



HAL
open science

Mécanique statistique de systèmes sous contraintes : topologie de l'ADN et simulations électrostatiques

Vincent Rossetto-Giaccherino

► **To cite this version:**

Vincent Rossetto-Giaccherino. Mécanique statistique de systèmes sous contraintes : topologie de l'ADN et simulations électrostatiques. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT : . tel-00002205v1

HAL Id: tel-00002205

<https://theses.hal.science/tel-00002205v1>

Submitted on 27 Dec 2002 (v1), last revised 21 May 2004 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'université Paris 6

Spécialité
Physique

présentée par

M. ROSSETTO–GIACCHERINO Vincent

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Paris 6

**Mécanique statistique de systèmes sous contraintes :
topologie de l'ADN et simulations électrostatiques**

le 2 décembre 2002,

devant le jury composé de

M. Bernard DERRIDA	président
M. Anthony MAGGS	directeur
M. Ralf EVERAERS	rapporteur
M. Bertrand FOURCADE	rapporteur
M. David BENSIMON	
M. Jean–François JOANNY	

Thèse de doctorat de l'université Paris 6

Spécialité
Physique

présentée par

M. ROSSETTO–GIACCHERINO Vincent
Laboratoire de physico–chimie théorique
ESPCI

pour obtenir le grade de
Docteur de l'université Paris 6

Mécanique statistique de systèmes sous contraintes : topologie de l'ADN et simulations électrostatiques

le 2 décembre 2002,
devant le jury composé de

M. Bernard DERRIDA	président
M. Anthony MAGGS	directeur
M. Ralf EVERAERS	rapporteur
M. Bertrand FOURCADE	rapporteur
M. David BENSIMON	
M. Jean–François JOANNY	

Remerciements

Il va de soi que tout ce que cette thèse contient a été inspiré par le dialogue avec les membres de mon entourage et Tony le premier. À son contact j'ai appris, au long de ces trois ans aussi bien du savoir théorique que du recul sur le travail de recherche. J'ai pour sa culture, son originalité et son imagination une grande admiration.

J'adresse également mes remerciements et ma gratitude aux membres du jury, et spécialement à Ralf Everaers et Bertrand Fourcade qui ont accepté la tâche de rapporteur avec un court délai.

Merci aussi aux membres du laboratoire pour leur accueil et leur disponibilité. J'ai passé d'agréables moments au coin café, à la cantine ou au « Bô-bun ». Merci à Armand Ajdari pour ses conseils avisés dans les bons jours comme dans les mauvais, Jean-Baptiste Fournier, Pascal André, Caroline Derec, Tannie Liverpool, Denis Bartolo, Christophe Tordeux, Guillemette Picard pour l'ambiance du bureau et David Lacoste qui m'a beaucoup aidé à la fin de cette thèse. Et bien sûr une grand merci à Madame Fridelance, à sa compétence et son indéfectible bonne humeur.

Merci à Jean-François Allemand pour les images 1.6 de la page 9, à Michel Cloître, Fabrice Monti et Fabienne Morin pour la réalisation des expériences du chapitre 6. Ils ont répondu à mes questions naïves avec calme et sourire.

Merci aux relecteurs Yvon Vignaud et Émilie Leroux ainsi qu'à tous ceux qui m'ont encouragé le long de ces trois ans : mes parents, les Jean-Yves Tinevez et Moyen, Jean-Christophe Dubacq, Juliette Roussel, Fabrice et Virginie Châtonnet, Frédéric Mazoit, Christophe Boilley, Annie Château, Hervé Rivano, Bertrand Asseray, Claire Bardel, Pierre Borgnat, Pierre Jammes, Magaly Tribet. Enfin merci beaucoup à Galya Staneva pour son amitié.

Sommaire

Remerciements	iii
I Étude de la mécanique statistique de l'ADN à l'aide de la notion de vrille	1
1 La molécule d'ADN	3
1.1 Un double polymère: l'ADN	4
1.2 Les expériences de micromanipulation sur molécule unique	7
1.3 Objectifs de la thèse	11
2 De la double chaîne à la notion de vrille	13
2.1 Outils mathématiques	15
2.2 Le trièdre de Frénet	21
2.3 La vrille	22
2.4 Les formulations mathématiques de la vrille	26
2.5 Extension de la notion de vrille à une chaîne ouverte	32
3 Modèles pour l'ADN	35
3.1 Un modèle simple: le modèle de Kuhn	36
3.2 Le modèle d'Edwards	37
3.3 Un modèle discret de polymère semi-flexible	38
3.4 Le modèle du ver	39
3.5 Quel modèle pour l'ADN?	44
3.6 Le modèle de la tige élastique	45
4 Simulations numériques	51
4.1 Méthode numérique	52
4.2 Chaînes sans tension	55
4.3 Chaînes sous tension	63
4.4 Conclusion	70

I–A	<i>Comment on “Elasticity of a supercoiled DNA molecule”</i>	71
5	La vrille des chaînes nouées	73
5.1	Introduction à la théorie des nœuds	74
5.2	Invariants	76
5.3	Topologie d’une chaîne	80
5.4	Calcul de la correction topologique	84
5.5	Conclusion	88
6	Diffusion multiple de la lumière polarisée	89
6.1	La lumière polarisée	90
6.2	Caractéristiques de la diffusion multiple	93
6.3	Transport de la polarisation et vrille	97
6.4	Dépolarisation de la lumière transmise	98
6.5	Motifs de lumière polarisée rétrodiffusée	100
6.6	Conclusion et perspectives	103
I–B	<i>Writhing photons and Berry phases in polarized multiple scattering</i>	107
I–C	<i>Geometric phases and polarization patterns in multiple light scattering</i>	113
II	Simulations locales d’interactions coulombiennes	117
1	Simulations de systèmes chargés	119
1.1	Rappels d’électrostatique	120
1.2	La notion de complexité numérique	121
1.3	Quelques algorithmes usuels	122
1.4	Les nouveaux défis	125
2	Algorithmes locaux pour l’électrostatique	127
2.1	Méthode naïve	128
2.2	Introduction d’un champ transverse	129
2.3	Exemple de réalisation sur réseau cubique	131
2.4	Discussion	135
II–A	<i>Local simulation algorithms for Coulomb interactions</i>	137
	Références bibliographiques	143

Liste des symboles

#	Addition de nœuds, page 77
\dot{f}	Dérivation de f par rapport à s , page 41
$\langle . \rangle$	Moyenne
\doteq	Égalité des polynômes d'Alexander, page 80
$ \cdot\rangle, \langle \cdot $	Ket et bra en mécanique quantique
Δ	Polynôme d'Alexander, page 80
\sqcup	Union de deux liens séparables, page 79
\overline{K}	Image dans un miroir du nœud K , page 76
$[\alpha]$	Pouvoir rotatoire
∇	Polynôme de Conway, page 79
\tilde{f}	Transformée de Fourier de f
β	Facteur $\frac{1}{k_B T}$
Γ	Couple, voir équation (I-2.11), page 22
γ	Coefficient de proportionnalité, voir équation (I-4.10), page 61
Γ_{ijklm}	Circulation électrique, page 134
Δ	Opérateur laplacien
ε	Permittivité, ou constante diélectrique
ε_0	Permittivité du vide, $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.
ζ	Extension relative d'une molécule, voir équation (I-3.4), page 37
η	Angle de supertour par longueur de persistance
η	Viscosité (chapitre I-1 seulement)
κ	Courbure, voir équation (I-2.6), page 21
λ	Longueur d'onde, voir équation (I-6.15), page 96
ν	Indice de rétractabilité, voir équation (I-2.25), page 30
ϖ	Degré de polarisation, voir équation (I-6.11), page 95
ρ	Densité volumique de charge électrique
ρ_4	Rapport du moment d'ordre 4 au carré de la variance, page 61
σ	Section efficace

τ	Torsion de Frénet, voir équation (I-2.9), page 22
ϕ	Potentiel électrostatique, page 121
χ	Angle de supertour, page 9
ψ	Troisième angle d'Euler, page 46
ω	Torsion interne, page 22
ω_0	Torsion interne spontanée, page 22
3_1	Nœud de trèfle, page 76
4_1	Nœud de huit, page 76
A	Module de flexion, voir équation (I-2.7), page 21
a	Maille du réseau, page 131
\mathcal{A}	Aire
\mathbf{A}	Potentiel vecteur
b	Taille d'un segment d'une chaîne
\mathbf{B}	Induction magnétique
$\hat{\mathbf{b}}$	Vecteur binormal, voir équation (I-2.8), page 21
C	Module de torsion
\mathcal{C}	Courbe
D	Coefficient de diffusion
D	Dérivation covariante, voir équation (I-2.21), page 28
div	Divergence
\mathbf{D}	Induction électrique
E	Énergie
\mathbf{E}	Champ électrique
\mathcal{F}	Énergie libre
F_ℓ	Flux électrique, page 131
\mathbf{F}	Vecteur force
\mathbf{f}	Vecteur force réduit, voir équation (I-3.2), page 37
g	Charge magnétique
grad	Gradient
h	Hélicité, page 99
H_\pm	Anneaux de Hopf, le signe est celui de Lk , page 79
\hat{H}	Hamiltonien
I	Intensité (électrique ou lumineuse)
\mathbf{J}	Vecteur de Jones, voir équation (I-6.2), page 93
k_B	Constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
\mathbf{k}	Vecteur d'onde

ℓ	Libre parcours moyen élastique, voir équation (I-6.13), page 96
L	Longueur d'une chaîne
ℓ^*	Libre parcours moyen de transport, voir équation (I-6.14), page 96
\mathcal{L}	Lagrangien
ℓ_K	Longueur de Kuhn, voir équation (I-3.1), page 37
Lk	Indice de liage, page 17
ℓ_p	Longueur de persistance, voir équation (I-3.11), page 38
M	Matrice de Mueller, voir équation (I-6.10), page 94
n	Rapport des indices, voir équation (I-6.15), page 96
n_r	Nombre de segments retournés, page 69
\hat{n}	Vecteur normal, voir équation (I-2.6), page 21
O	Nœud trivial, page 79
$\hat{p}(s,s')$	Vecteur à deux points, voir équation (I-4.3), page 53
q	Charge électrique
\mathbf{Q}	Champ transverse, voir équation (II-2.4), page 129
R_b	Rayon de la sphère de diffusion de \hat{t} , page 52
\mathbf{R}	Ensemble des nombres réels
rot	Rotationnel
\mathbf{r}	Vecteur position
\bar{R}	Extension moyenne d'une chaîne, voir équation (I-3.0), page 36
\mathbf{S}	Vecteur de Stokes, voir équation (I-6.8), page 94
T	Température
\mathcal{T}	Trajectoire du vecteur \hat{t} sur la sphère le représentant, page 29
T	Matrice de Jones, voir équation (I-6.6), page 94
\hat{t}	Vecteur tangent, voir équation (I-2.5), page 21
Tw	Torsade, voir équation (I-2.12), page 22
V	Polynôme de Jones, page 80
V_r	Indice de vrille, voir équation (I-2.15), page 23
W_r	Vrille, page 24
W_r^F	Vrille calculée avec la formule de Fuller, voir équation (I-2.23), page 29
W_r^S	Vrille stochastique, page 84
W_r^t	Vrille topologique, page 83
x	Produit ka , voir équation (I-6.15), page 96
\mathcal{Z}	Fonction de partition
\mathbf{Z}	Ensemble des entiers relatifs
\mathfrak{z}	Fonction de partition élémentaire

Première partie

Étude de la mécanique statistique de
l'ADN à l'aide de la notion de vrille

Chapitre 1

La molécule d'ADN

N 1868 le chimiste suisse Friedrich Miescher a découvert dans les noyaux de cellules vivantes un nouveau produit qu'il nomme nucléine. La nucléine contient des protéines et un acide qui sera nommé plus tard acide désoxyribonucléique, ou ADN. Miescher avait deviné que l'ADN avait un rôle lié à l'hérédité, mais n'a pas pu le prouver. Dans les années 1930 Erwin Schrödinger avait quant à lui estimé que le support de l'hérédité devait être une molécule très grande (Schrödinger, 1944).

Grâce au développement de la cristallographie aux rayons X, on a pu dans les années 1950 commencer à déterminer certaines structures moléculaires. C'est en 1953 que l'on a compris grâce à ces techniques la nature de la structure de l'ADN. On distingue trois niveaux de structure appelés primaire, secondaire et tertiaire (sections 1.1a-c). En quinze ans, les mécanismes de réplication de l'ADN, le code génétique et la transcription de l'information génétique en protéine ont été étudiés et décrits par les biologistes. Aujourd'hui les applications de la génétique sont innombrables. Nous commençons ce chapitre par une description du modèle de la double hélice (Watson et Crick, 1953).

Depuis quelques années on sait manipuler les molécules d'ADN une par une. Ces expériences ont permis de mieux comprendre la physique à l'échelle de la molécule et des comportements très riches on été mis en évidence (Smith et coll., 1992; Cluzel et coll., 1996; Strick et coll., 1998). L'objet de cette thèse est de mieux comprendre les expériences de micromanipulation de la molécule d'ADN que nous présentons dans la

section 1.2 et les liens qui existent entre les fluctuations thermiques de la géométrie de l'ADN et son élasticité. Nous précisons nos objectifs dans la section 1.3.

1.1 Un double polymère : l'ADN

1.1.a Structure primaire

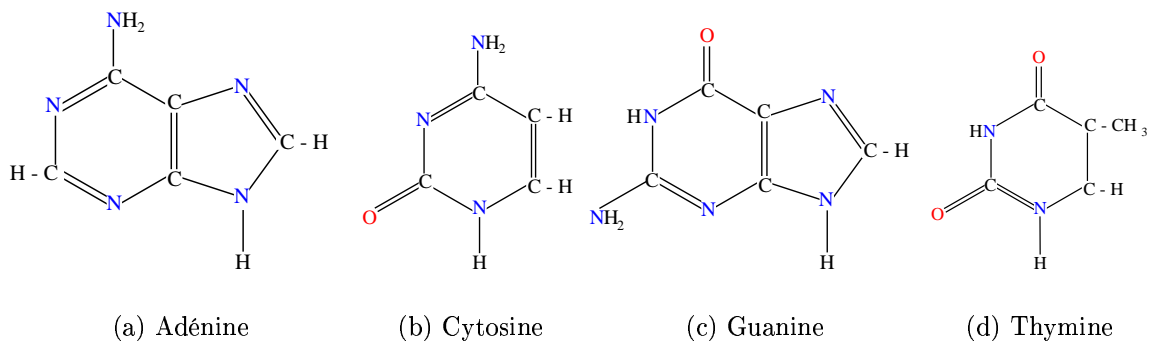


fig. 1.1: Les quatre bases servant d'alphabet à l'ADN. Elles sont notées par leurs initiales A, C, G et T. Les bases A et G sont les **purines** et les bases C et T les **pyrimidines**.

L'acide désoxyribonucléique ou ADN a été découvert en 1868, mais ce n'est que dans les années 1950 que son rôle de support de l'hérédité a été démontré. Aujourd'hui, on sait le synthétiser, le lire et le modifier. Le rôle de la molécule d'ADN est de conserver l'information génétique d'un être vivant. L'expression des gènes permet le développement et la vie de l'individu, la transmission de ces informations permet de perpétuer l'espèce. L'information est stockée sur ce support à l'aide d'un « alphabet » de quatre lettres, comme le binaire en a deux (succession de 0 et de 1). Ces lettres sont des *bases* nommées adénine, cytosine, guanine et thymine (voir la figure 1.1) que l'on abrège en A, C, G et T. La succession de ces bases constitue l'information génétique. Elles sont disposées séquentiellement sur un **brin** constitué d'un sucre, le désoxyribose, et d'un groupement phosphate (voir figure 1.2). Le brin est *orienté*, ce qui est indispensable pour lever l'ambiguïté du sens de lecture. Un brin peut être lu pour être copié ou *traduit* selon le code génétique, qui fait correspondre à trois bases un acide aminé. La séquence d'acides aminés ainsi créée est aussi une chaîne que l'on appelle *protéine*.

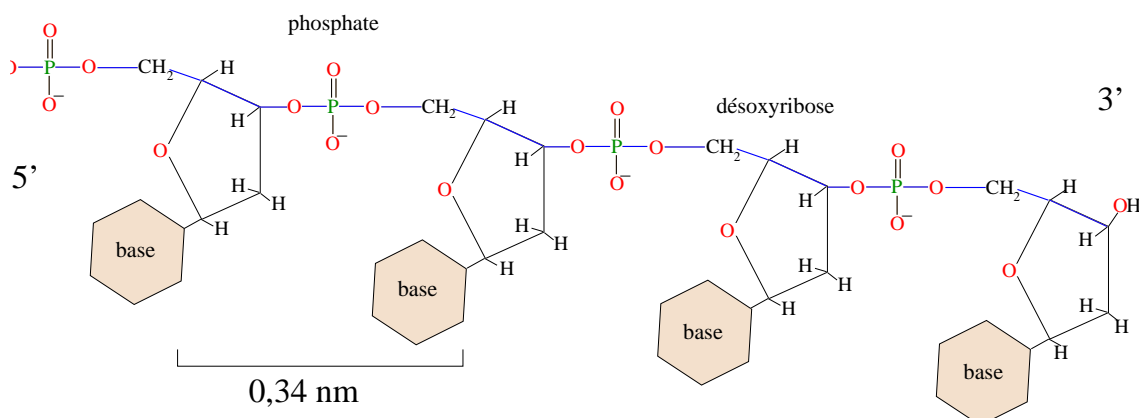


fig. 1.2: *Structure primaire de l'ADN. Une chaîne de désoxyribose et de phosphate porte les bases (figure 1.1) du code génétique. On appelle cette chaîne un brin. Le brin est orienté du carbone 5' vers le carbone 3'.*

1.1.b Structure secondaire

L'ADN a une structure secondaire constituée de deux brins en forme d'hélice qui s'enroulent l'un autour de l'autre ; on appelle cette structure une **double hélice**. Elle a été découverte par Franklin, Wilkins, Watson et Crick (Watson et Crick, 1953). Les bases sont tournées vers l'intérieur de la double hélice et se lient par des liaisons hydrogène. Celles qui se font face sont complémentaires : A avec T et G avec C ; si bien que les deux brins portent la même information en miroir. La double hélice adopte diverses formes selon le milieu dans lequel elle se trouve. Dans les conditions physiologiques typiques, l'ADN est sous la forme B, la double hélice est gauche et son pas est alors d'environ 10,5 paires de bases soit $p_{ADN} = 3,57$ nm et son rayon environ 1 nm.

En faible hydratation, on trouve la forme A, gauche elle aussi, mais le pas est plus court et le rayon plus grand. D'autres formes existent comme l'ADN Z (Cluzel et coll., 1996), qui a la particularité d'avoir une hélice droite, ou l'ADN P (Allemand et coll., 1998) avec les bases orientées vers l'extérieur.

1.1.c Structure tertiaire

L'étude de la structure tertiaire de l'ADN est le sujet principal de cette thèse. On l'étudie sans se préoccuper de la structure primaire de la molécule. La géométrie de la molécule d'ADN est un sujet d'étude expérimental et théorique actif. Il fait appel à des techniques d'imagerie. Du point de vue théorique on s'intéresse notamment à la formation de plectonèmes et d'hélices (solénoïdes) qui sont des segments de la molécule enroulés sur eux-mêmes (voir figure 1.4). Le plectonème joue un rôle

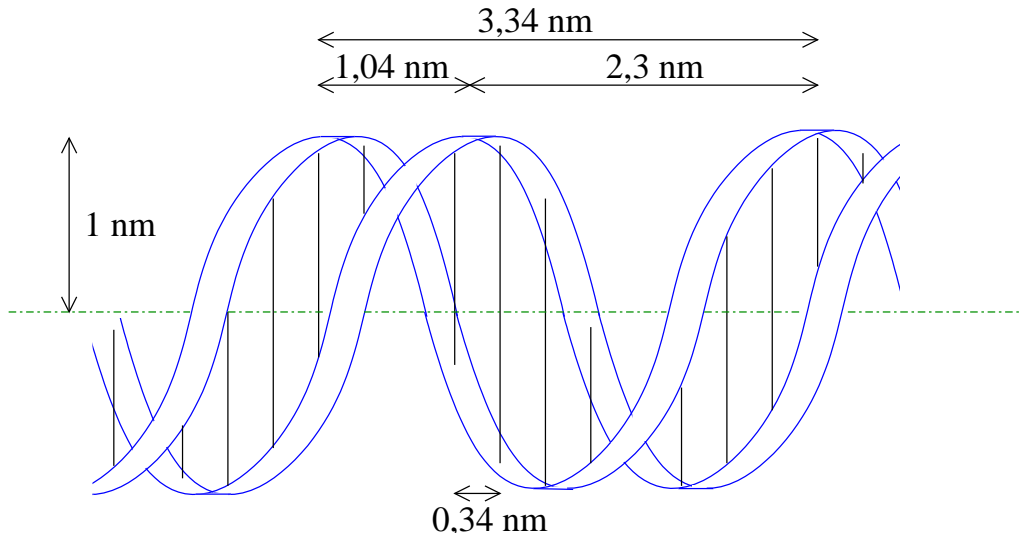


fig. 1.3: Structure secondaire de l'ADN sous la forme B. C'est la forme « naturelle » de l'ADN dans le milieu vivant. Deux brins complémentaires s'enroulent l'un autour de l'autre en une double hélice. Les bases complémentaires se font face et sont disposées régulièrement. Il y a environ 10,5 paires de bases sur la longueur d'une pas de la double hélice qui vaut environ 3,4 nm. Le rayon de l'hélice est de 1 nm environ.

