le bruit thermique, la diffusion du milieu est plus importante quand le moteur se plie. Cela révèle la présence d'un déplacement induit par stimuli au sein du milieu. La diffusion induite dans le milieu ne dépend pas du temps de pliage  $\tau$  dans la figure 4.5, contrairement au mouvement du moteur qui lui, en dépend fortement.

Ce résultat suggère que la diffusion induite dans le milieu ne dépend pas du déplacement du moteur mais uniquement du stimuli induit par le pliage. De plus la diffusion du milieu dépend fortement de la température. Elle décroît avec la température mais tend vers une limite à basse température qui n'est pas atteinte sur la figure. Ces résultats sont en contraste avec la dépendance de la diffusion du moteur et du temps de pliage.

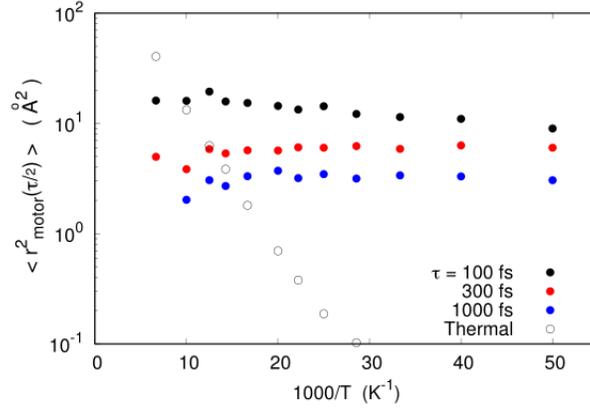


FIGURE 4.4 – Déplacement élémentaire du moteur  $\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle$  (déplacement carré moyen après un seul pliage) en fonction de la température. Le déplacement élémentaire thermique ( $\tau = \infty$ ) a été soustrait des valeurs et est représenté par des cercles vides. La période de battement est de  $\tau_p = 600$  ps.

La diffusion du moteur ne dépend pas de la température mais dépend fortement du temps de pliage  $\tau$ . Des pliages rapides augmentent l'entropie créée et augmentent donc la violation du *scallop theorem*.

L'induction de la diffusion du milieu par des stimuli dans un liquide sur-refroidit, est souvent associé avec l'apparition de mouvements coopératifs appelés *Dynamic Heterogeneity* (DH) (cite 44,79,81-84). Nous étudions maintenant l'évolution de ces DH dans notre milieu. Pour se faire nous utilisons le paramètre non gaussien (NPG). Il s'agit d'une simple mesure des DH dans le milieu. Dans les figures 4.6 et 4.7, nous montrons les paramètres non gaussien  $\alpha_2(t)$

$$\alpha_2(t) = \frac{3 \langle r^4(t) \rangle}{5 \langle r^2(t) \rangle^2} - 1 \quad (4.10)$$

pour différentes températures, pour des pliages rapides  $\tau = 100$  fs dans la figure 4.6 et pour des pliages lents  $\tau = 5000$  fs dans la figure 4.7. Pour les températures plus basses

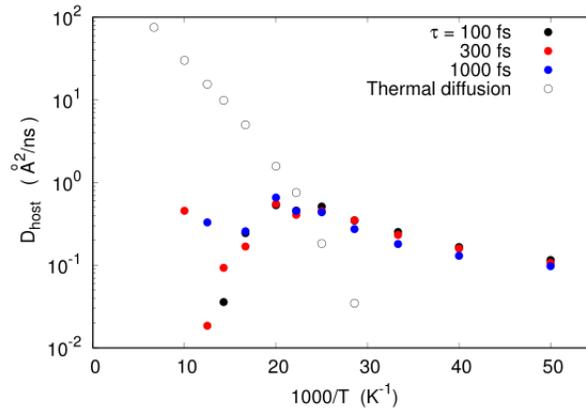


FIGURE 4.5 – Coefficient de diffusion de l’hôte en fonction de la température. Le déplacement thermique de l’hôte a été soustrait de ces valeurs et est représenté par des cercle vides. La diffusion de l’hôte est plus importante que sa diffusion thermique quand le moteur se plie. Cela met en évidence l’apparition de mouvements induits par stimuli au sein du milieu.

affichés ( $20K$  et  $30K$ ) le paramètre non gaussien thermique n’est pas accessible à cause des temps de relaxation très importants. Pour  $T = 40K$  et  $T = 50K$  il est possible de comparer les paramètres non gaussien thermique et non thermique.

Pour les pliages rapides de la figure 4.6, quand le moteur bouge les deux paramètres non gaussien atteignent la même valeur maximale pour les mêmes températures. Le paramètre non gaussien non thermique est légèrement plus faible que le paramètre non gaussien thermique. Au contraire pour les battements lents (figure 4.7), quand le déplacement du moteur est faible, le paramètre non gaussien ”driven” est beaucoup plus important que le paramètre non gaussien thermique pour une même température.

En conséquence les battements du moteur augmentent les mouvements coopératifs dans le milieu lorsque les battements sont lents et diminuent légèrement les mouvements coopératifs lorsque les battements sont rapides. Les mouvements coopératifs du milieu dépendent de la température et de la vitesse des pliages, cependant nous avons vu que la diffusion induite

dans le milieu par stimuli ne dépend pas de la vitesse de pliage. Au premier abord ce résultat est en contradiction avec la diffusion induite par les mouvements coopératifs dans un liquide sur-refroidis(cite 79). Cela implique un découplage entre les mouvements coopératifs et la diffusion. Néanmoins cette conclusion a besoin d'une étude plus poussée pour être confirmé.

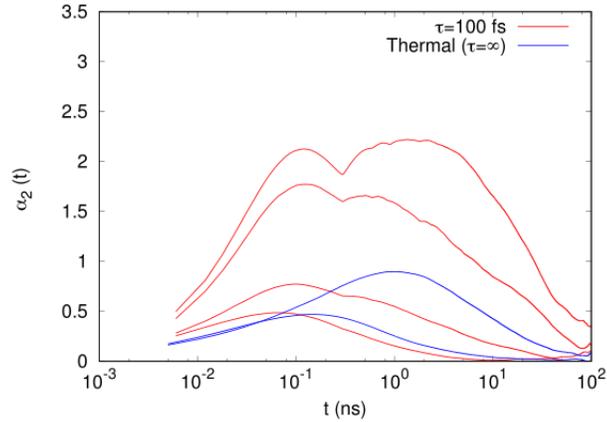


FIGURE 4.6 – Paramètre non gaussien  $\alpha_2(t)$  du milieu en fonction du temps pour différentes températures. Le temps de pliage est de  $\tau = 100 fs$  pour les courbes rouges,  $\tau = \infty$  pour les courbes bleues (i.e. le moteur est au repos). De haut en bas pour les courbes rouges, les températures sont  $T = 20K, 30K, 40K, 50K$ . Pour les courbes bleues  $T = 40K, 50K$

## 4.6 Conclusion

L'objectif de ce travail était d'investiguer la violation du *scallop theorem* grâce à un moteur monomoléculaire. Ce moteur se plie et se déplie au cours du temps grâce à un stimulus au sein d'un environnement "soft". Nous avons trouvé une violation du théorème de Purcell due aux fluctuations, cela permet au moteur d'avoir un mouvement efficace. La diffusion du moteur, son déplacement élémentaire, son efficacité sont fortement liés au temps caractéristique de battement mais peu à la température. L'augmentation de l'efficacité du moteur quand le

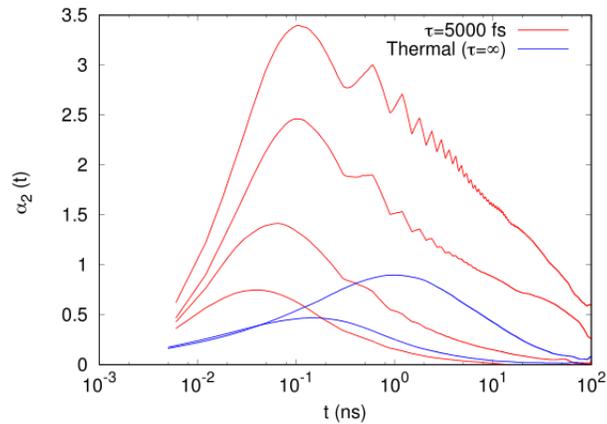


FIGURE 4.7 – Paramètre non gaussien  $\alpha_2(t)$  du milieu en fonction du temps pour différentes températures. Le temps de pliage est de  $\tau = 5000 \text{ fs}$  pour les courbes rouges,  $\tau = \infty$  pour les courbes bleues (i.e. le moteur est au repos). De haut en bas pour les courbes rouges, les températures sont  $T = 20K, 30K, 40K, 50K$ . Pour les courbes bleues  $T = 40K, 50K$

temps caractéristique  $\tau$  diminue concorde avec les prévisions théorème des fluctuations : l'entropie générée dans le milieu augmente. L'augmentation du mouvement élémentaire dans les mêmes conditions est attendue, cela est dû à l'augmentation de la force générée par le moteur quand  $\tau$  diminue, de même que la dépendance constante à la température. La dépendance constante de l'efficacité à la température est plus difficile à appréhender à cause de l'implication du théorème des fluctuations qui implique une génération d'entropie indépendante de la température. En contraste avec ces résultats, la diffusion du milieu induite par les battements du moteur est très dépendante de la température mais ne l'est pas vis à vis du temps de battement. Ce résultat suggère que le déplacement du milieu n'est pas dû au déplacement du moteur. Finalement, nous trouvons que les mouvements coopératifs connus comme des hétérogénéités dynamiques dépendent de manière importante à la fois de la température et du temps de battement. Cela mène, dans certaines conditions, à un découplage entre l'hétérogénéité dynamique du milieu et sa diffusion. Nous trouvons que les mouvements coopératifs induits par les battements sont plus importants lorsque le moteur ne peut pas bouger.



# Chapitre 5

## Effet de la vitesse de pliage

### 5.1 Introduction

Au sein de liquides sur-refroidis et de matière molle, leurs mouvements sont encore plus intéressants. Ils sont sources d'informations sur le problème, toujours non résolu, de la transition vitreuse[42][43]. En effet les paramètres physiques de la transition vitreuse tels que les mouvements coopératifs, appelés hétérogénéités dynamiques, ont été rapportés pendant le mouvement de divers moteurs[22][44].

La photo-fluidification, l'assouplissement du milieu ou bien des comportements typiques de liquides ont aussi été reportés de manière expérimentale et numérique, avec des moteurs particuliers, par différents groupes[22][45][40]. Ces comportements et possiblement la brisure de cage, induits par le moteur[41][46], suggèrent que les stimuli créés par des moteurs moléculaires peuvent sonder la physique de la transition vitreuse.

Le problème du mouvement des moteurs moléculaires est complexifié par l'existence du mouvement Brownien. Ce mouvement Brownien balaye toute tentative de bouger de manière efficace et construite à l'échelle nanométrique. Des molécules telles que le stilbenzène, l'azobenzène et leurs dérivés, possèdent la propriété de se plier quand elles sont illuminées. Cela donne lieu à un processus de photo-isomérisation. Cette propriété est d'un intérêt certain pour la conception de moteur car il n'y a pas de consommation de matière et donc pas de

déchets émis au sein du milieu. Quand ces molécules sont soumises à une illumination, les matériaux dopé à l'azobenzène, sont sujets à un transport macroscopique intrigant. Dans certaines conditions, cela mène à une formation de "Surface Relief Gratings" (SRG)[47]. Alors que le mécanisme physique menant à ce transport macroscopique est toujours sujet à débats[47][48], il n'y a aucun doute qu'il émerge des pliages répétés et successifs de la molécule d'azobenzène au sein du milieu.

Les temps caractéristiques impliqués dans le pliage du moteur moléculaire sont importants. Ils sont suspectés de contrôler les mécanismes physiques derrière les mouvements du moteur et de l'hôte. Dans un article[49], l'effet du taux de pliage  $\frac{1}{T_f}$  sur la mobilité moléculaire a été étudié. Il a été trouvé que pour de petits temps les mobilités suivent la réponse linéaire théorique, puis saturent pour des temps plus importants.

Dans cette étude nous étudions l'effet du second temps caractéristique, le temps de pliage de la molécule moteur  $\tau_f$  sur le mouvement du moteur. Si le taux de pliage  $\frac{1}{T_f}$  détermine la quantité d'énergie relâché au sein du milieu par unité de temps, le temps de pliage  $\tau_f$  détermine les forces créés pendant le processus de pliage. Nous attendons une augmentation des mouvements du moteur moléculaire avec les forces de pliage, autrement dit : une augmentation quand  $\tau_f$  décroît.

Les résultats montrent la présence de deux régimes dynamiques différents suggérant deux mécanismes physiques différents. Pour des pliages rapides, les mouvements du moteur et de l'hôte sont proportionnels à la force créé par le pliage du moteur. Dans ce régime dynamique, le mouvement du moteur augmente avec la force en  $\tau_f^{-2}$ . Pour des besoins appliqués, une variation du temps de pliage dans ce régime peut mener à une augmentation importante des mouvements du moteur et de l'hôte. Notons que dans ce régime, nos résultats s'accordent remarquablement bien avec la théorie du gradient de pression[50][51] pour la formation de la SRG. Puis le système atteint un régime dynamique différent dans lequel des pliages plus lents sont utilisés. Dans ce régime les déplacement du moteur et de l'hôte dépendent légèrement du temps de pliage  $\tau_f$  et donc dépendent peu de la force.

Nos simulations montrent dans cette étude, que pour la plupart des pliages du régime

I, le déplacement du moteur pendant le processus de pliage est entravé par un déplacement contraire durant le dépliage ce qui n'est pas le cas dans le régime II. Pour quantifier cet effet réminiscent du "scallop theorem" de Purcell[12][27], nous allons utiliser notre critère d'efficacité  $\varepsilon$  définie précédemment :

$$\varepsilon = \frac{\langle r^2(pT_f) \rangle}{2p \langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle} \quad (5.1)$$

Avec cette définition  $\varepsilon = 0$  correspond à un processus totalement inefficace dans lequel la trajectoire du mouvement de dépliage du moteur est la trajectoire inverse du mouvement de pliage.  $\varepsilon = 1$  correspond à un processus efficace pour lequel la trajectoire du mouvement de dépliage est non corrélée à la trajectoire du mouvement de pliage. Notons qu'avec cette définition des valeurs de  $\varepsilon$  peuvent être supérieures, mais peu probables, à 1.

Nous trouvons que la différence dans les efficacités des mobilités explique la plupart des différences observés entre les mouvements des deux régimes. En d'autres mots, pour des pliages rapides les trajectoires du moteur diffèrent de manière importante de celles induites par le processus de dépliage suivant. Cela implique un mouvement global plus efficace que pour des battements plus lents. Ce résultat concorde bien avec les attentes du théorème des fluctuations[29][30] concernant les mécanismes temporels inverses.

Le *scallop theorem*[12] stipule qu'à cause d'un nombre de Reynolds très petit associé à de petits systèmes, les équations hydrodynamiques sont approximativement temporellement symétriques menant à une impossibilité de nager en utilisant des mouvements inverses.

