

## EXAMEN DU 6 MARS 2018 — SOLUTIONS

**Question de cours : distribution canonique**

On considère un système  $\mathcal{S}$  en contact avec un thermostat  $\mathcal{T}$ , l'ensemble étant isolé.

1/ Le thermostat fixe la température du système par contact thermique. La température canonique est la température microcanonique du thermostat :  $T = T_{\mathcal{T}}^*$ . Pour que les échanges d'énergie ne perturbent pas l'état du thermostat, on doit avoir  $\varepsilon_{\ell} \ll E_{\Lambda} \simeq E_{\text{tot}}$ .

2/ Tous les microétats accessibles de  $\mathcal{S} \otimes \mathcal{T}$  (isolé et à l'équilibre) sont équiprobables, i.e.  $P_{\ell \otimes \Lambda}^* = 1/\Omega_{\mathcal{S} \otimes \mathcal{T}}(E_{\text{tot}})$ . Donc  $P_{\ell}^C = \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - \varepsilon_{\ell})/\Omega_{\mathcal{S} \otimes \mathcal{T}}(E_{\text{tot}})$ .

3/ On utilise  $E_{\text{tot}} \simeq E_{\Lambda} \gg \varepsilon_{\ell}$  pour développer  $\ln \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - \varepsilon_{\ell}) = S_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}} - \varepsilon_{\ell})/k_B \simeq S_{\mathcal{T}}(E_{\text{tot}})/k_B - \varepsilon_{\ell}/(k_B T)$ , d'où, en exponentiant,  $P_{\ell}^C \propto \exp[-\varepsilon_{\ell}/(k_B T)]$ .

4/ La fonction de partition est la constante de normalisation de la distribution canonique

$$P_{\ell}^C = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \quad \text{avec } Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}$$

Énergie libre :  $F \stackrel{\text{def}}{=} -k_B T \ln Z$ .

5/ Énergie moyenne :

$$\bar{\varepsilon}^C = \sum_{\ell} P_{\ell}^C \varepsilon_{\ell} = \frac{1}{Z} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

6/ Entropie

$$S^C = -k_B \sum_{\ell} P_{\ell}^C \ln P_{\ell}^C = k_B \sum_{\ell} P_{\ell}^C (\ln Z + \beta \varepsilon_{\ell}) = \frac{\bar{\varepsilon}^C - F}{T}$$

**Problème : Élasticité de la molécule d'ADN**

**A. Modèle sans interaction.**— Un microétat du polymère est caractérisé par l'ensemble des directions des monomères  $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_N\}$ . Une force est exercée sur l'extrémité du polymère, d'où  $H(\{\vec{u}_n\}) = -\sum_{n=1}^N \vec{f} \cdot \vec{u}_n$ .

1/ On part de la définition  $Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}$ . La somme sur les microétats est une intégrale sur toutes les directions

$$\begin{aligned} Z(f) &= \int_{\|\vec{u}_1\|=a} d^3 \vec{u}_1 \dots \int_{\|\vec{u}_N\|=a} d^3 \vec{u}_N e^{\beta \sum_{n=1}^N \vec{f} \cdot \vec{u}_n} \\ &= \left( \int_{\|\vec{u}\|=a} d^3 \vec{u} e^{\beta \vec{f} \cdot \vec{u}} \right)^N = \left( a^2 \int d^2 \Omega e^{\beta f a \cos \theta} \right)^N \Rightarrow \boxed{Z = \left( 4\pi a^2 \frac{\text{sh}(\beta f a)}{\beta f a} \right)^N} \end{aligned}$$

(la contrainte  $\|\vec{u}\| = a$  signifie qu'on introduit  $\delta(\|\vec{u}\| - a)$  dans l'intégrale). Le facteur  $4\pi a^2$  est le « volume » (plutôt une surface) accessible par monomère, à  $f = 0$ .