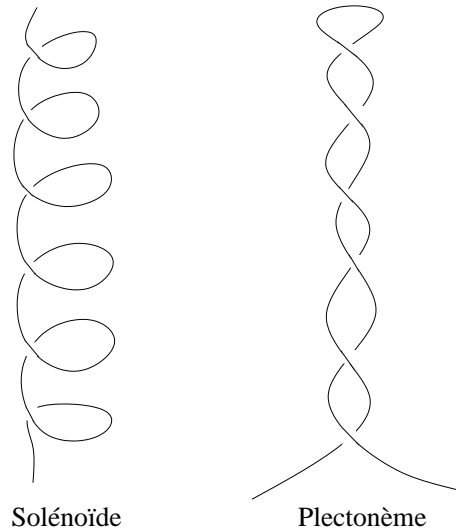


fig. 1.4: Deux superstructures courantes de l'ADN.

important en biologie. Ces structures tertiaires apparaissent lorsque l'on fait subir des tours à une extrémité de la molécule. On appelle ces tours des *supertours* pour faire la distinction avec les tours de la structure secondaire.

Chez les eucaryotes l'ADN est sous forme de chromosomes, un complexe formé avec des protéines (histones). Les procaryotes possèdent, en plus de leurs chromosomes, de l'ADN en structure fermée sur elle-même, que l'on appelle plasmide. Notons que des enzymes appelés *topoisomérases* peuvent modifier la structure tertiaire de la molécule pour démêler l'ensemble des chromosomes, notamment lors de la division cellulaire.

1.2 Les expériences de micromanipulation sur molécule unique

Grâce à des techniques chimiques, on accroche les extrémités d'une molécule d'ADN à divers objets qui permettent de manipuler la molécule comme avec des pinces. On attache généralement une bille dont on observe les mouvements avec un appareil optique. Des mesures de relations force–extension ont été réalisées dans un premier temps, montrant le comportement élastique de la molécule (Smith et coll., 1992) ou la surextension (Cluzel et coll., 1996). D'autres expériences ont permis de mesurer les effets de l'enroulement (Allemand, 1997; Léger et coll., 1999). C'est cette expérience que nous décrivons. Nous abordons le dispositif expérimental et nous expliquons ensuite comment on effectue les mesures.

1.2.a Principe

Comment attraper la molécule?

Les techniques de biologie moléculaire permettent de greffer par liaison covalente des *groupes fonctionnels* à l'ADN dans le but de manipuler les molécules (Allemand, 1997). La technique est la suivante : par *peignage* on étend les molécules dans une direction, ce qui permet d'effectuer un traitement chimique différent aux deux extrémités. Sur chacune de ces deux extrémités, on greffe une fonction chimique différente. Pour chacune d'elles il existe une fonction chimique complémentaire avec laquelle elle a une forte affinité. Ces deux groupes fonctionnels sont capables de s'attacher de façon très robuste.

Dispositif expérimental

Les expériences de micromanipulation effectuées avec une molécule unique d'ADN se présentent comme illustré sur la figure 1.5. Une des extrémités est d'abord attachée

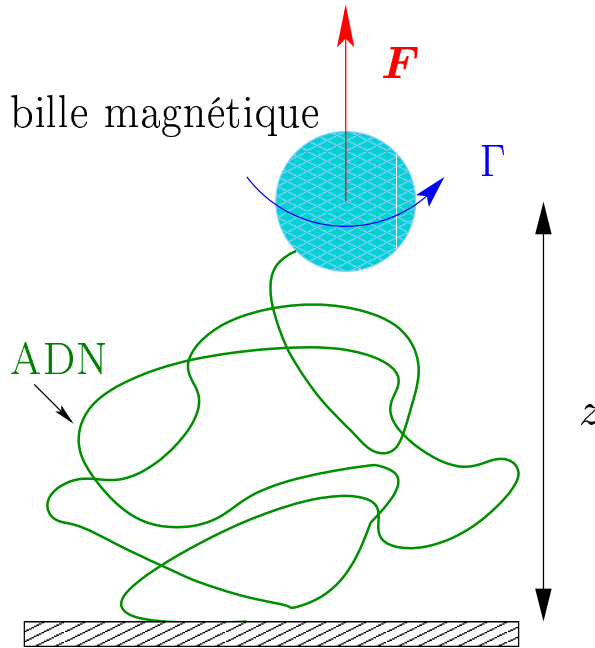


fig. 1.5: *Expérience de micromanipulation de l’ADN*

au substrat par une liaison digoxigénine–antidigoxigénine. Ensuite des billes recouvertes de streptavidine sont envoyées et se fixent à la biotine de l’autre extrémité. Les billes utilisées sont *magnétiques*, on les manipule grâce aux champs électrique et magnétique et on leur applique une force \mathbf{F} et un couple Γ . On n’observe pas directement l’ADN mais la position de la bille, grâce à un microscope sur lequel est branchée une caméra à transfert de charge (CCD).

1.2.b Les mesures

Mesure de l’extension

Pour mesurer z , on utilise l’image de la bille fournie par la caméra. L’image obtenue n’est pas uniforme : on observe des anneaux concentriques dont le profil varie en fonction de la distance de la bille à l’objectif*. On établit alors une correspondance entre la figure obtenue et la valeur de z . En pratique la calibration pour chaque diamètre de bille est faite une fois et la mesure de z est effectuée par un logiciel de traitement d’images.

*Il semble que l’origine précise de ces figures d’interférence soit encore mal comprise (Jean-François Allemand, communication privée, 2002).

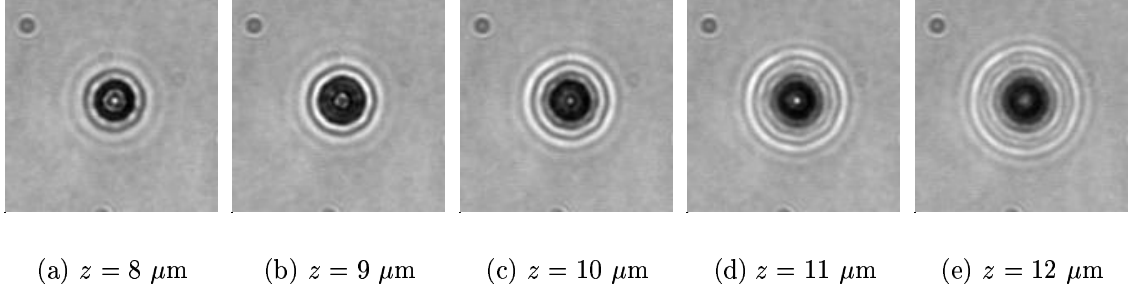


fig. 1.6: Exemples de figures d'interférence en anneaux observées au microscope pour l'image de la bille magnétique. On établit une correspondance univoque entre une figure et la valeur de z (images aimablement fournies par Jean-François Allemand).

Mesure de la force

La mesure de la force n'est pas directe*, elle se fait grâce aux fluctuations de la position de la bille, en prenant un modèle élastique. Sur la figure 1.7 on a représenté schématiquement le principe de ce calcul. La force de rappel $\delta \mathbf{F}$ vaut

$$\delta \mathbf{F} \simeq \frac{\delta x}{z} \mathbf{F}.$$

Comme elle est proportionnelle à δx , on a l'équivalent d'un ressort de raideur F/z . Il y a deux degrés de liberté horizontaux, dont l'énergie vaut en vertu du théorème d'équipartition

$$\frac{1}{2} \left(\frac{F}{z} \right) \langle (\delta x)^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

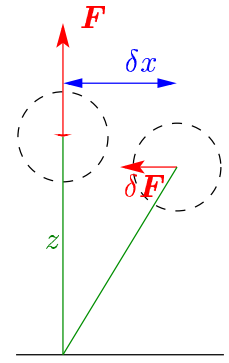


fig. 1.7: Mesure de \mathbf{F}

ce qui permet de mesurer la force à partir de mesures de fluctuations de position

$$F = k_B T \frac{z}{\langle (\delta x)^2 \rangle}. \quad (\text{I-1.1})$$

Mesure de l'angle de supertour

L'angle de supertour total χ est mesuré comme étant l'angle de rotation de la bille. Le champ magnétique imposé sur celle-ci par les aimants est suffisamment important pour que la rotation des aimants et la rotation de la bille soient *synchrones*. La mesure

* Contrairement aux expériences de (Smith et coll., 1992) où elle est calculée par la relation de Stokes $F = 6\pi\eta r v$ à partir de la vitesse.

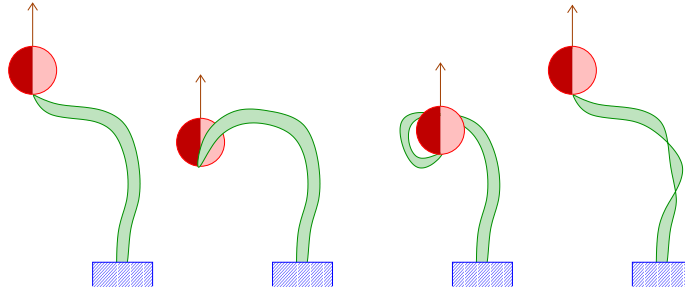


fig. 1.8: *Supertour induit par le mouvement de la bille. La bille ne tourne pas au cours des différentes étapes, mais son mouvement modifie l’angle de supertour de $\pm 4\pi$. Au cours du mouvement l’axe vertical passant par le centre de la bille coupe la molécule.*

de l’angle de supertour est directe. Cependant il ne faut pas négliger la possibilité pour la bille de passer « sous » la molécule (voir la figure 1.8). Ce mouvement a le même effet sur la molécule qu’une rotation de deux tours de la bille, alors que celle-ci *ne tourne pas*. Il faut noter que l’axe vertical passant par le centre de la bille coupe la molécule au cours de ce mouvement.

Notons a la taille de la bille. Pour effectuer le mouvement de la figure 1.8 elle doit se déplacer sur une distance de l’ordre de a . En l’absence de force, le temps caractéristique d’un tel mouvement est donné par

$$t \sim \frac{a^3 \eta}{k_B T} \quad (\text{I-1.2})$$

et pour une bille de taille micrométrique, ce temps est de l’ordre de plusieurs secondes. Si l’on applique une force F sur la bille, ce temps caractéristique évolue comme $\exp(Fa/k_B T)^*$. La force caractéristique $F_a = k_B T/a$ est de l’ordre du femtonewton, et pour des forces de quelques F_a ce processus est supprimé. Nous n’en tiendrons pas compte au cours de notre étude.

* La force totale exercée sur la bille est $F_{\text{totale}} \sim \eta a v + F$ avec $v \sim a/t$. Le travail de cette force étant de l’ordre de $k_B T$ on a

$$\frac{\eta a^3}{t} \simeq k_B T - Fa \simeq k_B T \exp\left(-\frac{Fa}{k_B T}\right).$$

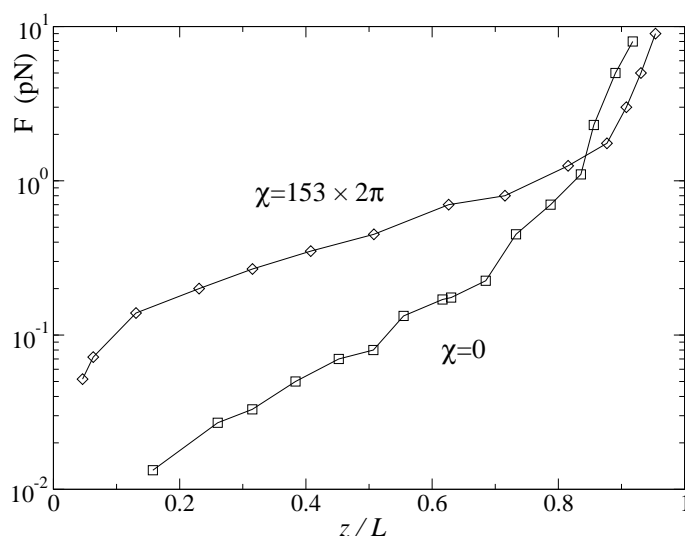


fig. 1.9: Deux courbes de relation force–extension mesurées sur une molécule d’ADN de longueur $L = 2,9 \mu\text{m}$. La courbe avec les symboles \square a été obtenue à partir d’une molécule à laquelle on n’a pas fait subir de supertour ($\chi = 0$) et la courbe avec les symboles \diamond a été obtenue après avoir fait subir à la bille 153 tours. D’après (Allemand, 1997).

1.2.c Résultats expérimentaux

Les deux courbes de la figure 1.9 présentent la relation force–extension pour une même molécule d’ADN surenroulée ou non. L’interprétation de ces courbes sera possible quand nous aurons construit un modèle pour décrire l’ADN et que nous aurons élaboré une théorie physique. C’est l’objectif des deux prochains chapitres.

1.3 Objectifs de la thèse

Nous nous intéressons au comportement physique de la molécule d’ADN lors des expériences de manipulation de molécules uniques. Notre travail consiste dans un premier temps à modéliser la double hélice d’un point de vue mathématique. Nous utilisons pour cela des concepts empruntés à la topologie et à la géométrie que nous adaptons à nos besoins. Cette construction est effectuée dans le chapitre suivant. Il ressort de ce travail préliminaire que le concept de vrille, que nous définissons dans la section 2.3, est crucial pour remplir notre objectif, car les fluctuations de la vrille décrivent les fluctuations thermiques la géométrie de la molécule. La formulation

mathématique de la vrille est l’objet d’un travail attentif, en particulier on montre que la formule dite de Fuller n’est pas générale.

Nous présentons dans le chapitre 3 les différents modèles de la théorie des polymères auxquels nous ferons appel pour interpréter nos résultats. On commence par chercher une description de la courbe de la figure 1.9. Le choix du modèle du ver s’impose, mais il ne prend pas en compte le supertour. On présente alors d’autres modèles cherchant à combler cette lacune. Celui de la tige élastique utilisant la formule de Fuller présente une divergence non physique. Il nous faut élucider l’origine de cette pathologie.

Nous présentons nos résultats numériques du calcul des fluctuations de la vrille dans le chapitre 4 en comparant les formules de Fuller et de Călugăreanu. Cette comparaison nous conduit à écarter la première. Nous étudions ensuite les fluctuations de la vrille en fonction de la longueur de la molécule et de la force imposée. De façon surprenante, il apparaît un épaulement dans cette dernière dépendance. Nous étudions la convergence de cet épaulement avec la longueur et nous expliquons son origine en introduisant la notion de segment retourné, dont le nombre reflète la quantité de boucle formées dans la chaîne.

Dans le chapitre 5, nous calculons un terme correctif à nos résultats du chapitre 4. La molécule d’ADN ne peut pas se croiser elle-même ce qui se traduit topologiquement par le fait que la configuration de nœud initiale est conservée. Nos simulations ne prennent pas cette restriction en compte. On introduit quelques notions de théorie des nœuds et on les emploie au tri des différentes conformations nouées pouvant apparaître dans les simulations. En introduisant la notion de vrille topologique, on est en mesure d’estimer la correction qu’il convient de faire aux résultats numériques du chapitre 4 pour prendre en compte la présence de nœuds parasites dans nos simulations.

Le chapitre 6 a pour but d’effectuer une analogie entre la molécule d’ADN et un rayon lumineux polarisé circulairement. On commence par quelques rappels d’optique puis on introduit la notion de diffusion multiple de la lumière et on montre que l’on a une analogie entre la rotation de la polarisation et l’enroulement de la double hélice de l’ADN dans un régime de diffusion multiple précis. Cette analogie nous permet de comprendre géométriquement le phénomène de perte de mémoire de la polarisation rectiligne en diffusion multiple ainsi que la formation de motifs à symétrie d’ordre quatre lorsque la lumière est observée en rétrodiffusion.

Chapitre 2

De la double chaîne à la notion de vrille

LORSQUE l'on manipule l'extrémité d'une molécule d'ADN, celle-ci se déforme en fonction des mouvements qu'on lui impose. Elle est également soumise à l'action de la température, et les fluctuations de sa géométrie, que l'on ne contrôle pas directement, sont de nature thermique. Montrons alors comment étudier ces fluctuations : sur la figure 2.1 on a dessiné un objet de section carrée jouant le rôle de molécule allongée. En haut de l'objet de gauche, la face colorée est exposée vers la droite, alors qu'en bas elle est exposée face à nous. Elle tourne d'un quart de tour. Or il n'y a pas de torsion et la rotation n'est due qu'à la géométrie tridimensionnelle de l'objet. Si on tire sur chacune des deux extrémités, la face colorée tourne d'un quart de tour entre le haut et le bas, mais parce que l'objet a une torsion. La géométrie spatiale de l'objet est devenue rectiligne et n'est plus la cause de la rotation de la face colorée. L'angle de rotation est devenu un angle de torsion. Ce phénomène de conversion est une illustration d'un théorème mathématique dû à Călugăreanu que nous redémontrons dans ce chapitre (section 2.3.b). Cet angle caractérise la géométrie d'une configuration, et ce sont ses fluctuations que nous étudions pour caractériser les fluctuations thermiques de la géométrie d'une molécule.

Dans les expériences de micromanipulation de l'ADN présentées au chapitre précédent ce mécanisme de conversion est aussi à l'œuvre mais on ne peut pas observer la forme de la molécule. Seules les mesures de la force, de l'extension et du nombre de

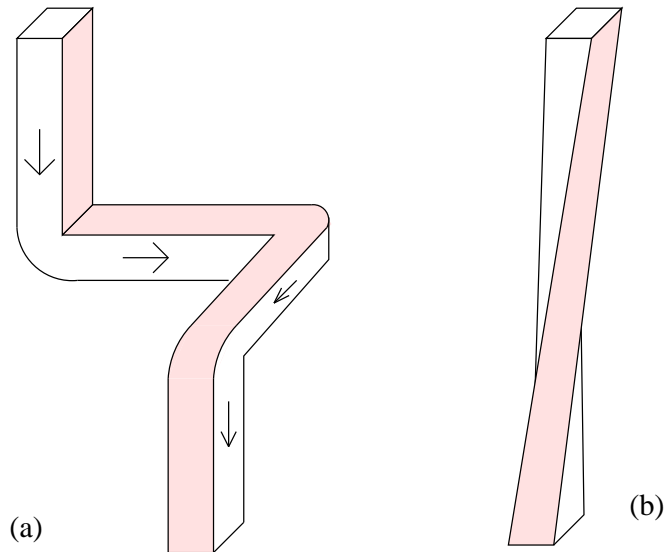


fig. 2.1: On a colorié une face de cet objet tridimensionnel. On constate que la forme induit une rotation de la face coloriée d'un quart de tour.

supertours sont possibles. Pour construire un modèle de l'ADN reliant ces quantités physiques nous décrivons les énergies de flexion et de torsion et les liens mathématiques qui existent entre elles.

Nous présentons les outils adaptés à une description de l'ADN compatible avec le théorème de Călugăreanu. On étudie tout d'abord les relations entre deux chaînes afin de traduire mathématiquement le fait que les deux brins d'ADN sont *enroulés* l'un autour de l'autre. Pour cela, nous devons introduire la notion de diagramme de lien (section 2.1) qui nous permet de mesurer l'*indice de liage* des deux brins. À partir des équations de Frénet–Serret nous abordons la notion de courbure (section 2.2.a) et celle de torsion (section 2.2.b). Alors que l'indice de liage décrit l'enroulement des deux brins à l'échelle globale, la torsion et la courbure décrivent l'échelle locale de la molécule. On montre que la torsion et l'indice de liage sont liés par le théorème de Călugăreanu (équation (I–2.17)) qui fait également intervenir une notion géométrique globale : la vrille, dont nous donnons différentes formulations, en particulier celle de Călugăreanu–White et celle de Fuller (section 2.3). Enfin on étend ces concepts, caractérisant initialement les doubles chaînes fermées, à des chaînes ouvertes dont les extrémités sont parallèles pour couvrir le cadre des expériences de micromanipulation.

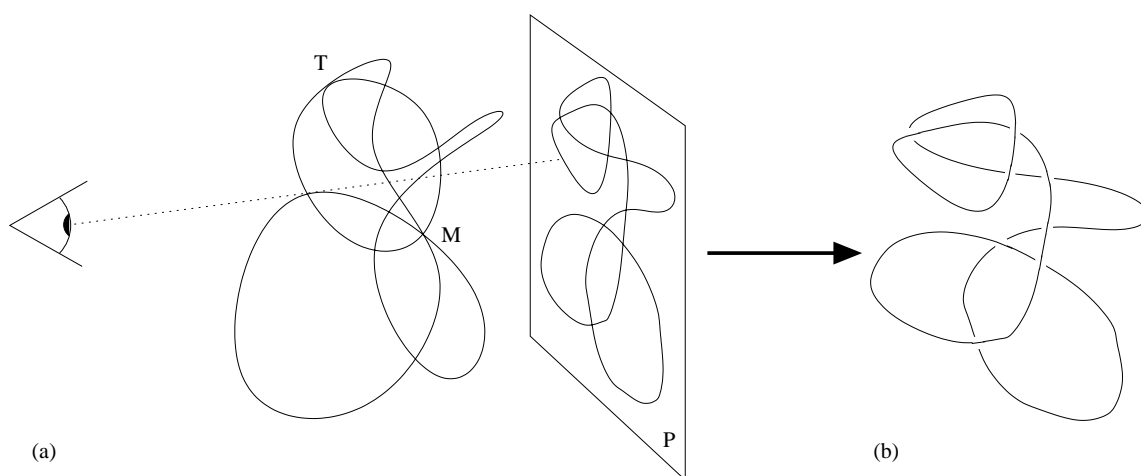


fig. 2.2: (a) Projection d'une courbe tridimensionnelle sur le plan P. La courbe est également projetée dans le plan de la feuille F. Dans la projection sur F, on observe un point triple (M) et un point de tangence (T), alors que la projection sur P ne contient que des points multiples doubles et aucun point de tangence. (b) Résultat de la projection. On obtient un diagramme représentant la courbe. Les positions relatives des portions de courbe sont repérées grâce à la convention de la figure 2.3(a).