Étrangement pour des échelles encore plus grandes ou le théorème reste applicable, plusieurs cas de violation de ce théorème ont été rapportés[32][27]. Deux cas nous intéressent ici, les fluides non newtonien[32] et les systèmes subissant des fluctuations[27]. De manière similaire, à l'échelle nanométrique, le théorème des fluctuations[29][30] quantifie la probabilité qu'une trajectoire inverse apparaisse en fonction de l'entropie générée. Le théorème des fluctuations de Crook[29] stipule que la probabilité d'une trajectoire inverse est proportionnelle à :

$$\exp\left(\frac{S}{k_B}\right) = \frac{\exp(W_d)}{k_B T} \quad (5.2)$$

Où  $W_d$  est la quantité de travail dissipé dans la trajectoire directe

$$W_d = (W(\tau_f) - W(\tau_f = \infty)) \quad (5.3)$$

En supposant que  $W(\tau_f = \infty) = \Delta F$  est la partie réversible du travail (*i.e.* la différence entre l'énergie libre avant et après le mouvement du moteur). Le théorème des fluctuations nous montre donc que, dans un système hors équilibre, les trajectoires inverses n'ont pas la même probabilité que les trajectoires directes. Cela indique qu'un mouvement de la part du moteur est possible à l'échelle nanométrique. Les trajectoires inverses gênant les mouvements dans le *scallop theorem*, sont à l'échelle nanométrique de moins en moins probables quand l'entropie créée augmente. Ce résultat concorde de manière qualitative avec nos résultats. A l'échelle nanométrique, le mouvement du moteur a besoin d'être efficace pour que de l'entropie soit générée.

En partant du principe que le travail dissipé est proportionnel à la force induite par le moteur, les mouvements des molécules hôtes poussées sont limités par la taille des bras du moteur. Le théorème de Crook est prépondérant de la limite minimale de l'entropie à une évolution en  $\tau_f^{-2}$  de l'efficacité de la mobilité, en accord avec le régime II. En suivant ce point de vue, le régime I peut être une conséquence du travail dissipé minimal nécessaire pour briser la cage formée par les molécules hôtes avoisinantes au sein du liquide sur-refroidi afin que les battements du moteur puissent avoir lieu.

## 5.2 Étude sur la vitesse de battement

La figure 5.2 montre l'évolution de la diffusion du moteur et de l'hôte en fonction du temps de pliage  $\tau_f$  à basse température. Les cercles rouges et bleus représentent deux périodes de pliage différentes ( $T_f = 600ps$  et  $T_f = 400ps$ ). Les cercles noirs correspondent à des simulations plus longues avec  $T_f = 400ps$ .

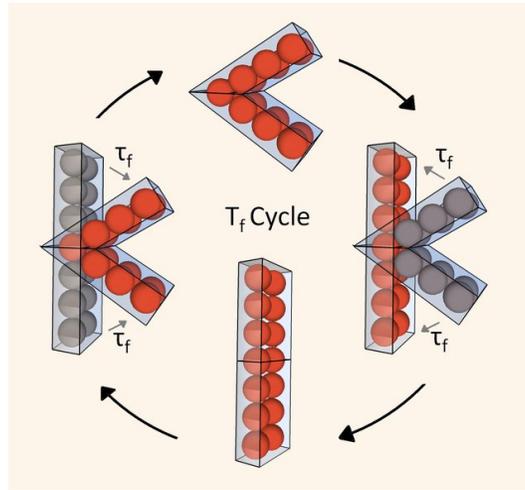


FIGURE 5.1 – Image d’un cycle, battement, montrant le pliage et dépliage de la molécule moteur. La période totale d’un cycle est  $T_f$ ,  $\tau_f$  est le temps de pliage, dépliage. Le moteur est constitué de 14 atomes de Lennard Jones. Les parallélogrammes sont des guides pour représenter le moteur.

Les différents ensemble de points fusionnent, montrant que nous sommes dans la réponse linéaire du régime. Cette réponse est proportionnelle au nombre de pliages par seconde. Ce comportement suggère que les effets cumulables sur le milieu et dus aux pliages périodiques n’affectent que peu nos résultats.

Nous observons sur les deux figures, deux régimes de pliages temporels. Pour les pliages lents (régime I), le coefficient de diffusion évolue lentement avec  $\tau_f$  ( $D_{moteur} \approx \tau_f^{-0.1}$ ), alors que pour des temps de pliages plus rapides ( $\tau_f < 1.2 \cdot 10^{-1} ps$ , régime II) la diffusion augmente fortement avec  $\frac{1}{\tau_f}$  ( $D_{moteur} \approx \tau_f^{-2}$ ).

Ces différences suggèrent deux mécanismes physiques différents. Nous estimons la variation du moment pendant le processus de battement  $\delta p \approx nm\delta v$ , avec  $\delta v \approx \frac{L}{2\tau_f}$ , où  $n$  est le nombre de molécules hôtes poussées par le moteur durant son pliage et  $m$  est la masse d’une molécule hôte. Par conséquent la force instantanée créé par le milieu sur le moteur est approximativement :

$$F \approx \frac{\delta p}{\tau_f} \approx \frac{nmL}{2\tau_f^2} \quad (5.4)$$

Cette force évolue en  $\tau_f^{-2}$  comme le mouvement du moteur dans le régime II. Ce résultat suggère que le régime II est dominé par les forces créés par et sur le moteur. L'évolution lente du régime I est surprenante. Nous observons dans les figures que le mouvement prend place dans un régime pour de longs temps de pliage. Notons que nous sommes à de très basses températures, la diffusion thermique est faible. La figure montre aussi que les molécules hôtes suivent la même tendance que le moteur. Le moteur est plus rapide d'un facteur (grossier) 4. Ce résultat suggère que dans nos simulations les mouvements de l'hôte sont entraînés par les mouvement du moteur.

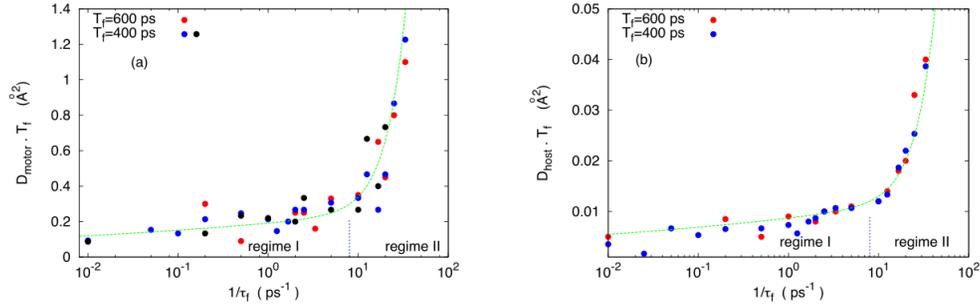


FIGURE 5.2 – (a) Coefficient de diffusion  $D_{moteur}$  multiplié par la période de battement  $T_f$  en fonction de l'inverse du temps de pliage  $\tau_f$ . Les cercles bleus et noirs correspondent à de grandes boites de simulation. La petite ligne en pointillé correspond à  $\tau_f = 1.25 \cdot 10^{-1} ps$  et sépare les deux régimes. La température est  $T = 140K$ . La courbe verte en pointillé est un fit correspondant à  $D_{moteur} = a\tau_f^{-0.1} + b\tau_f^{-2}$  ( $T_f$  est constant). Les données sont aussi compatibles avec un fit correspondant à  $D_{moteur} = c + d\tau_f^{-2}$ ;  $a, b, c, d$  sont des constantes qui dépendent du moteur. (b) Même figure mais pour la diffusion moyenné  $D_{hôte}$ . La courbe verte est un fit qui correspond à  $D_{hôte} = e\tau_f^{-0.1} + f\tau_f^{-2}$ .  $e$  et  $f$  sont des constantes.

### 5.3 Force

La figure 5.3 montre l'évolution de la force sur le moteur durant le processus de pliage. L'évolution de la force n'est pas monotone mais il y a deux pics avec un minimum autour de la moitié du temps de pliage. Quand la molécule pliable sonde la structure environnante du milieu, elle subie une résistance plus grande quand elle rencontre les coquilles des molécules avoisinantes. La figure 5.3 montre que le maximum de la force est atteint lors de la seconde partie du pliage.

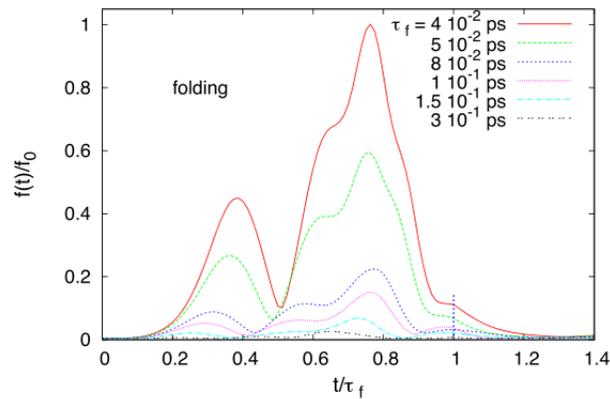


FIGURE 5.3 – Évolution temporelle de la force agissant sur le moteur pendant le processus de pliage pour différents temps de pliage  $\tau_f$ . L'évolution temporelle de la force pour le processus de dépliage est très similaire. La force persiste pendant un court temps après la fin du pliage (courbe bleue en pointillé) à cause de la perturbation du milieu hôte.

Nous trouvons dans la figure 5.4 que le maximum atteint par la force évolue en  $\tau_f^{-2}$ , cela confirme l'évaluation de la force faite dans la section précédente. Ce résultat implique, dans le régime II, que la diffusion est proportionnelle au maximum de la force. Cela suggère que dans le régime II, le maximum de la force induite par le pliage du moteur est à l'origine du mouvement du moteur et de l'hôte.

Les résultats du régime II sont en accord avec le modèle du gradient de pression[51][50]

proposé pour expliquer le transport massif induit par l'isomérisation de l'azobenzène.

Dans le régime I, les mouvements du moteur et de l'hôte dépendent légèrement de la force créée sur l'environnement pendant le pliage. Ce résultat est en accord avec des modèles tels que la "chenille" [48] et la "brisure de cage" [23].

Ces deux modèles ne dépendent que très peu de la force créée par le moteur. Dans le modèle de la chenille, le mouvement du moteur est créé par le serpentement du moteur à l'intérieur du milieu et dépend donc de petites forces. De manière similaire dans le modèle de la brisure de cage, le mouvement est créé par la brisure de la cage, le moteur n'a donc besoin que d'une force suffisante pour rompre cette cage à chaque pliage.

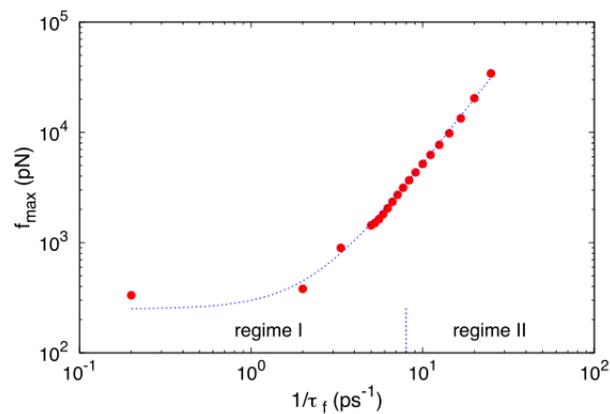


FIGURE 5.4 – Valeur maximale de la force agissant sur le moteur pendant le processus de pliage en fonction du temps caractéristique de pliage  $\tau_f$ . La valeur maximale de la force évolue en  $\tau_f^{-2}$ . Un départ de cette loi émerge pour les pliages lents (à revoir) (premiers points sur la courbe :  $\tau_f > 200$  ps, *i.e.* régime I) comme si il existe une force minimale pour pousser les molécules hôtes avoisinantes, permettant le pliage du moteur. La courbe bleue en pointillé est un fit de la forme :  $f = a + b\tau_f^{-2}$

## 5.4 Efficacité des mobilités pour les régimes I et II

Afin de mieux comprendre les origines de ces deux régimes, nous avons tracé dans la figure 5.5 le déplacement carré de l'hôte en fonction du temps. Ces figures montrent les déplacements périodiques induits par les pliages et dépliages du moteur. Les déplacements du moteur et de l'hôte dans le régime I (ici  $\tau_f = 5 ps$ , courbes bleues) sont principalement peu efficaces car le mouvement induit par le dépliage s'oppose au mouvement induit par le pliage. Cela se manifeste par les marches rectangulaires observées dans la figure 5.5. Le déplacement pendant les temps longs sont dus à quelques étapes pendant lesquelles le moteur ne revient pas exactement à sa position de départ (avant pliage).

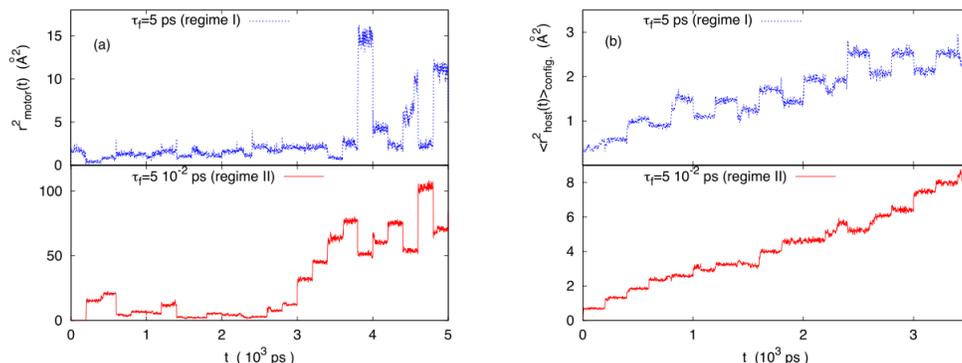


FIGURE 5.5 – (a) Déplacement carré du moteur  $r^2(t)$  en fonction du temps. La courbe rouge correspond au régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ). Ce déplacement est multiplié par un facteur 1/5 pour plus de clarté. La courbe bleue correspond au régime I ( $\tau_f = 5 ps$ ). Pour ces deux courbes aucun moyennage temporel n'a été effectué. La période est  $T_f = 400 ps$ . (b) Configuration moyenne du déplacement carré des molécules hôtes  $\langle r^2(t) \rangle_{\text{config}}$  en fonction du temps. Les molécules prises en compte se situent à  $R < 10 \text{\AA}$ . La courbe rouge correspond au régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ), ce déplacement est multiplié par un facteur 0.5 pour plus de clarté. La courbe bleue correspond au régime I ( $\tau_f = 5 ps$ ). Ces courbes ne sont pas moyennées en temps mais sur les molécules du milieu.  $T_f = 400 ps$

La différence des deux déplacements est donc positive. Au contraire dans le régime II (courbe rouge,  $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ), la plupart des étapes sont efficaces menant à une diffusion

rapide du moteur et de l'hôte. Les "marches" du moteur peuvent être importantes dans le régime II tandis que les "marches" de l'hôte sont régulières et de taille constante. Ces résultats confirment que le mouvement du moteur mène la dynamique de l'hôte, ils montrent que la dynamique lente du régime I est due, en partie, à l'incapacité du moteur à atteindre des étapes suffisamment grandes pour modifier de manière importante la direction de retour pendant le processus de dépliage.

Les déplacements carrés moyens de la figure 5.6, qui sont moyennés sur l'ensemble des temps confirment cette interprétation. Les figures montrent que dans les régimes I et II, les déplacements carrés moyens sont très similaires pour de petites échelles de temps. Jusqu'à  $200 \text{ ps}$  (*i.e.*  $\frac{T_f}{2}$ ) les courbes bleues et rouges suivent la même augmentation dans la figure 5.6. Ensuite la courbe rouge (régime II) continue d'augmenter tandis que les oscillations de la courbe bleue (régime I) correspondant au temps de dépliage et de pliage (results in a smaller increase with time). En d'autres termes le déplacement élémentaire (*i.e.* relatif à un seul pliage) est le même dans les deux régimes alors que les déplacements en temps longs ne le sont pas. Ces résultats suggèrent que la différence entre les régimes I et II provient principalement de la différence d'efficacité dans la mobilité du moteur (*i.e.* la probabilité que le processus de dépliage n'inverse pas le déplacement induit par le pliage du moteur) et dans une moindre mesure, des forces poussant le moteur vers l'avant.

