

**Facteur de forme d'une chaîne polymère idéale.**  
**Facteur de structure d'un liquide polymérique (méthode RPA).**  
**Instabilité des copolymères blocs.**

DEA de physique statistique et phénomènes non linéaires  
 Cours de physique de la matière condensée

**Référence:** De Gennes, Scaling concepts in polymer physics

Une chaîne polymère est modélisée par  $N$  points (monomères) connectés par des 'ressorts'. Les positions des points sont dénotées  $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ . Le poids statistique d'une configuration est de la forme

$$P(R_1, \dots, R_N) = K \exp\left(-\frac{3}{2b^2} \sum_i (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2\right) \quad (1)$$

$b$  est une longueur. Ce poids statistique est indépendant de  $T$ , ce qui reflète l'origine entropique de l'élasticité du 'ressort' liant deux des 'monomères'.

**1)** Montrer que  $\langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle = |i - j|b^2$ . En déduire  $\langle \exp i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \rangle$  (utiliser les propriétés des statistiques gaussiennes).

**2)** Montrer que dans la limite  $qb \ll 1$  le facteur de forme  $\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j} \exp i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \rangle$  peut s'exprimer comme

$$F_N(\mathbf{q}) = N \int_0^1 ds \int_0^1 ds' \exp(-q^2 b^2 |s - s'|/6) \quad (2)$$

Exprimer cette double intégrale en utilisant la fonction  $g(x) = (2/x)(1 - (1 - \exp(-x))/x)$ . Discuter les comportements asymptotiques de  $F(\mathbf{q})$ , en déduire le rayon de giration et la dimension fractale de la chaîne.

**3)** On considère maintenant un liquide formé par les chaînes polymères étudiées précédemment. L'interaction entre deux maillons est une interaction dite de 'volume exclu',  $v(r) = k_B T w \delta(\mathbf{R})$ . La densité de monomères est  $\rho$ . Utiliser la méthode RPA, avec comme système de référence les chaînes sans interactions, pour montrer que

$$1/S(\mathbf{q}) = 1/N g(q^2 N b^2 / 6) + \rho w \quad (3)$$

En approximant  $g(x) \simeq 1/(1 + x/2)$  montrer que la longueur de corrélation des fluctuations de densité est  $\xi = (b^2/12\rho w)^{1/2}$

**4)** On considère maintenant un mélange de deux types de chaînes A et B, de longueurs respectives  $N_A$  et  $N_B$ . Le système a une densité totale  $\rho$ , et la proportion de monomères de type A est  $f$ . Le nombre total de monomères est  $N_t$ .

Deux types d'interactions entre les monomères sont présentes:

-des interactions de volume exclu identiques entre tous les monomères. Pour simplifier on ne va pas expliciter ces interactions, mais simplement supposer que leur existence rend le liquide incompressible.

-des interactions attractives à courte portée de la forme  $-\epsilon_{ij} b^3 \delta(\mathbf{R})$  entre monomères de type  $i$  et  $j$ .

On pose  $S_{AA}^{(0)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_t} \langle |\rho_A(\mathbf{q})|^2 \rangle_0 = x F_{N_A}(\mathbf{q})$  Montrer que si on prend comme système de référence les chaînes sans interactions l'approximation RPA s'écrit:

$$\rho_A(\mathbf{q}) = -\frac{\rho S_{AA}^{(0)}(\mathbf{q})}{k_B T} (V_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{AA} b^3 \rho_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{AB} b^3 \rho_B(\mathbf{q}) + \Phi(\mathbf{q})) \quad (4)$$

$$\rho_B(\mathbf{q}) = -\frac{\rho S_{BB}^{(0)}(\mathbf{q})}{k_B T} (V_B(\mathbf{q}) - \epsilon_{AB} b^3 \rho_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{BB} b^3 \rho_B(\mathbf{q}) + \Phi(\mathbf{q})) \quad (5)$$

où  $V_A$  est le potentiel extérieur appliqué aux monomères de type  $A$ ,  $V_B$  celui appliqué aux monomères  $B$ , et  $\Phi$  est le potentiel qui résulte des interactions de volume exclu.

Comment s'exprime la condition d'incompressibilité ? Montrer qu'elle permet de déterminer  $\Phi(\mathbf{q})$ .