2.1 Outils mathématiques

2.1.a Les diagrammes de lien

Projection plane d'un lien

Pour représenter les courbes de l'espace sur le plan de la feuille, la solution la plus simple consiste à projeter la courbe, selon une direction \hat{u} (voir figure 2.2(a)). On obtient alors comme image une courbe plane. Afin de conserver l'information tridimensionnelle on garde en mémoire les positions relatives des points doubles dans la direction d'observation. Deux difficultés peuvent se présenter : les points multiples, c'est-à-dire les points du plan par lesquels la projection de la courbe passe plusieurs fois ; et les points de tangence, qui sont les points où deux parties de la courbe projetée sont tangentes. Si la courbe est suffisamment régulière, sa projection dans une direction \hat{u} choisie au hasard n'aura que des points multiples *doubles* avec une probabilité de 1. Les points de tangence sont tout autant improbables. Et désormais nous considérerons que les projections n'ont ni point de tangence ni points multiples d'ordre supérieur à deux. Les courbes projetées permettent de construire les diagrammes de lien.

Les croisements

Pour ne perdre aucune information lors de l’opération de projection du lien, on garde en mémoire quel segment est le plus proche de l’observateur en « cachant » le segment le plus éloigné autour du croisement (figure 2.3(a)). On obtient ainsi une représentation imagée des courbes tridimensionnelles appelée **diagramme**, comme par exemple la figure 2.2(b). De même que le brin d’ADN est orienté, on aura parfois besoin d’orienter les différentes courbes. Les résultats resteront qualitativement inchangés si on change d’orientation, mais cela permet de définir l’**indice de croisement** (figure 2.3(b)). Cet indice ne dépend pas du côté de la courbe où l’on se situe pour une direction donnée.

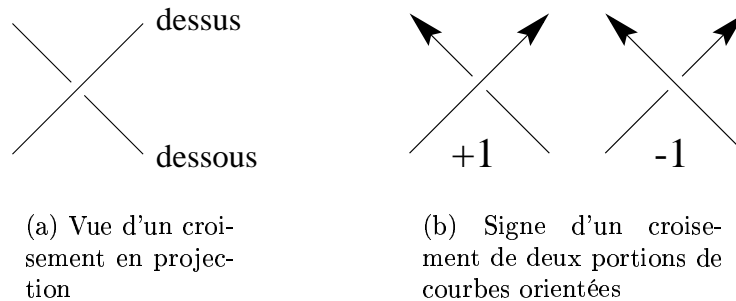


fig. 2.3: Représentation plane des croisements de courbes tridimensionnelles

Remarque Nous avons construit les diagrammes de lien à partir d’une direction de projection arbitraire. Or les résultats ne doivent pas dépendre de cette direction mais seulement de la géométrie des courbes elles-mêmes. Il existe deux façons d’obtenir un objet mathématique à partir des diagrammes :

- (i) faire la moyenne d’une quantité calculée pour chaque diagramme dans toutes les directions de projection ;
- (ii) ou bien trouver des relations entre tous les diagrammes d’un même lien et construire une quantité qui est la même pour chacun d’eux.

La méthode (i) est géométrique, elle sera utilisée pour définir la *vrille*. La seconde est topologique, elle est liée à la notion d’*isotopie* que nous définissons maintenant.

2.1.b L’homotopie et l’isotopie

Définitions

Les propriétés topologiques d’une courbe ne dépendent pas de la position de ses points. Par exemple, le plan du métro n’est pas une carte exacte du réseau

souterrain, seules sont importantes les connexions entre les différentes stations et les correspondances. Si le réseau de tunnels est modifié sans que ni les stations des lignes ni les correspondances ne soient modifiées, le plan est inchangé. On dit que les deux réseaux sont **homotopes**. De même, les propriétés topologiques d'un polymère fermé sont conservées si on le déforme *sans le couper*, elles sont *invariantes* par homotopie dans l'espace.

On obtient deux diagrammes différents représentant un même lien si on déforme ce lien sans qu'à aucun moment deux portions de courbes ne passent par un même point. Cela correspond à l'idée de déformation d'un objet solide sans le casser. La géométrie de l'objet *change* au cours d'un tel processus et par conséquent le diagramme de projection aussi. Deux diagrammes obtenus à partir d'une même courbe avant et après déformation sont dits **isotopes**. L'isotopie est une *relation d'équivalence*.

Si on change la direction de projection cela revient à déformer le lien sans le couper. Deux diagrammes obtenus par la projection selon différentes directions d'un lien seront donc isotopes. Si deux diagrammes sont isotopes, cela signifie qu'ils ont été obtenus avec deux liens homotopes pas nécessairement projetés dans la même direction. Dans le paragraphe suivant nous traduisons concrètement la relation d'isotopie entre diagrammes

Les modifications de Reidemeister

Un diagramme reste dans la même classe d'homotopie si on le déforme sur une portion située entre deux croisements, aussi longtemps qu'on ne crée ni ne supprime aucun croisement. Lorsque de tels croisements interviennent, on quitte la classe d'homotopie. Quelles sont les relations entre classes d'homotopie (diagrammes) qui permettent de rester dans la même classe d'isotopie, c'est-à-dire qui décrivent un même objet? Reidemeister a montré que le nombre de façons de changer les croisements en restant dans la même classe d'isotopie est réduit à trois. Ces modifications sont présentées sur la figure 2.4. Toute déformation, tout changement de direction de projection se traduit par une succession de diagrammes reliés entre eux par des modifications de Reidemeister. Réciproquement deux diagrammes tels qu'il existe une succession de mouvements de Reidemeister permettant de transformer l'un en l'autre sont isotopes.

2.1.c Indice de liage L_k entre deux courbes

L'enroulement des deux brins d'ADN l'un autour de l'autre leur interdit de se séparer sans se casser. Cet attachement est précisé par un nombre, qui sera par exemple intuitivement le nombre de tours que fait chaque brin autour de l'autre. Mais nous devons nous doter d'une mesure non ambiguë. Nous construisons à partir du *diagramme* des deux brins un *indice de liage*, invariant par isotopie. On verra

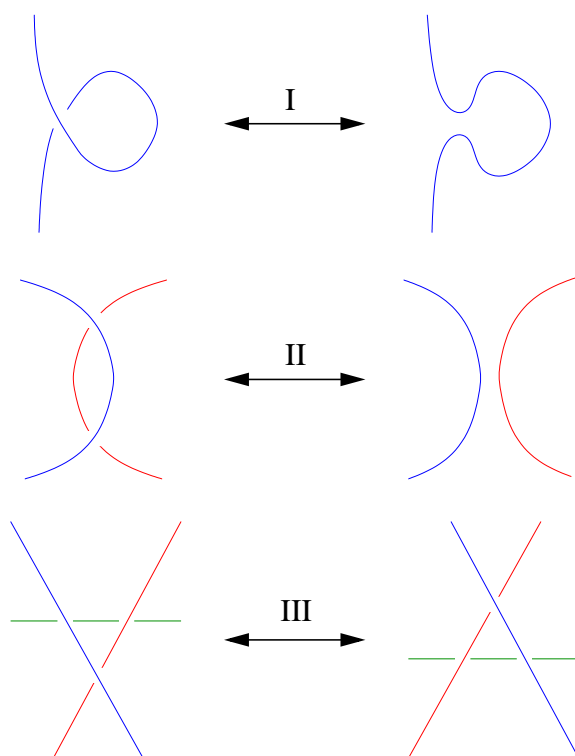


fig. 2.4: Les trois modifications de Reidemeister qui permettent de trouver tous les diagrammes isotopes à un diagramme donné. Les déformations d'un fil (sans le couper), et les changements de direction d'observation se traduisent tous par une succession de ces trois modifications.

ensuite comment cet indice se calcule à l'aide d'une formule analytique qui sera plus aisée à manipuler dans certains cas.

Définition

On définit l'**indice de liage** entre deux courbes comme étant la demi-somme des indices de croisement pour chaque croisement d'une courbe orientée avec l'autre, selon la règle décrite sur la figure 2.3(b). C'est un invariant d'isotopie, car il est inchangé par les modifications de Reidemeister de type II et III définies sur la figure 2.4 (les modifications de type I ne sont pas concernées ici puisqu'elles concernent uniquement un croisement d'une courbe avec elle-même). La figure 2.5(a) présente un exemple de deux courbes avec $Lk = 2$.

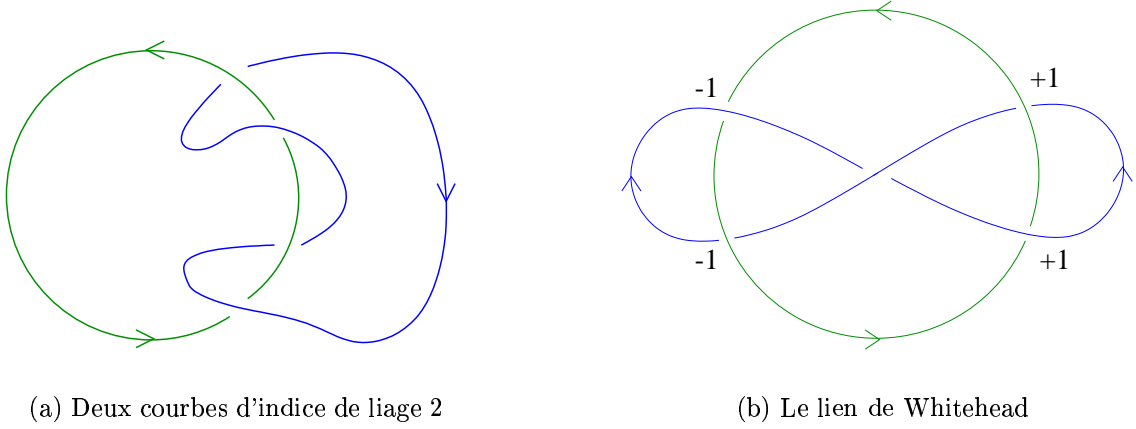


fig. 2.5: Deux exemples de courbes liées. (a) Les indices des quatre croisements sont les mêmes (+1 avec les orientations indiquées). C'est une preuve que les deux courbes ne peuvent pas être séparées si on les déforme sans les couper. (b) Le lien de Whitehead est un exemple de deux courbes liées dont l'indice de liage vaut 0. Pour démontrer que ces courbes ne peuvent pas être séparées, il faut utiliser un autre invariant de lien comme le polynôme de Conway ou de Jones.

Formulation analytique

Pour calculer l'indice de liage de deux courbes $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$ à partir de leurs équations, Gauss a trouvé une formule intégrale* :

* Pour comprendre l'origine de son expression on considère une courbe comme un conducteur parcouru par un courant et on calcule l'intensité passant à travers une surface délimitée par l'autre courbe. Par exemple supposons que \mathcal{C}_1 soit parcourue par un courant $J \neq 0$, et appelons \mathbf{r}_i les coordonnées d'un point de \mathcal{C}_i ($i=1$ ou 2). Un segment infinitésimal $d\mathbf{r}_1$ de \mathcal{C}_1 a un vecteur densité de courant $J d\mathbf{r}_1$ d'après la loi de Biot et Savart, l'induction créée par ce segment au point \mathbf{r}_2 est

$$d\mathbf{B} = \frac{\mu_0 J}{4\pi} \frac{d\mathbf{r}_1 \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\|^3}. \quad (\text{I-2.1})$$

L'intensité qui passe à travers une surface S_2 de bord \mathcal{C}_2 se déduit du théorème d'Ampère

$$I = \iint_{S_2} \mathbf{j} \cdot d^2\mathbf{s} = \frac{1}{\mu_0} \iint_{S_2} \mathbf{rot}_2(\mathbf{B}) \cdot d^2\mathbf{s} = \frac{1}{\mu_0} \oint_{\mathcal{C}_2} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{\mu_0} \oint_{\mathcal{C}_2} d\mathbf{r}_2 \cdot \left(\int d\mathbf{B} \right) \quad (\text{I-2.2})$$

(l'indice $_2$ indique que l'on dérive par rapport à \mathbf{r}_2). On doit ensuite intégrer sur \mathbf{r}_1 et on obtient ainsi la formule donnant l'intensité $I(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2)$ qui traverse \mathcal{C}_2 si \mathcal{C}_1 est parcourue par un courant J :

$$I(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) = \frac{J}{4\pi} \oint_{\mathcal{C}_1} \oint_{\mathcal{C}_2} d\mathbf{r}_1 \times \frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}{\|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\|^3} \cdot d\mathbf{r}_2. \quad (\text{I-2.3})$$

$$Lk(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2) = \frac{1}{4\pi} \oint_{\mathcal{C}_1} d\mathbf{r}_1 \cdot \oint_{\mathcal{C}_2} d\mathbf{r}_2 \times \frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}{\|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\|^3}. \quad (\text{I-2.4})$$

Ce nombre est entier. Pour s'en convaincre, on remarque que $d\mathbf{r}_1 \cdot \oint_{\mathcal{C}_2} d\mathbf{r}_2 \times \frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}{\|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\|^3}$ est la variation de l'angle solide sous lequel est vue la courbe \mathcal{C}_2 entre les points \mathbf{r}_1 et $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ de la courbe \mathcal{C}_1 . Lorsque l'on parcourt \mathcal{C}_1 , la variation totale est nécessairement un multiple de 4π . On voit de plus grâce à cette interprétation, que la formule (I-2.4) est le nombre de tours que fait \mathcal{C}_2 autour de \mathcal{C}_1 .

Exemple Appliquons cette formule au cas d'une droite $\{(a, 0, z) | z \in \mathbf{R}\}$ orientée dans le sens des z croissants et du cercle $\{R \cos \theta, R \sin \theta, 0 | \theta \in [0, 2\pi]\}$ orienté dans le sens usuel. L'intégrale se calcule en posant $z = \sqrt{R^2 - 2aR \cos \theta + a^2} \operatorname{sh} t$

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{aR \cos \theta - R^2}{(R^2 - 2aR \cos \theta + a^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{a \cos \theta - R}{R^2 - 2aR \cos \theta + a^2} R d\theta$$

Cette dernière intégrale s'écrit sous une forme complexe $\frac{1}{2\pi} \operatorname{Im} \oint \frac{d(Re^{i\theta})}{Re^{i\theta} - a}$. En vertu du théorème de Cauchy, la valeur de la formule de Gauss est donc 1 si $a < R$ et 0 sinon.

Propriétés

Les propriétés de Lk se déduisent de sa définition et de l'équation (I-2.4).

- (i) $Lk(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1) = Lk(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2)$;
- (ii) $Lk(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2)$ est inchangé si les deux courbes sont transformées par la même transformation directe : translation, rotation et dilatation de rapport positif. Il est plus généralement invariant par les transformations conformes ;
- (iii) $Lk(\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2)$ est changé en son opposé par les transformations indirectes : réflexions et inversion* ;
- (iv) l'indice de liage de deux courbes non liées est 0, mais deux courbes d'indice de liage nul ne sont pas nécessairement déliées comme le montre la figure 2.5(b).

* On trouve souvent dans la littérature une autre définition de l'indice de liage qui est la valeur absolue de celle que nous avons adoptée. Le but de cette définition est d'avoir un nombre positif et invariant par les transformations indirectes. Dans ce travail l'indice de liage est algébrique dans le but de montrer le théorème de Călugăreanu.

2.2 *Le trièdre de Frénet*

Les deux brins de l'ADN sont proches l'un de l'autre, si bien qu'à grande distance, on ne voit effectivement qu'une courbe. Ce sont les liaisons hydrogène entre bases qui assurent la cohésion de la molécule (voir chapitre 1). L'énergie de cette liaison se traduit localement par des forces s'opposant à la flexion et à la torsion. Ces deux notions sont exprimées par les équations de Frénet–Serret que l'on rappelle brièvement.

La description de la molécule en tant que courbe unique dans l'espace est paramétrée par son abscisse curviligne s

$$\begin{aligned} \mathbf{r} : [0, L] &\longrightarrow \mathbf{R}^3 \\ s &\longmapsto \mathbf{r}(s) \end{aligned} \quad \text{et on pose } \hat{\mathbf{t}}(s) \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial s}. \quad (\text{I-2.5})$$

Comme s désigne l'abscisse curviligne, le vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}(s)$ est toujours de norme unité. Les équations de Frénet–Serret construisent un trièdre direct à partir du vecteur $\hat{\mathbf{t}}$.

2.2.a *La courbure*

On définit le vecteur normal unitaire $\hat{\mathbf{n}}$ et la **courbure** κ par l'équation

$$\kappa \hat{\mathbf{n}} \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\partial \hat{\mathbf{t}}}{\partial s} \quad (\text{I-2.6})$$

La force de résistance à la flexion de la molécule d'ADN vient d'une énergie dont l'expression générale est

$$E_{\text{flexion}} = \frac{A}{2} \int \kappa^2 = \frac{A}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{t}}}{\partial s} \right)^2 ds \quad (\text{I-2.7})$$

Nous avons supposé que le module de flexion A est constant le long de la molécule. Il dépend en réalité de la nature locale de la molécule et est susceptible d'être non uniforme (Nelson, 1998), ce qui se traduit par un module de flexion effectif (Bensimon et coll., 1998).

2.2.b *La torsion*

Le troisième vecteur du trièdre est la binormale $\hat{\mathbf{b}}$ définie par

$$\hat{\mathbf{b}} \stackrel{\text{déf.}}{=} \hat{\mathbf{t}} \times \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{I-2.8})$$

de sorte que le trièdre $(\hat{\mathbf{t}}, \hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{b}})$ est orthonormal direct. De plus la dérivée du vecteur binormal définit la torsion de Frénet

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{b}}}{\partial s} \stackrel{\text{déf.}}{=} -\tau \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{I-2.9})$$

En conséquence des équations (I-2.6) et (I-2.9) on a

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{n}}}{\partial s} = -\kappa \hat{\mathbf{t}} + \tau \hat{\mathbf{b}}. \quad (\text{I-2.10})$$

À petite échelle le comportement mécanique de la molécule soumise à une rotation est le même que celui d'une barre de module de torsion C (Bouchiat et Mézard, 2000) : pour une torsion d'angle θ le couple exercé à l'extrémité est

$$\Gamma = C\theta. \quad (\text{I-2.11})$$

On note $\omega(s)$, la **torsion interne**, c'est-à-dire l'angle de rotation par unité de longueur d'un brin de l'ADN autour de l'axe de la molécule. L'ADN possède une torsion interne spontanée notée ω_0 . Le nombre total de tour de rotation de la molécule en plus de cette rotation spontanée est appelé **torsade*** et on le note Tw . Pour un objet de longueur L

$$Tw \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_0^L (\tau(s) + \omega(s) - \omega_0) ds. \quad (\text{I-2.12})$$

L'énergie de torsion est due à la différence locale entre torsion locale et torsion interne spontanée (Marko et Siggia, 1994; Bouchiat et Mézard, 2000)

$$E_{\text{torsion}} = \frac{C}{2} \int (\tau(s) + \omega(s) - \omega_0)^2 ds. \quad (\text{I-2.13})$$

Ici aussi on a supposé que le module de torsion C est constant le long de la molécule.

2.3 La vrille

L'indice de liage est défini globalement alors que la courbure et la torsion sont définies localement. On considère les deux brins comme tendant tous les deux vers une courbe limite, qui sera caractérisée par une nouvelle quantité, que nous nommons la **vrille**[†]. On en établit plusieurs expressions chacune étant utile à la compréhension d'un aspect de cette quantité qui peut paraître mystérieuse au premier abord.

* « twist » en anglais, on trouve parfois le terme « **indice de torsion** ».

† « writhe » en anglais. Le terme « entortillement » est parfois utilisé.

2.3.a L'indice de vrille d'un diagramme

Les deux brins, d'équations $\mathbf{r}_1(s)$ et $\mathbf{r}_2(s)$, n'ont pas de point d'intersection. On définit leur distance par

$$\delta \stackrel{\text{déf.}}{=} \sup_{s \in [0, L]} \|\mathbf{r}_2(s) - \mathbf{r}_1(s)\| \quad (\text{I-2.14})$$

de sorte que lorsque $\delta \rightarrow 0$ les deux courbes se rapprochent de la courbe limite. Seule la structure tertiaire de l'ADN restera définie, la structure secondaire, décrite par l'enroulement des deux brins, deviendra *sous-jacente*. L'indice de liage des deux brins défini dans la section 2.1.c reste inchangé pour toutes les valeurs de $\delta > 0$.

De la même façon que l'on avait défini l'indice de liage on définit l'**indice de vrille** $V_r(\hat{\mathbf{u}})$ d'une courbe unique comme l'indice de liage de la courbe *avec elle-même*. Il se calcule donc comme la demi-somme des indices de croisement définis par la figure 2.3(b). L'indice de vrille n'est pas invariant par isotopie, car il n'est pas invariant par les modifications de Reidemeister de type I (figure 2.4). Dans la suite, la notation $V_r(\hat{\mathbf{u}})$ désigne l'indice de vrille de la courbe limite vue dans la direction $\hat{\mathbf{u}}$ quand $\delta \rightarrow 0$.

