Corrigé du devoir surveillé n ° 9

I Conformation d'un polymère à deux dimensions

I.1 Généralités

Q 1 L'énergie potentielle proposée correspond à une valeur minimale pour $\theta = 0$ et une valeur maximale pour $\theta = \pi$. L'énergie totale minimale sera alors $-JN$ et l'énergie maximale $+JN$. Dans le premier cas le polymère est complètement étendu le long de l'axe Ox, et dans l'autre cas il sera replié au maximum sur lui même. Cette énergie potentielle modélise donc une certaine raideur du polymère qui aura une tendance naturelle à être étendu en ligne droite.

Q 2 La loi de probabilité proposée est conforme à la loi de Boltzmann, le facteur de Boltzmann valant $\exp\left(-\dfrac{-J\cos\theta}{k_BT}\right) = \exp\left(\dfrac{J\cos\theta}{k_BT}\right)$.

La constante A se calcule par la contrainte de normalisation $\displaystyle\int_{-\pi}^{\pi} A\exp\left(\frac{J\cos\theta}{k_BT}\right)\mathrm{d}\theta = 1$,
soit $A = \dfrac{1}{\int_{-\pi}^{\pi}\exp\left(\dfrac{J\cos\theta}{k_BT}\right)\mathrm{d}\theta}$.

I.2 Étude à basse température

Q 3 Si on est à base température alors les états principalement peuplés sont ceux de très basse énergie pour lesquels $\theta \ll 1$ rad. Dès lors on peut faire un développement limité du cosinus en 0 à l'ordre 2 : $\cos\theta = 1 - \theta^2/2$.

Par ailleurs pour les "grandes" valeurs de θ (proches de π en valeur absolue) les probabilités correspondantes seront très faibles, ce qui permet de justifier l'extension des bornes de l'intégrale jusqu'à l'infini sans modification notable..

En utilisant le formulaire on établit alors facilement $A = \exp\left(-\dfrac{J}{k_BT}\right)\sqrt{\dfrac{J}{2\pi k_BT}}$.

Q 4 Par symétrie il est clair que $<\theta_i>= 0$, ce qui se montre par l'imparité de la fonction dont on calcule l'intégrale pour obtenir cette valeur moyenne : $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\theta A\exp\left(\frac{J\cos\theta}{k_BT}\right)\mathrm{d}\theta = 0$

Q 5 De même grâce au formulaire : $<\theta_i^2>= \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\theta^2 A\exp\left(\frac{J}{k_BT}\left(1-\frac{\theta^2}{2}\right)\right)\mathrm{d}\theta = \frac{k_BT}{J}$.

Q 6 On sera donc à basse température si les fluctuations de θ autour de la valeur moyenne sont faibles, soit $\Delta\theta_i = \sqrt{<\theta_i^2>} \ll 1$ rad, soit $k_BT \ll J$.

Q 7 Pour l'énoncé du théorème d'équipartition, cf. le cours (évoquer les degrés quadratique, l'énergie moyenne et le $\frac{1}{2}k_BT$).

Dans l'approximation de basse température l'énergie peut s'écrire $E = -J + \frac{1}{2}J\theta_i^2$. Dès lors la valeur moyenne est $<E>= -J + \frac{1}{2}J<\theta_i^2>$. Mais θ_i étant un degré de liberté quadratique on a également $<E>= -J + \frac{1}{2}k_BT$, soit par identification $k_BT = J<\theta_i^2>$ ce qui est exactement le résultat précédent.

Q 8 Il est clair que $\Psi_n = \sum_{i=1}^{n} \theta_i$, d'où $< \Psi_n >=< \sum_{i=1}^{n} \theta_i >= \sum_{i=1}^{n} < \theta_i >= 0$.
Enfin les variables aléatoires θ_i étant indépendantes $(\Delta\Psi_n)^2 = n < \theta_i^2 >= n\frac{k_BT}{J}$.
Ceci montre qu'en bout de chaîne (il y a beaucoup de momonères dans un polymère!) les fluctuations peuvent être importantes. C'est normal car on ressent les fluctuations de tous les monomères précédents!

I.3 Étude sans approximation

Q 9 Grâce au formulaire il vient facilement $A = \dfrac{1}{2\pi I_0\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}$.

