

ORDRES DE GRANDEUR

Mercredi 29 mai 2013, 14h-17h

Durée de l'épreuve : 3 heures. (Salle 236A)

Documents manuscrits autorisés. Téléphone portable, tablette, etc. interdits.

Le sujet comprend deux parties qui doivent être rédigées sur des feuilles séparées. (N'oubliez pas votre nom/numéro à chaque partie.)

Le rattrapage aura lieu le 21 juin (238A, Condorcet) pour les étudiants de Paris-7¹.

1 Polymère, marche aléatoire, fractale, diffusion²

1.1 Statistique à l'équilibre d'une chaîne idéale de polymère

1.1.1 Marche aléatoire et la chaîne de polymère idéale

On peut modéliser la marche aléatoire comme il suit : A chaque pas de temps, Δt , le marcheur se déplace d'une distance, $b = \sqrt{\mathcal{D}\Delta t}$, de façon aléatoire indépendamment du chemin parcouru. C'est à dire, la direction de chaque pas est choisie sans aucune mémoire. Ici \mathcal{D} est le coefficient de diffusion de ce marcheur. On écrit par $X(t)$ la position du marcheur au temps t , et on introduit, $R_{0,t} \equiv |X(t) - X(0)|$.

Q. 1a) Quelle est la dimension physique de \mathcal{D} ?

Q. 1b) Trouver le déplacement carré moyen (MSD), $\langle (R_{0,t})^2 \rangle$, pour $t > 0$ à un facteur numérique près, en fonction de $R_{0,t}$, t et \mathcal{D} .

Q. 1c) Quel sera le temps typique $t(r)$ pour que le marcheur parcoure la distance $R_{0,t} = r$?

Q. 1d) Si $X(t) \in \mathbb{R}^d$, i.e. en espace de d -dimension avec $d \gg 1$, comment ce facteur numérique dépendra-t-il de d ? Expliquer.

La marche aléatoire peut aussi décrire la configuration d'une chaîne idéale de polymère à l'équilibre. Si la chaîne se compose de $N + 1$ monomères et que b est la distance entre les monomères voisins, les positions des monomères, $X_0, \dots, X_n, \dots, X_N$ subissent la statistique de marche aléatoire. i joue un rôle du temps du marcheur. Ici Δt vaut 1. Pour la chaîne idéale, $R_{0,N}$ signifie sa distance bout-à-bout.

Q. 1e) A quoi correspond \mathcal{D} ? Et quelle est la distance quadratique moyenne, $(\langle (R_{0,N})^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de b et N ?

1.2 Statistique à l'équilibre d'une chaîne réelle

La chaîne réelle est une polymère dont chaque monomère occupe un volume d'exclusion, $v_d \sim b^d$, où d est la dimension d'espace.

1. ken.sekimoto@espci.fr

2. Ce sujet est basé sur le livre : *P. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, 1979* et sur l'article : *S Havlin and D Ben-Avraham, J. Phys. A : Math. Gen. 15 (1982) L311-L316.*

1.2.1 Distribution de $R_{0,N}$

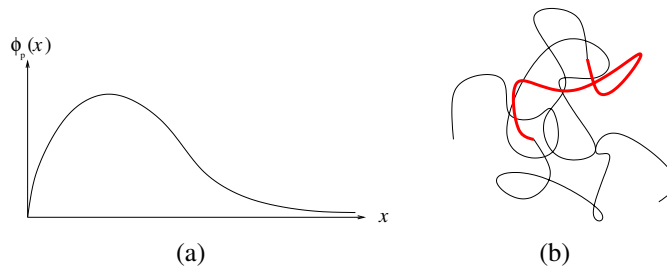
Dans le cours on a vu que l'argument de Flory donne $R_F \equiv (\langle R_{0,N}^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} \simeq bN^\nu$ avec $\nu = \frac{3}{d+2}$ pour une chaîne réelle libre et isolée de N monomères à l'équilibre. Ici on s'intéresse à la probabilité de distribution de $r = R_{0,N}$, qu'on écrit $p(r)$. La normalisation de la densité de probabilité est définie par $\int_{\mathbb{R}^d} p(r) dv = 1$.

Q. 2a) Si $p(r)$ ne dépend de b et de N que via R_F , le "théorème Π " donne $p(r)$ en fonction de r et de R_F sous la forme $p(r) = R_F^\alpha \phi_p(\frac{r}{R_F})$. Quelle est la valeur de α ? (Voir schéma (a) ci-dessous.)

