

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER,  
MAÎTRISE DE PHYSIQUE-UM2,

UFR PHYSIQUE-CHIMIE-AUTOMATIQUE  
PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

## Session de Juin 2002

Examen du 23 avril 2002, 13H30-15H30

Amphithéâtre U4-3

### QUESTIONS de COURS :

**Note :** dans chaque cas on sera TRÈS attentif à donner la définition de tous les termes et symboles utilisés.

1. Ordres de grandeurs :

Dans le cuivre,  $Cu$ , les données expérimentales fournissent  $\tau_{\text{rel}} = 21 \times 10^{-14} \text{ s}$  pour le temps moyen séparant deux collisions electron-phonon. Par ailleurs, la température de Fermi vaut  $\Theta_F = 8,16 \times 10^4 \text{ K}$ . Enfin la masse effective des électrons de conduction vaut  $m_* = 1,3 m_e$ , si  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  est leur masse dans le vide. On rappelle que la constante de Boltzmann vaut  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Calculer :

- (a) la vitesse des électrons de conduction;
- (b) leur libre parcours moyen.

2. Thermodynamique :

Un plasma est un fluide de particules chargées. (Exemple : la couronne solaire.) On considère une cellule mésoscopique d'un plasma composé uniquement de protons et d'électrons.

- (a) Établir la liste des intégrales premières d'un tel système. (Indications : il y a 4 quantités scalaires indépendantes, et 3 vectorielles; compter les variables mécaniques, électriques, magnétiques, géométriques et chimiques.)
- (b) Établir la liste des variables conjuguées correspondantes.

3. Section efficace: on considère un processus collisionnel par un potentiel à symétrie sphérique (force centrale).

- (a) Donner la définition du paramètre d'impact  $b$  et de l'angle de diffusion  $\theta$ . Faire un dessin pour illustrer ces définitions.
- (b) Donner, l'expression de la section efficace différentielle en fonction de  $b$  et de  $\theta$ .
- (c) Démontrer la formule précédente.
- (d) Donner, sans démonstration, la section efficace totale pour une collision sur une sphère dure de rayon  $R$ .

**PROBLÈME : moteurs biologiques.**

L'objectif de ce problème est d'établir un modèle décrivant le mouvement de certaines protéines musculaires, comme la myosine le long des filaments d'actine ou comme la kinésine le long des filaments de tubuline. Pour cela,

- Les filaments sont supposés rigides, unidimensionnels, de sorte que la position, le long du filament, est décrite par la variable réelle  $x$ .
- La protéine tire son énergie d'une réaction chimique dite  $ATP \rightarrow ADP + P$  qui la fait basculer entre deux états (à savoir pour la forme  $ATP$ , ou adénosine-triphosphate, l'état noté  $\sigma = 1$ , et pour la forme  $ADP$ , ou adénosine-diphosphate, l'état noté  $\sigma = 2$ ). Ces états ont des propriétés physico-chimiques distinctes.
- La protéine est, comme le pollen de Brown, une molécule lourde, très grosse, soumise à la friction des molécules d'eau (supposées très petites et très légères) qui règne toujours en milieu biologique. Sa mobilité sera notée  $\mu_\sigma$  et dépend de son état  $\sigma$ .
- La protéine sert de "tracteur" pour tirer une "charge" le long du filament. La charge exerce donc une force extérieure  $f_{ext}$  parallèle au filament et supposée constante.
- Les filaments sont enroulés sur eux mêmes : ils exercent sur la protéine une force mécanique dérivant d'une énergie potentielle  $U_\sigma(x)$ , que nous supposerons périodique, de période  $a$ , mais dont la forme et l'amplitude dépendent de l'état  $\sigma$  de la protéine.

**I)- Relations thermodynamiques :**

Soient  $\rho_\sigma(t, x)$  et  $j_\sigma(t, x)$  la densité linéique et le courant des protéines dans l'état  $\sigma$  le long de la chaîne. On supposera que chaque courant  $j_\sigma$  se décompose en une somme de deux contributions  $j_\sigma = j_\sigma^{diff} + j_\sigma^{fric}$  dans lesquelles  $j_\sigma^{diff}$  est d'origine diffusive, et suit la loi de Fick, et  $j_\sigma^{fric}$  est dû aux forces subies par la protéine.

1. Écrire les équations de continuité en supposant que le nombre de protéines dans chaque état est conservé. (Indication : ne pas oublier que le problème est unidimensionnel.)
2. Écrire la loi de Fick pour chacun des courants  $j_\sigma^{diff}$ .
3. À température  $T$ , comment sont reliés le coefficient de diffusion  $D_\sigma$  et la mobilité  $\mu_\sigma$ ? (Indication : utiliser la relation d'Einstein, cas particulier du théorème fluctuation-dissipation.)
4. Rappeler l'expression de la vitesse limite de la protéine si elle est soumise à une force constante  $f$  en terme de la mobilité. En déduire l'expression du courant de protéine  $j_\sigma^{fric}$  dû à cette force.
5. En déduire finalement que:

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial t} + \mu_\sigma \frac{\partial}{\partial x} \left( -k_B T \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial x} - \rho_\sigma \frac{\partial U_\sigma}{\partial x} + \rho_\sigma f_{ext} \right) = 0. \quad (1)$$

**II)- Équation de Fokker-Panck :**

La question précédente conduit à l'équation de diffusion (1), mise sous forme de Fokker-Planck. Nous allons en examiner une solution dans un cas simple. Considérons donc l'équation