## 5.5 Efficacité

Nous allons maintenant utiliser l'efficacité de la mobilité  $\varepsilon$  définie précédemment pour quantifier la résistance au mouvement du moteur. Nous allons comparer son évolution avec le mouvement induit par le pliage. L'évolution de  $\varepsilon$  avec le temps de pliage  $\tau_f$  est montré dans la figure 5.7. Cette figure montre que l'efficacité de la mobilité  $\varepsilon$  augmente avec  $\frac{1}{\tau_f}$ . Cela mène à une efficacité bien plus importante dans le régime II que dans le régime I. Cette augmentation peut expliquer la différence dans les mouvements du moteur entre les deux régimes. Nous allons maintenant montrer que la modification dans l'efficacité de la mobilité est en effet la contribution principale de la différence de mouvements entre les deux régimes.

Nous montrons dans la figure 5.8 l'évolution du déplacement moyen du moteur après le

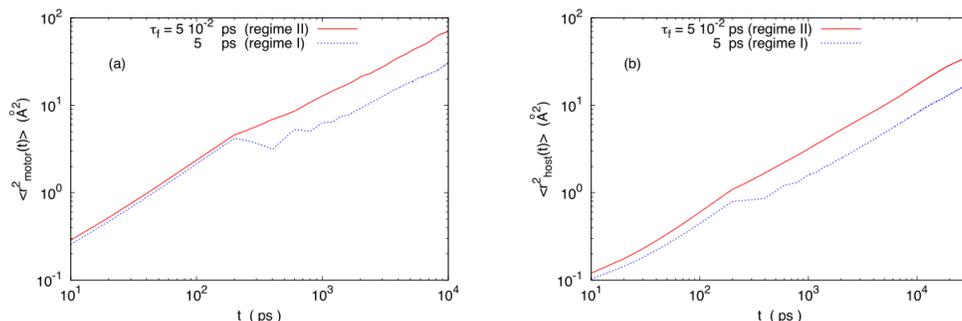


FIGURE 5.6 – Déplacement carré moyen du moteur  $\langle r_{\text{moteur}}^2(t) \rangle$  en fonction du temps  $t$ . Courbe rouge continue : régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2}$  ps), courbe pointillé bleue : régime I ( $\tau_f = 5$  ps). Ces données sont moyennés sur le temps. Les deux courbes sont presque identiques jusqu'à  $t = \frac{T_f}{2} = 200$  ps (*i.e.* la premier pic de la courbe bleue correspond au temps du premier pliage). Ensuite les deux courbes se séparent. La courbe bleue (régime I) subit une décroissance correspondant au processus de dépliage tandis que la courbe rouge (régime II) continue d'augmenter. Ce résultat met en évidence que le mouvement de dépliage s'oppose au mouvement de pliage pendant le régime I mais pas dans le régime II. Comme  $\langle r_{\text{moteur}}^2(t) \rangle$  est moyenné sur l'ensemble des temps, la conclusion reste la même si les termes "pliage" et "dépliage" sont inversés. (b) déplacement carré moyen des molécules hôtes  $\langle r_{\text{hôte}}^2(t) \rangle$  situés à  $R < 10$  Å en fonction du temps  $t$ . Courbe rouge : régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2}$  ps), courbe bleue : régime I ( $\tau_f = 5$  ps). Ces données sont moyennées sur l'ensemble des temps. Nous observons la même tendance que pour le moteur dans (a).

processus de pliage. Nous comparons son évolution avec l'évolution de l'efficacité de la mobilité afin de mieux comprendre laquelle de ces deux contribution est la cause principale de l'évolution du mouvement du moteur en  $\frac{1}{\tau_f}$ . La figure 5.8 montre que le mouvement moyen du moteur après un pliage augmente aussi avec  $\frac{1}{\tau_f}$ , cependant il est relativement plus lent que l'augmentation de l'efficacité de la mobilité. Le mouvement du moteur pendant le processus de pliage suit une tendance similaire à celle de l'efficacité de la mobilité et du mouvement global. Cela contribue à une augmentation du mouvement du moteur en  $\frac{1}{\tau_f}$ .

Les figures 5.7 et 5.8 montrent que la différence d'efficacité de la mobilité explique la plupart des différences observés entre les mouvements dans les deux régimes. Pour les pliages rapides, les trajectoires du moteur changent de manière significative des trajectoires inverses induites par le processus de dépliage suivant. Cela induit un mouvement global plus efficace que pour les battements lents. Ces résultats sont en accord avec les mécanismes temporels d'inversions de trajectoire prédits par le théorème des fluctuations.

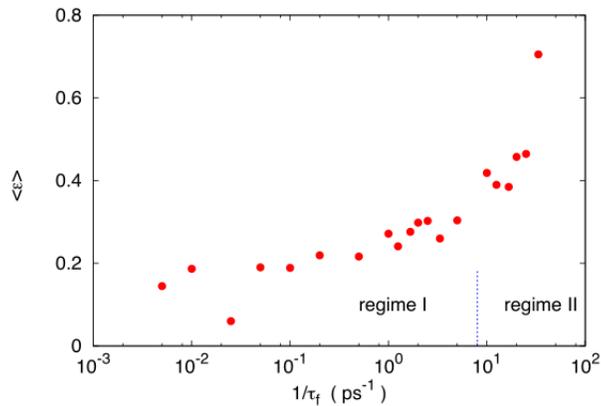


FIGURE 5.7 – Efficacité de la mobilité du moteur définie par :  $\varepsilon = \frac{\langle r^2(pT_f) \rangle}{2p \langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle}$  en fonction du temps de pliage  $\tau_f$ . Pour les valeurs affichées  $p = 5$  et  $T_f = 400$  ps. Une efficacité de mobilité de 1 indique que le moteur a la même probabilité de revenir à sa position initiale que dans un mouvement aléatoire Brownien. Une efficacité de mobilité de 0 indique que le moteur retourne toujours à sa position initiale (*i.e.* le processus de dépliage annule le mouvement induit par le pliage).

## 5.6 Conclusion

Nous avons ici étudié l'effet des temps caractéristiques des battements du moteur  $\tau_f$  sur le déplacement de celui-ci dans un milieu mou en dessous de sa température de transition

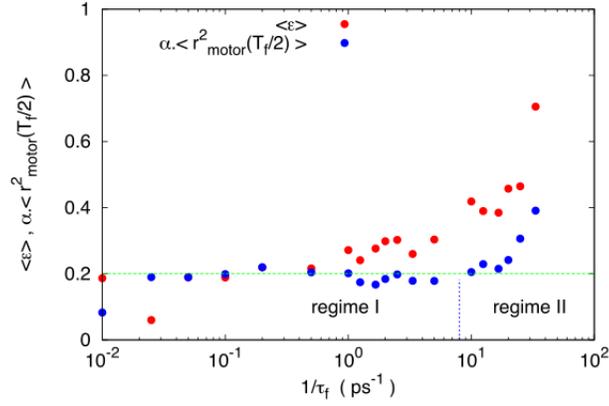


FIGURE 5.8 – Comparaison entre l'évolution de l'efficacité de la mobilité  $\varepsilon$  en fonction du temps de pliage  $\tau_f$  et du mouvement du moteur après un seul pliage  $\langle r^2(\frac{\tau_f}{2}) \rangle$ . Le déplacement carré moyen  $\langle r^2(\frac{\tau_f}{2}) \rangle$  est multiplié par un facteur  $\alpha = 5.3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$  afin de comparer les deux évolutions. La courbe verte en pointillé sert de guide visuel, elle montre que le déplacement carré moyen après un pliage est approximativement constant jusqu'à  $\frac{1}{\tau_f} = 20 \text{ ps}^{-1}$  soit pour  $\tau_f \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ ps}$

vitreuse. Nous avons trouvé deux régimes dynamiques. Le régime I apparaît pour des temps de battements lents, les déplacements du moteur ne sont que peu dépendant de cette vitesse de battement  $D_{\text{moteur}} \approx \tau_f^{-0.1}$ . Pour des temps de pliages plus rapides nous observons un second régime (régime II), dans ce cas les déplacements du moteur sont très influencés par ce temps caractéristique  $\tau_f$  ( $D_{\text{moteur}} \approx \tau_f^{-2}$ ), notamment à cause de la force induite par les battements.

La différence d'efficacité de la mobilité du moteur induit l'apparition de ces deux régimes. Lors des temps de battements lents, le dépliage détruit tout mouvement induit par le pliage. Pour les temps rapides ce n'est plus le cas. Ce changement provient de l'augmentation de l'irréversibilité pour les temps rapides. En effet lorsque les battements sont suffisamment rapides, ils influencent drastiquement le milieu proche du moteur menant à un mouvement irréversible et plus efficace.

Pour obtenir un changement de vitesse de battement expérimentalement, il faut jouer sur la structure électronique du moteur et sur la viscosité du milieu.

Passé un seuil, les battements rapides peuvent fortement augmenter les mouvements d'un moteur moléculaire dans un milieu mou.

# Chapitre 6

## Second moteur

Nous avons vu dans le cadre du *scallop theorem* la limitation du déplacement d'un moteur moléculaire à un degré de liberté. Pour contrer cette limitation une des possibilités est l'augmentation du nombre de degrés de liberté du moteur. Cette augmentation permet d'obtenir de nouvelles configurations temporelles pour notre moteur. Ces deux espèces de configurations sont soit symétrique temporellement soit asymétrique (anti-symétrique). Les configurations symétriques tendent à faire revenir le moteur sur ses pas lors de son mouvement.

Il est doit être possible de concevoir un moteur de cette forme avec ces propriétés. En effet notre premier moteur est basé sur une molécule d'azobenzène, qui lorsqu'il est illuminé, change son agencement spatial sous la forme d'un repliement, il est alors question de conformation *cis-trans*. Il est peut être possible de créé un nouveau moteur en combinant deux de ces molécules d'azobenzène ensembles. Ce nouveau moteur peut donc se plier à deux endroit. Dans notre cas ces deux rotations se font dans le même sens. La configuration initiale est une molécule plane dans laquelle les pliages se font dans deux demi-cercles distincts, en d'autres termes les pâles ne se retrouvent jamais du même côté défini par l'axe passant par la partie centrale (figure 6.2).

D'autres configurations spatiales sont possible telles qu'avoir des rotations de sens contraires, ce qui implique d'avoir les deux pâles dans un même demi-cercle, ou encore avoir battement

da part et d'autre de l'axe défini par la partie centrale. Là encore il est possible d'avoir d'autres possibilités telles des battements en miroir.

La combinaison de deux moteurs simples ouvre donc la voie pour de nouvelles combinaisons et donc pour de nouveaux moteurs avec à chaque de nouvelles pistes à explorer.

## 6.1 Comparaison symétrique et asymétrique

Pour ce nouveau moteur nous nous basons sur l'ancien. Il possède le même nombre d'atomes organisés de la même manière spatialement. L'ajout d'un nouveau degré de liberté se fait via l'ajout d'un axe de rotation. Nous sommes donc en présence d'un moteur avec deux axes de rotations distincts, à chaque extrémité des axes de rotations se trouvent les *pâles* et la partie entre les deux axes de rotations se trouve une partie statique, fixe reliant donc les deux pâles comme indiqué sur la figure 6.1.

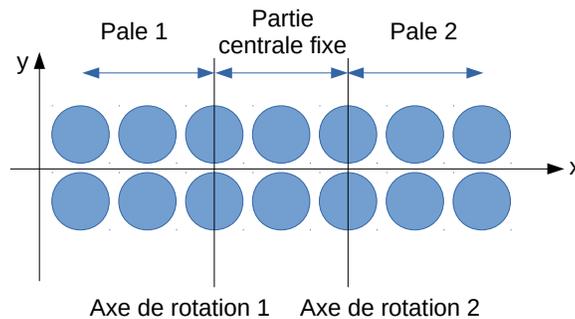


FIGURE 6.1 – Schéma d'organisation du moteur avec deux degrés de liberté.

Avec l'ajout d'un nouveau degré de liberté, les configurations temporelles augmentent. L'ordre dans lequel les pâles vont effectuer une rotation devient donc un paramètre important car il peut violer le *scallop theorem*. Parmi les configurations possible nous en avons retenu deux. Une configuration dite symétrique et une configuration asymétrique (anti-symétrique).

La configuration symétrique s'organise de la manière suivante (figure 6.2 (a)) :

1. pliage de la pôle 1

2. pliage de la pôle 2
3. dépliage de la pôle 1
4. dépliage de la pôle 2

Pour la configuration asymétrique (figure 6.2 (b)) :

1. pliage de la pôle 1
2. pliage de la pôle 2
3. dépliage de la pôle 2
4. dépliage de la pôle 1

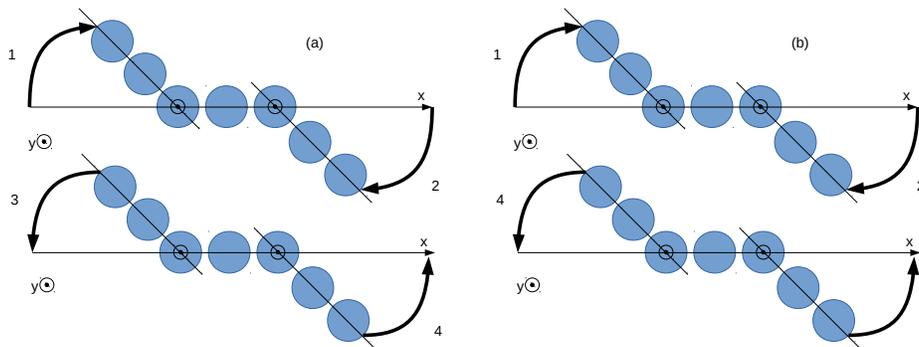


FIGURE 6.2 – vérifier l'ordre des mouvement, ajouter (a) et (b). (a) couplage temporel du moteur asymétrique. (b) couplage temporel du moteur symétrique.

Pour les deux moteurs les temps de pliages sont égaux, les longueurs sont égales, la fréquence des battements sont aussi égales. Les potentiels d'interactions restent inchangés. Nous avons prit le cas ou la masse molaire du moteur est inférieur à la masse molaire des molécules hôtes.

Nous pouvons voir sur la figure 6.3 l'évolution des déplacements carrés moyens en fonction du temps pour les deux types de moteurs. Comme nous l'avons précédemment la différence entre les deux moteurs se situent lors de la deuxième partie de leurs période de battement ( $\frac{T}{2} < t < T$ ), avant ce temps il est impossible de discerner les deux moteurs, leurs comportements sont donc les mêmes. A partir de  $T/2$  les équations hydrodynamiques différent et

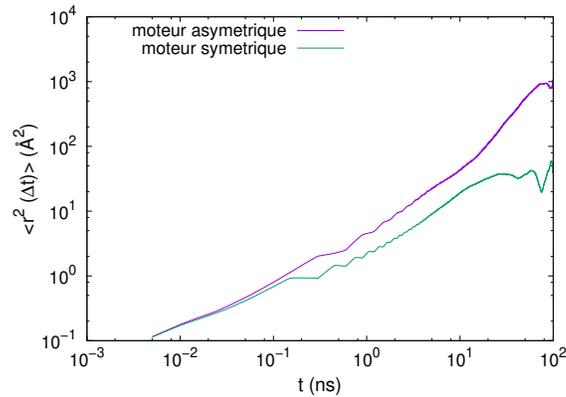


FIGURE 6.3 – Déplacement carré moyen en fonction du temps pour les moteurs asymétriques et symétriques.  $T=50\text{K}$

impliquent donc un changement de comportement du moteur. Pour le moteur symétrique le troisième pliage possède une probabilité de trajectoire inverse plus importante que pour le moteur asymétrique.