Pour $x = r/R_F \ll 1$, la probabilité $p(r)$ doit être petite à cause de l'exclusion stérique entre les monomères. Pour $x = r/R_F \gg 1$, par contre, on suppose

$$p(r) \sim \exp(-cx^\delta + \mathcal{O}(\log x)) \quad (1)$$

où c est un facteur numérique et, dorénavant, on ignore la partie $\mathcal{O}(\log x)$. Pour trouver l'expo-



sant δ , on utilisera une astuce : imaginons qu'on applique, aux extrémités d'une chaîne réelle, une force $\pm f$ telle que $r \equiv R_{0,N}$ soit beaucoup grande que R_F .

Q. 2b) Reconstruire l'argument de "blob" pour trouver $\langle r \rangle$ en terme de R_F , $k_B T$ et f .

Par ailleurs, selon le principe de Boltzmann, $p(r)$ est proportionnelle au nombre total de configurations de la chaîne, c'est-à-dire $p(r) \propto e^{S(r)/k_B}$, où $S(r)$ est l'entropie d'une chaîne réelle sous la contrainte $r = R_{0,N}$.

Q. 2c) En utilisant Eq.1, exprimer $S(r)$ en terme de r , R_F , k_B et δ à une constante additive près.

Cette entropie $S(r)$ donne aussi l'énergie libre de Helmholtz, $F_0(r) = E(r) - TS(r)$, car $E(r) \equiv 0$ pour la chaîne dont la seule interaction est l'exclusion stérique. Lorsque cette chaîne est tirée par une force f , la distance bout-à-bout de la chaîne, $\langle r \rangle_f$, sera retrouvée comme r qui minimise l'énergie libre totale.

Q. 2d) Trouver $\langle r \rangle_f$ sous la forme $R_F^\alpha \left(\frac{k_B T}{f}\right)^\beta$.

Q. 2e) Enfin, en comparant **Q. 2b)** et **Q. 2d)**, trouver δ en terme de ν .

1.2.2 Auto-similarité d'une chaîne réelle et la dimension fractale

En revenant à la chaîne réelle de N monomères en absence de force externe, on cherche l'aspect fractal de la conformation de chaîne. Rappelons que la dimension fractale D d'un

objet est définie en termes de la résolution spatiale, λ , le nombre des éléments reconnus comme distincts dans l'objet par cette résolution, L_λ/λ , et le diamètre d'enveloppe de cet objet L par

$$\frac{L_\lambda}{\lambda} = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^D. \quad (2)$$

(Par exemple, pour l'ensemble de Cantor, $L_\lambda = L(2/3)^n$ et $\lambda = L(1/3)^n$ avec $L = 1$.)

L'objectif est de trouver D à partir de la loi d'échelle de Flory, $R_F = bN^\nu$ ($\nu = \frac{3}{d+2}$) sous l'hypothèse que une chaîne réelle occupe l'espace d'une façon fractale. Sous cette hypothèse, la distance bout-à-bout λ d'une sous-chaîne contenant g ($< N$) monomères (la courbe épaisse dans Fig (b) ci-dessus) s'écrit $\lambda = bg^\nu$. À l'aide d'idée de "blob", on pourrait identifier L_λ/λ par N/g , donc $N/g = (L/\lambda)^D$ à la place de Eq.2.

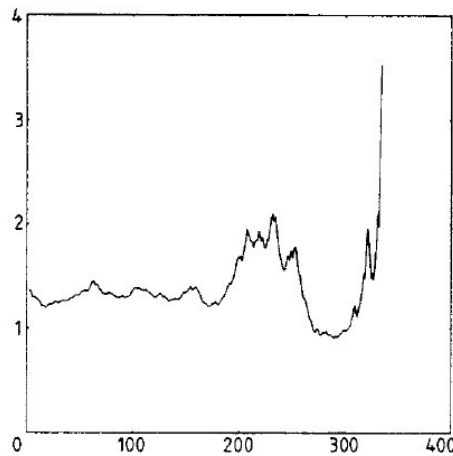
Q. 3a) Quelle est L ? Donc quelle est D pour la chaîne réelle?