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - v \frac{\partial P}{\partial x}, \quad P(t=0, x) = \delta(x). \quad (2)$$

1. Identifiez les grandeurs  $P$ ,  $D$  et  $v$  intervenant dans l'équation (2) à celles qui apparaissent dans l'équation (1) et rappelez le sens des deux termes du membre de droite de l'équation de Fokker-Planck.
2. Montrer qu'à  $t = 0$ ,  $P$  s'interprète comme une densité de probabilité.
3. En posant  $\hat{P}(t, x) = P(t, x + vt)$  quelle est l'équation satisfaite par  $\hat{P}$ ? Quelle est sa condition initiale?
4. En utilisant les résultats du cours sur l'équation de diffusion (ou sur l'équation de la chaleur) calculer  $\hat{P}$  à tout instant  $t > 0$ .
5. En déduire la solution pour  $P$ . Montrer que  $P$  est une densité de probabilité à tout instant.
6. Montrer que la valeur moyenne de la position  $x$  par rapport à  $P$  s'écrit:

$$\langle x \rangle = vt. \quad (3)$$

En déduire que l'équation (2) décrit des particules fluctuant autour d'une trajectoire rectiligne et uniforme.

7. Dans le cas de l'équation (1) montrer que, en raison de la périodicité du potentiel, la moyenne spatiale des forces s'exerçant sur la protéine est entièrement due à la charge qu'elle est censée tirer. En conclure que si (1) est satisfaite, la protéine est tirée par sa charge en arrière et non l'inverse.

**III)- Modèle de moteur moléculaire :**

Pour tenir compte de l'énergie chimique produite par la réaction  $ATP \rightarrow ADP + P$ , nous supposons que la protéine peut passer, de façon aléatoire, d'un état à un autre. Soient donc  $W_{1 \rightarrow 2}$  le taux de transition de l'état 1 vers l'état 2 et  $W_{2 \rightarrow 1}$  le taux de transition de l'état 2 vers l'état 1. (On rappelle que *taux* signifie *probabilité par unité de temps*.)

1. En ignorant, provisoirement, la dépendance en  $x$ , écrire l'équation maîtresse décrivant la probabilité  $p_1(t)$  pour la protéine d'être dans l'état  $\sigma = 1$  à l'instant  $t$ .
2. Toujours si tout est indépendant de  $x$ , calculer la solution stationnaire et montrer qu'elle correspond à l'équilibre thermodynamique, *i.e.*  $p_\sigma \propto e^{-U_\sigma/k_B T}$ , si et seulement si la condition de bilan détaillé  $W_{1 \rightarrow 2} = W_{2 \rightarrow 1} e^{(U_1 - U_2)/k_B T}$  est satisfaite.
3. On suppose maintenant que cette probabilité est proportionnelle à la densité de protéine dans l'état  $\sigma$ . Donner un raisonnement montrant que l'équation (1) devient, en tenant compte de la réaction chimique, l'équation de *réaction-diffusion* suivante:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial j_1}{\partial x} = -W_{1 \rightarrow 2} \rho_1 + W_{2 \rightarrow 1} \rho_2, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \frac{\partial j_2}{\partial x} = W_{1 \rightarrow 2} \rho_1 - W_{2 \rightarrow 1} \rho_2, \quad (5)$$

où l'on donnera les expressions des courants  $j_\sigma$ .

**IV)- Solutions stationnaires : (facultatif)**

**Note :** Cette partie du problème est facultative mais peut rapporter quelques points supplémentaires dans la note. Elle permettra aux étudiants curieux d'en savoir un peu plus.

On considère maintenant les solutions stationnaires, *i.e.* indépendantes du temps. On posera  $j = j_1 + j_2$ ,  $\rho = \rho_1 + \rho_2$  et  $\lambda = \rho_1/\rho$ . On rappelle que les potentiels sont périodiques de période  $a$ . On supposera que la solution pour  $\rho_1, \rho_2$  est périodique de période  $a$  par rapport à  $x$ .

1. Montrer qu'alors le courant total  $j = j_1 + j_2$  est constant en  $t$  et en  $x$ .
2. Montrer que le courant total peut s'écrire sous la forme :

$$j = \mu_{\text{eff}}(-k_B T \partial_x \rho - \rho \partial_x U_{\text{eff}} + \rho f_{\text{ext}}), \quad (6)$$

où  $\rho \mu_{\text{eff}} = \rho_1 \mu_1 + \rho_2 \mu_2$  et où  $U_{\text{eff}}$  est défini par :

$$\partial_x U_{\text{eff}} = \frac{\mu_1 \lambda \partial_x U_1 + \mu_2 (1 - \lambda) \partial_x U_2}{\mu_1 \lambda + \mu_2 (1 - \lambda)} + k_B T \frac{\partial_x \mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}, \quad (7)$$

3. Si nous supposons que les énergies potentielles  $U_\sigma$  sont symétriques le long d'une période, *i.e.*  $U_\sigma(x) = U_\sigma(a - x)$ , montrer que  $U_{\text{eff}}(a) = U_{\text{eff}}(0)$ . (Indication : intégrer (7) sur une période et montrer que l'intégrant est antisymétrique.) En déduire qu'en moyenne la protéine est trainée par sa charge (*cf.* question II.6). Pour que la protéine tire la charge il est donc nécessaire que les potentiels ne soient pas symétriques.
4. Nous supposons satisfaite la condition de *bilan détaillé*, à savoir que (condition de retour à l'équilibre thermodynamique local)

$$W_{1 \rightarrow 2}(x) = W_{2 \rightarrow 1}(x) e^{(U_1(x) - U_2(x))/k_B T},$$

de sorte que  $\rho_\sigma$  soit égale à la solution d'équilibre thermodynamique local. Alors,