2/

$$\bar{z}^c = \int \cdots \left( \sum_n \vec{e}_z \cdot \vec{u}_n \right) \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\{\vec{u}_n\})} = \frac{1}{Z} \int \cdots \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial f} e^{\beta \sum_{n=1}^N \vec{f} \cdot \vec{u}_n} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial f}$$

d'où

$$\boxed{\ell \stackrel{\text{def}}{=} \bar{z}^c = -\frac{\partial F(f)}{\partial f}} \quad (8)$$

on reconnaît la relation générale pour la moyenne d'une observable, obtenue par dérivation du potentiel thermodynamique par rapport à la force conjuguée.

3/ On dérive l'expression de  $Z$  du 1/ :

$$\ell = Na \frac{1}{\beta a} \frac{\partial}{\partial f} \ln \left( 4\pi a^2 \frac{\text{sh}(\beta fa)}{\beta fa} \right) = L \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \left( 4\pi a^2 \frac{\text{sh} \xi}{\xi} \right) \quad \text{avec } \xi \stackrel{\text{def}}{=} \beta fa \quad (9)$$

d'où

$$\boxed{\frac{\ell}{L} = \mathcal{L}(\xi)} \quad \text{avec } \mathcal{L}(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} \coth \xi - 1/\xi \quad (10)$$

On voit donc que l'on doit comparer  $k_B T$  à  $fa$ , l'énergie potentielle d'un monomère aligné.

4/ Régime de « petite » force ( $fa \ll k_B T$ ) : **loi de Hooke**.— On utilise  $\mathcal{L}(\xi) \simeq \xi/3$ , d'où

$$\boxed{\ell \simeq \frac{La}{3k_B T} f} \quad (11)$$

L'élongation est proportionnelle à la force, comme pour un ressort,  $f \simeq k_{\text{eff}} \ell$ . La constante de rappel est cependant  $k_{\text{eff}} \propto T$ , ce qui nous rappelle que cette force a une *origine purement entropique* (il n'y a pas d'énergie d'interaction dans le modèle). Les configurations telles que le polymère est replié sont plus probables que des configurations étirées, ce qui produit la force de rappel (effet entropique).

5/ Régime de « grande » force ( $fa \gg k_B T$ ).— Comportement limite :

$$\frac{\ell}{L} \simeq 1 - \frac{k_B T}{fa}$$

6/ On trace *soigneusement*  $\ell/L$  en fonction de  $f$ .

**B. Modèle avec interaction.**— On ajoute dans le modèle l'énergie d'interaction  $E_{\text{int}} = J \sum_{n=1}^{N-1} \left( 1 - \frac{\vec{u}_{n+1} \cdot \vec{u}_n}{a^2} \right)$  qui favorise l'alignement des monomères voisins.

1/ Dans l'énoncé, on donne  $\vec{u}_{n+1} \cdot \vec{u}_n \simeq a^2 - \frac{1}{2}(\vec{\rho}_{n+1} - \vec{\rho}_n)^2$  pour  $\|\vec{\rho}_n\| \ll a$ , ce qui permet de développer l'énergie d'interaction lorsque le polymère est très étiré. De même, on développe l'énergie potentielle en utilisant  $a \cos \theta_n = \sqrt{a^2 - \vec{\rho}_n^2} \simeq a - \vec{\rho}_n^2 / (2a)$ , d'où

$$H \simeq -Nfa + \frac{J}{2a^2} \sum_{n=1}^{N-1} (\vec{\rho}_{n+1} - \vec{\rho}_n)^2 + \frac{f}{2a} \sum_{n=1}^N \vec{\rho}_n^2$$

On reconnaît l'énergie (potentielle) de  $2N$  oscillateurs couplés (le facteur 2 vient de ce que les variables  $\vec{\rho}_n = (x_n, y_n)$  sont des vecteurs à deux dimensions). C'est l'énergie d'une corde vibrante sur laquelle on tire. Les variables décrivent des déformations transversales de lu polymère étiré.