Le paramètre d'ordre caractérisant l'homogénéité du système est  $c(\mathbf{R}) = (1 - f)\rho_A(\mathbf{R}) - f\rho_B(\mathbf{R})$ . Dans un système incompressible, le facteur de structure associé,  $\langle |c(\mathbf{q})|^2 \rangle / N_t$ , est égal à  $S_{AA}(\mathbf{q}) = S_{BB}(\mathbf{q}) = -S_{AB}(\mathbf{q})$ .

En considérant le cas particulier où  $V_B = 0$ , et en éliminant  $\Phi(\mathbf{q})$ , montrer que l'on aboutit à

$$1/S(\mathbf{q}) = 1/S_{BB}^{(0)}(\mathbf{q}) + 1/S_{AA}^{(0)}(\mathbf{q}) - 2\chi(T) \quad (6)$$

où  $\chi(T) = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})/k_B T$ .

Etudier la fonction  $S(\mathbf{q})$ , et en particulier son comportement près de  $\mathbf{q} = 0$ , en fonction de la concentration et de la température. On fera l'approximation simplificatrice  $S_{AA}^{(0)}(\mathbf{q}) = xN_A/(1 + q^2 R_A^2/2)$  avec  $R_A^2 = N_A b^2/6$ .

**5)** Un copolymère dibloc est constitué de deux blocs de monomères de types  $A$  et  $B$  différents, accrochés ensemble. Soit  $N_A = fN$  le nombre de monomères  $A$ ,  $N_B = (1 - f)N$ .

Pour une chaîne isolée idéale (pas d'interactions entre monomères), calculer les facteurs de forme  $F_{AA}(\mathbf{q})$ ,  $F_{BB}(\mathbf{q})$  et  $F_{AB}(\mathbf{q})$ .

**6)** On considère un liquide formé de copolymères diblocs. Les interactions et notations sont les mêmes que dans le cas du mélange binaire.

Montrer que les équations RPA peuvent s'écrire sous la forme

$$\begin{aligned} \rho_A(\mathbf{q}) = & -\frac{\rho S_{AA}^{(0)}(\mathbf{q})}{k_B T} (V_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{AA} b^3 \rho_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{AB} b^3 \rho_B(\mathbf{q}) + \Phi(\mathbf{q})) \\ & - \rho \frac{S_{AB}^{(0)}(\mathbf{q})}{k_B T} (V_B(\mathbf{q}) - \epsilon_{AB} b^3 \rho_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{BB} b^3 \rho_B(\mathbf{q}) + \Phi(\mathbf{q})) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \rho_B(\mathbf{q}) = & -\frac{\rho S_{BA}^{(0)}(\mathbf{q})}{k_B T} (V_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{AA} b^3 \rho_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{AB} b^3 \rho_B(\mathbf{q}) + \Phi(\mathbf{q})) \\ & - \frac{\rho S_{BB}^{(0)}(\mathbf{q})}{k_B T} (V_B(\mathbf{q}) - \epsilon_{AB} b^3 \rho_A(\mathbf{q}) - \epsilon_{BB} b^3 \rho_B(\mathbf{q}) + \Phi(\mathbf{q})) \end{aligned} \quad (8)$$

Un calcul détaillé montre permet d'obtenir (en éliminant  $\Phi$  dans les deux équations précédentes) le facteur de structure pour la concentration sous la forme

$$\frac{1}{S(\mathbf{q})} = \frac{S_{AA}^{(0)} + S_{BB}^{(0)} + 2S_{AB}^{(0)}}{S_{AA}^{(0)} S_{BB}^{(0)} - (S_{AB}^{(0)})^2} - 2\chi(T) \quad (9)$$

L'étude de fonction montre que le premier terme dans cette équation présente un minimum pour un vecteur d'onde  $q^* = x(f)/(N_A + N_B)^{1/2} b$ .  $x(f)$  est un nombre sans dimension. Quelle est l'interprétation de ce minimum?

Déduire de l'existence de ce minimum que pour  $T$  assez basse,  $S(q)$  présente une divergence à un vecteur d'onde fini. Interprétation?

*Le calcul présenté dans la question 6 est à la base de l'interprétation théorique des diagrammes de phase complexes des copolymères diblocs, qui présentent des 'mésophases' variées (lamellaires, hexagonales), dans lesquelles la concentration est inhomogène et périodique. Il a été publié pour la première fois par en 1980 L. Leibler. Le calcul de la question 1 est due à P. Debye (1930). Les calculs des questions 3 et 4 sont dus à P. de Gennes et S. Edwards dans les années 65-75*