La figure 6.3 montre clairement la manifestation de cette différence. Le troisième pliage du moteur asymétrique avantage son déplacement tandis que pour le moteur symétrique ce troisième pliage le fait stagner. L'introduction d'un nouveau degré de liberté permet donc bien de contredire le *scallop theorem* et donc d'améliorer le déplacement d'un moteur.

## 6.2 Effet du ratio de taille des différentes parties

Notre moteur est composé de trois parties différentes ayant des rôles spécifiques. Nous avons vu précédemment que la longueur des pâles influence le déplacement du moteur. Il est donc intéressant d'observer si cette influence est présente pour ce nouveau moteur et si oui, de quelle manière elle se manifeste.

Pour cela nous avons modifier la longueur des pâles du moteur. La longueur totale du moteur reste inchangée  $L = 12\text{\AA}$ . Les distances sont prises entre le centre de atomes extérieur

d'une pôle au centre de l'atome possédant l'axe de rotation comme présenté dans la figure 6.1.

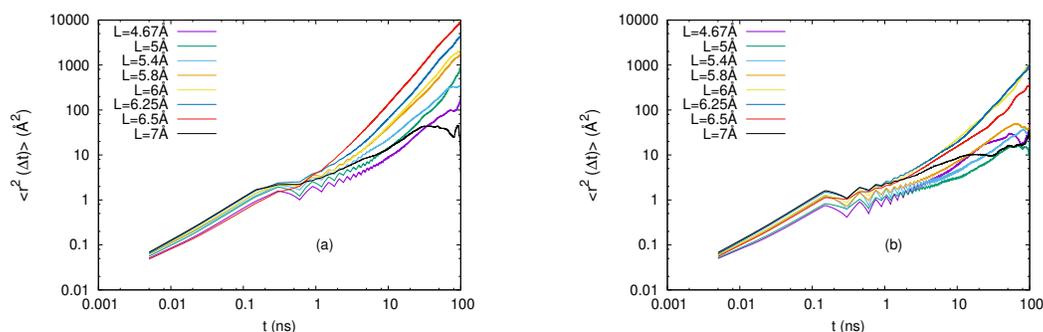


FIGURE 6.4 – Déplacement carré moyen en fonction du temps pour les moteurs asymétriques (a) et symétriques (b). Les différentes courbes représentent les différentes longueurs de pôles. Les longueurs sont prises entre les centres des atomes.

Nous pouvons voir dans la figure 6.4 le déplacement carré moyen du moteur en fonction du temps pour le moteur asymétrique (a) et pour le moteur symétrique (b) pour des longueurs de pôles différentes. Nous observons que plus la longueur des pôles augmente, plus le déplacement carré moyen augmente jusqu'à une valeur limite qui représente le cas où la taille de la partie centrale est nulle. Dans ce cas le déplacement carré moyen chute.

Nous traçons la mobilité pour  $t = 1\text{ ns}$  et  $t = 10\text{ ns}$  pour les deux moteurs dans la figure . Nous observons une augmentation de la mobilité des deux moteurs jusqu'à la taille critique  $L = 7\text{ Å}$  qui correspond à une partie centrale de longueur nulle. Cela peut s'expliquer par le fait que dans ce cas nous revenons à un moteur à un seul degré de liberté. Le moteur ne peut donc que être symétrique, par conséquent la violation du théorème de Purcell ne s'applique plus.

En observant les déplacements carré moyens du moteur asymétrique, nous pouvons apercevoir qu'il ne suit plus une loi linéaire comme la théorie le prédit, une des explication est que le moteur sort des approximation de ce modèle. En effet la diffusion linéaire s'obtient pour une particule sphérique soumise au bruit brownien, dans notre cas notre molécule n'est pas sphérique mais surtout n'est plus passive, elle possède un mouvement propre qui va à

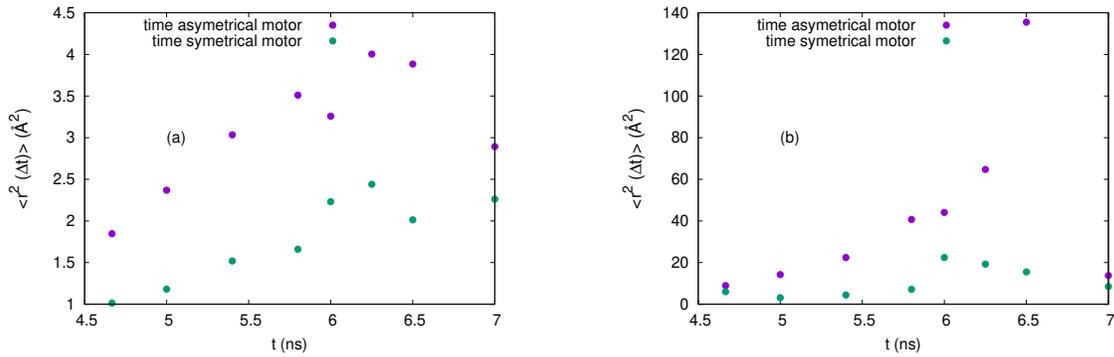


FIGURE 6.5 – (a) mobilité du moteur asymétrique et moteur symétrique en fonction du temps pour  $t = 1\text{ ns}$ . (b) mobilité du moteur asymétrique et moteur symétrique en fonction du temps pour  $t = 10\text{ ns}$ .

l'encontre du *scallop theorem*. Elle génère un mouvement efficace, par conséquent nous ne pouvons plus utiliser le coefficient de diffusion comme seul paramètre caractéristique de notre moteur.

# Chapitre 7

## Champ électrique

### 7.1 Introduction

Nous avons vu précédemment comment augmenter le déplacement global du moteur en jouant sur divers paramètres. Maintenant nous allons nous intéresser à l'orientation du moteur. En effet pour qu'un moteur soit complet il lui faut une direction privilégié. La présence du mouvement Brownien et la petite taille du moteur empêche celui ci de s'orienter dans l'espace, plus précisément il perd son orientation très rapidement. Pour lui donner une direction privilégié nous avons décider de la soumettre à un champ électrique. Celui ci a pour but d'aligner le moteur selon une direction de l'espace.

Pour ce faire nous appliquons une force selon sur les atomes possédant les axes de rotations des pâles de telle manière à obtenir une force résultante au niveau du moteur nulle.

Le moteur peut être considéré comme un dipôle plongé dans un champ électrique uniforme (figure 7.2). Le dipôle est alors soumis à un couple de force selon la relation suivante :

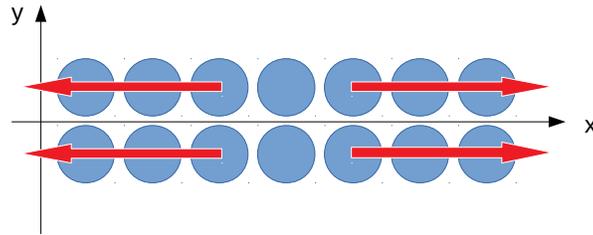


FIGURE 7.1 – Les flèches rouges représentent les forces appliquées au moteur. Toutes les forces appliquées sont de même intensité, seules leurs orientations changent de manière à obtenir une force résultante nulle.

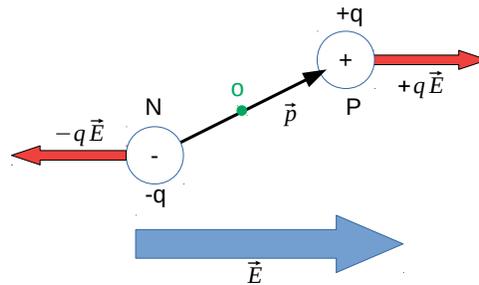


FIGURE 7.2 – schéma d'un dipôle soumis à un champ électrique uniforme

$$\vec{C} = \vec{M}_{-q\vec{E}/O} + \vec{M}_{+q\vec{E}/O} \quad (7.1)$$

$$= \vec{ON} \wedge (-q\vec{E}) + \vec{OP} \wedge (+q\vec{E}) \quad (7.2)$$

$$= (\vec{OP} + \vec{NO}) \wedge q\vec{E} \quad (7.3)$$

$$= q\vec{NP} \wedge \vec{E} \quad (7.4)$$

$$= \vec{p} \wedge \vec{E} \quad (7.5)$$

Où  $\vec{C}$  est le moment de force induit par le champ électrique  $\vec{E}$ ,  $|\vec{NP}|$  est la distance entre les deux pôles du moteur,  $\vec{p}$  est le moment dipolaire du moteur entre les deux charges de

celui-ci,  $P$  est associé à une charge positive  $+q$  et  $N$  est associé à une charge négative  $-q$ .

Dans ces conditions le dipôle défini par le moment dipolaire  $\vec{p}$  va s'orienter selon le champ électrique  $\vec{E}$ . Dans le cas d'un dipôle constitué de  $N$  charges le moment dipolaire est défini par :

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (7.6)$$

La force résultante sur le dipôle est nulle. En chaque point de l'espace le potentiel découlant du champ électrique est défini par :

$$-\overrightarrow{\text{grad}}V = \vec{E} \quad (7.7)$$

Dans notre étude le champ  $\vec{E}$  est orienté selon la direction  $X$ , nous obtenons donc :

$$V(x) = - \int E dx \quad (7.8)$$

$$= -Ex + C \quad (7.9)$$

Nous pouvons donc en déduire l'énergie potentielle du dipôle  $E_p$  lors de son orientation avec le champ électrique  $\vec{E}$  :

$$E_p = E_p(N) + E_p(P) \quad (7.10)$$

$$= -qV(N) + qV(P) \quad (7.11)$$

$$= q(V(P) - V(N)) \quad (7.12)$$

En combinant les expressions précédentes nous trouvons :

$$E_p = -qE(x_P - x_N) \quad (7.13)$$

Le moment dipolaire  $\vec{p}$  forme un angle  $\theta$  avec la direction  $\vec{x}$ , donc :

$$x_P - x_N = NP \cos(\theta) \quad (7.14)$$

Ce qui implique :

$$E_p = -q NP E \cos(\theta) \quad (7.15)$$

L'énergie potentielle possède donc des maximums et des minimums dus à l'orientation du moment dipolaire  $\vec{p}$  avec le champ électrique  $\vec{E}$ . Nous pouvons donc définir deux cas limites :

- les maximums de potentiel dans lesquels le dipôle  $\vec{p}$  est dans un équilibre instable, le dipôle va donc vouloir s'orienter selon  $\vec{E}$ .
- les minimums de potentiel dans lesquels le dipôle  $\vec{p}$  est dans un équilibre stable du fait de son orientation avec le champ électrique  $\vec{E}$ . Dans ce cas le dipôle ne bougera pas car il est déjà orienté.

## 7.2 Orientation

Les figures 7.3 et 7.4 représentent les évolutions des déplacements carrés moyens en fonction du temps pour les deux types de moteurs : asymétrique et symétrique. Les valeurs des moments de forces sont données en légendes. La première constatation est le changement de comportement temporel du moteur asymétrique. Pour un champ nul, nous observons un déplacement linéaire avec le temps. Plus le moment de force appliqué augmente plus le comportement évolue pour passer d'une évolution linéaire à une évolution en  $t^2$ . De ce changement en résulte une augmentation du déplacement carré moyen du moteur.

Dans le cas du moteur symétrique, nous n'observons pas ce changement de comportement. Cependant nous remarquons une augmentation du déplacement carré moyen.

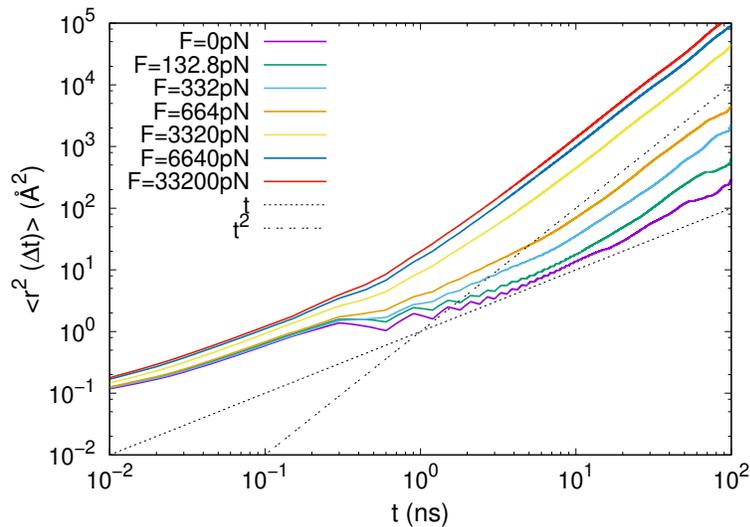


FIGURE 7.3 – Évolution du déplacement carré moyen du moteur asymétrique pour différentes valeurs de Force induite par le champ électrique  $E$ .

### 7.3 Diffusion

La figure 7.5 représente l'évolution du coefficient de diffusion  $D$  en fonction du moment de force appliqué sur le moteur. Dans notre cas, nous avons constaté un changement de comportement des déplacements carrés moyens, l'utilisation de ce paramètre est donc soumise à discussion. Pour les valeurs faibles de champs, le coefficient de diffusion du moteur asymétrique est grossièrement constant. Le coefficient de diffusion du moteur symétrique est quand à lui plus faible que celui du moteur asymétrique.

Nous constatons qu'il existe une valeur seuil au delà de laquelle le coefficient de diffusion augmente pour les deux types de moteurs jusqu'à atteindre un maximum. Ce seuil apparaît aux alentours de  $100\text{pN}$ . Pour les moments oscillants autour de ce seuil la diffusion est la même pour les deux moteurs.

Ce comportement nous indique qu'il existe un moment de forces maximale au delà de

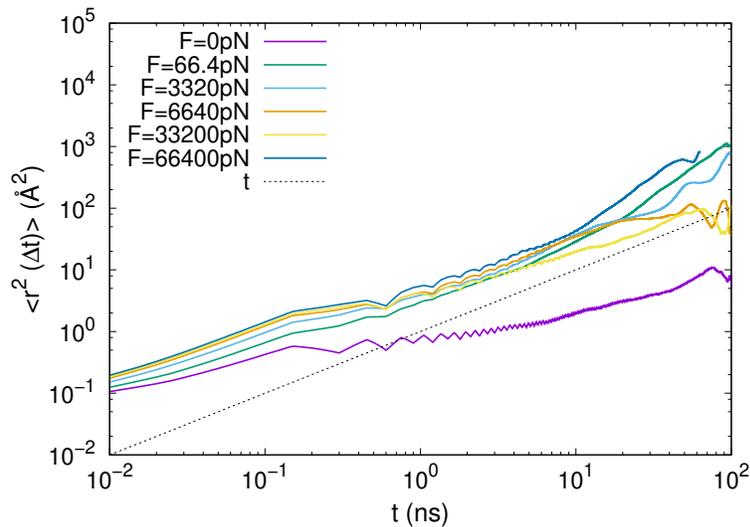


FIGURE 7.4 – Évolution du déplacement carré moyen du moteur symétrique pour différentes valeurs de Force induite par le champ électrique E.

laquelle la diffusion du moteur n'augmente plus. Ce moment maximal peut être expliqué comme étant le moment au delà duquel le moteur ne perd plus son orientation à cause du mouvement brownien, le moteur reste donc tout le temps orienté. Il est probable que ce moment soit issu de la force exercée sur le moteur par le mouvement brownien.

