

TD n°4 : Élasticité des polymères

Nous étudions le comportement d'un polymère soumis à une force. Le polymère est attaché sur une surface à une de ses extrémités. On tire sur l'autre extrémité avec une force \vec{f} . Nous considérons deux modèles.

1 La chaîne gaussienne

On modélise le polymère comme N segments de longueurs b attachés bout à bout, dont les orientations relatives sont indépendantes.

1/ Limite continue.– Montrer que la mesure associée à une configuration $\vec{r}(\tau)$ du polymère soumis à un potentiel $U(\vec{r})$ est

$$\mathcal{D}\vec{r}(\tau) e^{-\frac{1}{2} \int_0^t d\tau \left(\frac{d\vec{r}}{d\tau}\right)^2 - \beta \int_0^t d\tau U(\vec{r}(\tau))} \quad (1)$$

où $\beta = 1/k_B T$. Exprimer t en fonction de N , b et de la dimension d . Remarquons que le terme $\frac{1}{2} \int_0^t d\tau \left(\frac{d\vec{r}}{d\tau}\right)^2$ est d'origine purement *entropique*.

b/ Calculer la fonction de partition \mathcal{Z} pour un potentiel correspondant à une traction du polymère par son extrémité.

c/ En déduire l'élongation moyenne $\langle \vec{r} \rangle$ et les fluctuations $\langle \vec{r}^2 \rangle_c$ (en fonction de N et b).

2/ Dans cette question on s'intéresse à une situation où le polymère est proche de son extension maximale.

a/ Pourquoi le modèle continu n'est-il pas suffisant ?

b/ On revient au modèle discret des segments d'orientations indépendantes. Montrer que la fonction de partition est donnée par :

$$\mathcal{Z} = [2\pi I_0(\beta fb)]^N \quad \text{en } d = 2 \quad (2)$$

$$= \left[4\pi \frac{\text{sh}(\beta fb)}{\beta fb} \right]^N \quad \text{en } d = 3 \quad (3)$$

Retrouver les résultats du **1** pour l'élongation calculée dans la limite $f \rightarrow 0$ (loi de Hooke).

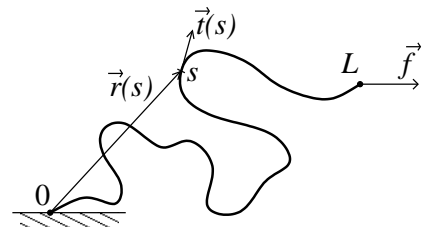
c/ Analyser $\langle \vec{r} \rangle$ dans la limite de l'élongation maximale.

2 Le modèle du ver

Un autre modèle a été proposé pour décrire les propriétés élastiques des polymères. Dans le modèle du ver le poids d'une configuration fait intervenir un terme de courbure :

$$\mathcal{D}\vec{t}(s) e^{-\frac{\xi}{2} \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{t}}{ds}\right)^2 - \beta \int_0^L ds U(\vec{r}(s))} \quad (4)$$

où $s \in [0, L]$ est l'abscisse curviligne et $\vec{t}(s) = \frac{d\vec{r}(s)}{ds}$ est le vecteur unitaire tangent (rappelons que le rayon de courbure \mathcal{R} est donné par $1/\mathcal{R} = \left\| \frac{d\vec{t}}{ds} \right\|$). Notons que $\vec{r}(s) = \int_0^s ds' \vec{t}(s')$.



Remarque : Il est possible d'arriver à la mesure (4) à partir d'un modèle discret incluant une énergie d'interaction entre monomères successifs. Notons $\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N$ les vecteurs unitaires décrivant les orientations des N monomères. Écrivons l'énergie du polymère $E_{\text{polymere}}[\{\vec{u}_n\}] = -\vec{f} \cdot \sum_n \vec{u}_n + c \sum_n (\vec{u}_{n+1} - \vec{u}_n)^2$. Le second terme induit une rigidité, localement. Dans la limite continue la mesure $d\vec{u}_1 \cdots d\vec{u}_N e^{-\beta E_{\text{polymere}}[\{\vec{u}_n\}]}$ tend vers la mesure (4). Cette remarque suggère que $\xi \propto 1/T$.

En l'absence de terme d'interaction ($c = 0$) on aboutit en revanche à la mesure (1).

1/ On cherche à identifier le sens physique du paramètre ξ , dont on précisera la dimension. On considère le cas $U(\vec{r}) = 0$. Quel est l'opérateur H_0 apparaissant dans la probabilité exprimée comme $P_L(\vec{t} | \vec{t}_0) = \langle \vec{t} | e^{-LH_0} | \vec{t}_0 \rangle$? Calculer cette probabilité dans la limite $L \rightarrow \infty$.

2/ La fonction de partition est donnée par

$$\mathcal{Z} = \int_{\|\vec{t}\|=\|\vec{t}_0\|=1} d\vec{t} d\vec{t}_0 \int_{\vec{t}(0)=\vec{t}_0}^{\vec{t}(L)=\vec{t}} \mathcal{D}\vec{t}(s) e^{-\frac{\xi}{2} \int_0^L ds (\frac{d\vec{t}}{ds})^2 - \beta \int_0^L ds U(\vec{r}(s))} \quad (5)$$

où l'intégrale de chemin porte sur les chemins sur la sphère ($\|\vec{t}(s)\| = 1$). Exprimer $U(\vec{r})$ et déduire l'élongation moyenne $\langle \vec{r}(L) \rangle$ en fonction de \mathcal{Z} .