- (a) calculer  $\lambda(x)$ .
- (b) Montrer que, dans ce cas encore,  $U_{\text{eff}}$  est périodique. Qu'en conclure?
5. Il est possible de trouver des potentiels ne sont pas symétriques, et qui violent l'équation de bilan détaillé, pour lesquels :

$$\frac{U_{\text{eff}}(a) - U_{\text{eff}}(0)}{a} = f_{\text{moy}} \neq 0, \quad (8)$$

En déduire qu'alors, si  $f_{\text{moy}} > f_{\text{ext}}$ , la protéine peut tirer sa charge dans la direction opposée à la force  $f_{\text{ext}}$  que cette dernière exerce. Elle travaille donc bien comme un *moteur*.

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER,  
MAÎTRISE DE PHYSIQUE-UM2,

UFR PHYSIQUE-CHIMIE-AUTOMATIQUE  
PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

## Corrigé de l'Examen du 23 avril 2002

### QUESTIONS de COURS :

1. Ordres de grandeurs :

(a) L'énergie cinétique moyenne d'un électron de conduction dans le cuivre est de l'ordre de grandeur de l'énergie de Fermi. Car, en effet, seuls conduisent les électrons d'énergie  $E_F + O(k_B T)$  si  $T$  est la température du métal. Or  $T \ll \Theta_F$ , de sorte que si leur vitesse est  $v$  elle est donnée par :

$$\frac{1}{2} m_* v^2 = E_F = k_B \Theta_F \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2k_B \Theta_F}{m_*}} = 1,38 \times 10^6 \text{ m/s}.$$

(b) Il s'ensuit que le libre parcours moyen élastique est donc :

$$\ell = v \tau_{\text{rel}} = 1,38 \times 10^6 \times 21 \times 10^{-14} = 2,9 \times 10^{-7} \text{ m} = 2.900 \text{ \AA}.$$

**Remarque 1** Dans cette question presque tous les étudiants ont utilisé le théorème de l'équipartition de l'énergie pour exprimer l'énergie cinétique moyenne des électrons de conduction. Leur raisonnement conduit donc à la formule :

$$\frac{1}{2} m_* v^2 = \frac{3}{2} k_B T.$$

La cohérence voudrait que  $T$  soit la température du métal (ici le cuivre), ce qui conduirait à des vitesses beaucoup plus petites. Mais comme l'énoncé ne donnait pas la valeur de cette température, les mêmes étudiants en ont déduit, sans se poser de question, qu'il fallait prendre  $T = \Theta_F$  ce qui conduit à  $v \approx 1,7 \times 10^6 \text{ m/s}$  et à  $\ell \approx 3.550 \text{ \AA}$ .

Bien que les ordres de grandeurs soient respectés, il y a là une erreur conceptuelle concernant les électrons. La distribution des vitesses d'un électron n'est pas donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann, mais par celle de Fermi-Dirac, car ce sont des particules obéissant au principe d'exclusion de Pauli :

$$d\mathbb{P}(\vec{p}) = V \frac{d^3 \vec{p}}{h} \frac{1}{1 + e^{\beta(p^2/2m_* - \mu)}},$$

où  $V$  est le volume du domaine dans lequel les électrons évoluent,  $\beta = 1/k_B T$  où  $T$  est la température du cuivre,  $h$  est la constante de Planck et  $\mu$ , le potentiel chimique, est fixé par la condition :

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \vec{p}}{h} \frac{1}{1 + e^{\beta(p^2/2m_* - \mu)}} = \frac{N}{V},$$

si  $N$  est le nombre d'électrons contenus dans le volume  $V$ . En particulier,  $N/V = n_e$  est la densité d'électrons dans le solide considéré. Le niveau de Fermi  $E_F$  est la limite pour  $T \downarrow 0$  de

$\mu$ , à densité  $n_e$  fixée. La température de Fermi est définie par  $\Theta_F = E_F/k_B$ . Si la température du métal  $T$  est très petite devant  $\Theta_F$ , la distribution  $\mathbb{P}$  ci-dessus peut être approchée par l'intégrale sur les impulsions  $\vec{p}$  telles que  $p^2 \leq 2m_*E_F$ .

Par ailleurs, on démontre (Bloch 1928) que les électrons qui contribuent au courant électrique sont ceux pour lesquels la distribution de Fermi-Dirac est suffisamment loin de 0 ou de 1, à savoir ceux dont l'énergie cinétique diffère de  $\mu \approx E_F$  par un écart d'énergie de l'ordre de  $k_B T$ . Ainsi les électrons de conduction ont une énergie qui vaut  $E_F$  à  $O(k_B T)$  près.

## 2. Thermodynamique :

(a) Le plasma considéré n'est formé que d'électrons, de charge électrique  $-e$ , et de protons, de charge électrique  $+e$ . Au cours des collisions entre ces particules, il n'y a ni échange de charge, ni transmutation de proton en électron ou vice-versa. Par contre, en raison des charges électriques, ces particules interagissent en suivant la loi de Coulomb, de sorte que les collisions font perdre toute information individuelle sur les quantités mécaniques comme l'énergie, l'impulsion ou le moment cinétique. Ainsi, si ce plasma est enfermé dans un domaine de volume  $V$  isolé de reste du monde, les intégrales premières du mouvement peuvent être classées comme suit :

**Mécaniques :** l'énergie totale des particules  $E$

l'impulsion totale  $\vec{p}$

le moment cinétique total  $\vec{L}$ .