Passé le seuil nous constatons que la diffusion du moteur asymétrique devient plus importante que la diffusion du moteur symétrique. Cette différence est directement reliée au *scallop theorem*. Cependant pendant le seuil les coefficients de diffusion sont équivalents. Cela nous indique une éventuelle violation du *scallop theorem* par le champ imposé au moteur.

Dans la conception de ce moteur nous avons décidé d'appliquer les forces selon l'axe X. Il est donc intéressant d'investiguer l'origine de cette augmentation dans le déplacement carré moyen. En effet il est intéressant de connaître la répartition du déplacement selon les directions de l'espace.

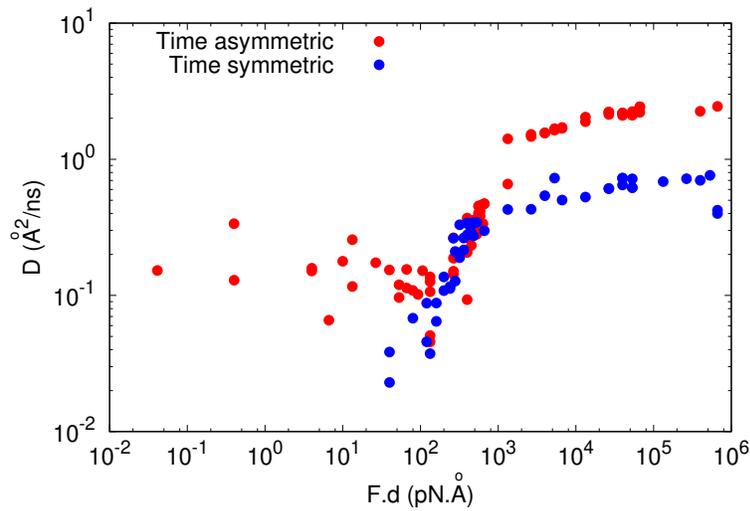


FIGURE 7.5 – Coefficient de diffusion pour les moteurs asymétrique et symétrique en fonction du moment de force appliqué.

## 7.4 Déplacement carré moyen

La figure 7.6 montre les évolutions des déplacements carrés moyens et déplacements  $X$  carrés pour les deux moteurs. Nous constatons que la composante  $\langle X(t) \rangle^2$  est non nulle, cela induit que le moteur possède une orientation même pour les temps courts. Pour les temps longs nous constatons que le changement de comportement ( $t$  à  $t^2$ ) provient de la composante selon  $X$  du déplacement. Cela implique que la composante  $\langle X(t) \rangle$  évolue en  $t^2$ , par conséquent  $\langle X(t) \rangle$  évolue en  $t$ . Une autre implication importante est que le moteur ne diffuse plus selon le coefficient de Stoke-Einstein  $\langle r^2(t) \rangle \neq 6Dt$ .

Nous pouvons modéliser ce comportement de la manière suivante :

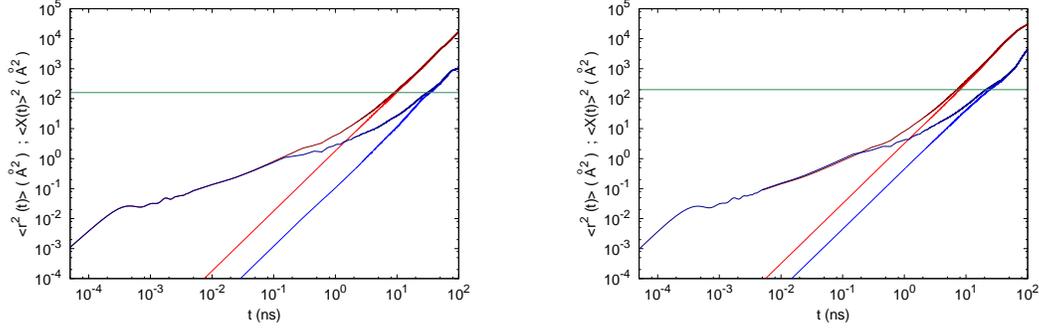


FIGURE 7.6 – Évolution du déplacement carré moyen  $\langle r^2(t) \rangle$  et du déplacement  $X$  au carré  $\langle X(t) \rangle^2$  pour les moteurs asymétrique et symétriques. La température est de  $30K$ , la force est de  $1328pN$  pour la figure (a) et  $2656pN$  pour la figure (b). Les courbes rouges représentent le moteur asymétrique, les courbes bleues représentent les moteurs symétriques.

$$\langle X(t) \rangle = \kappa t \quad (7.16)$$

Où  $\kappa$  est la vitesse moyenne associé à la direction du champ appliqué. Dans notre cas  $\kappa$  est la vitesse moyenne dans la direction  $X$ . Pour la figure 7.6 il est clair que la vitesse moyenne du moteur asymétrique est plus importante que pour le moteur symétrique.

Pour les temps courts, le déplacement carré moyen  $\langle r^2(t) \rangle$  du moteur est dit "ballistique". Ce comportement masque la directionnalité du moteur. Pour les temps longs la composante  $X$  déplacement carré moyen domine le mouvement diffusif du moteur car elle évolue en  $t^2$  tandis que le mouvement diffusif évolue en  $t$ . Le déplacement carré moyen est donc mené par le déplacement selon  $X$ . Dans notre cas, ce comportement survient pour les deux moteurs quand leurs déplacements sont supérieur à  $d \approx 15\text{\AA}$  (cela équivaut à  $d^2 \approx 225 \text{\AA}^2$ ) pour les deux moteurs.

La composante  $\langle X(t) \rangle$  du déplacement carré moyen  $\langle r^2(t) \rangle$  est définie par l'équation 7.16. Cette composante tracé dans la figure 7.7 en fonction de la force induite par le champ présente des similarités avec l'évolution du coefficient de diffusion introduite dans la figure 7.5.

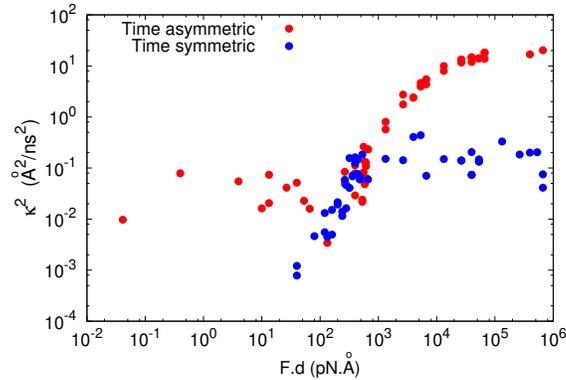


FIGURE 7.7 – Évolution de la vitesse moyenne au carré  $\kappa^2$  selon  $X$  au carré définie par  $|\langle X(t) \rangle| = \kappa t$  en fonction de la force induite par le champ.

Pour de faibles champs nous constatons que la vitesse du moteur symétrique est presque nulle, cela nous indique que le moteur est très peu orienté pour ces champs. Au delà du seuil ( $\approx 100pN$ ), la vitesse moyenne  $\kappa$  augmente rapidement, cela nous indique que le moteur s'oriente de plus en plus avec l'augmentation du champ appliqué.

Aux alentours du seuil, nous retrouvons une équivalence pour les vitesses moyennes  $\kappa$  des moteurs asymétriques et symétriques, ici encore nous pouvons faire un lien avec le coefficient de diffusion du moteur.

Passé le seuil, les vitesses moyennes  $\kappa$  des moteurs asymétrique et symétrique tendent vers une valeur maximale. Cela nous indique que passé une valeur maximale, le moteur (asymétrique ou symétrique) est totalement orienté. Une augmentation du champ à ce stade n'induit aucune augmentation de l'orientation. Nous constatons aussi que la valeur maximale de la vitesse moyenne  $\kappa$  est différente pour le moteur asymétrique et pour le moteur symétrique. Les vitesses moyennes  $\kappa$  pour de forts champs appliqués au moteur asymétrique sont plus importantes que celles du moteur symétrique pour les mêmes champs.

## 7.5 Efficacité

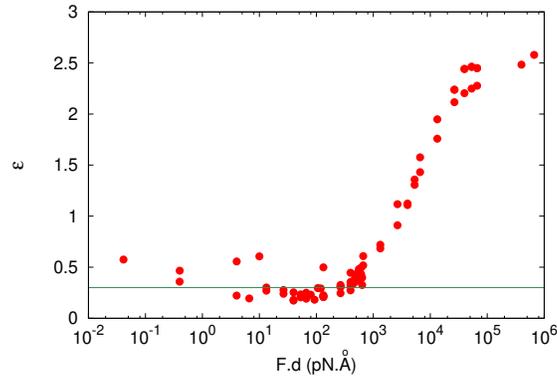


FIGURE 7.8 – Évolution de l’efficacité  $\varepsilon$  du moteur en fonction du moment de force induit par le champ pour le moteur asymétrique

Pour comprendre cette variation nous calculons l’efficacité du moteur asymétrique (figure 7.8) et du moteur symétrique (figure 7.9) en fonction de la force induite par le champ. Nous comprenons cette variation dans les vitesses moyennes  $\kappa$  entre les deux moteurs par une variation de l’efficacité des moteurs. Pour de faibles champs, l’efficacité des moteurs est faible ainsi que constante jusqu’au seuil. Nous constatons que l’efficacité du moteur asymétrique est plus importante que celle du moteur symétrique comme le prévoit le *scallop theorem*.

Pour les champs proches du seuil, nous observons une augmentation de l’efficacité pour les deux moteurs. Passé ce seuil, l’efficacité du moteur asymétrique continue d’augmenter et semble tendre vers une valeur maximale. La violation du *scallop theorem* n’est donc due qu’à l’asymétrie temporelle du moteur. Pour le moteur symétrique nous assistons à une décroissance de l’efficacité jusqu’à la valeur précédant le seuil. L’efficacité  $\varepsilon$  du moteur symétrique atteint donc un maximum lorsque la force induite par le champ est du même ordre de grandeur que la force due au mouvement brownien. Cette variation de l’efficacité, décroissance, du moteur symétrique explique la différence entre les vitesses moyennes  $\kappa$  des moteurs asymétrique et symétrique.

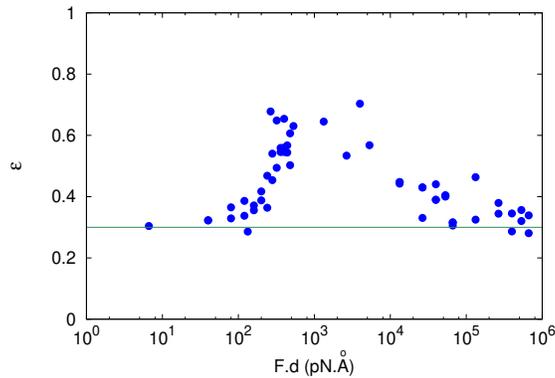


FIGURE 7.9 – Évolution de l’efficacité  $\varepsilon$  du moteur en fonction du moment de force induit par le champ pour le moteur symétrique

Cette interprétation nous explique que la somme des fluctuations dues au mouvement brownien et la présence d’un champ faible entraînent un mouvement asymétrique et une violation du *scallop theorem*. En effet les fluctuations dues au champ sont faible devant les fluctuations du mouvement brownien. Pour les champs plus importants le *scallop theorem* est de nouveau respecté grâce à déplacement unidirectionnel du moteur induit par le champ. En effet pour des champs importants les fluctuations induites sont plus importantes que celles du mouvement brownien rétablissant ainsi le *scallop theorem*.

## 7.6 Déplacement élémentaire

Le déplacement carré moyen est régit par la violation, ou non, du *scallop theorem*. Nous pouvons mesurer cette violation grâce à l’efficacité  $\varepsilon$ . Le déplacement élémentaire du moteur joue aussi un rôle dans le déplacement carré moyen. Lorsque nous observons le fonctionnement du moteur, la détermination de la configuration temporelle symétrique ou asymétrique n’apparaît qu’après le 3<sup>ème</sup> pliage.

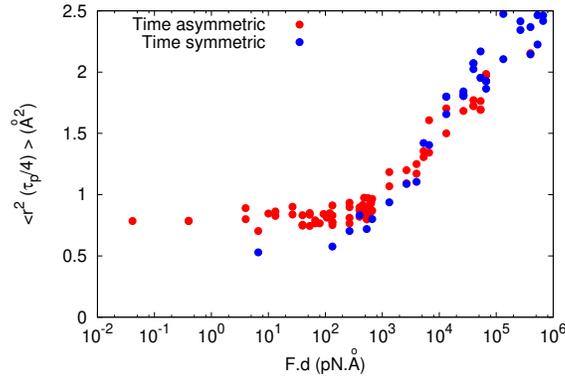


FIGURE 7.10 – Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après un seul pliage  $\langle r^2(T/4) \rangle$

Après le premier pliage (figure 7.10), les deux moteurs possèdent le même déplacement carré moyen. A ce stade nous ne pouvons pas déterminer la configuration temporelle du moteur juste en nous basant sur le déplacement carré moyen. Les deux moteurs se comportent donc comme un moteur à un seul degré de liberté.

Après le second pliage une différence apparaît (figure 7.11). Le moteur asymétrique semble créer un déplacement plus important que le moteur symétrique, cette tendance s'accroît pour des forces induites plus importantes que la force brownienne. Il semblerait que le déplacement carré moyen du moteur asymétrique subisse une translation de sa ligne de base par rapport au moteur symétrique.

Après le troisième pliage (figure 7.12), le déplacement carré moyen du moteur symétrique augmente pour devenir sensiblement égal au déplacement carré moyen du moteur asymétrique lorsque la force induite est du même ordre de grandeur que la force brownienne. Plus le champ augmente, plus la différence entre les deux déplacements carrés moyens s'accroît. Le déplacement carré moyen du moteur asymétrique augmente rapidement comparé au déplacement carré moyen du moteur symétrique.

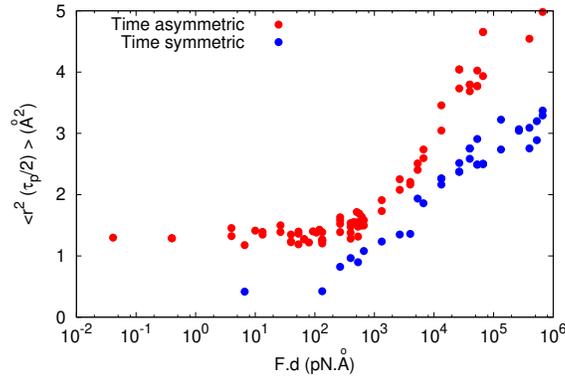


FIGURE 7.11 – Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après deux pliages  $\langle r^2(T/2) \rangle$

Après le dernier pliage (figure 7.13), les déplacements carrés moyens des deux moteurs sont semblables pour des faibles champs jusqu’au seuil. A partir de ce point le déplacement carré moyen du moteur asymétrique augmente bien plus rapidement que celui du moteur symétrique. Nous observons aussi que la valeur du déplacement carré moyen du moteur symétrique pour des champs importants est similaire à celle du déplacement carré moyen après un pliage ( $\approx 2.5\text{\AA}$ ).