Havlin and Ben-Avraham (1982) ont effectué des simulations numériques pour la chaîne réelle en $d = 2$ avec $N = 400$. Ils ont mesuré la distance bout-à-bout de sous-segments, $\tilde{\lambda}(g)$, définie par $\tilde{\lambda}(g)^2 \equiv \frac{1}{N-g+1} \sum_{i=0}^{N-g} |X(i+g) - X(i)|^2$, et cherché la dimension "locale" $\tilde{D}(g)$ par la formule

$$\tilde{D}(g) = \frac{\log\left(\frac{g+1}{g}\right)}{\log\left(\frac{\tilde{\lambda}(g+1)}{\tilde{\lambda}(g)}\right)}$$

La Figure ci-dessous montre $\tilde{D}(g)$ versus g de leur simulation.

Q. 3b) Qu'est-ce qu'on peut conclure d'après ce résultat en comparant avec Eq.2?

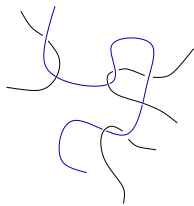


(c) ref. S Havlin and D Ben-Avraham, *J. Phys. A : Math. Gen.* 15 (1982) L311-L316.

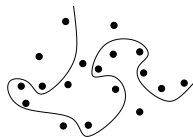
1.3 Polymères fondu : Dynamique d'une chaîne polymère

1.3.1 Introduction

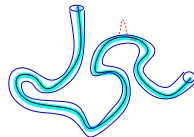
On s'intéresse à la polymère dans l'état fondu. Chaque chaîne est constituée de $N(\gg 1)$ monomères. On va étudier la diffusion d'une chaîne dans ce milieu. Expérimentalement on peut observer une chaîne particulière en marquant par isotope. A température finie, cette chaîne marquée subit la diffusion thermique. Mais l'enchevêtrement avec les autres chaînes (voir Fig.1(d)) contraint fortement ses déplacements latéraux (voir Fig.1(e)). (Pour simplifier, on va ignorer le renouvellement des enchevêtrements au cours de temps.) S.F. Edwards a donc modélisé la chaîne marquée comme si elle est contenue dans un tuyau (Fig.1(f)) et le déplacement de la chaîne s'effectue en principe le long de ce tuyau. On appelle ce type de déplacement la "reptation." Pour $N \gg 1$ la chaîne entière ne peut pas se déplacer en bloc. Un modèle simple est de supposer des petites détournements, dit "kinks" (la courbe en pointillé en Fig.1(f)) le long la chaîne qui se déplace de façon diffusive (Fig.1(g)). Lorsqu'un kink est créé à un des extrémités de la chaîne, la longueur du tuyau est diminuée de la distance qui est utilisée pour créer le kink, et si ce kink est annihilé à l'autre extrémité en parcourant tout au long du tuyau, la longueur coûtée pour ce kink est libérée pour rallonger le tuyau. C'est ainsi que la chaîne entière peut se déplacer aléatoirement petit à petit où plupart de la chaîne suit sa forme propre. On appelle ce type de mouvement, la "reptation".



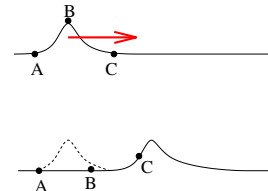
(d) Polymère dans l'état fondu



(e) Les enchevêtrements sont symbolisés par des points fixés.



(f) La notion de tuyau et un kink (courbe pointillé) le long la chaîne



(g) "Kink" aux alentours de B (haut) diffuse vers aux alentours de C (bas).

1.3.2 Analysis of reptation and renouvellement de tuyau

Soit \mathcal{D}_{kink} le coefficient de diffusion d'un kink le long le tuyau (de longueur Nb).

Q.3.1) Quelle est le temps caractéristique Δt_{kink} par lequel un kink diffuse tout la longueur d'un tuyau ?

Supposons que chaque kink porte la longueur de détournement, ℓ_{kink} . Le passage d'un kink à travers la chaîne déplace cette chaîne de distance ℓ_{kink} le long de ce tuyau curvilinéaire. Soit ρ_{kink} le nombre moyen des kinks par unité de longueur curvilinéaire le long d'une chaîne. Les kinks sur une chaîne polymère sont supposés être indépendants les uns des autres.

Q.3.2) Quelle est la temps caractéristique de déplacement de la distance $\sim \ell_{link}$ pour la chaîne marquée ? Répondre en termes de Δt_{kink} , ρ_{kink} et Nb .

Q.3.3) Quelle est le coefficient de diffusion \mathcal{D}_{tuyau} le long du tuyau d'une chaîne marquée ? Répondre en terme de ℓ_{kink} , Δt_{kink} , ρ_{kink} et Nb .