**Géométrique :** le volume  $V$  est conservé.

**Chimiques :** puisqu'il n'y a pas de transmutation, sont conservés

le nombre d'électrons  $N_e$

le nombre de protons  $N_p$ .

**Électriques :** puisqu'il n'y a pas d'échange de charge au cours des collisions, sont conservées

la charge électrique totale  $Q_e$  des électrons

la charge électrique totale  $Q_p$  des protons.

**Magnétiques :** le moment magnétique total  $\vec{M}$ .

Il est cependant important de constater que charges et nombres de particules **ne sont pas indépendantes**. En effet :

$$Q_e = -eN_e, \quad Q_p = +eN_p.$$

Ainsi, on peut choisir soit le couple  $(N_p, N_e)$ , soit le couple  $(Q_e, Q_p)$  comme intégrales premières, soit aussi le couple  $(N, Q)$  où  $N = N_e + N_p$  est le nombre total de particules et  $Q = Q_e + Q_p = e(N_p - N_e)$  la charge totale du système. Au total donc il y aura 4 variables scalaires *indépendantes*, qui peuvent être  $(E, V, N_e, N_p)$  ou bien  $(E, V, Q_e, Q_p)$  ou encore  $(E, V, N, Q)$ , et 3 variables vectorielles, à savoir  $(\vec{p}, \vec{L}, \vec{M})$ .

**Remarque 2** *Aucun étudiant n'a compris ce dernier point subtil concernant l'indépendance des variables. Probablement parce que presque aucun d'entre eux n'a considéré concrètement le plasma proposé. Tout se passe comme si on avait appliqué ce que l'on avait appris dans le cours, sans se poser de question.*

(b) Comme on considère en fait une cellule mésoscopique en équilibre local, et non un système isolé, toutes les intégrales premières précédentes sont fluctuantes. Il leur correspond donc à chacune un *multiplieur de Lagrange* permettant de définir l'état de Gibbs qui décrit l'équilibre

local. Ces multiplicateurs de Lagrange s'interprètent alors au moyen de variables thermodynamiques conjuguées *intensives*  $F_\alpha$  définies par la relation :

$$dS = \sum_{\alpha} F_{\alpha} dX_{\alpha},$$

où les  $X_{\alpha}$  sont les moyennes mésoscopiques des diverses intégrales premières et  $S$  est l'entropie thermodynamique, tandis que la notation  $dX$  désigne la variation de  $X$  au cours d'un changement infinitésimal *d'équilibre*. Pour effectuer cette identification il est commode de considérer la variation infinitésimale  $dU$  de l'énergie moyenne dans la cellule mésoscopique, que l'on peut obtenir au moyen du théorème des travaux virtuels :

$$dU = TdS - PdV + \mu_e dN_e + \mu_p dN_p + \vec{v}d\vec{p} + \vec{\Omega}d\vec{L} - \vec{B}d\vec{M}.$$

Dans cette expression,  $TdS$  représente la quantité de chaleur échangée au cours de cette transformation d'équilibre. Le terme  $-PdV$  est la contribution des forces de pression sur les parois de la cellule si  $P$  est la pression locale. Les termes  $\mu_i dN_i$  ( $i = e, p$ ) sont les contributions chimiques à l'énergie dans un changement infinitésimal de nombre de protons ou d'électrons dans la cellule, tandis que  $\mu_i$  est le potentiel chimique associé. Le terme  $\vec{v}d\vec{p}$  est la variation d'énergie du centre de gravité de la cellule où  $\vec{v}$  est sa vitesse locale; en effet, le mouvement du centre de gravité est purement cinétique de sorte que son énergie s'écrit  $p^2/2M$ , si  $M$  est la masse totale de la cellule, donc sa variation vaut  $\vec{p}/M d\vec{p} = \vec{v}d\vec{p}$ . De même, l'énergie cinétique de rotation de la cellule (mouvement autour du centre de gravité) s'écrit  $L^2/2I$  si  $I$  est le moment d'inertie, de sorte que la variation correspondante s'écrit  $\vec{L}/I \cdot d\vec{L} = \vec{\Omega}d\vec{L}$  si  $\vec{\Omega}$  est la vitesse angulaire locale de la cellule. Enfin, la variation d'énergie magnétique s'écrit  $-\vec{B}d\vec{M}$  avec  $\vec{B}$  le champ magnétique local régnant dans la cellule; ce champ peut d'ailleurs, comme c'est le cas dans un plasma, être créé par le reste du plasma en mouvement.

Les variables conjuguées s'obtiennent en exprimant  $dS$  en fonction du reste, de sorte que

- à  $U$  correspond  $+1/T$
- à  $V$  correspond  $+P/T$
- à  $N_e$  correspond  $-\mu_e/T$
- à  $N_p$  correspond  $-\mu_p/T$
- à  $\vec{p}$  correspond  $-\vec{v}/T$
- à  $\vec{L}$  correspond  $-\vec{\Omega}/T$
- à  $\vec{M}$  correspond  $+B/T$

Comme expliqué précédemment on peut remplacer le couple  $(N_e, N_p)$  par  $(N, Q)$ . Dans ce cas la contribution à la variation d'énergie devient  $\mu dN + \mathcal{V}dQ$  si  $\mu$  est le potentiel chimique total et  $\mathcal{V}$  est le potentiel électrostatique régnant dans la cellule. Compte tenu des relations entre charges et nombres de particules, ces deux variables conjuguées s'expriment sous la forme

$$\mu_p = \mu + e\mathcal{V}, \quad \mu_e = \mu - e\mathcal{V}, \quad \Leftrightarrow \quad \mu = \mu_e + \mu_p \quad \mathcal{V} = \frac{\mu_p - \mu_e}{e}$$

**Remarque 3** Dans cette question aussi des erreurs de signe ont été commises, car aucun étudiant n'a fait le raisonnement complet conduisant à la forme correcte de variation d'énergie.