Comme on l'a déjà observé (remarque page 16) pour obtenir un nombre qui ne dépend que de la forme d'un lien, il suffit de calculer un nombre dépendant *a priori* de la direction de projection et d'en faire la moyenne sur l'ensemble de ces directions. Il est ainsi défini sans ambiguïté. On notera $\langle f \rangle$ la moyenne de $f(\hat{\mathbf{u}})$ prise sur toutes les directions $\hat{\mathbf{u}}$ de l'espace

$$\langle f \rangle \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} f(\hat{\mathbf{u}}) d\hat{\mathbf{u}}. \quad (\text{I-2.15})$$

2.3.b Le théorème de Călugăreanu

Sur la figure 2.6 on a représenté les deux brins tendant vers une courbe unique. Étudions les différents types de croisement :

- P : les croisements d'une courbe avec l'autre qui se situent à des points d'abscisses proches sur les deux courbes. Le total de leur indices, $x_P(\hat{\mathbf{u}})$, est le double du nombre de fois qu'une courbe tourne autour de l'autre, et correspond au double de la torsade (I-2.12). Dans la limite $\delta \rightarrow 0$ il décrit la structure secondaire de la molécule. Ce nombre n'est pas invariant par isotopie.
- L : les croisements d'une courbe avec l'autre n'entrant pas dans la catégorie P . Ces croisements ne disparaissent pas dans le processus de prise de la limite $\delta \rightarrow 0$. On note $x_L(\hat{\mathbf{u}})$ le total des indices de croisements de type L . Ce nombre dépend de la direction de projection $\hat{\mathbf{u}}$.
- V : les croisements d'une courbe avec elle-même. Dans la limite $\delta \rightarrow 0$ ils disparaissent partout sauf aux points qui ont des croisements de type L . Dans cette limite, la demi-somme des indices des croisements de type L est $\frac{1}{2}x_L(\hat{\mathbf{u}}) = V_r(\hat{\mathbf{u}})$.

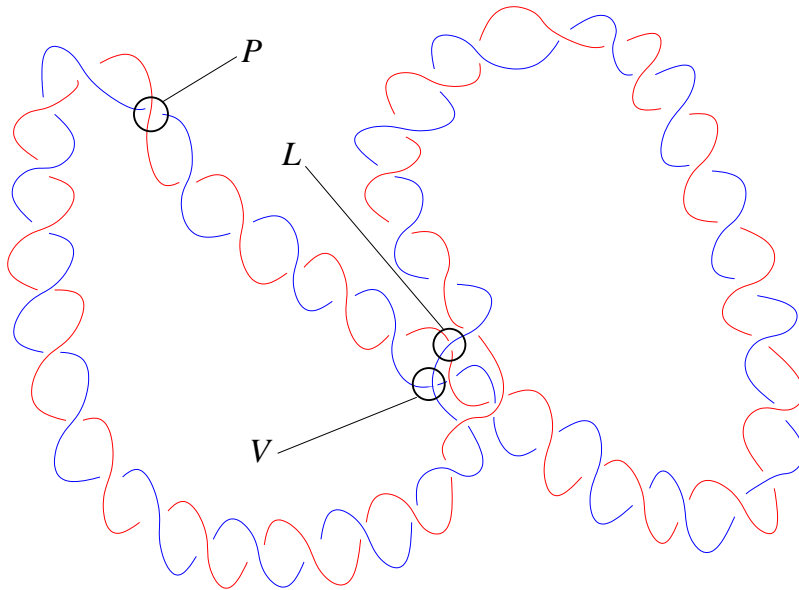


fig. 2.6: On a représenté ici deux courbes ayant des formes globales proches. Les croisements de ce diagramme peuvent se séparer en trois catégories : les croisements d'une courbe avec l'autre à des points d'abscisses proches (P), les croisements d'une courbe avec l'autre à des points d'abscisses éloignées (L) et les croisements d'une courbe avec elle-même (V). L'enroulement d'une courbe autour de l'autre reproduit la structure secondaire de l'ADN (figure 1.3).

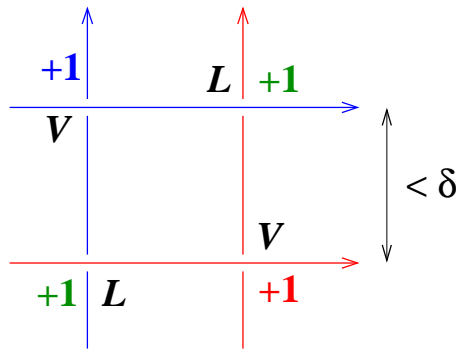


fig. 2.7: Vue en détail d'un croisement d'une courbe double. Les croisements de type L et V sont indiqués. Le total des indices de ces deux types est le même. Il dépend de la direction de projection.

Étudions alors l'indice de liage dans la limite $\delta \rightarrow 0$

$$\begin{array}{rcll}
 Lk \text{ calculé dans la direction } \hat{\mathbf{u}} & Lk & = & \frac{1}{2}x_P(\hat{\mathbf{u}}) + \frac{1}{2}x_L(\hat{\mathbf{u}}) \\
 & \downarrow & & \downarrow \quad \downarrow \\
 \delta \rightarrow 0 & Lk & = & Tw + \frac{1}{2}Vr(\hat{\mathbf{u}}) \quad (\text{I-2.16}) \\
 \text{moyenne sur } \hat{\mathbf{u}} & \langle Lk \rangle = Lk & = & Tw + \langle Vr \rangle
 \end{array}$$

La quantité $\langle Vr \rangle$ est appelée la **vrille** de la courbe limite. Elle est notée Wr dans la suite. Nous venons d'établir un résultat connu sous le nom de théorème de Călugăreanu (Călugăreanu, 1959) :

$$\boxed{Lk = Tw + Wr} \quad (\text{I-2.17})$$

avec

$$Wr \stackrel{\text{déf.}}{=} \langle Vr \rangle . \quad (\text{I-2.18})$$

Sous sa forme originale le théorème de Călugăreanu s'écrit

$$Wr + \frac{1}{2\pi} \oint \tau ds = Wr^t,$$

où Wr^t est un entier ne dépendant que du nœud formé par la courbe (voir la section 5.3.b). C'est White qui l'a adapté à l'ADN en prenant en compte une torsion interne.

2.3.c Exemple

Revenons à la figure 2.1. La figure 2.1(a) représente un objet de section carrée qui n'a pas de torsion ($Tw = 0$), mais dont la face colorée tourne d'un quart de tour entre le haut et le bas de la figure, ce qui signifie que $Lk = \frac{1}{4}$, on en déduit que cet objet possède une vrille de $Wr = \frac{1}{4}$. Sur la figure 2.1(b) en revanche, la vrille est nulle car l'objet est rectiligne ($Wr = 0$), mais on a toujours $Lk = \frac{1}{4}$ car la face colorée tourne entre le haut et le bas du même angle que sur la figure (a). On voit également que $Tw = \frac{1}{4}$ car la barre possède une torsion et tourne d'un quart de tour. Cette analyse se résume dans les égalités suivantes

$$Lk = Tw + Wr \quad (\text{I-2.17})$$

$$\frac{1}{4} = 0 + \frac{1}{4} \quad (\text{fig. 2.1(a)})$$

$$\frac{1}{4} = \frac{1}{4} + 0 \quad (\text{fig. 2.1(b)})$$

Le théorème de Călugăreanu nous apprend que la torsion d'un objet, à laquelle est associée une énergie de torsion (I-2.13) se transforme en vrille par déformation

de la structure tertiaire. Cette vrille est associée à une énergie de courbure que nous avons déjà évoquée et qui sera introduite dans les modèles de l'ADN. Les fluctuations thermiques de la géométrie de la molécule, liées aux énergie de torsion et de courbure, s'étudient grâce aux fluctuations de la vrille. On intégrera la notion de vrille dans un modèle de polymère, appelé modèle du ver, au chapitre suivant.

2.4 Les formulations mathématiques de la vrille

Voyons maintenant comment les expressions mathématiques permettant de calculer la vrille se déduisent de la démonstration du théorème de Călugăreanu. Nous donnons ici trois expressions : la formule de Tait qui découle directement de notre construction, la formule de Călugăreanu et la formule de Fuller construite à partir d'un point de vue intrinsèque à la molécule. Nous utiliserons, qualitativement ou quantitativement, ces trois formules, en choisissant la plus adaptée au contexte.

2.4.a La formule de Tait

On utilise tout d'abord la définition la définition (I-2.18). Il s'agit simplement de

$$W_{\vec{r}} = \langle V_{\vec{r}} \rangle = \int_{S^2} V_{\vec{r}}(\hat{\mathbf{u}}) d\hat{\mathbf{u}}, \quad (\text{I-2.19})$$

que l'on connaît aussi sous le nom de formule de Tait*.

2.4.b La formule de Călugăreanu

Il est aussi possible d'utiliser la formule analytique de l'indice de liage (I-2.4). D'après la définition de l'indice de vrille, il faut calculer l'indice de liage de la courbe limite \mathcal{C} avec elle-même.

$$W_{\vec{r}}(\mathcal{C}) = Lk(\mathcal{C}, \mathcal{C}) = \frac{1}{4\pi} \oint_{\mathcal{C}} d\mathbf{r} \cdot \oint_{\mathcal{C}} d\mathbf{r}' \times \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}}{\|\mathbf{r}' - \mathbf{r}\|^3}. \quad (\text{I-2.20})$$

La formule ci-dessus est appelée formule de Călugăreanu du nom du mathématicien qui a le premier compris que la formule de Gauss (I-2.4) est également pertinente avec une courbe unique (Călugăreanu, 1959). White a généralisé cette formule pour des objets de dimension quelconque, vérifiant une relation de type (I-2.17) (White, 1969). Historiquement c'est Edwards qui a le premier utilisé cette formule en physique des polymères (Edwards, 1968), dans le but de déterminer s'ils étaient noués ou non.

* Signalons l'existence d'une formule similaire pour la courbure totale : si $K(\hat{\mathbf{u}})$ est la courbure totale de la projection plane orthogonalement au vecteur $\hat{\mathbf{u}}$ de la courbe \mathcal{C} alors $\oint_{\mathcal{C}} \kappa ds = \langle K(\hat{\mathbf{u}}) \rangle$ (Fáry, 1948).

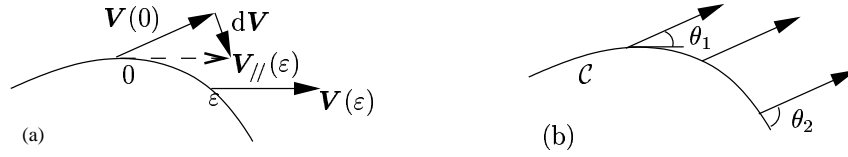


fig. 2.8: (a) *Définition du transport parallèle.* La variation $d\mathbf{V} = \mathbf{V}(0) - \mathbf{V}(\varepsilon)$ est calculée dans le plan. La translation qui transforme $\mathbf{V}(\varepsilon)$ en $\mathbf{V}_{//}(\varepsilon)$ est faite depuis l'extérieur de la courbe. Le vecteur \mathbf{V} est transporté parallèlement si $d\mathbf{V}/\varepsilon \rightarrow 0$ lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$. (b) *Vecteur \mathbf{V} transporté parallèlement.* Ici la courbure de la trajectoire implique une rotation du vecteur \mathbf{V} par rapport à la tangente à \mathcal{C} . L'angle de rotation $\theta_2 - \theta_1$ est la courbure de l'arc. Le transport parallèle sur le plan est trivial car il n'y a pas de courbure. Le transport parallèle sur la sphère n'est plus trivial (voir figure 2.9).

Plus tard il a été montré que cette formule ne peut pas indiquer si une courbe est nouée (en effet elle n'est pas invariante par isotopie [définie section 2.1.b], alors que la notion de nœud l'est) et qu'il fallait utiliser d'autres objets invariants par isotopie pour détecter les nœuds (Vologodskii et coll., 1974) (voir le chapitre 5).

2.4.c La formule de Fuller

Une approche du théorème de Călugăreanu a été proposée par Fuller. Elle fait appel à la notion de transport parallèle. Nous l'illustrons ici en nous plaçant du point de vue intrinsèque, c'est-à-dire que nous imaginons être un marcheur microscopique se déplaçant le long de la molécule d'ADN. Nous utilisons la théorie de Riemann qui permet de décrire les objets courbés d'un point de vue *intrinsèque*, avec des outils locaux.

Le point de vue intrinsèque

Imaginons que nous nous avançons sur la courbe médiane \mathcal{C} située entre les deux brins d'ADN, et que nous souhaitons mesurer la vrille de la molécule dans une conformation fixée. Pour cela on mesure la torsade telle qu'on la voit « de l'intérieur ».

Calcul de la torsade et transport parallèle

Pour calculer la torsade, on parcourt la molécule une fois en déplaçant un vecteur. Lorsque l'on revient au point de départ, le vecteur a tourné d'un certain angle θ . Pour en déduire la torsade il faut ajouter le terme $\Omega = \int (\omega - \omega_0) ds$ décrivant la rotation interne de la double hélice. Précisons comment le déplacement du vecteur \mathbf{V} doit se faire. Au point de départ, $\mathbf{V} = \mathbf{V}_i$. On doit le faire évoluer le long de la courbe (le

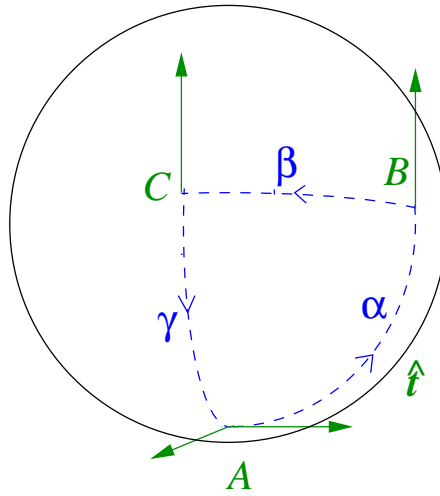


fig. 2.9: *Transport parallèle sur la sphère du vecteur tangent. Le vecteur est transporté sur le chemin ABCA les long des arcs α , β et γ . À chaque instant, il est parallèle à lui-même. Cependant lorsqu'il revient au point A, il a tourné de $\pi/2$. Cet angle est la courbure totale de la surface de périmètre ABC.*

transporter) de sorte qu'il pointe, du point de vue intrinsèque, toujours dans la même direction. On effectue ainsi un transport parallèle. Le transport parallèle est illustré sur les figures 2.8 et 2.9 (voir aussi (Misner et coll., 1973)). Le transport parallèle de \mathbf{V} est nécessairement une rotation dans le plan $(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{b}})$. On déduit des équations de Frénet et de la définition de la dérivation covariante de Levi-Civita,

$$D\mathbf{V} \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial s} - \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial s} \cdot \hat{\mathbf{t}} \right) \hat{\mathbf{t}}, \quad (\text{I-2.21})$$

l'expression de la rotation du vecteur \mathbf{V} dans le repère $(\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{b}})$, due au transport parallèle (c'est-à-dire la solution de l'équation $D\mathbf{V} = 0$)*

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial s} = \tau(s) \hat{\mathbf{t}} \times \mathbf{V}. \quad (\text{I-2.22})$$

Lorsque l'on revient au point de départ après avoir parcouru \mathcal{T} une seule fois, le vecteur final \mathbf{V}_f fait un angle θ avec \mathbf{V}_i . C'est un angle dans le plan, il ne se mesure

* plus explicitement, on a $D\mathbf{V} = 0$, $D\hat{\mathbf{n}} = \tau\hat{\mathbf{b}}$ et $D\hat{\mathbf{b}} = -\tau\hat{\mathbf{n}}$. Alors

$$\begin{cases} D(\mathbf{V} \cdot \hat{\mathbf{n}}) = \mathbf{V} \cdot D\hat{\mathbf{n}} = \mathbf{V} \cdot \tau\hat{\mathbf{b}} = \tau \mathbf{V} \cdot \hat{\mathbf{b}} \\ D(\mathbf{V} \cdot \hat{\mathbf{b}}) = \mathbf{V} \cdot D\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{V} \cdot (-\tau\hat{\mathbf{n}}) = -\tau \mathbf{V} \cdot \hat{\mathbf{n}}. \end{cases}$$

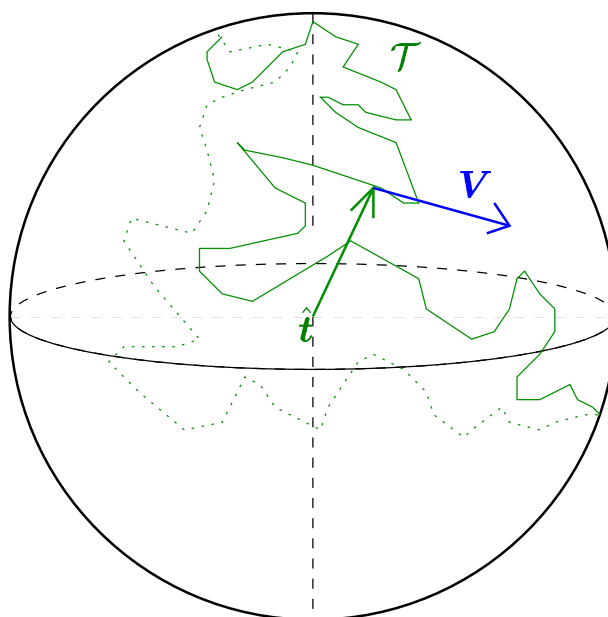


fig. 2.10: La sphère \mathcal{S}^2 parcourue par $\hat{\mathbf{t}}$ (courbe \mathcal{T}). Le vecteur $\hat{\mathbf{n}}$ est tangent à la courbe, le vecteur \mathbf{V} est transporté parallèlement le long de la courbe.

que modulo 2π . Il faut ajouter Ω que l'on mesure en comptant combien de fois un brin tourne autour de \mathcal{C} et en retirant $L\omega_0$. La torsade recherchée est la somme $\theta + \Omega$ mais elle n'est définie que modulo 2π . La vrille mesurée se déduit du théorème de Călugăreanu, exprimé modulo 1,

$$W_r^{\text{F}} \stackrel{\text{d\u00e9f.}}{\equiv} -\frac{\theta + \Omega}{2\pi} \pmod{1} \equiv \underbrace{-\frac{1}{2\pi} \oint (\tau(s) + \omega(s) - \omega_0) ds}_{-Tw} \pmod{1}. \quad (\text{I-2.23})$$

Représentation sur la sphère

On représente géométriquement le transport parallèle du vecteur \mathbf{V} le long de \mathcal{C} de la façon suivante : comme le vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}$ est de norme unité, il pointe sur la sphère unité \mathcal{S}^2 , la fonction $s \mapsto \hat{\mathbf{t}}(s)$ étant un chemin continu \mathcal{T} sur \mathcal{S}^2 . Le vecteur $\mathbf{V}(s)$ étant orthogonal à $\hat{\mathbf{t}}$, c'est un vecteur de l'espace tangent au point $\hat{\mathbf{t}}(s)$ (voir figure 2.10). Le théorème de Gauss–Bonnet nous donne alors une autre expression de l'angle comme étant l'opposé de l'aire algébrique $\mathcal{A}(\mathcal{T})$ de bord \mathcal{T} sur \mathcal{S}^2 . L'aire algébrique sur une sphère est définie modulo 4π de la même façon qu'un angle

plan est défini modulo 2π . On réécrit (I-2.23)

$$Wr^F \equiv \frac{1}{2\pi} \mathcal{A}(\mathcal{T}) \pmod{1}. \quad (\text{I-2.23}')$$

L'indice de rétractabilité

L'approche intrinsèque a négligé une partie des informations géométriques. La déformation d'une courbe qui la ferait se croiser provoquant ainsi un saut de 2 pour Lk (et par conséquent pour Wr) ne se traduit par aucun saut dans la formule (I-2.23'). Cependant on peut modifier cette équation pour l'écrire modulo 2 car $\frac{1}{2\pi} \mathcal{A}(\mathcal{T})$ est défini modulo 2. Il nous reste à trouver quel est l'entier $\nu(\mathcal{C}) = 0$ ou 1 tel que

$$\boxed{Wr \equiv \nu(\mathcal{C}) + \frac{1}{2\pi} \mathcal{A}(\mathcal{T}) \pmod{2}.} \quad (\text{I-2.24})$$

Nous appelons l'équation (I-2.24) la formule de Fuller. Le nombre $\nu(\mathcal{C})$ vaut 1 pour un cercle car la vrille du cercle est nulle et $\mathcal{A}(\mathcal{T}) = 2\pi$ et on en déduit qu'il vaut 1 pour toute courbe fermée. Si la courbe est ouverte, avec deux extrémités tendant vers l'infini selon des directions *parallèles*, on utilise encore la formule (I-2.24) puisque la courbe \mathcal{T} sur la sphère unité est fermée. Une droite qui vérifie ces conditions a une vrille nulle avec $\mathcal{A}(\mathcal{T}) = 0$; dans ce cas l'indice $\nu(\mathcal{C})$ vaut 0. On voit alors que si l'on peut déformer continuellement la courbe en un point $\nu = 1$, sinon $\nu = 0$, c'est pourquoi ν est appelé **indice de rétractabilité**

$$\nu(\mathcal{C}) \stackrel{\text{déf.}}{=} \begin{cases} 1 & \text{si la courbe } \mathcal{C} \text{ est rétractable;} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{I-2.25})$$

Formule de différence de vrille

Fuller a également étudié la différence de vrille entre deux courbes déformables l'une en l'autre. Il a obtenu l'expression suivante (Fuller, 1978)

$$Wr_1 - Wr_0 = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\hat{\mathbf{t}}_0 \times \hat{\mathbf{t}}_1}{1 + \hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \hat{\mathbf{t}}_1} \cdot \frac{\partial(\hat{\mathbf{t}}_0 + \hat{\mathbf{t}}_1)}{\partial s}. \quad (\text{I-2.26})$$

Cette formule est celle de l'aire balayée par le plus petit arc de grand cercle allant du point $\hat{\mathbf{t}}_0$ à $\hat{\mathbf{t}}_1$ sur la sphère du vecteur tangent. Elle n'est valable que si les courbes ne se croisent pas au cours de la déformation et si dans l'ensemble des valeurs prises par le vecteur tangent à abscisse fixée il n'existe pas deux vecteurs opposés. Dans le cas contraire, la formule (I-2.26) doit être écrite modulo 2. Nous verrons que

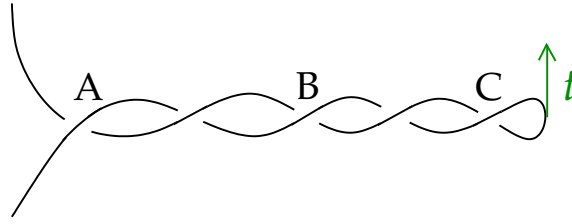


fig. 2.11: Pour déformer ce plectonème en une ligne droite, on peut faire passer la courbe à travers elle-même aux trois points A, B et C, mais cela fait changer de secteur de détermination de W_r^F à chaque fois, et on en déduit que pour ce plectonème $W_r^F = W_r - 3 \times 2$. Si on dévisse la boucle en tournant son extrémité, le vecteur tangent au point extrême de la boucle prend la valeur $-\hat{e}_z$ trois fois.

cette condition restreint le champ d'application de cette formule. Une méthode pour calculer la vrille d'un objet obtenu par déformation d'un objet simple consiste à utiliser la formule (I-2.26) en connaissant la vrille de la courbe 0. Dans le cas où la courbe de référence est un cercle paramétré sur $[0, 2\pi]$

$$W_r = 1 + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \theta + \dot{\theta} \sin(\varphi + s) + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta \cos(\varphi - s)}{1 + \sin \theta \cos(\varphi + s)} ds, \quad (\text{I-2.27})$$

où $\theta(s)$ et $\phi(s)$ sont les coordonnées sphériques du vecteur tangents $\hat{t}(s)$ et $\dot{\cdot}$ désigne la dérivée par rapport à s . La formule de Fuller dans le cas où la courbe de référence est une droite de \mathbf{R}^3 s'écrit (Fain et coll., 1997)

$$W_r = \frac{1}{2\pi} \int_0^L \dot{\varphi} (1 - \cos \theta) ds. \quad (\text{I-2.28})$$

Cette fois-ci la courbe n'est pas fermée mais elle se prolonge indéfiniment dans une direction donnée. On dira d'une telle courbe qu'elle est **ouverte**. La droite infinie, qui joue le rôle de référence, a une vrille nulle ($W_{r_0} = 0$). Remarquons que cette formule est celle de l'aire sur la sphère du vecteur tangent délimitée par le chemin que parcourt $\hat{t}(s)$ lorsque s parcourt la courbe.