Q 10 De même $< \cos\theta >= \displaystyle\int_{-\pi}^{\pi} A\cos\theta\exp\left(\frac{J\cos\theta}{k_BT}\right)\mathrm{d}\theta = 2AI_1\left(\frac{J}{k_BT}\right) = \frac{I_1\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}{I_0\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}$.

Q 11 À basse température $x = \dfrac{J}{k_BT} \gg 1$, ce qui fait que d'après le formulaire $A \simeq \dfrac{\sqrt{2\pi\dfrac{J}{k_BT}}}{2\pi\exp\dfrac{J}{k_BT}} = \exp\left(-\dfrac{J}{k_BT}\right)\sqrt{\dfrac{J}{2\pi k_BT}}$.

De même $< \cos\theta_i >= \dfrac{I_1\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}{I_0\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)} \simeq 1$, soit $< \theta_i >= 0$.

On retrouve donc bien les résultats de la partie précédente dans la limite des basses températures.

Q 12 À haute température $x = \dfrac{J}{k_BT} \ll 1$, soit $< \cos\theta >\simeq \dfrac{\frac{x}{2}}{1+\dfrac{x^2}{4}} \simeq \dfrac{x}{2} = \dfrac{J}{2k_BT}$ au premier ordre en x. On voit donc que $< \cos\theta >$ tend vers zéro comme $1/T$.

Q 13 L'allure du graphe de cette valeur moyenne est donné sur la figure suivante.

Q 14 Toujours par imparité $< \sin\theta >= 0$, ce qui s'interprète par le fait que pour une valeur moyenne de $\cos\theta$, donné il existe deux angles correspondants opposés, et donc de sinus opposé. Un bâtonnet à autant de chance de s'écarter du précédent d'un même angle dans un sens ou dans l'autre.

Q 15 On a $\cos\Psi_n = \cos\Psi_{n-1}\cos\theta_n - \sin\Psi_{n-1}\sin\theta_n$. Ces quatre angles étant indépendants, on a donc $< \cos\Psi_n >=< \cos\Psi_{n-1} >< \cos\theta_n > - < \sin\Psi_{n-1} >< \sin\theta_n >$ soit $< \cos\Psi_n >=< \cos\Psi_{n-1} > \dfrac{I_1\left(\frac{J}{k_BT}\right)}{I_0\left(\frac{J}{k_BT}\right)} =< \cos\Psi_{n-1} > \lambda$ en posant $\lambda = \dfrac{I_1\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}{I_0\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}$.

Par récurrence immédiate $< \cos\Psi_n >= \lambda^n$.

Q 16 Il est clair que $R = a + \displaystyle\sum_{i=1}^{N} a\cos\Phi_i$, soit $< R >= a + a\displaystyle\sum_{i=1}^{N} < \cos\Phi_i >= a\left(1+\sum_{i=1}^{N}\lambda^i\right) = a\sum_{i=0}^{N}\lambda^i = a\frac{1-\lambda^{N+1}}{1-\lambda}$.

Il est intéressant de se demander pourquoi on définit ainsi le rayon! Pour cela calculons $< \sin\Phi_n >$. Par la même technique que plus haut il vient $\sin\Psi_n = \sin\Psi_{n-1}\cos\theta_n + \cos\Psi_{n-1}\sin\theta_n$, soit en passant aux valeurs moyennes $< \sin\Psi_n >=< \sin\Psi_{n-1} ><$

$\cos\theta_n > + < \cos\Psi_{n-1} >< \sin\theta_n >=< \sin\Psi_{n-1} >< \cos\theta_n >= \lambda \sin\Psi_{n-1}$. Mais comme $< \sin\Psi_1 >=< \sin\theta_1 >= 0$, il vient $< \sin\Psi_n >= 0$! Autrement dit en valeur moyenne l'extrémité du polymère est sur l'axe Ox, ce qui justifie la définition !

Q 17 Comme $E = -J\sum_{i=1}^{N}\cos\theta_i$ il vient directement $< E >= -JN\dfrac{I_1\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}{I_0\left(\dfrac{J}{k_BT}\right)}$.

Q 18 En déduire la capacité thermique C_v et tracer l'allure du graphe de C_v en fonction de T dans le domaine des hautes températures en précisant le type de décroissance.