## 3. Section efficace :

(a) Puisque le potentiel est *central*, le moment cinétique  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  est conservé de sorte que le mouvement de la particule s'effectue dans un plan passant par l'origine des forces. La trajectoire de la particule peut donc être dessinée dans le plan de la Figure 1. Par ailleurs, le potentiel n'agit pas à l'infini. Ainsi la particule incidente possède, à l'infini, un mouvement rectiligne et uniforme, d'impulsion  $\vec{p}_{in}$ , porté par une droite parallèle à  $\vec{p}_{in}$  et de même orientation, appelée *trajectoire incidente*. On désignera par  $Oz$  l'axe parallèle à  $\vec{p}_{in}$ , de même orientation et passant par l'origine  $O$  des forces. Cet axe est donc parallèle à la trajectoire incidente. La distance séparant ces deux droites est le *paramètre d'impact*  $b$ .

Lorsque la particule s'approche du centre des forces, elle est déviée par rapport à sa trajectoire incidente, puis s'éloigne à nouveau du centre  $O$ . À temps suffisamment grand et positif, la trajectoire converge vers un nouveau mouvement rectiligne et uniforme d'impulsion  $\vec{p}_{out}$ , contenu toujours dans le même plan. L'*angle de diffusion*  $\theta$  est l'angle séparant  $\vec{p}_{in}$  de  $\vec{p}_{out}$ .

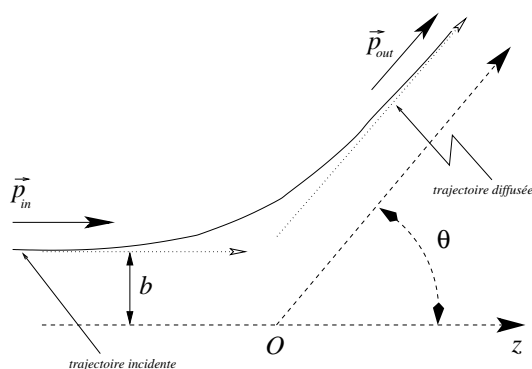


FIG. 1: Diffusion dans un potentiel central

**Remarque 4** Presque aucun étudiant n'a indiqué que la trajectoire d'une particule soumise à un potentiel central est plane. De plus la symétrie de rotation autour de l'axe d'incidence  $Oz$  n'est presque jamais soulignée. Enfin, une bonne moitié des étudiants n'a pas été capable de donner une définition correcte du paramètre d'impact, même lorsque la figure est dessinée correctement.

(b) **Rappels :** la section efficace et la section efficace différentielle sont définies pour un ensemble statistique de cibles identiques sans interaction entre elles, à partir d'un flux entrant de particules de même impulsion  $\vec{p}_{in}$  correspondant à un courant unité. La section efficace différentielle  $d\sigma/d^2\omega \cdot d^2\omega$  est alors le flux de particules sortant asymptotiquement dans l'élément d'angle solide  $d^2\omega$ . Ce flux doit donc être *positif*. On rappelle aussi qu'un flux à travers un élément de surface  $d\vec{S}$  est le produit scalaire du courant mesuré et du vecteur  $d\vec{S}$ . Dans le cas d'un potentiel central, la symétrie de rotation des forces impose que la diffusion des particules sortantes soit symétrique par rotation autour de l'axe d'incidence  $Oz$ . En particulier, il suffit de considérer un élément d'angle solide  $d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta$  compris entre les angles de diffusion  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  au lieu de l'élément  $d^2\omega = \sin\theta d\theta d\phi$  habituel.

La Fig. 1 indique clairement que l'angle de diffusion  $\theta$  est une fonction *décroissante* du paramètre d'impact. Par renversement du temps, on peut aussi dire que  $b$  devient une fonction décroissante de  $\theta$ , *i.e.*, une fonction croissante de  $\cos\theta$ . La formule donnant la section efficace différentielle est alors donnée par

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2} \frac{d(b^2)}{d(\cos\theta)}. \quad (9)$$



(c) Pour démontrer cette formule, compte tenu de ce que  $b = b(\theta)$  est une fonction de  $\theta$ , une variation  $d\theta$  de l'angle de diffusion correspond à des particules incidentes dont le paramètre d'impact est compris entre  $b$  et  $b + db$ . Le flux entrant est donc le produit du courant (qui est de module 1) par l'aire de la couronne comprise entre les deux cercles de rayons  $b$  et  $b + db$ , à savoir  $2\pi b db = \pi d(b^2)$ . En effet le flux incident est perpendiculaire à cette couronne, de sorte que le vecteur élément de surface correspondant est parallèle au courant et de même sens. Le flux de particule étant conservé, le flux entrant se retrouve intégralement comme flux sortant dans l'élément d'angle solide compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  de sorte que l'angle solide correspondant est  $-2\pi \sin \theta d\theta = +2\pi d(\cos \theta)$ . (La remarque faite sur le caractère *décroissant* du paramètre d'impact par rapport à l'angle de diffusion nous indique donc que  $d\theta$  est *négligatif* si  $db > 0$ .) Ainsi la section efficace différentielle est le rapport entre le flux sortant, égal au flux entrant  $\pi d(b^2)$  et l'angle solide  $+2\pi d(\cos \theta)$  dans lequel se trouve le flux sortant correspondant. Ce qui fournit la formule 9.