3/ $f = 0$.— Calculer la fonction de partition \mathcal{Z}_0 en l'absence de la force.

4/ Étude de la limite $f \rightarrow 0$: analyse perturbative.— Dans cette limite on traite le terme d'énergie potentielle $-\beta \int_0^L ds U(\vec{r}(s))$ perturbativement. Pour calculer les corrections à \mathcal{Z}_0 on utilise la relation

$$e^{-L(H_0+V)} = e^{-LH_0} - \int_0^L ds e^{-(L-s)H_0} V e^{-s(H_0+V)} \quad (6)$$

a/ Calculer les corrections $\delta\mathcal{Z}^{(1)}$ et $\delta\mathcal{Z}^{(2)}$ d'ordre 1 et 2 dans la force f (supposée dirigée selon \vec{u}_z).

b/ Déduire l'élongation moyenne, notée $\ell \stackrel{\text{def}}{=} \langle \vec{r} \rangle \cdot \vec{u}_z$.

c/ Calculer également les fluctuations $\langle \vec{r}^2 \rangle_c$ dans la limite $f \rightarrow 0$. En particulier on analysera le comportement du résultat pour $L \rightarrow 0$ et $L \rightarrow \infty$.

5/ Étude de la limite $f \rightarrow \infty$.— Dans la limite $f \rightarrow \infty$, le polymère est très étiré et $\vec{t}(s)$ reste proche de l'orientation de $\vec{f} = f\vec{u}_z$. Montrer qu'on peut se ramener à un problème d'oscillateur harmonique bidimensionnel. Calculer la fonction de partition dans cette limite et déduire l'élongation.

6/ Vérifier que l'expression

$$\beta f \xi = \frac{1}{4(1 - \ell/L)^2} - \frac{1}{4} + \frac{\ell}{L} \quad (7)$$

interpole bien entre les résultats des questions **4** et **5**. C'est avec cette expression que sont analysées les données expérimentales sur la figure.

7/ Comparaison entre les deux modèles.— Comparer les résultats donnés par les deux modèles dans la limite de l'élongation maximale.

Fig. 1. Squares are experimental force versus extension data for 97 kb λ -DNA dimers from figure 3 of (2); solid line is a fit of the entropic force required to extend a worm-like polymer. The fit parameters are the DNA length ($L = 32.80 \pm 0.10 \mu\text{m}$) and the persistence length ($A = 53.4 \pm 2.3 \text{ nm}$). Shown for comparison (dashed curve) is the freely jointed chain model (2) with $L = 32.7 \mu\text{m}$ and a segment length $b = 100 \text{ nm}$ chosen to fit the small- x data.

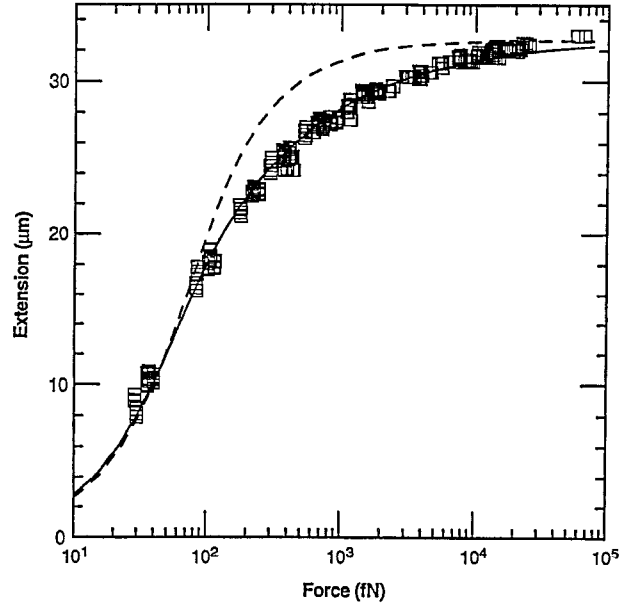


FIGURE 1 – *Données expérimentales (C. Bustamante, J. F. Marko & E. D. Siggia, Entropic elasticity of λ -phage DNA, Science 265, 1599 (9 September 2005)). Comparaison avec les prédictions des deux modèles.*

Annexe :

- On rappelle quelques propriétés des fonctions de Bessel modifiées de première espèce :

$$I_0(z) = \int_0^{2\pi} \frac{dt}{2\pi} e^{z \cos t} \quad (8)$$

$$I_0'(z) = I_1(z) \quad (9)$$

$$I_\nu(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(\nu + k + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{\nu+2k} \quad (10)$$

$$I_\nu(z) \underset{z \rightarrow \infty}{=} \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2z)^k} \frac{\Gamma(\nu + k + 1/2)}{k! \Gamma(\nu - k + 1/2)} + O(e^{-z}) \quad (11)$$

- Harmoniques sphériques :

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (12)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (13)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (14)$$

- Propagateur de l'oscillateur harmonique $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$:

$$\langle x | e^{-tH} | x_0 \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi \text{sh } \omega t}} \exp -\frac{m\omega}{2 \text{sh } \omega t} [\text{ch } \omega t (x^2 + x_0^2) - 2xx_0] \quad (15)$$