Il est intéressant d’évaluer la force due au mouvement Brownien exercé sur notre moteur, pour une première approximation nous considérons notre milieu comme un gaz parfait. Nous sommes en présence d’un liquide surfondu isotrope, toutes les directions sont donc équivalentes.

$$PV = Nk_B T \quad (7.17)$$

Cette équation relie la pression aux diverses grandeurs thermodynamiques. De plus nous savons que  $P = F/S$

$$F_{\text{Brownien}} = \frac{Nk_B T S}{V} \quad (7.18)$$

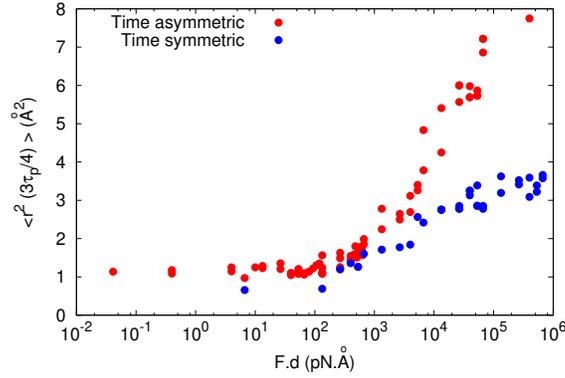


FIGURE 7.12 – Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après trois pliages  $\langle r^2(3T/4) \rangle$

Ou  $F$  est la force subit par notre moteur en Newton,  $N$  est le nombre de particules contenue dans notre boite de simulation,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température en Kelvin,  $S$  la surface de notre moteur en  $m^2$  et  $V$  le volume de notre boite de simulation. Nous avons estimé la surface de notre moteur comme la somme de 14 sphères de rayon égal à la distance d'équilibre du Lennard Jones  $\sigma = 3.405 \cdot 10^{-10} m$ .

$$S_{moteur} = 14.4 \cdot \pi \cdot \sigma^2 \quad (7.19)$$

$$F_{Brownien} = \frac{Nk_B T S_{moteur}}{V} \quad (7.20)$$

$$F_{Brownien} = \frac{500 \cdot 1,38064852 \cdot 10^{-23} \cdot 10 \cdot 14 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (3.405 \cdot 10^{-10})^2}{(30.31867 \cdot 10^{-10})} \quad (7.21)$$

$$F_{Brownien} \approx 3.6 \cdot 10^{-12} N \quad (7.22)$$

Après application numérique nous trouvons une force due au mouvement Brownien  $\approx 3.6 pN$ . Cette estimation est différente de la valeur déterminé par l'étude. Cela s'explique par le fait que notre milieu n'est pas un gaz mais un liquide pouvant se trouver dans un état solide, les interactions le régissant sont différentes. Lors de notre étude nous suspectons un couple brownien avoisinant les  $10^3 \text{ pn.Å}$ , cela implique une force brownienne de 25pN. D'un point de vue thermodynamique cette valeur est en accord avec ce que nous attendons, dans un

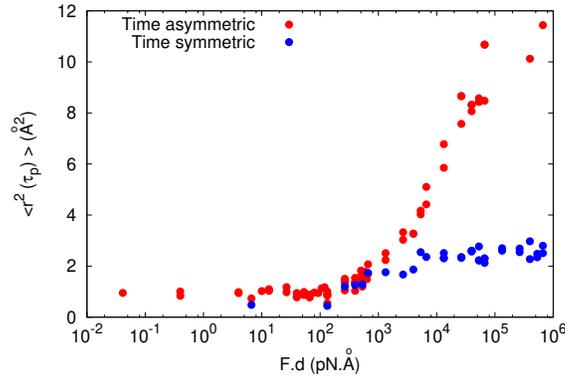


FIGURE 7.13 – Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après les quatre pliages soit une période  $\langle r^2(T) \rangle$

liquide la densité des molécules est plus importante que pour un gaz a la même température. Il y a donc plus de chocs autour du moteur donc une force brownienne plus importante.

Nous avons vu précédemment qu’il existe plusieurs régime de propagation du moteur au cours du temps. Il est donc intéressant de regarder ce qu’il se passe pour des temps plus longs.

Pour le moteur asymétrique, nous observons le même comportement avec des valeurs de déplacement plus importantes. Le seuil de décrochage est au même endroit, cela nous conforte sur l’hypothèse du bruit Brownien. Cependant pour le moteur symétrique nous observons un comportement différent. Le palier semble avoir disparut pour laisser place à une augmentation linéaire du déplacement. Cela sous entend deux régimes temporels de déplacement du moteur symétrique. Pour les deux moteurs les déplacement selon les directions Y et Z sont quasiment nuls.

L’ajout d’un degré de liberté amène un complexification des configurations temporelles possibles. En effet la configuration temporelle peut soit être symétrique soit être asymétrique (cite EM purcell). Qu’est ce qu’une configuration symétrique et en quoi est elle différente de l’asymétrique ? Prenons le cas de la configuration symétrique de notre moteur. .Ces nouvelles

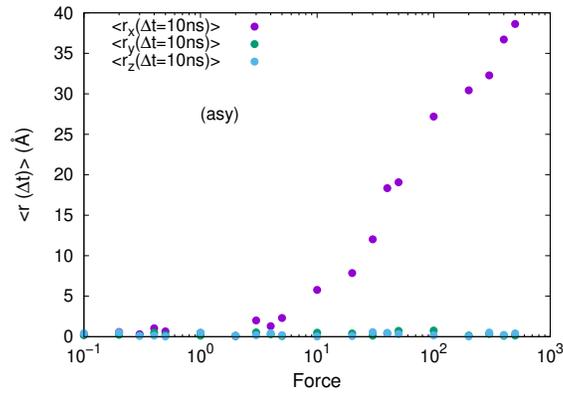


FIGURE 7.14 – Évolution du déplacement selon les trois direction de l’espace pour le moteur asymétrique après un temps de  $10ns$  en fonction de la force induite par le champ électrique  $E$

configuration pour notre moteur ouvrent le champ pour de nouvelles études. La première et la plus naturelle est celle de la température. La température joue un rôle dans le déplacement d’une particule au sein d’un milieu. En effet plus la température est élevé plus le mouvement Brownien est important. La température est une mesure de l’agitation des molécules constituant un fluide, matériau. En effet l’énergie thermique est source de vibration pour les molécules, plus la température est élevé plus les molécules vont vibrer, bouger, s’agiter.

Nous avons vu précédemment que différents régimes peuvent survenir à différents temps. Il est donc intéressant de regarder l’évolution du déplacement carré moyen pour un temps plus grand à savoir  $\Delta t = 10ns$ . Nous observons un comportement très différent pour le moteur asymétrique, en effet nous pouvons voir l’apparition d’un palier pour les températures comprises entre  $70K$  et  $100K$ .

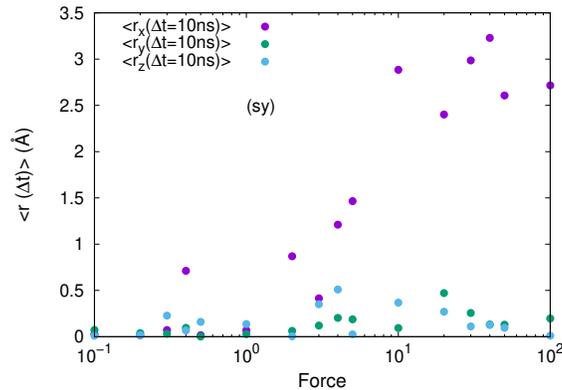


FIGURE 7.15 – Évolution du déplacement selon les trois direction de l’espace pour le moteur symétrique après un temps de  $10\text{ns}$  en fonction de la force induite par le champ électrique  $E$

## 7.7 Conclusion

Nous avons vu dans cette section l’effet d’un champ électrique sur le déplacement d’un moteur moléculaire polarisé. Nous voulions induire une brisure du *scallop theorem* de Purcell via l’anisotropie du mouvement induite par le champ électrique et via l’orientation du moteur et de son mouvement selon l’axe du champ électrique.

Afin de mesurer cette violation du *scallop theorem*, nous avons comparé les déplacements d’un moteur possédant une séquence temporelle symétrique (moteur symétrique) par les déplacement d’un moteur possédant une séquence temporelle asymétrique (moteur asymétrique).

Nous trouvons que l’orientation des deux types de moteur dépend d’une valeur seuil du champ électrique. Ces deux moteurs se comportent de la même manière aux alentours du seuil. Cela induit que le *scallop theorem* est aussi brisé pour le moteur symétrique pour ces valeurs de champ.

De plus l’efficacité des mobilités  $\varepsilon$ , qui permet de mesurer la violation du *scallop theorem*, montre un pic aux alentours du seuil. Dans cette gamme de champ électrique, il y a une opposition entre les forces dues au mouvement brownien et les forces dues au champ électrique qui tendent à orienter le moteur. Cette compétition entre ces deux phénomènes mène à une brisure du théorème de Purcell pour le moteur symétrique.

Pour les valeurs de champ plus importantes, le moteur est orienté selon la direction du champ permettant une augmentation du déplacement du moteur jusqu'à une orientation totale du moteur. Le moteur asymétrique devient de plus en plus efficace avec l'augmentation du champ, ce résultat est en accord avec le théorème de Purcell.

# Chapitre 8

## Conclusion

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche de paramètres permettant d'optimiser le déplacement d'un moteur moléculaire synthétique simple. Il s'agit d'un domaine qui possède un potentiel d'application important. De manière générales les *nanomachines* représentent tous les systèmes fonctionnel d'une taille de l'ordre du nanomètre.

Les méthodes de simulation numérique nous permettent de pouvoir étudier le comportement de la matière à ces échelles de manière contrôlé. De plus nous pouvons observer une molécule unique ce qui fait de la dynamique moléculaire un outils de choix pour le développement d'un moteur moléculaire.

Il a fallu trouver de nouveaux moyens pour caractériser notre moteur. Nous avons proposé un nouveau critère : l'efficacité. Il nous a permit la comparaison entre nos moteurs.

Nous sommes partis de paramètres simples et intuitifs tels que la masse, taille et nous avons évolué vers sur des paramètres plus complexes tels que la symétrie temporelle et l'introduction d'un champ électrique sur un moteur polarisé.

Il est important de noter que nous avons utilisé un seul type de "technologie" de moteur, a savoir un moteur se repliant sur lui même. Il existe d'autre type de moteurs moléculaires que nous n'avons pas abordé dans cette thèse.

Nous avons montré que la taille de notre moteur et notamment la taille des bras de celui ci ont une importance sur son déplacement. Il existe une taille seuil à partir de laquelle la mobilité du moteur augmente. Nous avons étudié l'influence de la taille du moteur en

fonction des masses relatives du moteur et des molécules hôtes. Nous avons distingué trois cas :  $M_{moteur} > m_{hôte}$ ,  $M_{moteur} \approx m_{hôte}$  et  $M_{moteur} < m_{hôte}$ . Nous trouvons que plus la masse de l'hôte est importante devant celle du moteur, plus la mobilité de celui-ci augmente. Cette augmentation n'a pas le même comportement en fonction du ratio de masse. Pour les cas où le moteur est plus léger ou bien a la même masse que l'hôte, l'augmentation se fait par palier de manière discrète tandis que pour le dernier cas l'augmentation cette discrétisation disparaît au profit d'une augmentation continue.

De plus la combinaison entre la taille du moteur et le rapport des masses entre le moteur et les molécules constituant le milieu induit deux comportements distincts à basse température. Le moteur voit son environnement comme un solide et se comporte donc comme tel à savoir par des sauts, tandis que le milieu se comporte comme un liquide et donc diffuse.

Le théorème de E.M Purcell stipule que pour des environnement dont le nombre de Reynolds est faible les équation hydrodynamiques sont symétriques temporellement. Cela implique qu'un moteur ne possédant qu'un seul degré de liberté, tel que le notre, et utilisant un système de battement est condamné à ne pas avancer. En effet le déplacement effectué lors du pliage du moteur va être détruit par le dépliage du moteur, le moteur va donc revenir sur ses pas et se retrouver à sa position initiale.

La diffusion du moteur, son efficacité et son déplacement élémentaire sont très dépendants de  $\tau$  et peu dépendant à la température. D'après le théorème des fluctuations l'entropie généré dans le milieu augmente, ce résultat est en accord avec nos observations à savoir l'augmentation de l'efficacité du moteur lorsque  $\tau$  diminue. Il en va de même pour l'augmentation du déplacement élémentaire du moteur et pour la dépendance à la température.

Les mouvements coopératifs au sein du milieu sont relié fortement à la fois à la température et à la vitesse des battements et ils sont plus importants lorsque le moteur ne se déplace pas.

La vitesse de battements du moteur  $\tau_f$  génère deux régimes (I et II). Le premier intervient lorsque  $\tau_f$  est faible et le second lorsque  $\tau_f$  est important. Lors du régime I le déplacement du moteur ne dépend que peu de la vitesse de battement  $D_{moteur} \approx \tau_f^{-0.1}$  tandis que dans le régime II la dépendance est bien plus importante  $D_{moteur} \approx \tau_f^{-2}$ . Ces deux régimes sont le résultat de l'évolution de l'efficacité de la mobilité du moteur. Pour le régime I le dépliage annule le déplacement effectué par le moteur lors du pliage, ce phénomène apparaît aussi pour

le second régime mais est beaucoup plus faible, le moteur avance donc plus. Dans le deuxième régime les battement affectent fortement le milieu entourant le moteur, le déplacement est donc plus efficace et devient irréversible.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux différents type de configuration temporelles possible pour notre moteur. Nous avons donc conçu un moteur pouvant être soit symétrique temporellement soit asymétrique temporellement. Nous avons constaté que le moteur asymétrique est plus efficace, se déplace plus loin que le moteur symétrique, ce résultat est en accord avec le théorème de Purcell.

Nous avons voulu ensuite donner une direction privilégiée à notre moteur. Pour cela nous avons imaginé un moteur polarisé soumis à un champ électrique. Cela a pour conséquence d'orienter le moteur dans la direction du champ. Cet effet a pour but de briser une fois encore le théorème de Purcell.

Nous constatons un seuil pour l'orientation du moteur, pour de faibles champs le moteur peine à s'orienter et ce quel que soit la nature du moteur (asymétrique ou symétrique). Pour les champs avoisinants le seuil les deux moteurs se comportent de manière similaire, leur mobilité est sensiblement la même. Cela induit une brisure du théorème de Purcell pour le moteur symétrique. Pour les champs plus importants que le seuil, les deux moteurs sont complètement orientés, nous observons une différence dans la mobilité des moteurs. Le moteur asymétrique ne suit plus la loi de diffusion de Stoke-Einstein mais une loi super-diffusive en  $t^2$  tandis que le moteur symétrique continue de suivre une loi de diffusion en  $t$ .

Lors du seuil nous constatons une augmentation du déplacement carré moyen pour les deux moteurs, nous suspectons que la force due au champ électrique sur le moteur est du même ordre de grandeur que la force due au mouvement Brownien. Cela veut dire que ce phénomène couplé au champ électrique externe tend à améliorer le déplacement du moteur symétrique.

Il est clair qu'il existe beaucoup d'autres paramètres nécessitant des investigations.

Plusieurs questions apparaissent telles que : le coefficient de diffusion de Stoke-Einstein n'est plus suffisant pour décrire le mouvement d'un moteur moléculaire, il faut donc trouver une nouvelle manière de caractériser ces dispositifs. C'est pour cela que nous avons établi un

critère de violation du théorème de Purcell : l'efficacité. Ce critère nous a permis de rendre compte de la différence entre les deux types de symétries temporelles.