2.4.d Le cas particulier d'un plectonème

Montrons maintenant qu'il existe des configurations telles que l'on a $W_r \neq W_r^F$. L'exemple typique d'une telle conformation est le plectonème (voir figure 2.11). Pour dérouler un plectonème en une ligne droite, c'est-à-dire la configuration de référence pour la formule de Fuller, on doit soit faire passer la courbe à travers elle-même, soit faire prendre la valeur $-\hat{e}_z$ au vecteur en un point. Ce faisant, on change le nombre

entier m tel que $W_r^F = W_r + 2m$. Par exemple lorsque la courbe de la figure 2.11 se traverse au point A à partir de la configuration représentée, la valeur de la vrille donnée par l'équation (I–2.28) ne change pas, alors que le signe du croisement passe de -1 à $+1$, d'après la formule de Tait W_r est augmentée de 2. Comme il y a trois croisements de ce type, on a $m = 3$.

De même si on dévisse la boucle, le vecteur tangent à l'extrémité du plectonème tourne dans un plan parallèle à \hat{e}_z et prend exactement trois fois la valeur $-\hat{e}_z$. On retrouve le fait que $m = 3$.

2.5 Extension de la notion de vrille à une chaîne ouverte

Les expériences de micromanipulation que nous allons étudier placent l'ADN dans une géométrie très spécifique. La molécule est *ouverte* et ses extrémités sont parallèles. La formule de Fuller (I–2.24) permet de généraliser le concept de vrille à des chaînes infinies *ouvertes* tendant vers l'infini dans la même direction aux deux extrémités. Il faut adapter les outils déjà construits pour les chaînes fermées à des chaînes ouvertes. Le théorème de Fuller l'est déjà (équation (I–2.28)), nous verrons dans quelles conditions il est applicable. Puis nous montrerons comment la formule de Călugăreanu se généralise à une chaîne ouverte.

2.5.a Domaine de validité de la formule de Fuller sans modulo

La formule de Fuller n'est *a priori* applicable que modulo 2. Cependant, il existe des configurations identifiables telles que la formule soit valable dans \mathbf{R} . Ces configurations sont celles pour lesquelles on est sûr que la déformation de la chaîne en une ligne droite est faisable sans la couper ou avoir un vecteur tangent égal à $-\hat{e}_z$ au cours de la déformation. Remarquons que si on a en tout point $\hat{t} \cdot \hat{e}_z > 0$, alors ces conditions sont vérifiées.

En effet sous cette hypothèse, pour z fixé il n'existe qu'un point de la courbe de cote z . On déforme alors cette courbe sans risquer de la couper en déplaçant les points de sorte que ce soit toujours le cas. $\hat{t} \cdot \hat{e}_z$ restant positif tout au long de cette déformation la valeur $-\hat{e}_z$ n'est jamais atteinte. Ainsi lorsque le vecteur tangent reste confiné dans l'hémisphère $\theta < \pi/2$, la formule de Fuller est valable dans \mathbf{R} .

2.5.b Fermeture de la chaîne

Pour nous ramener au cas de la chaîne fermée nous devons refermer la courbe en ajoutant de nouvelles portions. Aucune configuration réalisable par la molécule pendant une expérience ne doit intersecter la partie ajoutée, pour éviter de modifier le supertour de $\pm 4\pi$ (voir paragraphe 1.2.b).

TAB. 2.1: Les différents termes de l'intégrale de Călugăreanu pour une chaîne refermée. Le tableau est symétrique, il y a 10 termes distincts.

	\mathcal{C}	\mathcal{X}	\mathcal{X}'	\mathcal{K}
\mathcal{C}	$Wr(\mathcal{C})$	w	w'	0
\mathcal{X}	w	0	0	0
\mathcal{X}'	w'	0	0	0
\mathcal{K}	0	0	0	0

On prolonge la courbe selon la direction de la force, z , à une grande distance. On la referme à l'aide d'un arc de cercle, comme sur la figure 2.12. On note \mathcal{C} la courbe réelle que forme la molécule, \mathcal{X} et \mathcal{X}' les deux segments de droite prolongeant la courbe et \mathcal{K} l'arc de cercle contenu dans le même plan que \mathcal{X} et \mathcal{X}' et refermant la courbe. Aucune configuration ne peut couper cette courbe. Le passage de la bille sous la molécule, illustré sur la figure 1.8, est donc interdit, car la ligne verticale passant par le centre de la bille ne peut pas couper la molécule.

2.5.c Calcul de l'intégrale de Călugăreanu

Nous examinons les différents termes de la double intégrale (I-2.20) qui est l'expression *la plus générale* de la vrille car elle ne suppose aucune contrainte sur la courbe, contrairement à la formule de Fuller, certes plus simple, mais qui ne s'applique qu'à un sous-ensemble de toutes les chaînes. Les différents termes à calculer viennent des contributions où s et s' sont dans chacune des parties de la courbe. Comme l'intégrale est symétrique en s et s' il y a 10 termes différents à calculer. Les termes faisant intervenir deux des trois parties \mathcal{K} , \mathcal{X} et \mathcal{X}' sont nuls car ces portions de courbe sont dans un même plan, par construction. Lors des mouvements de la molécule, les segments \mathcal{X} et \mathcal{X}' sont amenés à bouger par translation, et l'arc de cercle \mathcal{K} à tourner et se déformer. Le tableau 2.1 montre que ces mouvements n'ont pas de conséquences. Il reste trois termes à calculer en plus de $Wr(\mathcal{C})$: le terme croisé entre \mathcal{C} et \mathcal{K} est nul car c'est leur indice de liage : en choisissant \mathcal{K} suffisamment loin de \mathcal{C} on a $Lk(\mathcal{C}, \mathcal{K}) = 0$ d'où le résultat. Les deux termes que nous avons notés w et w' correspondent aux indices de liage $Lk(\mathcal{C}, \mathcal{X})$ et $Lk(\mathcal{C}, \mathcal{X}')$ respectivement. L'intégrale de Călugăreanu–White calculée sur la totalité de la courbe fermée $\mathcal{C} \cup \mathcal{X} \cup \mathcal{K} \cup \mathcal{X}'$ est

$$Wr(\mathcal{C}) + 2w + 2w'. \quad (\text{I-2.29})$$

Notre calcul numérique de la vrille utilisera cette expression.

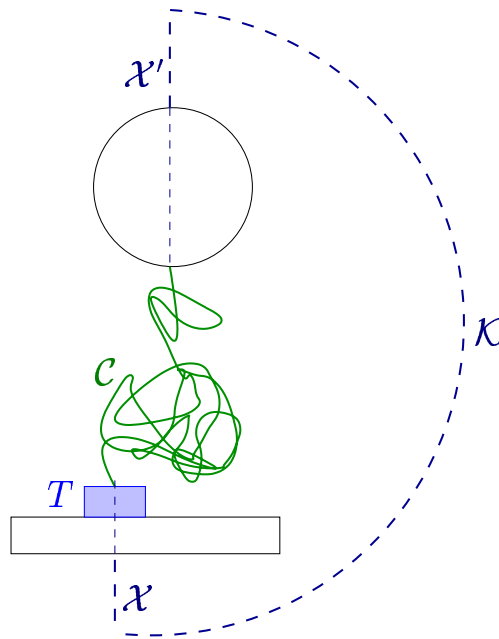


fig. 2.12: Pour se ramener à une courbe fermée, on commence par s'éloigner de la courbe qui nous intéresse, \mathcal{C} , afin de ne pas créer de croisements supplémentaires qui risqueraient de modifier considérablement le résultat. Ces sont les segments \mathcal{X} et \mathcal{X}' qui jouent ce rôle. Ensuite on referme la courbe par un arc de cercle \mathcal{K} que l'on place dans le même plan que \mathcal{X} et \mathcal{X}' . T est un absorbeur de torsade. Toute la torsade de la configuration y est emmagasinée.

L'angle de vrille

Dans la suite nous nous restreindrons à des expériences sans supertour, pour lesquelles $\chi = 0$, ce qui nous place dans un secteur d'indice de liage nul $Lk = 0$. La configuration de référence correspond à une chaîne \mathcal{C} rectiligne, pour laquelle $Wr = 0$ et $Tw = 0$. La fermeture imaginaire du paragraphe précédent est complétée par un absorbeur de torsade T (voir la figure 2.12). Toute la torsade est contenue dans T , et l'angle de torsion emmagasiné est $2\pi Tw = 2\pi(Lk - Wr) = -2\pi Wr$. L'angle de rotation mesuré expérimentalement est l'angle de vrille $\chi_C = -2\pi Wr$. On revient ainsi à une interprétation angulaire de la vrille comme sur la figure 2.1.

Chapitre 3

Modèles pour l'ADN

MAINTENANT que nous avons des outils pour décrire la conformation géométrique de la molécule d'ADN, nous sommes en mesure de décrire les expériences de micromanipulation de la section 1.2. Nous présentons des modèles de polymère souvent utilisés dans la littérature.

Nous commençons par deux modèles de polymères flexibles, le modèle de Kuhn (section 3.1) et le modèle d'Edwards (section 3.2). Le modèle le plus simple, celui de Kuhn permet de prédire qualitativement l'existence d'une élasticité d'origine entropique pour une chaîne dont l'énergie interne est nulle. La généralisation à grande échelle de ce modèle est le modèle d'Edwards qui est basé sur la théorie du mouvement brownien. Il a été largement utilisé par son inventeur dans de nombreuses situations physiques.

Ensuite nous présentons le concept de polymère semi-flexible. Nous construisons un modèle discret puis un modèle continu, appelé modèle du ver. Ce dernier reproduit assez fidèlement le comportement élastique de l'ADN sous tension et a été amélioré par l'adjonction d'un terme d'énergie de torsion (modèle de la tige élastique). Une approche analytique de ce modèle conduit à des divergences non physiques.

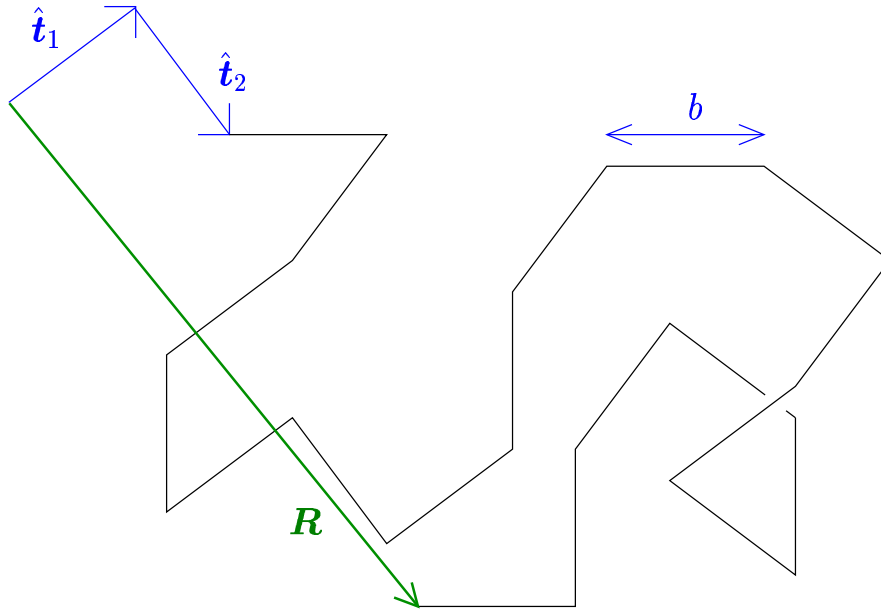


fig. 3.1: Exemple de chaîne librement jointe bidimensionnelle. Les vecteurs $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots$ sont de norme b . \mathbf{R} est le vecteur entre les deux extrémités de la chaîne. Cette chaîne est « fantôme », elle peut passer plusieurs fois par le même point.

3.1 Un modèle simple : le modèle de Kuhn

Lorsqu'une liaison chimique n'est soumise à aucune contrainte angulaire au niveau du monomère, ses deux liaisons sont totalement indépendantes et le polymère est dit **flexible**. La trajectoire effectuée est une *marche aléatoire*, car sur chaque liaison il est impossible de prévoir la direction que l'on suivra le long de la liaison suivante. Si la distance entre monomères est fixée, ce qui est réaliste pour plusieurs polymères usuels, cette marche est à *pas constant*. Le modèle de chaîne le plus simple que l'on puisse construire est celui d'une marche aléatoire à pas constant sans corrélations, il est appelé modèle de Kuhn. Sur la figure 3.1 on a représenté un exemple de marche librement jointe en deux dimensions. On note b la longueur du pas de la marche, $\hat{\mathbf{t}}_i$ la direction du i – ième pas et \mathbf{R} le vecteur reliant les deux extrémités. La longueur de la chaîne librement jointe est $L = Nb$, son extension moyenne \bar{R} est calculable :

$$\bar{R}^2 \stackrel{\text{déf.}}{=} \langle \mathbf{R}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N b \hat{\mathbf{t}}_i \right)^2 \right\rangle = b^2 \sum_{i,j=1}^N \langle \hat{\mathbf{t}}_i \cdot \hat{\mathbf{t}}_j \rangle = Nb^2 \quad (\text{I-3.1})$$

car $\hat{\mathbf{t}}_i$ est unitaire et $\hat{\mathbf{t}}_i$ et $\hat{\mathbf{t}}_j$ sont indépendants si $i \neq j$ donc $\langle \hat{\mathbf{t}}_i \cdot \hat{\mathbf{t}}_j \rangle = \delta_{ij}$. La rigidité d'une chaîne s'apprécie généralement grâce à la *longueur de Kuhn* que l'on définit de

la façon suivante :

$$\ell_K \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\overline{R}^2}{L} \quad (\text{I-3.2})$$

Pour le modèle de Kuhn on a bien sûr $\ell_K = Nb^2/Nb = b$. Lorsque cette chaîne est soumise à l'application d'une force

$$\mathbf{F} = k_B T \mathbf{f}, \quad \text{de module } F = k_B T f \quad (\text{I-3.3})$$

à ses extrémités, la relation force–extension se calcule analytiquement. Pour un segment soumis à une force $F = k_B T f$, la fonction de partition vaut

$$\mathfrak{z} = \int_{S^2} e^{-\mathbf{f} \cdot (b\hat{\mathbf{t}})} d\hat{\mathbf{t}} = 2\pi \int_0^\pi e^{-fb \cos \theta} \sin \theta d\theta = 4\pi \frac{\text{sh}(fb)}{fb}. \quad (\text{I-3.4})$$

Comme chaque segment est indépendant des autres, la fonction de partition totale est simplement $\mathcal{Z} = \mathfrak{z}^N$, on en déduit l'expression de l'extension relative ζ ,

$$\zeta \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\langle z \rangle}{L} : \quad (\text{I-3.5})$$

$$\zeta = -\frac{1}{L} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial f} = \coth(fb) - \frac{1}{fb}. \quad (\text{I-3.6})$$

À faible force on a $\zeta \simeq \frac{1}{3}fb$ et à grande force $\zeta \simeq 1 - \frac{1}{fb}$. Le modèle de Kuhn ne fait intervenir aucune énergie potentielle, ce calcul montre qu'il décrit cependant une *élasticité* dont l'origine est purement entropique.

3.2 Le modèle d'Edwards

En reprenant le principe de marche aléatoire du modèle de Kuhn avec un pas non constant, le théorème de la limite centrale conduit à une description similaire à une diffusion. L'expression obtenue en faisant tendre le nombre de monomères vers l'infini de sorte que la longueur reste fixée à L est le modèle d'Edwards. La fonction de partition est l'intégrale fonctionnelle

$$\mathcal{Z} = \int [\mathcal{D}\mathbf{r}(s)] \exp \left[-\frac{1}{4D} \int_0^L \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial s} \right)^2 ds \right] \exp(-\beta E[\mathbf{r}]). \quad (\text{I-3.7})$$

Le poids statistique ainsi déterminé s'appelle la mesure de Wiener. Cette mesure est caractéristique d'un mouvement brownien. La fonctionnelle d'énergie $E[\mathbf{r}]$ permet d'incorporer dans le modèle des interactions de la chaîne avec elle-même ou d'autres objets, comme des interactions de volume exclu. Ce modèle permet une approche intéressante de la physique des polymères flexibles, permettant notamment de traiter

de manière analytique les effets d'interaction physico-chimique de la molécule. Grâce aux techniques de calcul développées sur les intégrales de chemins il permet de formuler des résultats *exacts* à partir de résultats de la mécanique quantique dans \mathbf{R}^3 . Cependant, certains paramètres physiques ne peuvent pas être intégrés dans un modèle d'Edwards car la courbe brownienne n'est pas différentiable.

3.3 Un modèle discret de polymère semi-flexible

Jusqu'à présent, nous avons parlé de polymères *flexibles*, mais certains polymères possèdent une caractéristique qui en fait des polymères semi-flexibles : ils possèdent une énergie de flexion (voir équation (I-2.7)). Nous reprenons le cheminement effectué pour les polymères flexibles et commençons par un modèle discret dans lequel on intègre cette notion de résistance à la flexion. On la caractérise par une longueur de persistance, seul paramètre dans ce modèle.

La courbure s'écrit, d'après l'équation (I-2.6), comme le module de la dérivée du vecteur tangent. Dans un modèle discret, comme le modèle illustré sur la figure 3.1 chaque segment de longueur b est dirigé selon le vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}_i$. Pour caractériser numériquement la courbure, on choisit généralement de calculer la longueur nécessaire pour que la mémoire de la direction soit perdue. Considérons trois segments successifs de vecteurs tangents $\hat{\mathbf{t}}_0$, $\hat{\mathbf{t}}_1$ et $\hat{\mathbf{t}}_2$. On a

$$\hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \hat{\mathbf{t}}_2 = \cos \theta_0 \cos \theta_1 - \sin \theta_0 \sin \theta_1 \cos \phi \quad (\text{I-3.8})$$

où θ_i est l'angle entre les vecteurs $\hat{\mathbf{t}}_i$ et $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ et ϕ est l'angle entre les plans $(\hat{\mathbf{t}}_0, \hat{\mathbf{t}}_1)$ et $(\hat{\mathbf{t}}_1, \hat{\mathbf{t}}_2)$. Dans notre modèle nous considérerons les angles θ_0 et θ_1 indépendants, et l'angle ϕ uniformément distribué. La moyenne sur toutes les configurations étant notée $\langle \cdot \rangle$, ces hypothèses se traduisent par l'égalité (Landau et Lifschitz, 1980, page 399)

$$\langle \hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \hat{\mathbf{t}}_2 \rangle = \langle \cos \theta_0 \cos \theta_1 \rangle = \langle \cos \theta_0 \rangle \langle \cos \theta_1 \rangle = \langle \hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \hat{\mathbf{t}}_1 \rangle \langle \hat{\mathbf{t}}_1 \cdot \hat{\mathbf{t}}_2 \rangle. \quad (\text{I-3.9})$$

Si le polymère est homogène, tous les θ_i ont la même distribution de probabilité. L'équation (I-3.9) définit une relation de récurrence dont on déduit

$$\langle \hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \hat{\mathbf{t}}_N \rangle = \langle \cos \theta \rangle^N. \quad (\text{I-3.10})$$

Le vecteur entre les deux extrémités de la chaîne $\mathbf{R} = b \sum \hat{\mathbf{t}}_i$ est corrélé à la direction initiale $\hat{\mathbf{t}}_0$ sur une longueur $\langle \hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \mathbf{R} \rangle = b \sum \langle \hat{\mathbf{t}}_0 \cdot \hat{\mathbf{t}}_i \rangle$. La limite de cette longueur lorsque N tend vers $+\infty$ est la distance le long de laquelle une chaîne garde en mémoire sa direction initiale. On appelle cette longueur la **longueur de persistance** dont l'expression pour ce modèle est

$$\ell_p = \frac{b}{1 - \langle \cos \theta \rangle}. \quad (\text{I-3.11})$$

3.4 Le modèle du ver

Kratky et Porod ont proposé un modèle de polymère semi-flexible d'une courbe différentiable, basé sur la courbure (Kratky et Porod, 1949) que l'on appelle généralement *modèle du ver**. Nous allons maintenant le décrire et relier la notion de longueur de persistance à celle de module de flexion.