(d) Dans le cas où le potentiel est celui d'une sphère dure de rayon  $R$  la section efficace *totale* est donnée par

$$\sigma = \pi R^2.$$

**Preuve** (*non exigée dans l'énoncé*): si le paramètre d'impact est supérieur à  $R$  la particule incidente n'est pas déviée, car elle ne touche pas la sphère dure. Si  $b \leq R$  on pose  $b = R \sin \alpha$ . La trajectoire incidente reste rectiligne uniforme tant qu'elle ne touche pas la sphère cible. Au contact, il y a réflexion spéculaire sur la surface de la sphère et la trajectoire diffusée est à nouveau rectiligne uniforme avec un angle de diffusion  $\theta = \pi - 2\alpha$ . Dès lors :

$$\cos \theta = -\cos 2\alpha = 2 \sin^2 \alpha - 1 = 2 \frac{b^2}{R^2} - 1, \quad \Rightarrow \quad b^2 = \frac{R^2}{2} (1 + \cos \theta).$$

Différentiant les deux membres, il vient

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{R^2}{4}, \quad \Rightarrow \quad \sigma = \int_{\mathbb{S}^2} d^2\omega \frac{d\sigma}{d^2\omega} = 4\pi \frac{R^2}{4} = \pi R^2.$$

□

## PROBLÈME :

### I)- Relations Thermodynamiques :

1. Le problème étant unidimensionnel, s'il n'y a pas de changement d'état des différentes protéines, leur conservation s'exprime au moyen de l'équation de continuité, à savoir :

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial t} + \frac{\partial j_\sigma}{\partial x} = 0 \quad \sigma = 1, 2. \quad (10)$$

2. La partie *diffusive* du courant s'exprime au moyen de la loi de Fick :

$$j_\sigma^{\text{diff}} = -D_\sigma \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial x}$$

Le signe  $-$  exprime le fait que le courant est orienté dans le sens des densités *décroissantes*.

3. La relation d'Einstein fournit, pour le coefficient de diffusion,

$$D_\sigma = k_B T \mu_\sigma,$$

si  $\mu_\sigma$  est la mobilité des protéines dans l'état  $\sigma$ .

**Remarque 5** La protéine adopte des formes différentes dans les deux états car la réaction  $ADP \leftrightarrow ATP$  change la conformation spatiales des atomes qui la composent. Ainsi leurs mobilités sont distinctes dans les deux états, en général.

4. La vitesse limite  $v$  d'une particule de mobilité  $\mu$  soumise à une force  $f$  est donnée par  $v = \mu f$  (en une dimension). Ici, les protéines sont soumises à deux forces : (i) la force extérieure  $f_{ext}$  produite par la charge qu'elles tirent, et (ii) la force  $-dU_\sigma/dx$  dérivant du potentiel créé par le filament support. Il s'ensuit que le courant de friction est donné par :

$$j_\sigma^{fric} = \mu_\sigma \left( f_{ext} - \frac{dU_\sigma}{dx} \right).$$

5. En réunissant tous les termes constituant le courant au sein de l'équation de continuité il vient immédiatement :

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (j_\sigma^{diff} + j_\sigma^{fric}) = \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial t} + \mu_\sigma \frac{\partial}{\partial x} \left( -k_B T \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial x} - \rho_\sigma \frac{\partial U_\sigma}{\partial x} + \rho_\sigma f_{ext} \right) = 0, \quad (11)$$

puisque les mobilités ne dépendent pas de la position le long du filament.

## II)- Équations de Fokker-Planck :

1. L'équation (2) ci-dessous

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - v \frac{\partial P}{\partial x}, \quad P(t=0, x) = \delta(x), \quad (12)$$

ressemble à l'équation (11) à condition d'identifier :

- la loi  $P(t, x)$  à un multiple de la densité  $\rho_\sigma(t, x)$ ; incidemment, si  $N_\sigma$  est le nombre total de protéines dans l'état  $\sigma$  le long du filament,  $P = \rho_\sigma/N_\sigma$ , de sorte que  $P$  soit une probabilité;
- la coefficient  $D$  à  $D_\sigma = k_B T \mu_\sigma$ ;
- la coefficient  $v$  à la moyenne spatiale du coefficient de la dérivée de la densité, à savoir  $\mu_\sigma f_{ext} + \langle -dU_\sigma/dx \rangle_{sp}$ , expression dans laquelle  $\langle \cdot \rangle_{sp}$  désigne la moyenne sur une période; comme  $U_\sigma(x)$  est périodique de période  $a$ , la moyenne de sa dérivée est égale à sa variation le long d'une période, qui vaut zéro; donc seule la force extérieure  $f_{ext}$  intervient dans cette analogie.

Dans l'équation (12) le premier terme du membre de droite  $D\partial^2 P/\partial x^2$  est la partie *diffusive*, celle qui, dans l'analogie avec le mouvement brownien, vient des forces aléatoires exercées sur la particule considérée. Le second terme  $-v\partial P/\partial x$  est le terme de *dérive*, dû aux forces extérieures contrebalancées par la friction dans l'eau environnante.