Q.3.3bis) Récrire la réponse en terme de ℓ_{kink} , \mathcal{D}_{kink} , ρ_{kink} et Nb .

Le tuyau original est totalement renouvelé lorsque la chaîne marquée diffuse de sa longueur Nb avec le coefficient de diffusion \mathcal{D}_{tuyau} . On écrit le temps caractéristique associé à ce renouvellement, Δt_{tuyau}

Q.3.4) Exprimer Δt_{tuyau} en terme de \mathcal{D}_{tuyau} et de Nb .

Q.3.4bis) Récrire la réponse en terme de ℓ_{kink} , \mathcal{D}_{kink} , ρ_{kink} et Nb . Quelle est la loi d'échelle entre Δt_{tuyau} vs N ?

Cette loi d'échelle a été testée expérimentalement de plusieurs façons. L'une, en mesurant la diffusion du centre de masse de la chaîne marquée, $\mathcal{D}_{c.m.}$ pour des valeurs de N variées. La diffusion de cette chaîne est modélisée par la marche aléatoire avec le pas de temps Δt_{tuyau} et le pas d'espace $\sim R_{0,N}$.

Q.3.5) Exprimer $\mathcal{D}_{c.m.}$ en terme de $\langle (R_{0,N})^2 \rangle$ et Δt_{tuyau} .

Commentaire : L'autre moyen est d'associer Δt_{tuyau} à la viscosité de polymères fondus. Tandis que le module élastique (au temps court) de polymère fondus E ne dépend pas de N , la viscosité η en dépend via le temps caractéristique $\tau \equiv \eta/E$. On identifie τ comme Δt_{tuyau} car tous les enchevêtrements sur chaque chaîne qui sont responsables à l'élasticité doit être mises à jour au bout de ce temps, Δt_{tuyau} . L'expérience montre assez bien la loi d'échelle entre η et N .

2 Équation de Korteweg-de Vries

L'équation aux dérivées partielles de Korteweg - de Vries (KdV)

$$\partial_t u + \alpha u \partial_x u + \beta \partial_{xxx} u = 0 \quad (3)$$

est une équation centrale dans la théorie moderne des ondes non linéaires (on note $\partial_x = \partial/\partial x$, $\partial_{xxx} = \partial^3/\partial x^3$, etc). Elle décrit notamment la propagation non linéaire des vagues en eaux peu profondes. On étudie deux aspects de cette équation aux dérivées partielles, l'existence d'une solution auto-semblable et l'effet perturbatif de la non linéarité pour des ondes de faible amplitude.

2.1 Solution auto-semblable de l'équation de KdV

1. Effectuer une analyse dimensionnelle de l'équation (3) et mettre en évidence l'existence de 2 nombres sans dimension Π_1 et Π_2 . On écrira ces nombres tels que Π_1 soit proportionnel à u et indépendant de x , et Π_2 soit proportionnel à x et indépendant de u .
2. On cherche une solution auto-semblable de l'équation de KdV sous la forme $\Pi_1 = \phi(\Pi_2)$. Montrer que $\phi(z)$ obéit à une équation différentielle ordinaire que l'on écrira explicitement.
3. On admet qu'une solution particulière de cette équation différentielle peut s'écrire sous la forme

$$\phi(z) = -3\gamma \frac{z(z^3 - 2\gamma)}{(z^3 + \gamma)^2}.$$

Donner l'expression de la constante γ . Comme le calcul direct est compliqué, on pourra regarder simplement la limite $z = 0$ ou $z = \infty$. Tracer la forme de $u(x, t)$ pour un instant t donné.

2.2 Traitement perturbatif de la non-linéarité dans l'équation de KdV

Dans le reste de l'exercice on suppose pour simplifier les notations que l'on dimensionne les équations de façon à ce que $\alpha = \beta = 1$.

On s'intéresse dans cette partie au comportement des solutions de l'équation (3) pour de faibles amplitudes de $u(x, t)$. Dans cette situation une onde monochromatique à $t = 0$ de fréquence ω échange progressivement de l'énergie avec ses harmoniques (oscillant à $n\omega$, $n \in \mathbb{N}$) sous l'effet du terme non linéaire. Ce phénomène peut conduire aux temps longs à une forte distorsion ou à un éclatement du paquet d'ondes. Nous étudions dans cet exercice quelques aspects de ce régime de paramètres à l'aide d'un développement multi-échelles.