3.4.a Construction du modèle

Le modèle du ver est la limite de notre modèle discret semi-flexible lorsque la distance entre monomères b tend vers 0 à longueur de persistance fixée. La forme de l'expression donnant l'énergie de flexion

$$E_{\text{flexion}} = \frac{A}{2} \int \kappa^2 = \frac{A}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{t}}}{\partial s} \right)^2 ds \quad (\text{I-2.7})$$

suggère, par analogie avec l'équation (I-3.7), que le vecteur suit une diffusion gaussienne sur la sphère, de coefficient de diffusion

$$D_{\text{ver}} = \frac{k_B T}{2A}. \quad (\text{I-3.12})$$

De même que le modèle d'Edwards présente une analogie avec la mécanique quantique dans un espace euclidien, le modèle du ver présentera une analogie avec la mécanique quantique sur la sphère \mathcal{S}^2 .

3.4.b Longueur de persistance

On présente ici un raisonnement analogue à celui du calcul de la longueur de persistance de la section précédente. On établit ainsi le lien entre la longueur de persistance ℓ_p et le module de flexion A . Le vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}(s)$ suit une diffusion sur la sphère, la distribution de probabilité $P(\hat{\mathbf{t}}, s)$ vérifie ainsi une équation de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P}{\partial s}(\hat{\mathbf{t}}, s) = D_{\text{ver}} \Delta_{\hat{\mathbf{t}}} P(\hat{\mathbf{t}}, s). \quad (\text{I-3.13})$$

La corrélation du vecteur tangent vérifie

$$\langle \hat{\mathbf{t}}(0) \cdot \hat{\mathbf{t}}(s) \rangle = \exp(-2sD_{\text{ver}}). \quad (\text{I-3.14})$$

On obtient, par le même raisonnement que dans la section précédente

$$\ell_p \stackrel{\text{déf.}}{=} \int_0^\infty \langle \hat{\mathbf{t}}(0) \cdot \hat{\mathbf{t}}(s) \rangle ds = \frac{1}{2D_{\text{ver}}}, \quad (\text{I-3.15})$$

* « worm-like chain » en anglais

et le module de flexion, seul paramètre du modèle du ver, s'écrit

$$\boxed{A = k_B T \ell_p}. \quad (\text{I-3.16})$$

La taille $\overline{R}^2 = \langle (\mathbf{r}(L) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$ du polymère se calcule grâce à (I-3.14)

$$\begin{aligned} \overline{R}^2 &= \int_0^L \int_0^L \langle \hat{\mathbf{t}}(s) - \hat{\mathbf{t}}(s') \rangle ds ds' = \int_0^L \int_0^L \exp\left(-\frac{|s' - s|}{\ell_p}\right) ds ds' \\ &= 2L\ell_p - 2\ell_p^2 (1 - e^{-L/\ell_p}) \end{aligned} \quad (\text{I-3.17})$$

et on en déduit la longueur de Kuhn pour le modèle du ver dans la limite $L \rightarrow \infty$:

$$\boxed{\ell_K = 2\ell_p}. \quad (\text{I-3.18})$$

3.4.c Distribution de probabilité de la vrille

Le modèle du ver est décrit par une marche aléatoire d'un point sur une sphère. Lorsque ce point reste à une distance angulaire très petite de son point de départ la marche aléatoire est quasi-plane, (par exemple si la marche aléatoire commence en $\theta = 0$ sur la sphère, la condition évoquée est $\theta(s) \ll 1$). Cette remarque permet dans cette limite d'appliquer les résultats connus pour les marches aléatoires planes.

C'est le cas lorsque la chaîne est courte, dans ce cas l'hypothèse $\theta \ll 1$ est vérifiée. Le vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}$ reste toujours dans l'hémisphère $\theta < \pi/2$ de la sphère unité, on applique la formule de Fuller (I-2.24) avec $\nu = 0$ l'égalité modulo 2 devenant une égalité dans \mathbf{R} (voir paragraphe 2.5.a). Le vecteur $\hat{\mathbf{t}}$ couvre une partie très restreinte de la sphère que l'on approxime par un plan. Ceci nous permet alors d'utiliser un théorème dû à Paul Lévy sur la distribution de probabilité de la surface algébrique entourée par un brownien sur un plan (Lévy, 1948). Avec les notations (I-2.24) la probabilité de la vrille w vaut

$$p(w) = \frac{\pi \ell_p}{L} \frac{1}{\text{ch}^2\left(\frac{2\pi w \ell_p}{L}\right)} \quad (\text{I-3.19})$$

lorsque $L/\ell_p \ll 1$. La probabilité est presque nulle sauf pour des valeurs de la vrille $|W_r| \leq \frac{1}{2\pi} \frac{L}{\ell_p}$.

Notre cherchons dans la suite la distribution de probabilité de la vrille des chaînes longues, pour lesquelles il n'existe pas de formule analytique connue (chapitre 4). Dans la prochaine section on montre que certains travaux prédisent que cette distribution de probabilité dépend de la longueur mais aussi de la discrétisation.

3.4.d Modèle du ver sous tension

Expression de l'énergie

Le modèle du ver est basé sur l'énergie de flexion locale (I-2.7). Les expériences de micromanipulation de molécule unique décrites dans la section 1.2 soumettent de plus le polymère à une force \mathbf{F} constante. Une énergie d'extension doit être ajoutée à l'énergie de flexion

$$E_{\text{extension}} = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{r}(L) - \mathbf{r}(0)) = \mathbf{F} \cdot \int_0^L \hat{\mathbf{t}}(s) ds. \quad (\text{I-3.20})$$

Le modèle décrit par l'énergie $E_{\text{flexion}} + E_{\text{extension}}$ est le modèle du ver sous tension. Il a été étudié analytiquement et numériquement par de nombreux groupes motivés par les expériences de manipulation de l'ADN. L'objet de cette section est de présenter les principaux résultats qu'ils ont publiés. La présence de la force fait que la diffusion du vecteur tangent sur la sphère est régie par l'équation de transfert pour la fonction de partition \mathcal{Z} du système

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial s} = \frac{1}{2\ell_p} \Delta_{\hat{\mathbf{t}}} \mathcal{Z} + (\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}}) \mathcal{Z}. \quad (\text{I-3.21})$$

Le vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}(s)$ est écrit en coordonnées sphériques $(\theta(s), \varphi(s))$, de sorte que la notation θ désigne la même notion que l'angle θ dans le modèle discret de la section 3.3. On abrégera également la dérivation selon s par un point : $\cdot \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\partial}{\partial s}$. Avec ces notations, l'énergie du ver sous tension est

$$\frac{E_{\text{ver}}}{k_B T} = \int_0^L \left[\frac{\ell_p}{2} \left(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 \right) - f \cos \theta \right] ds \quad (\text{I-3.22})$$

Analogie avec un système quantique

Les équations (I-3.13) et (I-3.21) ressemblent structurellement à des équations de Schrödinger pour un temps imaginaire. Cette remarque est à la base de la méthode de résolution du modèle du ver. Grâce à une transformation de l'abscisse s en temps imaginaire, on formule la fonction de partition sous la forme d'une amplitude de Feynman entre les états décrits par $\hat{\mathbf{t}}(0)$ et $\hat{\mathbf{t}}(L)$. L'analogue de la constante de Planck est la température $k_B T$. On effectue la rotation de Wick $s/\ell_p \leftrightarrow it$. L'hamiltonien obtenu à partir de (I-3.21) décrit alors une charge $q = 1$ se déplaçant sur une sphère et soumise à un champ électrique $f\ell_p$

$$\beta \hat{H}_{\text{ver}} = -\frac{1}{2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - f \ell_p \cos \theta. \quad (\text{I-3.23})$$

La fonction de partition s’écrit (Fixman et Kovač, 1973),

$$\mathcal{Z}_{\text{ver}} = \left\langle \hat{\mathbf{t}}(L) \left| \exp \left(-\frac{L}{\ell_p} \beta \hat{H}_{\text{ver}} \right) \right| \hat{\mathbf{t}}(0) \right\rangle \quad (\text{I–3.24})$$

et ainsi on sait résoudre ce modèle en introduisant les valeurs propres de \hat{H} , que l’on note $u_n(f\ell_p)$ avec $n \geq 0$, u_0 étant l’énergie du niveau fondamental. Comme dans la pratique $L \gg \ell_p$, seul ce terme est important, l’énergie libre du ver s’écrit sous la forme

$$\mathcal{F}_{\text{ver}} = u_0(f\ell_p) \frac{L}{\ell_p}. \quad (\text{I–3.25})$$

Le premier terme ($u_0(f\ell_p)$) est l’énergie du fondamental de \hat{H}_{ver} . On peut se contenter de résoudre l’équation aux valeurs propres de \hat{H}_{ver} pour chercher la plus petite valeur propre réelle. Le second terme (L/ℓ_p) exprime l’extensivité de l’énergie libre.

Courbe force–extension

Nous sommes à présent en mesure de calculer les courbes force–extension du modèle du ver, afin de les confronter aux expériences. Le dernier pas à franchir est celui de la résolution de l’équation aux valeurs propres de l’hamiltonien (I–3.23) avec les conditions aux bords $\hat{\mathbf{t}}(0) = \hat{\mathbf{t}}(L) = \hat{\mathbf{e}}_z$ afin d’obtenir $u_0(f\ell_p)$. Malheureusement, cette résolution n’est pas simple et nous allons devoir concéder à l’approche analytique une résolution numérique. L’expression de l’extension relative de la molécule, ζ , se déduit de l’expression de \mathcal{F}_{ver} :

$$\zeta_{\text{ver}}(f) = -\frac{1}{L} \beta \frac{\partial \mathcal{F}_{\text{ver}}}{\partial f} = -\beta u'_0(f\ell_p). \quad (\text{I–3.26})$$

Ce résultat permet de calculer numériquement les valeurs de ζ en fonction de f (Bouchiat et coll., 1999).

3.4.e Résultats du modèle du ver

Nous donnons maintenant les résultats du modèle du ver pour la relation force–extension. Nous présentons des expressions donnant des relations force–extension issues pour la plupart de publications récentes. Le premier résultat présenté est celui du comportement asymptotique à grande force que l’on tire du calcul analytique. On aborde ensuite l’approche numérique, à partir de laquelle on élargit le domaine de validité d’une expression asymptotique pour la force, en faisant une interpolation des données numériques.

Comportement asymptotique à grande force

Le comportement asymptotique lorsque la force tend vers $+\infty$ a été calculé grâce à une représentation de Monge. En effet dans le cas où la molécule est très étirée, elle ne passe que par un point unique dans un plan $z = C^{\text{te}}$. On réécrit l'énergie (I-3.22) en notant $\hat{\mathbf{t}}_{\perp}$ les composantes du vecteur tangent contenues dans le plan orthogonal à $\hat{\mathbf{e}}_z$:

$$\frac{E_{\text{ver}}}{k_{\text{B}}T} \simeq \frac{1}{2} \int_0^L \left[\ell_{\text{p}} \dot{\mathbf{t}}_{\perp}^2 + f \hat{\mathbf{t}}_{\perp}^2 \right] ds - fL. \quad (\text{I-3.27})$$

On effectue le calcul de la fonction de partition (I-3.24) en faisant l'intégration sur les deux composantes de $\hat{\mathbf{t}}_{\perp}$, qui donnent la même contribution. C'est le calcul usuel de l'intégrale de chemin d'un potentiel harmonique, avec comme conditions aux limites $\hat{\mathbf{t}}_{\perp}(0) = \hat{\mathbf{t}}_{\perp}(L) = 0$. Le résultat asymptotique auquel on aboutit est

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{ver}}}{k_{\text{B}}T} \simeq \left(-f\ell_{\text{p}} + \sqrt{f\ell_{\text{p}}} \right) \frac{L}{\ell_{\text{p}}}. \quad (\text{I-3.28})$$

Cette expression donne le comportement asymptotique de u_0 . On en déduit que dans la limite des grandes forces, dans le cadre d'une représentation de Monge, l'extension relative est (Kovač et Crabb, 1982)

$$1 - \zeta \simeq \frac{1}{2\sqrt{f\ell_{\text{p}}}}, \quad (\text{I-3.29})$$

ce qui diffère du résultat tiré du modèle de Kuhn $1 - \zeta \simeq \frac{1}{2f\ell_{\text{p}}}$ (voir équation (I-3.6)).

Résolution numérique

Une autre méthode consiste à calculer $u_0(f\ell_{\text{p}})$ par une méthode variationnelle, toujours grâce à une analogie avec l'équation de Schrödinger. En partant de la remarque que $P(\hat{\mathbf{t}}) \propto \exp(\xi \cos \theta)$, le niveau fondamental s'écrit

$$u_0 = \min_{\xi} \int_{S^2} P(\hat{\mathbf{t}}) \hat{H}_{\text{ver}} P(\hat{\mathbf{t}}) d\hat{\mathbf{t}}, \quad (\text{I-3.30})$$

ce qui conduit à l'expression (Marko et Siggia, 1995)

$$\beta u_0(f\ell_{\text{p}}) = \min_{\xi} \left[\left(\frac{\xi}{2} - f\ell_{\text{p}} \right) \left(\coth 2\xi - \frac{1}{2\xi} \right) \right] \quad (\text{I-3.31})$$

On déduit le comportement de u_0 à faible force en remarquant que la solution correspond à $\xi \simeq f\ell_{\text{p}}$, ce qui donne $\beta u_0 \simeq -(f\ell_{\text{p}})^2/3$ d'où

$$\zeta \simeq \frac{2}{3} f\ell_{\text{p}}. \quad (\text{I-3.32})$$

C'est la même expression que pour le modèle de Kuhn avec $\ell_K = 2\ell_p$ (équation (I-3.6)). Ces deux modèles sont équivalents lorsque la force est faible. Dans le cas où la force est grande, on retrouve le résultat (I-3.29). On obtient une autre solution numérique en écrivant l'hamiltonien \hat{H}_{ver} dans la base des harmoniques sphériques et en diagonalisant la matrice.

Formule d'interpolation

Ces résultats sont soit asymptotiques, soit exprimés sous forme d'équation. Pour comparer directement les résultats du modèle à des données expérimentales il est préférable d'avoir une courbe numérique issue des calculs présentés dans cette section. Il existe plusieurs formules d'interpolation approchant cette courbe numérique. Une formulation utile, surtout lorsque le paramètre imposé est ζ , est d'exprimer $f\ell_p$ en fonction de ζ . Le terme dominant à grande force est, d'après l'équation (I-3.29) $f\ell_p \simeq \frac{1}{4}(1 - \zeta)^{-2}$, que l'on décide de compléter avec un polynôme en ζ . Le premier résultat de ce genre est un polynôme d'ordre un (Bustamante et coll., 1994) :

$$f\ell_p = \zeta + \frac{1}{4(1 - \zeta)^2} - \frac{1}{4}. \quad (\text{I-3.33})$$

Cette formule présente le grand avantage d'être simple. Si on la compare à la solution numérique, la différence est d'au plus 10%. Des termes supplémentaires à la formule (I-3.33) peuvent être calculés numériquement, ainsi un polynôme de degré 7 en ζ permet de se rapprocher à 0,01% de la solution numérique exacte (Bouchiat et coll., 1999). Signalons en outre une formule d'interpolation précise à environ 5% près, exprimant $\ln(f\ell_p)$ comme une fraction rationnelle en $\ln(1 - \zeta)$ (Vologodskii, 1994).

3.5 Quel modèle pour l'ADN?

Nous venons de décrire plusieurs modèles de polymère. Quel est celui qui est le plus adapté à la molécule d'ADN? Pour répondre à cette question, on compare les relations force–extension de deux modèles: celui de Kuhn polymère flexible (équation (I-3.6)) et celui du ver, polymère semi–flexible (équation (I-3.33)) avec les résultats expérimentaux de la figure 1.9 dans le cas où il n'y a pas de supertour ($\chi = 0$). Ces courbes sont représentées sur la figure 3.2. Le paramètre libre de chaque modèle a été ajusté pour obtenir le meilleur accord. Le modèle du ver est le plus adapté pour l'ADN, avec une longueur de persistance d'environ $\ell_p \simeq 53$ nm. La notion de monomère pour l'ADN n'est pas bien définie. Cependant le comportement de polymère semi–flexible n'est valable qu'à des échelles suffisamment grande devant le diamètre de 2 nm. Nous utiliserons la valeur $\ell_p/b = 30$ comme valeur de référence pour la discrétisation de l'ADN.

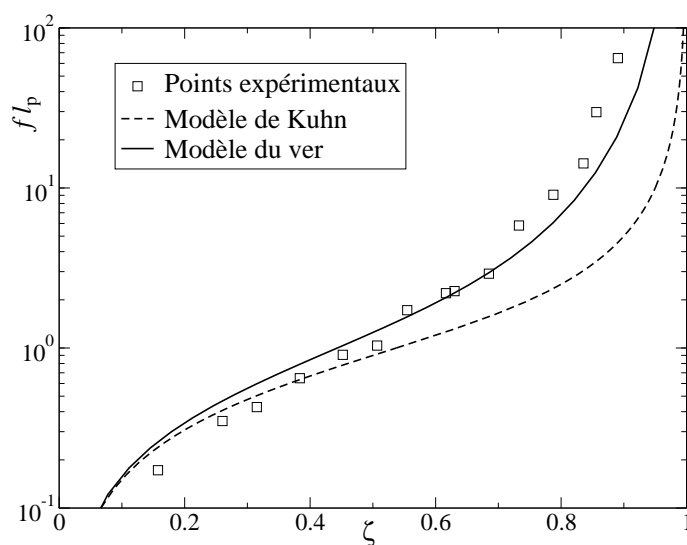


fig. 3.2: Comparaison du modèle de Kuhn et du modèle du ver avec les mesures expérimentales de relation force–extension de l’ADN. Le modèle du ver apparaît tout à fait adapté à la description de l’ADN, alors que le modèle de Kuhn est qualitativement correct mais quantitativement faux pour les régimes sous grande force. Le paramètre ℓ_p est ajusté pour donner le meilleur accord, il est d’environ $\ell_{pADN} \simeq 53$ nm. La courbe pleine est la courbe du modèle du ver, celle en pointillé la courbe du modèle de Kuhn et les carrés sont les mêmes points expérimentaux que ceux de la courbe $\chi = 0$ de la figure 1.9.

3.6 Le modèle de la tige élastique

3.6.a Motivation expérimentale

Depuis qu’il a été montré par les expériences de micromanipulation qu’il était très bien adapté à l’ADN (Bustamante et coll., 1994) le modèle du ver a fait l’objet de nombreux travaux. Les premières expériences (Smith et coll., 1992) ne permettaient pas de contrôler la rotation de l’extrémité attachée à la bille (voir section 1.2). Depuis, plusieurs groupes ont réussi à maîtriser cette technique (Allemand et coll., 1998; Léger et coll., 1999). Il devient alors nécessaire d’incorporer dans un modèle de polymère semi-flexible un terme décrivant l’influence de cette contrainte supplémentaire. Cela correspond à imposer une contrainte sur l’indice de liage Lk à la double chaîne, que l’on introduit sous la forme d’une énergie $2\pi Lk \Gamma$ (Moroz et Nelson, 1998). D’après le théorème de Călugăreanu cet indice de liage Lk va se manifester sous forme de vrille et de torsade. Une approche des états mécaniquement stables a été effectuée, à l’aide d’un calcul variationnel basé sur la formule de Fuller (Fain et coll., 1997). Dans cette

section nous allons décrire un modèle dont l’ambition est de décrire analytiquement la mécanique statistique de la chaîne sous contrainte de supertour.