**Remarque 6** (i) On remarquera que les deux termes sont dissipatifs, bien que provenant de mécanismes de dissipation distincts.

(ii) La correspondance précédente n'est qu'une analogie, car dans l'équation (11), les coefficients sont des fonctions de  $x$  si les potentiels ne sont pas triviaux.

(iii) Plusieurs étudiants ont affirmé, sans que ce soit compréhensible, que la dérivée seconde  $d^2U_\sigma/dx^2$  du potentiel s'annulait. Si c'était le cas, alors, par périodicité,  $U_\sigma$  serait indépendant de  $x$ , de sorte que la force fournie par le filament sur la protéine serait nulle !

2. La condition initiale  $P(t = 0, x) = \delta(x)$  définit bien une densité de probabilité, car  $\delta(x)$  est une mesure positive d'intégrale  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) = 1$ .

**Remarque 7** *Beaucoup trop d'étudiants continuent d'affirmer que*

(i) *la mesure de Dirac est une fonction,*

(ii) *que cette fonction vaut 1 en  $x = 0$  et 0 ailleurs !!*

*C'EST ABSOLUMENT FAUX !! Il est impératif que ces étudiants corrigent cette erreur dangereuse. La mesure de Dirac est la limite d'une suite de densités positives  $p_n(x)dx$ , d'intégrale totale  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx p_n(x) = 1$ , dont le support est contenu dans un intervalle  $[-\epsilon_n, +\epsilon_n]$  autour de l'origine de longueur tendant vers zéro. La limite est à entendre au sens faible, à savoir, quelle que soit la fonction continue  $f$  sur  $\mathbb{R}$  tendant vers zéro à l'infini,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx p_n(x) f(x) = f(0)$ .*

3. Avec  $\hat{P}(t, x) = P(t, x + vt)$  on tire, en utilisant la règle de la dérivée d'une fonction de fonction :

$$\frac{\partial \hat{P}}{\partial t}(t, x) = \frac{\partial P}{\partial t}(t, x + vt) + \frac{\partial P}{\partial x}(t, x + vt) \frac{d(x + vt)}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t}(t, x + vt) + v \frac{\partial P}{\partial x}(t, x + vt).$$

De même :

$$\frac{\partial \hat{P}}{\partial x}(t, x) = \frac{\partial P}{\partial x}(t, x + vt), \quad \frac{\partial^2 \hat{P}}{\partial x^2}(t, x) = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(t, x + vt),$$

Il s'ensuit que, au vu de l'équation (12),

$$\frac{\partial \hat{P}}{\partial t}(t, x) = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}(t, x + vt) - v \frac{\partial P}{\partial x}(t, x + vt) + v \frac{\partial P}{\partial x}(t, x + vt) = D \frac{\partial^2 \hat{P}}{\partial x^2}(t, x).$$

$\hat{P}$  est donc solution de l'équation de *diffusion* ou de celle de la *chaleur*. Par ailleurs, la condition initiale sur  $P$  fournit  $\hat{P}(t = 0, x) = P(t = 0, x + vt)|_{t=0} = P(0, x) = \delta(x)$ . Pour résumer :

$$\frac{\partial \hat{P}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \hat{P}}{\partial x^2} \quad \hat{P}(t = 0, x) = \delta(x), \quad (13)$$

**Remarque 8** *Beaucoup trop d'étudiants n'ont pas été capables d'effectuer ce calcul de façon correcte et complète. C'est pourtant une application simple des règles de calcul différentiel enseignées en DEUG !*

4. La solution de l'équation (13) a été calculée dans le cours et vaut :

$$\hat{P}(t, x) = \frac{e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}}, \quad t > 0 \quad (14)$$

5. On remarque que  $\hat{P}$  est positive à tout instant  $t > 0$ . De plus il s'agit d'une gaussienne normalisée, à savoir  $\int dx \hat{P}(t, x) = 1$  pour  $t > 0$ . C'est donc une densité de probabilité. Par définition, on peut retrouver  $P$  au moyen de  $P(t, x) = \hat{P}(t, x - vt)$ , ce qui donne :

$$P(t, x) = \frac{e^{-(x-vt)^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}}, \quad t > 0 \quad (15)$$

On en tire donc que  $P$  est positive à tout instant  $t > 0$  et que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx P(t, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \hat{P}(t, x - vt).$$

Le changement de variable  $x' = x - vt$  dans le membre de droite ne change ni les bornes d'intégration, ni l'élément d'intégration  $dx' = dx$ . Comme  $\hat{P}$  est une densité de probabilité, l'intégrale vaut donc 1, prouvant que  $P$  est aussi une densité de probabilité.

6. Le même changement de variable permet de calculer la valeur moyenne de  $x$  :

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_P &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x P(t, x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \hat{P}(t, x - vt) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' (x' + vt) \hat{P}(t, x') = \langle x \rangle_{\hat{P}} + vt = vt,\end{aligned}$$

car  $\hat{P}$  est une gaussienne centrée. Il s'ensuit qu'en effet,  $P$  est la loi d'un processus stochastique dont les trajectoires fluctuent autour de la trajectoire rectiligne uniforme  $x = vt$ .