1. Dans la limite de faible amplitude, quel terme dans l'équation (3) peut-on a priori négliger ? En négligeant dans un premier temps ce terme complètement, montrer que les ondes planes

$$u(x, t) = \epsilon A e^{i(kx - \omega t)} + \text{c.c.}$$

sont solutions de (3) pour une relation de dispersion $\omega(k)$ que l'on explicitera. Le paramètre $\epsilon \ll 1$ est introduit afin de se placer dans la limite de faibles amplitudes, et le symbole c.c. signifie 'complexe conjugué'.

La non linéarité a deux effets essentiels :

- contrôler la forme et l'évolution temporelle de l'enveloppe des ondes,
- introduire des composantes de Fourier supplémentaires aux harmoniques de la fréquence ω .

On effectue un développement en échelles multiples de l'harmonique fondamental :

$$\begin{aligned} u(x, t) &= \epsilon A(X_1, X_2, \dots, T_1, T_2, \dots) e^{i(kx - \omega t)}, \\ A &= A_1 + \epsilon A_2 + \dots, \end{aligned}$$

où les X_i et T_i sont de nouvelles longueurs et temps à grande échelle.

2. On se restreint dans un premier temps aux variables $x, t, X_1 = \epsilon x$ et $T_1 = \epsilon t$. Ecrire explicitement les dérivées partielles ∂_x et ∂_t dans ces nouvelles variables.
3. Montrer que l'équation (3) à l'ordre 1 en ϵ permet de retrouver la relation de dispersion $\omega(k)$.
4. On introduit l'opérateur L défini par

$$L \cdot v = \partial_t v + \partial_{xxx} v.$$

Ecrire l'équation (3) à l'ordre 2 en ϵ sous la forme

$$L \cdot (A_2 e^{i(kx - \omega t)}) + f(X_1, T_1) e^{i(kx - \omega t)} + g(X_1, T_1) e^{2i(kx - \omega t)} + \text{c.c.} = 0 \quad (4)$$

Expliciter la forme des fonctions $f(X_1, T_1)$ et $g(X_1, T_1)$.

5. Ecrire la condition de solvabilité et montrer qu'elle implique que l'enveloppe A_1 est une fonction de $X_1 - vT_1$. Donner l'expression de v . Comparer sa valeur aux vitesses de phase et de groupe associées à la relation de dispersion $\omega(k)$. Commenter.
6. Dans l'équation (4) le terme en $g(X_1, T_1) e^{2i(kx - \omega t)}$ suggère que le développement de $u(x, t)$ doit contenir l'harmonique 2 dans le terme du second ordre en ϵ . On pose donc une nouvelle forme de développement de $u(x, t)$:

$$u(x, t) = \epsilon A_1(X_1 - vT_1) e^{i(kx - \omega t)} + \epsilon^2 B_2(X_1, T_1) e^{2i(kx - \omega t)} + \dots$$

Dans cette expression on suppose que $A_2 = 0$, c'est-à-dire que le terme d'ordre 2 de fréquence ω est absorbé dans le terme d'ordre 1. Montrer que B_2 satisfait à l'équation

$$L \cdot (B_2(X_1, T_1) e^{2i(kx - \omega t)}) = -ikA_1^2 e^{2i(kx - \omega t)}.$$

Résoudre cette équation pour trouver la forme de $B_2(X_1, T_1)$.

7. On cherche maintenant à comprendre l'évolution temporelle de la forme de l'enveloppe $A_1(X_1 - vT_1)$. Pour cela on introduit une échelle de temps $T_2 = \epsilon^2 t$. Pour simplifier les notations on introduit également la variable $\tilde{X}_1 = X_1 - vT_1$. L'enveloppe de l'harmonique 1 s'écrit alors $A_1(\tilde{X}_1, T_2)$.

Ecrire les dérivées partielles $\partial_x, \partial_{xxx}$ et ∂_t en termes de variables x, t, \tilde{X}_1, T_2 .

8. Ecrire l'équation (3) à l'ordre 2 en ϵ , et montrer que la condition de solvabilité conduit à l'équation

$$i \frac{\partial A_1}{\partial T_2} = 3k \frac{\partial^2 A_1}{\partial \tilde{X}_1^2} + \frac{1}{k} |A_1|^2 A_1.$$

On n'oubliera pas le rôle du second harmonique $B_2(X_1, T_1) e^{2i(kx - \omega t)}$. Comment s'appelle ce type d'équation aux dérivées partielles ? Donner un système physique décrit par ce type d'équation.