3.6.b *Énergie du modèle de la tige*

L’énergie d’une molécule d’ADN de vrille et de torsade données n’est pas déterminée, ce sont les variables locales comme la courbure ou la torsion qui déterminent l’énergie de la molécule. Le modèle du ver prend en compte l’énergie de flexion mais pas celle de torsion. Il faut ajouter celle-ci pour construire un nouveau modèle plus complet. L’étude analytique de ce modèle, appelé **modèle de la tige élastique***, est un problème plus difficile que la résolution du modèle du ver. On cherche à calculer la fonction de partition pour la fonctionnelle d’énergie

$$E_{\text{tige}} = E_{\text{ver}} + E_{\text{torsion}} . \quad (\text{I-3.34})$$

Une résolution reprenant le schéma de celle du modèle du ver par analogie avec la mécanique quantique a été proposée (Mézard et Bouchiat, 1998), nous allons la présenter dans la suite. Les auteurs introduisent le troisième angle d’Euler, ψ , et montrent que la torsion totale s’écrit sous la forme

$$\tau + \omega - \omega_0 = \dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi} \quad (\text{I-3.35})$$

ou encore, en écrivant $\psi(s)$ en fonction des dérivées de $\theta(s)$ et $\varphi(s)$,

$$\tau + \omega - \omega_0 = \dot{\varphi} \cos \theta + \frac{\dot{\theta}^2 \dot{\varphi} \cos \theta + (\dot{\theta} \ddot{\varphi} - \ddot{\theta} \dot{\varphi}) \sin \theta}{\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta} . \quad (\text{I-3.36})$$

Par identification des seconds termes des ces deux équations l’angle $\psi(s)$ (noté $-\zeta(s)$ dans (Bouchiat et Mézard, 2000)) est défini en toute généralité par

$$\psi(s) \equiv \text{Arctan} \left(\frac{\dot{\theta}}{\dot{\varphi} \sin \theta} \right) + C^{\text{te}} \quad \text{mod. } \pi . \quad (\text{I-3.37})$$

L’énergie totale a la même forme que l’énergie d’une toupie avec point de contact fixe de moments d’inertie A et C et de masse $\propto F$ (Landau et Lifschitz, 1976, page 112)

$$E = \int_0^L \left[\frac{A}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{C}{2} (\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \theta)^2 - F \cos \theta \right] ds \quad (\text{I-3.38})$$

* « Rod-like chain » en anglais

3.6.c Le supertour

L'indice de liage Lk est généralement rapporté à la longueur normalisée L/ℓ_p de la molécule et l'on introduit la notation

$$\eta \stackrel{\text{déf.}}{=} \chi \frac{\ell_p}{L} = 2\pi Lk \frac{\ell_p}{L} - \ell_p \omega_0 \quad (\text{I-3.39})$$

qui correspond à l'angle dont on fait tourner la bille magnétique (voir la section 1.2) par longueur de persistance de la molécule. Cet angle est *imposé* dans ces expériences et on doit tenir compte de cette contrainte lors du calcul de la fonction de partition du système. Mézard et Bouchiat utilisent la relation suivante entre les angles d'Euler φ et ψ et l'angle de supertour

$$\frac{L}{\ell_p} \eta = \int_0^L (\dot{\varphi} + \dot{\psi}) ds \quad (\text{I-3.40})$$

et imposent la valeur η en ajoutant un terme $\delta\left(\frac{L}{\ell_p} \eta - \int (\dot{\varphi} + \dot{\psi})\right)$ dans l'expression de la fonction de partition. Une expression analytique s'écrit en utilisant la transformée de Fourier de ce terme

$$\delta\left(\frac{L}{\ell_p} \eta - \int (\dot{\varphi} + \dot{\psi})\right) = \int \frac{dg}{2\pi} \exp\left[i\left(g \frac{L}{\ell_p} \eta - g \int_0^L (\dot{\varphi} + \dot{\psi}) ds\right)\right]. \quad (\text{I-3.41})$$

À ce point de la discussion, il est important de remarquer que l'égalité (I-3.37) qui est définie modulo 2π (égalité dans $\mathbf{R}/2\pi\mathbf{Z}$) est transformée en une égalité dans \mathbf{R} dans la formule (I-3.40), et la formule (I-3.41) est incorrecte*.

Les auteurs combinent alors les relations (I-3.35) et (I-3.40) avec le théorème de Călugăreanu et en déduisent ce qu'ils appellent une « formulation locale pour la vrille », notée $\chi_W = 2\pi W\tau$, et qui n'est valable, d'après les remarques que nous avons faites précédemment, que modulo $4\pi^\dagger$. Néanmoins pour la lisibilité de la suite, nous garderons l'écriture des égalités dans \mathbf{R} utilisée dans la référence (Bouchiat et Mézard, 2000) :

$$\chi_W = 2\pi(Lk - Tw) = \int_0^L (\dot{\varphi} + \dot{\psi}) ds - \int_0^L (\omega + \tau) ds = \int_0^L (1 - \cos\theta) \dot{\varphi} ds. \quad (\text{I-3.42})$$

On retrouve l'expression (I-2.28) de la vrille pour une chaîne déduite de la formule de Fuller (Fuller, 1978) dans le cas où la molécule est *presque droite*. L'incertitude modulo 4π sur χ_W se maintient même pour la formule de la vrille « locale » (I-3.42).

* On a vu que ψ est multivaluée (équation (I-3.37)). En toute rigueur il faut remplacer la fonction de Dirac par un peigne de Dirac $\sum_{p \in \mathbf{Z}} \delta(x - p4\pi)$. L'expression analytique (I-3.41) indique que l'indétermination modulo 2π est reproduite dans le modèle.

† Le fait que l'égalité soit valable modulo 4π et pas seulement modulo 2π est la même que la raison invoquée dans la section 2.4.c au sujet de la formule de Fuller.

Cette décomposition leur permet de factoriser la fonction de partition en deux termes. L’un d’eux, le terme dû à la torsion, est calculé en intégrant sur ψ et vaut $\exp(-g^2 \frac{L}{2\ell_t})$. La résolution se ramène à l’étude du second terme.

3.6.d Résolution par analogie quantique

Ce second terme est exprimé comme la fonction de partition du modèle du ver auquel on aurait ajouté l’énergie $ig\chi_W$. Étudions alors à quoi correspond ce terme supplémentaire. L’expression $ig\chi_W$ se trouve être la même que celle de la circulation du potentiel vecteur (la rotation de Wick fait disparaître le i)

$$\mathbf{A} = g \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} \frac{\hat{\mathbf{u}}_\varphi}{r^2} \quad (\text{I-3.43})$$

vérifiant $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} = g \mathbf{r}/r^3$. C’est donc le potentiel créé par un monopôle magnétique, de charge g non quantifiée, placé au centre de la sphère du vecteur tangent. La conséquence sur l’hamiltonien est qu’il faut remplacer le terme $\Delta_{\hat{\mathbf{i}}} = \nabla_{\hat{\mathbf{i}}}^2$ par $(\nabla_{\hat{\mathbf{i}}} - q\mathbf{A})^2$. En faisant la moyenne sur les valeurs de $\varphi(L)$ on élimine le terme linéaire en \mathbf{A} . Dans cette partie, on reproduit le calcul du modèle de la tige élastique (Bouchiat et Mézard, 2000) qui ne tient pas compte du fait que la formule (I-3.42) est valable seulement modulo 4π en toute généralité, comme on l’a vu d’une part dans le calcul précédent et d’autre part dans les conditions d’applications de la formule de Fuller.

L’hamiltonien (I-3.23) devient

$$\hat{H}_{\text{tige}} = -\frac{1}{2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - f \ell_p \cos \theta + \frac{g^2}{2} \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (\text{I-3.44})$$

et ses valeurs propres sont notées $u_n(f\ell_p, g)$; u_0 désigne toujours le niveau fondamental. La fonction de partition est approchée dans le cas $L/\ell_p \gg 1$ par

$$\mathcal{Z} \simeq \int dg \exp \left[-\frac{L}{\ell_p} \left(u_0(f\ell_p, g) + \frac{\ell_p}{2\ell_t} g^2 \right) - i2\pi g L k \right]. \quad (\text{I-3.45})$$

Les fluctuations $\langle Lk^2 \rangle$ se déduisent de cette expression

$$4\pi^2 \langle Lk^2 \rangle = \frac{L}{\ell_t} + \frac{L}{\ell_p} \lim_{g \rightarrow 0} \frac{\partial^2 u_0}{\partial g^2}. \quad (\text{I-3.46})$$

On a remis dans cette formule le terme dû à la torsion $4\pi^2 \langle Tw^2 \rangle = \frac{L}{\ell_t}$. Le second terme exprime les fluctuations de la vrille.

3.6.e Calcul de la vrille à grande force

En première application de ce modèle on estime les fluctuations de la vrille lorsque la force est grande en reprenant la représentation de Monge du paragraphe 3.4.e. Lorsque $\theta \ll 1$ et avec $\eta = 0$ Moroz et Nelson ont remarqué qu'à l'ordre 2 le hamiltonien \hat{H}_{tige} (I-3.44) est le même que $\hat{H}_{\text{ver}} + \frac{g^2}{4}$ (voir équation (I-3.23)) en remplaçant $f\ell_p$ par $f\ell_p + \frac{1}{4}g^2$. Le calcul de l'énergie libre du modèle de la tige dans le cadre de cette approximation conduit, d'après le résultat de \mathcal{F}_{ver} (I-3.28), à

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{tige}}}{k_B T} \simeq \left(-f\ell_p + \sqrt{f\ell_p + \frac{g^2}{4} + \frac{\ell_p}{2\ell_t} g^2} \right) \frac{L}{\ell_p} \quad (\text{I-3.47})$$

ce qui conduit de la même façon qu'avec l'équation (I-3.46) à l'expression des fluctuations de la vrille

$$\begin{aligned} \langle W_r^2 \rangle &\simeq \langle Lk^2 \rangle - \langle Tw^2 \rangle \\ &\simeq \frac{1}{4\pi^2} \lim_{g \rightarrow 0} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{\text{tige}}}{\partial g^2} \right) - \frac{1}{4\pi^2} \frac{L}{\ell_t} \\ \langle W_r^2 \rangle &\simeq \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{1}{\sqrt{f\ell_p}} \frac{L}{\ell_p}. \end{aligned} \quad (\text{I-3.48})$$

Cette formule nous donne le comportement asymptotique des fluctuations de la vrille lorsque la force est grande, c'est-à-dire dans un régime où la molécule est presque droite. Ce résultat sera utilisé pour caractériser le domaine des grandes forces lors des simulations numériques.

3.6.f Pathologie du modèle

Retournons maintenant au cas général, c'est-à-dire lorsque la molécule n'est plus très étirée. Le vecteur tangent peut passer dans l'hémisphère $\cos \theta < 0$. Or l'hamiltonien \hat{H}_{tige} est singulier en $\theta = \pi$ à cause du terme de monopôle magnétique. Afin d'éviter cette singularité, Mézard et Bouchiat proposent d'interdire au vecteur tangent une petite calotte $\pi - \epsilon \leq \theta \leq \pi$ autour de ce point. Ils montrent de plus que cette coupure est équivalente à une discrétisation du modèle de la tige (l'équivalent de notre modèle discret de la section 3.3) avec une valeur de la distance entre les centres des monomères $b \sim \ell_p \epsilon^2$, et que le modèle du ver présente une divergence lorsque ϵ tend vers 0 de l'ordre de $-\frac{L}{\ell_p} \ln \epsilon$. La divergence en fonction de la discrétisation ℓ_p/b s'en déduit facilement

$$\langle W_r^2 \rangle_{\text{Fuller}} \sim \frac{L}{\ell_p} \ln \frac{\ell_p}{b}. \quad (\text{I-3.49})$$

Le modèle continu de la tige (Bouchiat et Mézard, 2000) présente donc une pathologie. Les auteurs ont proposé d'introduire une coupure b_0 obtenue à partir de données

expérimentales. Leur technique de coupure nous semble assez difficilement contrôlable. De plus le sens physique de la valeur trouvée, $\ell_p/b_0 \simeq 7$ ne nous paraît pas clair. Le chapitre suivant précise l’origine de cette divergence.

3.6.g *Traitement numérique du problème*

Il est assez frappant de voir que les formules exprimant les angles sont ambiguës (formules (I–3.37) et (I–2.24)). La difficulté est liée au fait que la sphère \mathcal{S}^2 ne possède pas de système de coordonnées régulier (sans singularité). Cet obstacle ne peut pas être contourné et il faut se résoudre à abandonner l’ambition d’un modèle totalement analytique semblable à celui du ver.

Cependant nous avons une formulation de la vrille qui est sans ambiguïté, celle de Călugăreanu (I–2.20). Il ne s’agit pas d’une intégrale simple mais d’une intégrale *double*. Nous souhaitons insister sur le fait que les formules exprimant la vrille sous la forme d’une intégrale *simple* présentes dans la littérature ne sont valables dans \mathbf{R} que pour certaines configurations qui sont difficiles à reconnaître. Elles sont par contre toujours valables modulo 2.

Nous allons procéder par simulation numérique. Pour effectuer cette simulation, on doit d’une part *créer* un ensemble statistiquement correct de chaînes polymériques semi-flexibles et pour chacun des éléments de cet ensemble, *calculer* la vrille avec la formule de Călugăreanu. Ce travail est décrit dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Simulations numériques

SOMMENT la pathologie du modèle de la tige élastique est-elle reliée à la formulation de la vrille? Pour répondre à cette question nous procédons par simulations numériques. Nous possédons déjà quelques indices concernant l'origine de la divergence de $\langle Wr^2 \rangle$ lorsque la discrétisation tend vers 0. Il semble qu'elle soit liée à la formulation de la vrille (formule de Fuller ou de Călugăreanu-White). Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier les résultats que donne le modèle discrétisé de la tige lorsque l'on utilise une formulation ou l'autre.

Pour cela, dans un premier temps, nous construisons un algorithme réalisant un ensemble de polymères semi-flexibles statistiquement représentatif des conditions expérimentales que nous voulons reproduire. Nous construisons des chaînes de bâtonnets selon le modèle présenté dans la section 3.3. Nous présentons alors la méthode de calcul de la vrille de ces chaînes selon les formulations de Fuller et Călugăreanu-White. Cela nous permet de vérifier que ces deux formules donnent des résultats qui diffèrent d'un multiple de deux. On montre alors que la statistique est fortement influencée par cette différence et notamment que la pathologie du modèle de la tige est levée par l'utilisation de la formule de Călugăreanu-White. On approfondit ensuite l'étude du modèle de la tige en caractérisant les fluctuations de la vrille dans plusieurs domaines de longueur. On démontre que les fluctuations sont gaussiennes pour des chaînes longues.

Les mesures expérimentales sont faites sur des molécules sous tension. Dans la

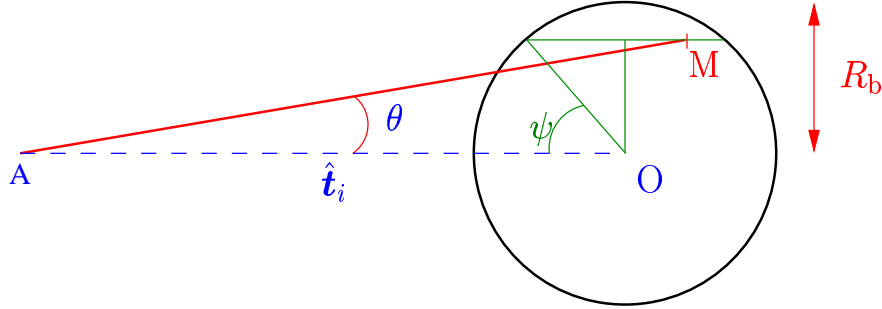


fig. 4.1: Construction numérique d'une chaîne avec une longueur de persistance donnée. On construit $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ en fonction de $\hat{\mathbf{t}}_i = \overrightarrow{AO}$. On choisit aléatoirement un point M dans une boule de centre O et de rayon $R_b = \sqrt{5b^3/\ell_p}$. Le nouveau vecteur $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ est obtenu en normalisant \overrightarrow{AM} .

section 4.3, nous adaptions l'algorithme à la construction d'un ensemble de chaînes discrètes sous tension vérifiant la statistique de Boltzmann. Nous montrons comment les formulations de Fuller et Călugăreanu–White convergent l'une vers l'autre lorsque la force tend vers l'infini. Nous étudions le comportement des fluctuations de la vrille en fonction de la force. Dans un régime de force intermédiaire elles présentent un comportement inattendu que nous interprétons. On montre que ce sont les boucles qui sont responsables de la plus importante contribution aux fluctuations dans le régime de faible tension.

4.1 Méthode numérique

4.1.a Chaîne semi-flexible discrète

Le modèle du polymère semi-flexible discret est réalisé numériquement en ajoutant bout à bout des segments de longueur b (en pratique on utilise dans l'algorithme la valeur $b = 1$). On les note $\hat{\mathbf{t}}_i$ car il s'agit de l'équivalent discret du vecteur tangent. La position \mathbf{r}_i est

$$\mathbf{r}_i = b \sum_{j=0}^i \hat{\mathbf{t}}_j \quad (\text{I-4.1})$$

La corrélation entre $\hat{\mathbf{t}}_i$ et $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ dépend de la longueur de persistance. L'algorithme que nous utilisons calcule $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ en fonction de $\hat{\mathbf{t}}_i$ selon le schéma décrit sur la figure 4.1. Pour avoir une longueur de persistance ℓ_p donnée il faut choisir $R_b \stackrel{\text{déf.}}{=} \sqrt{5b^3/\ell_p}$. Afin d'avoir un vecteur tangent égal à $\hat{\mathbf{e}}_z$ à chaque extrémité de la chaîne on fixe $\hat{\mathbf{t}}_0 = \hat{\mathbf{e}}_z$. On ne garde que les chaînes pour lesquelles $\hat{\mathbf{t}}_N \cdot \hat{\mathbf{e}}_z \geq \cos \frac{R_b}{b}$. Le taux de « réussite »

dépend donc de la longueur de persistance il vaut environ $\vartheta_{\text{réussite}} = \frac{5b}{4\ell_p}$. Ce taux est relativement faible et constitue le facteur limitant de la construction d'une chaîne. Cependant, lorsque $L \geq \ell_p$, il ne dépend pas de la longueur totale L de la chaîne. Dans le cas des chaînes longues, le facteur limitant de la simulation est le calcul de la vrille avec la formule de Călugăreanu qui est d'ordre $\mathcal{O}(L^2)$ alors que les autres étapes sont d'ordre $\mathcal{O}(L)$.

4.1.b Calcul de la vrille

Formule de Călugăreanu–White

Pour calculer numériquement la vrille de notre chaîne nous sommes les contributions de chaque paire de segments

$$w_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{ib}^{(i+1)b} ds \int_{jb}^{(j+1)b} ds' \hat{\mathbf{t}}_i \cdot \hat{\mathbf{t}}_j \times \frac{\mathbf{r}(s') - \mathbf{r}(s)}{\|\mathbf{r}(s') - \mathbf{r}(s)\|^3}. \quad (\text{I-4.2})$$

On constate que cette expression est celle de l'aire d'un quadrilatère sur la sphère unité, dont les sommets sont les points $\hat{\mathbf{p}}(ib, jb)$, $\hat{\mathbf{p}}((i+1)b, jb)$, $\hat{\mathbf{p}}((i+1)b, (j+1)b)$ et $\hat{\mathbf{p}}(ib, (j+1)b)$ avec

$$\hat{\mathbf{p}}(s, s') \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\mathbf{r}(s') - \mathbf{r}(s)}{|\mathbf{r}(s') - \mathbf{r}(s)|} \quad (\text{I-4.3})$$

Pour calculer la surface de ce quadrilatère, on le coupe en deux triangles et on utilise le théorème de l'Huilier donnant l'aire d'un triangle sphérique ABC dont les longueurs angulaires des cotés sont a , b et c

$$\mathcal{A}(\mathcal{T}_{ABC}) = 4 \operatorname{Arctan} \sqrt{\tan \frac{a+b+c}{4} \times \tan \frac{a+b-c}{4} \times \tan \frac{a-b+c}{4} \times \tan \frac{-a+b+c}{4}}. \quad (\text{I-4.4})$$

Pour une chaîne constituée de N segments il faut effectuer $N(N-1)$ calculs d'aires. Cette étape est la plus lente de la simulation. Lorsque l'on veut travailler avec des chaînes telles que L/ℓ_p est grand, on doit diminuer ℓ_p/b de sorte que L/b reste petit. Avec les bons moyens de calcul du laboratoire, la limite haute de L/b est de l'ordre de 8.000, ce qui conduit à des calculs extrêmement lents (environ une minute pour le calcul de $W\bar{r}$ pour une seule chaîne).

Formule de Fuller

Pour le calcul de la vrille avec la formule de Fuller on utilise l'expression (I-2.28) (Fain et coll., 1997) qui consiste à ajouter les aires algébriques des triangles sphériques

de sommets $\hat{\mathbf{e}}_z$, $\hat{\mathbf{t}}_i$ et $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$, calculées grâce à la formule de l’Huilier.

$$W_r^F = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=0}^{N-1} \mathcal{A}(\mathcal{T}(\hat{\mathbf{e}}_z, \hat{\mathbf{t}}_i, \hat{\mathbf{t}}_{i+1})) \quad (\text{I-4.5})$$

4.1.c *Choix de l’algorithme*

Pour obtenir de bonnes statistiques, il est nécessaire de moyenner sur un grand nombre de configurations. Une méthode de type Monte–Carlo usuelle, qui consisterait à faire fluctuer une même chaîne, nous limiterait dans l’étendue de notre simulation. En effet, une telle méthode ne permet pas l’étude de chaînes longues de plusieurs milliers de bâtonnets en des temps courts. De plus l’exploration de l’espace des phases serait markovienne alors que notre algorithme effectue une exploration uniforme.

4.1.d *Limitations de l’algorithme*

Le calcul numérique est toujours sujet à des erreurs. L’évaluation de ces erreurs est essentielle à l’appréciation des résultats obtenus, car elle permet de se faire une idée de leur précision et de leur fiabilité. On met en relief différentes sources d’erreur, l’erreur statistique, comme dans toute simulation, celle due au fait que nos chaînes sont *fantômes* est repoussées au chapitre suivant et on montre que le fait que notre construction ne prend pas en compte ni la torsion ni le volume exclu, n’est pas crucial.

Erreurs statistiques

On ne crée qu’un nombre fini de chaînes, qui sont des représentantes d’un ensemble infini de configurations. L’erreur qui est faite par cette approximation est contrôlable puisque si l’on crée N chaînes, l’erreur relative sur la variance de la quantité mesurée (vrille, énergie ou extension) varie comme $1/N$ (théorème de la limite centrale). On évalue la marge d’erreur en faisant des statistiques avec des échantillons de plus en plus grands. Après ces calibrations, nous avons choisi de faire les statistiques sur au moins 10.000 éléments, ce qui nous assurera une précision de l’ordre de 3 %, et lorsque ce sera possible on poussera ce nombre jusqu’à 100.000 (précision de 1 %).

Les chaînes fantômes

L’algorithme construit des chaînes en ajoutant bout à bout de petits segments. L’objet dont nous calculons les fluctuations de géométrie peut se traverser lui-même. Une configuration n’est pas nécessairement déformable en une ligne droite : il peut se former un nœud et l’ensemble statistique créé est plus large que l’ensemble que

nous souhaitons explorer, puisque qu’au cours d’une expérience, la configuration ne change pas. Cette erreur est également présente dans le modèle de la tige élastique puisque lorsque la chaîne est nouée la formule (I-2.28) est fautive.