7. La force s'exerçant sur la protéine est  $f(x) = f_{ext} - dU_\sigma/dx$ . Elle varie donc le long du filament (mais pas dans le temps). Sa moyenne spatiale est donnée par :

$$\langle f(x) \rangle_{sp} = \frac{1}{a} \int_x^{x+a} dy f(y) = f_{ext} - \frac{1}{a} \int_x^{x+a} dy \frac{dU_\sigma(y)}{dy} = f_{ext} - \frac{U_\sigma(x+a) - U_\sigma(x)}{a} = f_{ext},$$

puisque  $U_\sigma(x+a) = U_\sigma(x)$  par périodicité. Par conséquent, si on remplace les coefficients de l'équation (1) par leur moyenne spatiale, le terme de dérive est donné par  $f_{ext}$  de sorte que le mouvement est une trajectoire stochastique de moyenne  $\langle x \rangle_P = \mu_\sigma f_{ext} t$ . C'est donc le mouvement rectiligne uniforme produit par la force extérieures appliquée, à savoir, c'est la charge qui tire la protéine et non la protéine qui tire sa charge ! Ce système ne peut donc pas constituer un *moteur* permettant à la protéine de tirer une autre molécule.

**Remarque 9** Ceci est bien normal : aucune énergie n'est fournie à la protéine autre que la force exercée par sa charge, dans ce type d'équation. Pour fonctionner en *moteur*, il faut fournir à la protéine de l'énergie sous une forme adéquate, pour contrebalancer l'énergie nécessaire au déplacement de la charge. Dans les questions qui suivent, cette énergie est fournie par la réaction chimique  $ADP \leftrightarrow ATP$  qui permet aux protéines de transiter d'un état à un autre. Encore faudra-t-il que les deux potentiels créés par le filament soient convenablement construits pour cette énergie ne soit pas gaspillée et serve bien à tirer la protéine dans un sens *moteur*.

### III)- Modèle de moteur moléculaire :

1. Soit  $p_\sigma(t)$  la probabilité pour que la protéine soit dans l'état  $\sigma$  à l'instant  $t$ . On suppose ici que la dépendance en  $x$  n'intervient pas. L'équation maîtresse correspondante s'écrit donc :

$$\frac{dp_1}{dt} = W_{2 \rightarrow 1} p_2 - W_{1 \rightarrow 2} p_1. \quad \left( \text{De même} \quad \frac{dp_2}{dt} = W_{1 \rightarrow 2} p_1 - W_{2 \rightarrow 1} p_2. \right) \quad (16)$$

Dans le membre de droite, le premier terme est le *gain* en protéines dans l'état 1 dû au protéines de type 2 transitant dans l'état 1, tandis que le second terme est la *perte* due au protéines de type 1 transitant dans l'état 2.

2. Les solutions stationnaires sont données par les relations

$$W_{1 \rightarrow 2} p_1 - W_{2 \rightarrow 1} p_2 = 0, \quad p_1 + p_2 = 1.$$

Il s'ensuit que :

$$p_1 = \frac{W_{2 \rightarrow 1}}{W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 1}}, \quad p_2 = \frac{W_{1 \rightarrow 2}}{W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 1}}.$$

Pour que cette solution corresponde à l'équilibre thermodynamique, *il faut et il suffit* que  $p$  soit donnée par la loi de Gibbs associée à l'énergie potentielle locale de la protéine, à savoir :

$$p_1 = \frac{e^{-U_1/k_B T}}{e^{-U_1/k_B T} + e^{-U_2/k_B T}}, \quad p_2 = \frac{e^{-U_2/k_B T}}{e^{-U_1/k_B T} + e^{-U_2/k_B T}}.$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{W_{1 \rightarrow 2}}{W_{2 \rightarrow 1}} = e^{(U_1 - U_2)/k_B T},$$

à savoir la relation de *bilan détaillé*. Réciproquement, la relation de bilan détaillé implique que les solutions stationnaires satisfassent :

$$1 = p_1 + p_2 = p_1 \left( 1 + e^{(U_1 - U_2)/k_B T} \right), \quad \Rightarrow \quad p_1 = \frac{e^{-U_1/k_B T}}{e^{-U_1/k_B T} + e^{-U_2/k_B T}}.$$

De même, le calcul de  $p_2$  conduit à :

$$p_2 = \frac{e^{-U_2/k_B T}}{e^{-U_1/k_B T} + e^{-U_2/k_B T}}.$$

Ainsi il y a bien *équivalence* entre bilan détaillé et équilibre thermodynamique pour les solutions stationnaires.

**Remarque 10** *Beaucoup d'étudiants ayant traité cette question n'ont montré que l'une des deux assertions. Le mot équivalent impose de montrer que chaque assertion implique l'autre.*

3. Si on rétablit la dépendance en  $x$ , on est amené à supposer que la probabilité  $p_\sigma(t, x)$  que la protéine soit dans l'état  $\sigma$  est proportionnelle (et non égale) à la densité  $\rho_\sigma(t, x)$ . Comme l'équation maîtresse est *linéaire*, on peut remplacer  $p_\sigma$  par  $\rho_\sigma$  dans l'équation (16). Le terme de gauche représente maintenant un terme de source pour l'équation de continuité (10) qu'il faut donc modifier ainsi

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial j_1}{\partial x} &= -W_{1 \rightarrow 2} \rho_1 + W_{2 \rightarrow 1} \rho_2, \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \frac{\partial j_2}{\partial x} &= W_{1 \rightarrow 2} \rho_1 - W_{2 \rightarrow 1} \rho_2, \end{aligned}$$

où les courants sont donnés par (*cf.* question I.2 & I.4)

$$j_\sigma(t, x) = \left( -k_B T \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial x} - \rho_\sigma \frac{\partial U_\sigma}{\partial x} + \rho_\sigma f_{ext} \right).$$