Dans cette limite de grand  $f$ , comme la mesure de Gibbs décroît très vite, on peut remplacer la somme sur la sphère  $\int_{\|\vec{u}_n\|=a} d^3\vec{u}_n$  par une somme dans le plan  $\int_{\mathbb{R}^2} d^2\vec{\rho}_n$ . La fonction de partition est alors bien celle de  $2N$  oscillateurs couplés (sans terme cinétique).

**2/** Comme pour le cas de la chaîne de ressorts (vu en cours), on peut diagonaliser la forme quadratique en introduisant les *coordonnées normales*  $X_k \stackrel{\text{def}}{=} (1/\sqrt{N}) \sum_n x_n e^{-ikn}$  et  $Y_k \stackrel{\text{def}}{=} (1/\sqrt{N}) \sum_n y_n e^{-ikn}$  avec  $k \in [-\pi, +\pi]$  ( $k$  est aussi quantifié pour un nombre  $N$  de monomères fini). Il est facile de vérifier (fait en cours) que l'énergie prend la forme

$$H \simeq -Nfa + \frac{1}{2} \sum_k \Omega_k(f)^2 [X_k^2 + Y_k^2] \quad \text{avec} \quad \Omega_k(f)^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{4J}{a^2} \sin^2(k/2) + \frac{f}{a}$$

où le premier terme est lié à l'énergie de courbure (interaction) alors que le second vient de la force). Les  $\Omega_k$  sont analogues à des fréquences propres (notons que dimensionnellement, il manque une masse). L'énergie est maintenant écrite comme l'énergie d'une somme d'oscillateurs **découplés**. Le calcul de  $Z$  est simple car les intégrales sur les modes sont *séparables*

$$Z \simeq e^{N\beta fa} \int \left( \prod_k dX_k dY_k \right) e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_k \Omega_k(f)^2 [X_k^2 + Y_k^2]} = e^{N\beta fa} \prod_k \frac{2\pi}{\beta \Omega_k(f)^2}$$

( $2N$  intégrales gaussiennes). L'énergie libre est donc

$$F \simeq -Nfa + k_B T \sum_k \ln \left( \frac{\Omega_k(f)^2}{2\pi k_B T} \right) = -Nfa + Nk_B T \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} \ln \left( \frac{\frac{4J}{a} \sin^2(k/2) + f}{2\pi a k_B T} \right)$$

où l'on a utilisé la substitution habituelle  $\sum_k \rightarrow N \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dk}{2\pi}$  pour une somme sur les modes.

**3/** La dérivation donne l'élongation

$$\ell \simeq L - Nk_B T \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{\frac{4J}{a} \sin^2(k/2) + f} = L - L \frac{k_B T}{2J} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{1 + \frac{fa}{2J} - \cos k}$$

d'où en utilisant l'intégrale de l'annexe

$$\frac{\ell}{L} \simeq 1 - \frac{k_B T/a}{\sqrt{f(f + 4J/a)}}$$

**4/**

- Pour  $J = 0$  on retrouve  $\ell/L \simeq 1 - k_B T/(fa)$ , résultat obtenu au **A.5** 😊.
- Lorsque l'interaction est importante,  $J \gg fa$ , on trouve un comportement différent

$$\frac{\ell}{L} \simeq 1 - \frac{k_B T}{2\sqrt{Jaf}} \tag{12}$$

Ce comportement est observé expérimentalement : la figure 2 montre une claire déviation entre la prédiction du modèle sans interaction et les données à grande force (mais pas à faible force). Dans l'insert, est tracé  $1/\sqrt{f}$  en fonction de  $\ell$  et l'on voit bien apparaître un comportement *linéaire* qui correspond à (12).

• La longueur de persistance  $\xi = 53$  nm est la longueur sur laquelle se courbe la molécule (c'est très grand comparé à l'échelle atomique!). En écrivant  $J/k_B T = \xi/a$  et en prenant  $a = 3.4$  nm (périodicité de la structure en double hélice de l'ADN) et  $T = 300$  K, on déduit  $J \approx 5000$  K  $\approx 0.5$  eV, ce qui est grand (il faut tirer fort pour sentir l'effet de l'interaction!).