Il est difficile à ce stade d'envisager des applications directes de nos moteurs, cependant nous pouvons citer plusieurs domaines d'applications dans lesquels les *nano-swimmers* peuvent jouer un rôle.

Le premier est certainement la médecine, en effet avoir un moyen de guider un principe actif dans un corps biologique est sans doute intéressant. Cela permettrait d'agir directement sur une zone d'intérêt de manière non invasive.

Il est potentiellement possible d'utiliser ces nano-moteurs pour fabriquer des machines moléculaire plus grandes.

De manière générale le transport et le déplacement à l'échelle nanométrique dans un fluide peut être impacté par le développement de moteur moléculaire.

# Table des figures

1.1	Représentation du potentiel de Lennard Jones pour $\sigma = 2$ et $\varepsilon = 1$ . . . . .	10
2.1	Image du moteur plié et déplié. Dans cet exemple le moteur est constitué de 14 atomes arrangé en deux rangés de 7 atomes. . . . .	17
3.1	Fonction de corrélation de Van Hove $G_s(r, t)$ pour le moteur et l'hôte pour un moteur de taille : $L = 9.4 \text{ \AA}$ a $t = 700 \text{ ps}$ . Les pics sur la corrélation du moteur sont typiques un déplacement par saut dans un solide. La forme de la corrélation pour l'hôte est typique d'un déplacement diffusif dans un liquide. La masse de l'hôte est plus faible que celle du moteur. . . . .	25
3.2	Comme pour la figure 3.1 mais avec un ratio de masse différent. La masse de l'hôte est plus grande que celle du moteur. . . . .	26
3.3	fichier manquant . . . . .	27
3.4	Efficacité du moteur et hôte $\varepsilon$ en fonction du ratio de masse $\frac{m}{M}$ avec $m$ la masse de la molécule hôte et $M$ la masse de la molécule moteur. La masse du moteur est constante $M = 420 \text{ g.mol}^{-1}$ , la longueur du moteur est $L = 15.4 \text{ \AA}$ . Nous observons que l'efficacité de l'hôte est approximativement constante avec l'augmentation de la masse de l'hôte. . . . .	29
3.5	Déplacements élémentaires $\left\langle r^2 \frac{T_f}{2} \right\rangle$ ( <i>i.e.</i> déplacement carré moyen après le premier pliage) en fonction du ratio de masse. La masse du moteur $M = 420 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa longueur $L = 15.4 \text{ \AA}$ sont tous les deux constants. Nous observons que le déplacement élémentaire de l'hôte est constant tandis que le déplacement élémentaire du moteur augmente avec $m$ . Cela est dû à l'augmentation de la force appliquée sur le moteur pendant le processus de pliage. . .	30

3.6	Mobilités $\mu = \langle r^2(\Delta t) \rangle$ à $\Delta t = 10 \text{ ns}$ du moteur (disque bleus) et de l'hôte (disque rouge) en fonction de la taille du moteur $L$ . La masse de l'hôte est plus petite que la masse du moteur. Nous restreignons les calculs de $\langle r^2(\Delta t) \rangle_{\text{hôte}}$ aux molécules localisés à une distance $R \leq 10 \text{ \AA}$ du centre du moteur. . . . .	32
3.7	Comme pour la figure 3.6 mais pour une masse du moteur approximativement égale à celle de l'hôte. . . . .	33
3.8	Comme pour la figure 3.6 mais avec une masse du moteur plus faible que celle de l'hôte. Nous observons que le déplacement du moteur est plus important dans le cas ou le déplacement de l'hôte n'est pas affecté par le ratio de masse. Nous observons la disparition du plateau dans la mobilité du moteur. . . . .	34
3.9	Comparaison des déplacements carrés moyens du moteur $\langle r^2(\Delta t) \rangle$ pour deux tailles de moteur différentes : $L = 9.4 \text{ \AA}$ et $L = 13.4 \text{ \AA}$ . Ces tailles correspondent au début et à la fin du plateau de mobilité de la figure 3.6. . . . .	35
3.10	Comme pour la figure 3.9 mais avec une masse de l'hôte plus importante. Cette masse fait disparaître le plateau (figure 3.8). . . . .	36
3.11	Déplacement carré moyen du moteur et de l'hôte avoisinant le moteur ( $R < 5 \text{ \AA}$ ) en fonction du temps pour différentes masse de l'hôte. La taille du moteur est $L = 7.4 \text{ \AA}$ . Cette taille est situé en dessous du seuil. . . . .	37
3.12	Comme pour la figure 3.11 mais pour une taille de moteur $L = 13.4 \text{ \AA}$ . . . . .	38
3.13	Coefficient d'efficacité du moteur $\varepsilon_{\text{moteur}}$ en fonction de la taille du moteur $L$ . Cercles rouges : la masse de l'hôte $m$ est plus petite que celle du moteur $M$ . Cercles bleus : la masse de l'hôte $m$ est plus grande que celle du moteur $M$ . Les courbes en pointillés sont des fits utilisé en temps qu'aide visuelle. . . . .	38
3.14	Déplacement carré moyen du moteur après un seul pliage $\langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle$ en fonction de la taille du moteur $L$ . Cercles rouges : la masse de l'hôte est plus petite que la masse du moteur $M$ . Cercles bleus : la masse de l'hôte $m$ est plus grande que la masse du moteur $M$ . Les lignes en pointillés sont des fits destinés à guider l'œil. . . . .	39
3.15	Coefficient d'efficacité de l'hôte $\varepsilon_{\text{hôte}}$ en fonction de la taille du moteur $L$ . Cercles rouges : la masse de l'hôte est plus petite que la masse du moteur $M$ . Cercles bleus : la masse de l'hôte $m$ est plus grande que la masse du moteur $M$ . . . . .	39

- 3.16 Déplacement carré moyen de l'hôte après un seul pliage  $\langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle$  en fonction de la taille du moteur  $L$ . Cercles rouges : la masse de l'hôte est plus petite que la masse du moteur  $M$ . Cercles bleus : la masse de l'hôte  $m$  est plus grande que la masse du moteur  $M$ . . . . . 40
  
- 4.1 Coefficient de diffusion du moteur en fonction de l'inverse de la température. La diffusion thermique du moteur (diffusion pour  $\tau = \infty$ ) à été soustraite de ces valeurs. La présence d'une diffusion restante montre que le moteur diffuse à cause de ses pliages, en violation du *scallop theorem*. La variation de la température est faible. . . . . 46
  
- 4.2 Coefficient de diffusion du moteur et de l'hôte en fonction de la température. Les diffusions thermiques du moteur et de l'hôte ont été soustraites pour le calcul. Le ratio du mouvement thermique est approximativement  $\frac{D_{moteur}}{D_{hôte}} = 0.2$ . A partir de ce résultat nous évaluons la contribution de l'hôte au mouvement du moteur à  $\approx 0.2D_{hôte}$ . La correction de cet effet va éliminer le plateau des hautes températures et va diminuer la pente dans la figure 4.1. A basse température la diffusion de l'hôte est totalement induite par les battements du moteur, elle atteint un plateau aux alentours de  $T_g = 28K$ . Pour  $T < 40K$  nous évaluons la ratio de la diffusion thermique a partir des déplacements en temps longs. . . . . 47
  
- 4.3 Efficacité de la mobilité du moteur  $\varepsilon$  en fonction de la température. Dans le calcul de l'efficacité, nous avons soustrait la contribution du déplacement thermique de (a), *i.e.*  $\varepsilon = \frac{\langle r^2(\tau_p) \rangle - \langle r^2(\tau_p) \rangle_{thermique}}{2(\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle - \langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle_{thermique})}$ . (b) le déplacement thermique du moteur et une évaluation de la contribution du déplacement des molécules hôtes sur le déplacement du moteur. A cause de ces soustractions la précision décroît à haute température, particulièrement pour les temps de pliages  $\tau$  longs. Les deux premiers cercles bleus sur la gauche sont des fluctuations. La période du battement est de  $\tau_p = 600 ps$ . . . . . 49
  
- 4.4 Déplacement élémentaire du moteur  $\langle r^2(\frac{\tau_p}{2}) \rangle$  (déplacement carré moyen après un seul pliage) en fonction de la température. Le déplacement élémentaire thermique ( $\tau = \infty$ ) a été soustrait des valeurs et est représenté par des cercles vides. La période de battement est de  $\tau_p = 600 ps$ . . . . . 50

4.5	Coefficient de diffusion de l'hôte en fonction de la température. Le déplacement thermique de l'hôte a été soustrait de ces valeurs et est représenté par des cercles vides. La diffusion de l'hôte est plus importante que sa diffusion thermique quand le moteur se plie. Cela met en évidence l'apparition de mouvements induits par stimuli au sein du milieu. . . . .	51
4.6	Paramètre non gaussien $\alpha_2(t)$ du milieu en fonction du temps pour différentes températures. Le temps de pliage est de $\tau = 100 \text{ fs}$ pour les courbes rouges, $\tau = \infty$ pour les courbes bleues (i.e. le moteur est au repos). De haut en bas pour les courbes rouges, les températures sont $T = 20K, 30K, 40K, 50K$ . Pour les courbes bleues $T = 40K, 50K$ . . . . .	52
4.7	Paramètre non gaussien $\alpha_2(t)$ du milieu en fonction du temps pour différentes températures. Le temps de pliage est de $\tau = 5000 \text{ fs}$ pour les courbes rouges, $\tau = \infty$ pour les courbes bleues (i.e. le moteur est au repos). De haut en bas pour les courbes rouges, les températures sont $T = 20K, 30K, 40K, 50K$ . Pour les courbes bleues $T = 40K, 50K$ . . . . .	53
5.1	Image d'un cycle, battement, montrant le pliage et dépliage de la molécule moteur. La période totale d'un cycle est $T_f$ , $\tau_f$ est le temps de pliage, dépliage. Le moteur est constitué de 14 atomes de Lennard Jones. Les parallélogrammes sont des guides pour représenter le moteur. . . . .	59
5.2	(a) Coefficient de diffusion $D_{moteur}$ multiplié par la période de battement $T_f$ en fonction de l'inverse du temps de pliage $\tau_f$ . Les cercles bleus et noirs correspondent à de grandes boîtes de simulation. La petite ligne en pointillé correspond à $\tau_f = 1.25 \cdot 10^{-1} \text{ ps}$ et sépare les deux régimes. La température est $T = 140K$ . La courbe verte en pointillé est un fit correspondant à $D_{moteur} = a\tau_f^{-0.1} + b\tau_f^{-2}$ ( $T_f$ est constant). Les données sont aussi compatibles avec un fit correspondant à $D_{moteur} = c + d\tau_f^{-2}$ ; $a, b, c, d$ sont des constantes qui dépendent du moteur. (b) Même figure mais pour la diffusion moyenné $D_{hôte}$ . La courbe verte est un fit qui correspond à $D_{hôte} = e\tau_f^{-0.1} + f\tau_f^{-2}$ . $e$ et $f$ sont des constantes. . . . .	60

- 5.3 Évolution temporelle de la force agissant sur le moteur pendant le processus de pliage pour différents temps de pliage  $\tau_f$ . L'évolution temporelle de la force pour le processus de dépliage est très similaire. La force persiste pendant un court temps après la fin du pliage (courbe bleue en pointillé) à cause de la perturbation du milieu hôte. . . . . 61
- 5.4 Valeur maximale de la force agissant sur le moteur pendant le processus de pliage en fonction du temps caractéristique de pliage  $\tau_f$ . La valeur maximale de la force évolue en  $\tau_f^{-2}$ . Un départ de cette loi émerge pour les pliage lents (à revoir) (premiers points sur la courbe :  $\tau_f > 200 ps$ , *i.e.* régime I) comme si il existe une force minimale pour pousser les molécules hôtes avoisinantes, permettant le pliage du moteur. La courbe bleue en pointillé est un fit de la forme :  $f = a + b\tau_f^{-2}$  . . . . . 62
- 5.5 (a) Déplacement carré du moteur  $r^2(t)$  en fonction du temps. La courbe rouge correspond au régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ). Ce déplacement est multiplié par un facteur 1/5 pour plus clarté. La courbe bleue correspond au régime I ( $\tau_f = 5 ps$ ). Pour ces deux courbes aucun moyennage temporel n'a été effectué. La période est  $T_f = 400 ps$ . (b) Configuration moyenne du déplacement carré des molécules hôtes  $\langle r^2(t) \rangle_{config}$  en fonction du temps. Les molécules prises en compte se situent à  $R < 10 \text{Å}$ . La courbe rouge correspond au régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ), ce déplacement est multiplié par un facteur 0.5 pour plus de clarté. La courbe bleue correspond au régime I ( $\tau_f = 5 ps$ ) Ces courbes ne sont pas moyenné en temps mais sur les molécules du milieu.  $T_f = 400 ps$  . . . 63

- 5.6 Déplacement carré moyen du moteur  $\langle r_{moteur}^2(t) \rangle$  en fonction du temps  $t$ . Courbe rouge continue : régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ), courbe pointillé bleue : régime I ( $\tau_f = 5 ps$ ). Ces données sont moyennés sur le temps. Les deux courbes sont presque identiques jusqu'à  $t = \frac{T_f}{2} = 200 ps$  (*i.e.* la premier pic de la courbe bleue correspond au temps du premier pliage). Ensuite les deux courbes se séparent. La courbe bleue (régime I) subit une décroissance correspondant au processus de dépliage tandis que la courbe rouge (régime II) continue d'augmenter. Ce résultat met en évidence que le mouvement de dépliage s'oppose au mouvement de pliage pendant le régime I mais pas dans le régime II. Comme  $\langle r_{moteur}^2(t) \rangle$  est moyenné sur l'ensemble des temps, la conclusion reste la même si les termes "pliage" et "dépliage" sont inversés. (b) déplacement carré moyen des molécules hôtes  $\langle r_{hôte}^2(t) \rangle$  situés à  $R < 10 \text{ \AA}$  en fonction du temps  $t$ . Courbe rouge : régime II ( $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2} ps$ ), courbe bleue : régime I ( $\tau_f = 5 ps$ ). Ces données sont moyennées sur l'ensemble des temps. Nous observons la même tendance que pour le moteur dans (a). . . . . 65
- 5.7 Efficacité de la mobilité du moteur définie par :  $\varepsilon = \frac{\langle r^2(pT_f) \rangle}{2p \langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle}$  en fonction du temps de pliage  $\tau_f$ . Pour les valeurs affichées  $p = 5$  et  $T_f = 400 ps$ . Une efficacité de mobilité de 1 indique que le moteur a la même probabilité de revenir à sa position initiale que dans un mouvement aléatoire Brownien. Une efficacité de mobilité de 0 indique que le moteur retourne toujours à sa position initiale (*i.e.* le processus de dépliage annule le mouvement induit par le pliage). 66
- 5.8 Comparaison entre l'évolution de l'efficacité de la mobilité  $\varepsilon$  en fonction du temps de pliage  $\tau_f$  et du mouvement du moteur après un seul pliage  $\langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle$ . Le déplacement carré moyen  $\langle r^2(\frac{T_f}{2}) \rangle$  est multiplié par un facteur  $\alpha = 5.3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$  afin de comparer les deux évolutions. La courbe verte en pointillé sert de guide visuel, elle montre que le déplacement carré moyen après un pliage est approximativement constant jusqu'à  $\frac{1}{\tau_f} = 20 ps^{-1}$  soit pour  $\tau_f \geq 5 \cdot 10^{-2} ps$  . . . . . 67
- 6.1 Schéma d'organisation du moteur avec deux degrés de liberté. . . . . 70
- 6.2 vérifier l'ordre des mouvement, ajouter (a) et (b). (a) couplage temporel du moteur asymétrique. (b) couplage temporel du moteur symétrique. . . . . 71

6.3	Déplacement carré moyen en fonction du temps pour les moteurs asymétriques et symétriques. $T=50K$ . . . . .	72
6.4	Déplacement carré moyen en fonction du temps pour les moteurs asymétriques (a) et symétriques (b). Les différentes courbes représentent les différentes longueurs de pâles. Les longueurs sont prises entre les centres des atomes. . . . .	73
6.5	(a) mobilité du moteur asymétrique et moteur symétrique en fonction du temps pour $t = 1ns$ . (b) mobilité du moteur asymétrique et moteur symétrique en fonction du temps pour $t = 10ns$ . . . . .	74
7.1	Les flèches rouges représentent les forces appliquées au moteur. Toutes les forces appliquées sont de même intensité, seules leurs orientations changent de manière à obtenir une force résultante nulle. . . . .	76
7.2	schéma d'un dipôle soumis à un champ électrique uniforme . . . . .	76
7.3	Évolution du déplacement carré moyen du moteur asymétrique pour différentes valeur de Force induite par le champ électrique E. . . . .	79
7.4	Évolution du déplacement carré moyen du moteur symétrique pour différentes valeur de Force induite par le champ électrique E. . . . .	80
7.5	Coefficient de diffusion pour les moteurs asymétrique et symétrique en fonction du moment de force appliqué. . . . .	81
7.6	Évolution du déplacement carré moyen $\langle r^2(t) \rangle$ et du déplacement $X$ au carré $\langle X(t) \rangle^2$ pour les moteurs asymétrique et symétriques. La température est de $30K$ , la force est de $1328pN$ pour la figure (a) et $2656pN$ pour la figure (b). Les courbes rouges représentent le moteur asymétrique, les courbes bleues représentent les moteurs symétriques. . . . .	82
7.7	Évolution de la vitesse moyenne au carré $\kappa^2$ selon $X$ au carré définie par $ \langle X(t) \rangle  = \kappa t$ en fonction de la force induite par le champ. . . . .	83
7.8	Évolution de l'efficacité $\varepsilon$ du moteur en fonction du moment de force induit par le champ pour le moteur asymétrique . . . . .	84
7.9	Évolution de l'efficacité $\varepsilon$ du moteur en fonction du moment de force induit par le champ pour le moteur symétrique . . . . .	85
7.10	Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après un seul pliage $\langle r^2(T/4) \rangle$ . . . . .	86

7.11 Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après deux pliages $\langle r^2(T/2) \rangle$ . . . . .	87
7.12 Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après trois pliages $\langle r^2(3T/4) \rangle$ . . . . .	88
7.13 Evolution du déplacement carré moyen en fonction du moment de force après les quatre pliages soit une période $\langle r^2(T) \rangle$ . . . . .	89
7.14 Évolution du déplacement selon les trois direction de l'espace pour le moteur asymétrique après un temps de $10ns$ en fonction de la force induite par le champ électrique E . . . . .	90
7.15 Évolution du déplacement selon les trois direction de l'espace pour le moteur symétrique après un temps de $10ns$ en fonction de la force induite par le champ électrique E . . . . .	91

# Bibliographie

- [1] Paolo Polimeno, Alessandro Magazzu, Maria Antonia Iati, Francesco Patti, Rosalba Saija, Cristian Degli Esposti Boschi, Maria Grazia Donato, Pietro G Gucciardi, Philip H Jones, Giovanni Volpe, et al. Optical tweezers and their applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018.
- [2] BJ Alder and Tef Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, 27(5) :1208–1209, 1957.
- [3] Berni J Alder and T E Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2) :459–466, 1959.
- [4] Loup Verlet. Computer” experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1) :98, 1967.
- [5] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.
- [6] Roy J Glauber. Time-dependent statistics of the ising model. *Journal of mathematical physics*, 4(2) :294–307, 1963.
- [7] J Willard Gibbs. *Elementary principles in statistical mechanics*. Courier Corporation, 2014.
- [8] Gabriel Rajonson, Simona Ciobotarescu, and Victor Teboul. Optimizing the motion of a folding molecular motor in soft matter. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(15) :10077–10085, 2018.
- [9] Herman JC Berendsen, JPM van Postma, Wilfred F van Gunsteren, ARHJ DiNola, and JR Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.

- [10] CA Angell. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals—strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131 :13–31, 1991.
- [11] Mark D Ediger, C Austen Angell, and Sidney R Nagel. Supercooled liquids and glasses. *The journal of physical chemistry*, 100(31) :13200–13212, 1996.
- [12] Edward M Purcell. Life at low reynolds number. *American journal of physics*, 45(1) :3–11, 1977.
- [13] Robert Brown. *A Brief Account of Microscopical Observations Made... on the Particles Contained in the Pollen of Plants, and on the General Existence of Active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*. 1828.
- [14] R Dean Astumian. Thermodynamics and kinetics of a brownian motor. *science*, 276(5314) :917–922, 1997.
- [15] Yue Bing Zheng, Qingzhen Hao, Ying-Wei Yang, Brian Kiraly, I-Kao Chiang, and Tony Jun Huang. Light-driven artificial molecular machines. *Journal of Nanophotonics*, 4(1) :042501, 2010.
- [16] Eleftherios Halevas, Christiane M Nday, Evanthia Chatzigeorgiou, Vasileios Varsamis, Despoina Eleftheriadou, Graham E Jackson, Georgios Litsardakis, Diamanto Lazari, Konstantinos Ypsilantis, and Athanasios Salifoglou. Chitosan encapsulation of essential oil “cocktails” with well-defined binary zn (ii)-schiff base species targeting antibacterial medicinal nanotechnology. *Journal of inorganic biochemistry*, 176 :24–37, 2017.
- [17] Licinio Rocha, Cristina-Maria Păiuș, Alina Luca-Raicu, Elena Resmerita, Anca Rusu, Ioana-Andreea Moleavin, Matthieu Hamel, Norica Branza-Nichita, and Nicolae Hurduc. Azobenzene based polymers as photoactive supports and micellar structures for applications in biology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 291 :16–25, 2014.
- [18] P Rochon, A Natansohn, CL Callender, and L Robitaille. Guided mode resonance filters using polymer films. *Applied physics letters*, 71(8) :1008–1010, 1997.
- [19] Kamran Rasool, MA Rafiq, CB Li, E Krali, ZAK Durrani, and MM Hasan. Enhanced electrical and dielectric properties of polymer covered silicon nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, 101(2) :023114, 2012.

- [20] DY Kim, SK Tripathy, Lian Li, and J Kumar. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Applied Physics Letters*, 66(10) :1166–1168, 1995.
- [21] P Rochon, E Batalla, and A Natansohn. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Applied Physics Letters*, 66(2) :136–138, 1995.
- [22] Victor Teboul, Mohamed Saiddine, and J-M Nunzi. Isomerization-induced dynamic heterogeneity in a glass former below and above  $T_g$ . *Physical review letters*, 103(26) :265701, 2009.
- [23] Jaana Vapaavuori, Audrey Laventure, C Geraldine Bazuin, Olivier Lebel, and Christian Pellerin. Submolecular plasticization induced by photons in azobenzene materials. *Journal of the American Chemical Society*, 137(42) :13510–13517, 2015.
- [24] Simona Ciobotarescu, Nicolae Hurduc, and Victor Teboul. How does the motion of the surrounding molecules depend on the shape of a folding molecular motor? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(21) :14654–14661, 2016.
- [25] Victor Teboul. Stimuli thresholds for isomerization-induced molecular motions in azobenzene-containing materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(9) :3854–3859, 2015.
- [26] Simona Ciobotarescu, Solene Bechelli, Gabriel Rajonson, Samuel Migirditch, Brooke Hester, Nicolae Hurduc, and Victor Teboul. Folding time dependence of the motions of a molecular motor in an amorphous medium. *Physical Review E*, 96(6) :062614, 2017.
- [27] Eric Lauga. Enhanced diffusion by reciprocal swimming. *Physical review letters*, 106(17) :178101, 2011.
- [28] M Saiddine, Victor Teboul, and Jean-Michel Nunzi. Isomerization-induced surface relief gratings formation : A comparison between the probe and the matrix dynamics. *The Journal of chemical physics*, 133(4) :044902, 2010.
- [29] Edward H Feng and Gavin E Crooks. Length of time’s arrow. *Physical review letters*, 101(9) :090602, 2008.
- [30] Delphine Collin, Felix Ritort, Christopher Jarzynski, Steven B Smith, Ignacio Tinoco Jr, and Carlos Bustamante. Verification of the crooks fluctuation theorem and recovery of rna folding free energies. *Nature*, 437(7056) :231, 2005.

- [31] Ariadni P Kerasidou, Yannick Mauboussin, and Victor Teboul. A simple diatomic potential that prevents crystallization in supercooled liquids simulations. *Chemical Physics*, 450 :91–94, 2015.
- [32] Tian Qiu, Tung-Chun Lee, Andrew G Mark, Konstantin I Morozov, Raphael Münster, Otto Mierka, Stefan Turek, Alexander M Leshansky, and Peer Fischer. Swimming by reciprocal motion at low reynolds number. *Nature communications*, 5 :5119, 2014.
- [33] Gavin E Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Physical Review E*, 60(3) :2721, 1999.
- [34] Di Du, Elaa Hilou, and Sibani Lisa Biswal. Reconfigurable paramagnetic microswimmers : Brownian motion affects non-reciprocal actuation. *Soft matter*, 14(18) :3463–3470, 2018.
- [35] STEPHEN CHILDRESS and ROBERT DUDLEY. Transition from ciliary to flapping mode in a swimming mollusc : flapping flight as a bifurcation in  $re_\omega$ . *Journal of Fluid Mechanics*, 498 :257–288, 2004.
- [36] Xi-Yun Lu and Qin Liao. Dynamic responses of a two-dimensional flapping foil motion. *Physics of Fluids*, 18(9) :098104, 2006.
- [37] Ludovic Berthier, Giulio Biroli, Jean-Philippe Bouchaud, Luca Cipelletti, and Wim van Saarloos. *Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media*, volume 150. OUP Oxford, 2011.
- [38] Victor Teboul, Andre Monteil, LC Fai, A Kerrache, and S Maabou. An investigation of string-like cooperative motion in a strong network glass-former. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 40(1) :49–54, 2004.
- [39] Raffaele Tavarone, Patrick Charbonneau, and Holger Stark. Kinetic monte carlo simulations for birefringence relaxation of photo-switchable molecules on a surface. *The Journal of chemical physics*, 144(10) :104703, 2016.
- [40] Nicolae Hurduc, Bogdan C Donose, Alina Macovei, Cristina Paius, Constanta Ibanescu, Dan Scutaru, Matthieu Hamel, Norica Branza-Nichita, and Licinio Rocha. Direct observation of athermal photofluidisation in azo-polymer films. *Soft Matter*, 10(26) :4640–4647, 2014.

- [41] Victor Teboul, M Saiddine, J-M Nunzi, and J-B Accary. An isomerization-induced cage-breaking process in a molecular glass former below  $T_g$ . *The Journal of chemical physics*, 134(11) :114517, 2011.
- [42] Don L Anderson. Through the glass lightly. *Science*, 267(5204) :1618–1618, 1995.
- [43] Xiaoyu Xia and Peter G Wolynes. Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(7) :2990–2994, 2000.
- [44] Toshifumi Mori and Shinji Saito. Dynamic heterogeneity in the folding/unfolding transitions of fip35. *The Journal of chemical physics*, 142(13) :04B601\_1, 2015.
- [45] Peter Karageorgiev, Dieter Neher, Burkhard Schulz, Burkhard Stiller, Ullrich Pietsch, Michael Giersig, and Ludwig Brehmer. From anisotropic photo-fluidity towards nanomanipulation in the optical near-field. *Nature materials*, 4(9) :699, 2005.
- [46] Dmitry Bedrov, Justin B Hooper, Matthew A Glaser, and Noel A Clark. Photoinduced and thermal relaxation in surface-grafted azobenzene-based monolayers : A molecular dynamics simulation study. *Langmuir*, 32(16) :4004–4015, 2016.
- [47] Almeria Natansohn and Paul Rochon. Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical reviews*, 102(11) :4139–4176, 2002.
- [48] Philippe Lefin, Céline Fiorini, and Jean-Michel Nunzi. Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. *Pure and Applied Optics : Journal of the European Optical Society Part A*, 7(1) :71, 1998.
- [49] J-B Accary and Victor Teboul. How does the isomerization rate affect the photoisomerization-induced transport properties of a doped molecular glass-former ? *The Journal of chemical physics*, 139(3) :034501, 2013.
- [50] Christopher J Barrett, Paul L Rochon, and Almeria L Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *The Journal of chemical physics*, 109(4) :1505–1516, 1998.
- [51] Christopher J Barrett, Almeria L Natansohn, and Paul L Rochon. Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(21) :8836–8842, 1996.

**Titre :** Etude et comparaison de moteurs moléculaires artificiels par simulation numérique

**Mots clés :** moteur moléculaire, dynamique moléculaire, orientation, déplacement, liquide surfondu

**Résumé :** Le domaine nanométrique présente et soulève beaucoup de questions. Une d'entre elles concerne les moteurs moléculaires. Est-il possible de concevoir un système pouvant se déplacer au sein d'un milieu ? Si oui comment caractériser son déplacement ? Le déplacement a-t-il une influence sur le milieu ? Le milieu influence-t-il le déplacement du moteur ?

Nous nous sommes intéressés ici à l'étude de plusieurs paramètres tels que la taille relative du moteur par rapport à la taille des molécules constituant l'environnement, la masse relative du moteur par rapport à la masse des molécules constituant l'environnement, la vitesse des battements du moteur, l'influence de la température, l'orientation du moteur, les configurations temporelles possibles.

Nous avons montré que le ratio de masse relative au moteur et des molécules du milieu, tout comme le ratio des tailles, influencent le déplacement du moteur. Tout moteur avec une seule charnière est soumis au scallop theorem énoncé par E.M. Purcell. Nous avons trouvé un moyen de briser ce théorème en jouant sur la vitesse des battements du moteur. Nous avons ensuite modifié notre moteur pour qu'il possède deux charnières. Nous avons de nouveau étudié l'effet des différentes configurations temporelles possible sur le déplacement du moteur. Pour finir nous avons voulu donner une direction privilégié à notre moteur en le soumettant à un champ électrique.

**Title :** Study and comparison of artificial molecular motors by numerical simulation.

**Keywords :** molecular motor, molecular dynamic, orientation, displacement, supercooled liquid

**Abstract :** The nanometric field raises a lot of questions. One of them concerns molecular motors. Is it possible to design a device capable of moving itself inside an environment? If so how can we characterise its motion? Does it influence the environment? Does the environment influence the motor's motion?

We took an interest here to the study of several parameters such as the ratio of the motor's relative length to the environment's molecule length, the ratio of the motor's relative mass to the environment's molecule mass, the motor's folding frequency, the temperature's influence, the motor's orientation, the different time configurations.

We showed that the motor's relative length ratio to the environment's molecule length, as well as the motor's relative mass ratio to the environment's molecule mass, have an influence on the motor's displacement. Every motor presenting one hinge, is subject to the scallop theorem introduced by E.M. Purcell. We found a way to break this theorem by playing on the motor's folding frequency. Then we altered our motor in order for it to possess to hinges. We studied the effect of different time configuration on the motor's displacement. Finally we wanted to give a privileged direction to our motor by submitting it to an electrical field.