Afin de corriger cette erreur, nous devons être capable de trier les chaînes en fonction de leur configuration topologique, c’est-à-dire du type de nœud qu’elle possède. Dans ce chapitre, nous ne nous occuperons pas de ce problème, mais nous l’aborderons dans le chapitre suivant. Nous y verrons que cette correction est faible pour des longueurs de chaînes typique dans les expériences.

Volume exclu et modèle sans torsion

Les contraintes de volume exclu ne jouent pas de rôle pour des chaînes de moins de mille fois la longueur de persistance*. Notre algorithme crée un ensemble de fluctuations d’une chaîne qui ne possède pas d’énergie de torsion. On doit donc se contenter dans ce modèle numérique d’estimer les fluctuations de la torsade comme étant gaussiennes: $\langle Tw^2 \rangle = \frac{L}{\ell_t}$ (voir le paragraphe 3.6.c). Cette restriction ne modifie significativement les résultats que lorsque le volume exclu joue un rôle important puisque dans ce cas seulement la torsion subit des contraintes liées à la conformation de la molécule.

4.2 Chaînes sans tension

4.2.a Vérifications de résultats simples

Afin de s’assurer que le programme donne des résultats corrects on vérifie quelques résultats connus simples. On a tout d’abord vérifié que la longueur de persistance est celle qui a été introduite dans l’algorithme (ces résultats ne sont pas présentés). Une vérification plus intéressante consiste à calculer la distribution de probabilité de la vrille pour une chaîne courte, dont on connaît l’expression exacte grâce à la formule de Lévy.

*L’énergie libre de la chaîne est, en unité de $k_B T$, $\mathcal{F} \simeq L/\ell_p$. L’énergie de volume exclu est proportionnelle à $(Ld^2/R^3)^2 R^3/d^3$, où d est le diamètre de la chaîne et R est sa taille. On estime cette dernière énergie en discrétisant le volume R^3 en cellule de taille d . Pour que les interactions de volume exclu deviennent importantes on trouve qu’il faut

$$\frac{L}{\ell_p} \geq \left(\frac{\ell_p}{d} \right)^2,$$

soit une valeur de $L \simeq 1000\ell_p$ pour l’ADN, ce qui est bien plus grand que les tailles utilisées expérimentalement.

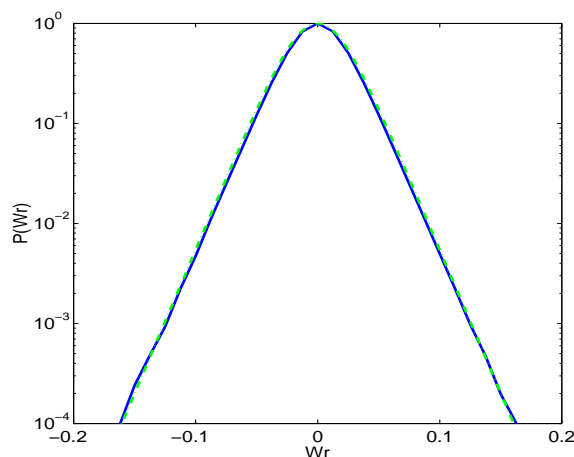


fig. 4.2: *Distribution de vrille obtenue à partir de 2 000 000 de chaînes de longueur $\ell_p/2$ avec $\ell_p = 100$. La courbe pleine est la courbe théorique de Lévy (I-3.19). Les courbes sont, en pratique, confondues.*

Distribution de probabilité de la vrille

En simulant un grand nombre de chaînes courtes, on évalue la distribution de probabilité de la vrille, que l'on comparera avec la distribution théorique (I-3.19). On choisit de prendre des chaînes de longueur $L = \ell_p/2$. Ces chaînes étant courtes, on prend une grande discrétisation tout en conservant des temps de calcul raisonnables. Dans cette simulation le choix de $\ell_p/b = 100$ a été fait.

4.2.b Formulation de la vrille

L'algorithme simule des chaînes semi-flexibles sans tension. Nous calculons la vrille avec les deux formules. Les résultats sont différents. Nous mesurons la différence des fluctuations entre les résultats obtenus avec chacune des deux formules.

Valeurs calculées pour les deux formulations

Le programme calcule les intégrales de Fuller et de Călugăreanu–White Comme annoncé dans la section 2.4.c, la différence entre les deux doit être un multiple de deux. Les résultats numériques donnent pour cette différence des valeurs multiples de deux à une excellente précision, de l'ordre de 10^{-9} . Cette précision correspond à la précision du processeur de calcul de l'ordinateur utilisé. Mais il faut s'assurer qu'elle n'est pas toujours nulle. Pour des chaînes relativement courtes ($L \leq 20\ell_p$) on observe numériquement que la différence $Wr - Wr^F = 2m$ est nulle dans la majorité des cas et la fréquence d'une valeur de m décroît rapidement avec $|m|$. Mais lorsque la

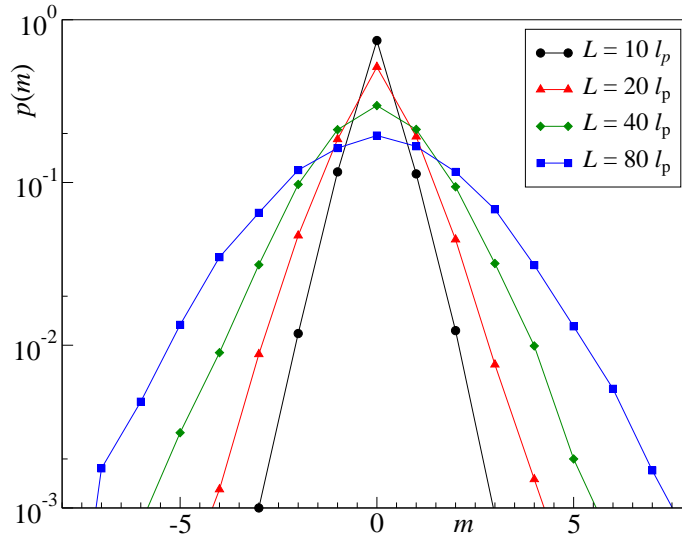


fig. 4.3: Répartition des valeurs de m pour différentes longueurs. La valeur de m la plus probable est zéro. La probabilité d'une valeur de m décroît au moins exponentiellement avec $|m|$. Cette décroissance est d'autant plus lente que la longueur L/ℓ_p est grande.

longueur augmente, la répartition des valeurs de m autour de 0 s'élargit (figure 4.3). Nous avons mis en évidence l'existence de configurations telles que $m \neq 0$ en quantité importante.

Définition d'un segment retourné

La formulation de Fuller se base sur une mesure de surface sur la sphère de $\hat{\mathbf{t}}$. Cette mesure n'est pas ambiguë tant que le vecteur tangent reste dans l'hémisphère $\theta < \pi/2$. Les configurations pour lesquelles $m \neq 0$ ont nécessairement un vecteur tangent qui ne reste pas dans la demi-sphère $\theta \in [0, \pi/2]$. Pour caractériser le passage dans l'hémisphère $\cos \theta < 0$ du vecteur tangent, on appelle **segment retourné** une partie maximale de la chaîne telle que $\cos \theta < 0$ (voir la figure 4.4). Pour différentes configurations, nous comptons le nombre n_r de segments retournés, et nous les classons selon n_r . Dans la suite ce classement est utilisé pour repérer les boucles formées par la chaîne puisqu'une boucle contient nécessairement un segment retourné et que tout segment retourné sera vu dans certaines directions comme partie d'une boucle.

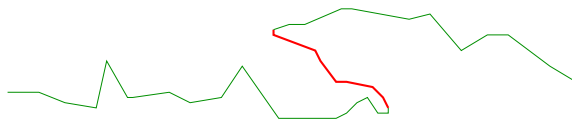


fig. 4.4: Cette chaîne possède un segment retourné (en gras).

Fluctuations de la vrille en fonction de la discrétisation

Le modèle de Mézard et Bouchiat prédit que dans la limite où la discrétisation tend vers 0, les fluctuations de la vrille divergent

$$\langle Wr^2 \rangle_{\text{Fuller}} \sim \frac{L}{\ell_p} \ln \frac{\ell_p}{b} \quad (\text{I-3.49})$$

alors que physiquement, les fluctuations de $\langle Lk^2 \rangle$ sont nécessairement bornées car contraintes par le couple Γ imposé à la bille magnétique. Les auteurs précisent d'ailleurs que le résultat (I-3.49) est en totale contradiction avec les observations expérimentales.

Dans ce paragraphe nous confrontons les distributions $p(Wr)$ de la vrille calculées par à partir deux formules sur un ensemble de chaînes de 8 longueurs de persistance, avec différentes discrétisations. Tracer directement la probabilité nécessite un grand nombre de chaînes alors que la probabilité intégrée s'obtient très facilement à partir de l'ensemble des valeurs de Wr car

$$\int_{-\infty}^W p(w) dw = p(Wr \leq W). \quad (\text{I-4.6})$$

Il suffit de classer les valeurs et de leur attribuer leur rang divisé par leur nombre total. Les résultats de ces simulations ont été publiés dans le commentaire I-A (voir page 71).

Une présentation légèrement différente de ce résultat consiste à comparer les variances de la vrille calculées à partir des deux formules, toujours pour des chaînes de longueur fixée, en fonction de la discrétisation. On observe sur les courbes de la figure 4.5 que les fluctuations $\langle (Wr^F)^2 \rangle$ divergent en accord avec l'équation (I-3.49). Les fluctuations de vrille $\langle Wr^2 \rangle$, en revanche, convergent avec la discrétisation vers une constante correspondant aux fluctuations de la vrille d'un modèle de la tige. Ceci confirme le fait que la pathologie du modèle de Mézard et Bouchiat est un artefact dû à la formulation de Fuller de la vrille. Le niveau de discrétisation choisi par ces auteurs conduit à une surestimation des fluctuations de la vrille d'un facteur 2 environ.

Ces résultats montrant que la limite physique est indépendante de la discrétisation nous autorise à étudier les fluctuations de la vrille plus en détails.

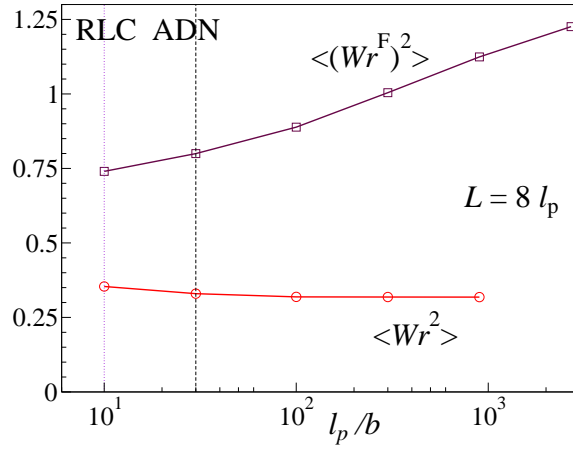


fig. 4.5: *Fluctuations de vrille obtenues à partir des formulations de Fuller et de Călugăreanu–White, en fonction de la discrétisation pour des chaînes de longueur $L = 8\ell_p$. La formulation de Fuller conduit à une divergence alors que celle de Călugăreanu–White converge vers une constante lorsque la discrétisation augmente. Le niveau de discrétisation le plus adapté à l’ADN est représenté par la droite verticale pour lequel le rapport des fluctuations vaut environ 2,4. Le niveau de discrétisation calculé dans (Bouchiat et Mézard, 2000) est indiqué sous le nom « RLC », il conduit à une surestimation d’un facteur 2.*

4.2.c Comportement des fluctuations en fonction de la longueur

La distribution de probabilité de la vrille possède des moments de tous les ordres dans la limite continue. La variance $\langle Wr^2 \rangle$ est définie sans ambiguïté à condition d’utiliser la formule de Călugăreanu–White. Dans cette section on l’étudie en fonction de la longueur de la chaîne. Deux régimes asymptotiques apparaissent clairement : un régime de chaînes « courtes » vérifiant la statistique de Lévy et un régime de chaînes « longues » dont la statistique est gaussienne. On détermine la limite entre ces deux régimes.

Chaînes courtes

Pour les chaînes courtes, on tire le comportement de $\langle Wr^2 \rangle$ du théorème de Lévy (I-3.19)

$$\langle Wr^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\pi \ell_p}{L} \frac{x^2}{\text{ch}^2\left(\frac{2\pi \ell_p x}{L}\right)} dx = \frac{1}{48} \left(\frac{L}{\ell_p}\right)^2. \quad (\text{I-4.7})$$

Les fluctuations sont caractérisées par un exposant 2 pour L .

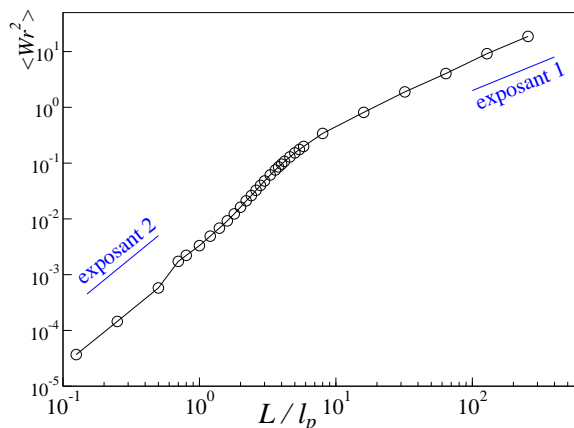


fig. 4.6: Fluctuations de la vrille en fonction de la longueur de la chaîne. Pour les chaînes courtes, la formule (I-3.19) indique que l'exposant est 2. Lorsque la longueur tend vers l'infini l'exposant tend vers 1. La transition entre ces deux exposants a lieu autour de longueur $L/\ell_p \simeq 4$. La convergence vers l'exposant 1 est très lente.

Chaînes longues

Pour estimer le comportement asymptotique des fluctuations de la vrille lorsque la longueur tend vers l'infini, on évalue l'aire algébrique sous-tendue par $\hat{\mathbf{p}}(s, s')$ (défini par la formule (I-4.3)) sur la sphère. Comme la direction de la chaîne est conservée sur des longueurs de l'ordre de ℓ_p les aires calculées sur les échelles plus petites ne sont pas indépendantes et on doit les regrouper pour effectuer une estimation correcte, c'est pourquoi il nous faut considérer des segments de longueur ℓ_p . Lorsque $s \in [i\ell_p, (i+1)\ell_p]$ et $s' \in [j\ell_p, (j+1)\ell_p]$ et $r_{ij} \gg \ell_p$ cette aire est de l'ordre du carré de l'angle formé dans l'espace par les points $\mathbf{r}(i\ell_p)$, $\mathbf{r}(j\ell_p)$ et $\mathbf{r}((j+1)\ell_p)$, c'est-à-dire de l'ordre de

$$\mathcal{A}_{ij} \sim \pm \left(\frac{\ell_p}{r_{ij}} \right)^2, \quad (\text{I-4.8})$$

Cette fois les indices i, j indexent les segments de longueur ℓ_p . On estime l'amplitude des fluctuations de Wr à l'aide de la probabilité de r_{ij} qui est pour un polymère gaussien $p(r) \sim 1/(\ell_p^2 r)$ (de Gennes, 1979, chap. I) pour $r \in [\ell_p, \bar{R}]$ avec $\bar{R} \sim \sqrt{\ell_p L}$ (I-3.1)

$$\langle W_r^2 \rangle \sim \sum_{i \neq j} \mathcal{A}_{ij}^2 p(r_{ij}) \sim \frac{L}{\ell_p} \int_{\ell_p}^{\bar{R}} \left(\frac{\ell_p^2}{r^2} \right)^2 \frac{1}{r \ell_p^2} r^2 dr \sim \frac{L}{\ell_p}. \quad (\text{I-4.9})$$

L'exposant de L vaut 1 pour les chaînes longues. Il existe alors un nombre γ tel que

$$\langle W_r^2 \rangle \sim \gamma \left(\frac{L}{\ell_p} \right) \quad (\text{I-4.10})$$

que nous allons calculer. L'exposant de L est aussi une indication sur la nature de la distribution des valeurs de la vrille. Ici la valeur 1 suggère que cette distribution est gaussienne.

Résultats numériques

Cherchons maintenant à établir la valeur de L/ℓ_p limite entre les comportement de chaîne courte (I-4.7) et de chaîne longue (I-4.10). Pour cela nous effectuons les simulations pour des longueurs de chaîne allant de 0,1 à 512 fois la longueur de persistance et étudions l'amplitude des fluctuations en fonction de la longueur dans un repère logarithmique (figure 4.6). La transition de l'exposant de L/ℓ_p se produit autour de $L/\ell_p = 4$. On estime le coefficient de la loi (I-4.10) numériquement :

$$\gamma = 0,075 \pm 0,004, \quad (\text{I-4.11})$$

mais l'exposant estimé par l'expression $L \, d \ln \langle W r^2 \rangle / dL$ tend très lentement vers 1. Il est inférieur à 1,05 pour $L \geq 60\ell_p$. Cette limite est du même ordre de grandeur que la limite pour une chaîne fermée mesurée expérimentalement (Depew et Wang, 1975; Pulleyblank et coll., 1975) et estimée numériquement (Vologodskii, 2001).

Caractérisation de la transition chaîne courte—chaîne longue

Nous avons vu que pour une chaîne *longue* les fluctuations de la vrille évoluent comme L/ℓ_p , comme pour une diffusion. Cette analogie suggère que la distribution de probabilité de la vrille est *gaussienne*. Pour analyser cette distribution on étudie le rapport *

$$\rho_4 \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^4 \rangle}{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle^2} \quad (\text{I-4.12})$$

qui prendra une valeur différente selon la loi de probabilité. Par exemple :

$$\rho_4(\mathfrak{g}) = 3 \quad \text{loi gaussienne;} \quad (\text{I-4.13a})$$

$$\rho_4(\mathfrak{L}) = \frac{21}{5} \quad \text{loi de Lévy (I-3.19);} \quad (\text{I-4.13b})$$

$$\rho_4(\mathfrak{e}) = 6 \quad \text{loi exponentielle.} \quad (\text{I-4.13c})$$

Ce nombre caractérise l'étalement de la distribution de probabilité, c'est-à-dire sa vitesse de décroissance lorsque $|x| \rightarrow \infty$. Plus la distribution de probabilité sera étalée, plus ρ_4 sera grand. Nous l'avons calculé pour des longueurs de $L/\ell_p = 0,0625$ à $L/\ell_p = 256$. La courbe est tracée sur la figure 4.7. On observe une transition

* Pour une distribution gaussienne on devrait montrer que les cumulants d'ordre supérieurs à deux sont nuls. Cependant, calculer un moment d'ordre supérieur à deux numériquement nécessite beaucoup de données, c'est pourquoi, on choisit de se restreindre au moment d'ordre quatre.

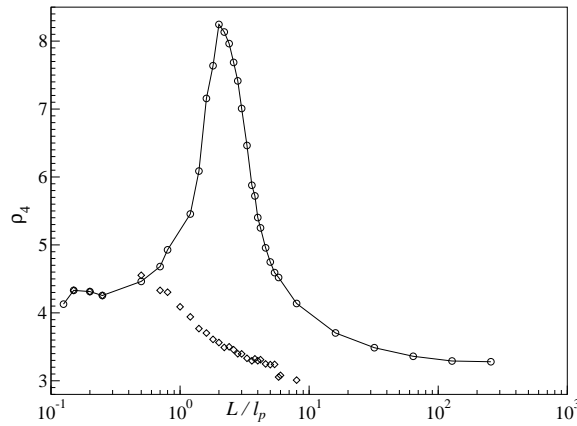


fig. 4.7: Rapport ρ_4 de la distribution de vrille en fonction de la longueur (\circ). La limite $L \rightarrow 0$ est $21/5$ caractéristique de la loi de Lévy (I-3.19). La limite $L \rightarrow \infty$ est 3 caractéristique d'une gaussienne. Le pic autour de $L = 2$ est dû à la présence d'un nombre faible de boucles (voir texte). Si on élimine les configurations avec des segments retournés (\diamond), le pic disparaît. (100.000 configurations par point)

entre $\rho_4 = \frac{21}{5}$ pour $L/\ell_p \ll 1$ et $\rho_4 = 3$ pour $L/\ell_p \gg 1$. Cependant la transition n'est pas monotone, il y a un pic autour de $L/\ell_p = 2$, atteignant des valeurs de ρ_4 supérieures à 8, indiquant que la distribution est très étalée, avec une décroissance plus lente qu'une exponentielle.

L'origine de ce pic se déduit des valeurs de L/ℓ_p pour lesquelles il intervient : en effet c'est seulement pour des chaînes plus longues que la longueur de persistance que peuvent apparaître des segments retournés (voir figure 4.4). La probabilité d'en former un est assez grande, mais celle d'en former deux est bien plus faible. Or un segment retourné augmente l'indice de croisement dans la plupart des directions de l'espace. On aura, d'après la formule (I-2.19), une vrille plus importante d'environ 1 pour ces configurations. Ainsi la distribution de probabilité doit décroître beaucoup moins vite que la distribution de Lévy qui a une largeur d'environ 0,144 pour $L/\ell_p = 2$. Pour des longueurs de chaîne plus grande, plusieurs segments retournés se formeront, conduisant à des boucles donnant des indices de croisement des deux signes. La somme des ces indices de croisement aura tendance à avoir une distribution gaussienne car nous sommes dans les conditions d'application du théorème de la limite centrale.

Pour vérifier cette interprétation, on a trié les chaînes en fonction du nombre de segments retournés. Lorsque l'on calcule ρ_4 pour les chaînes sans segment retourné, on n'a plus de pic pour la transition chaîne courte—chaîne longue comme on le voit sur la courbe du bas de la figure 4.7. La convergence de ρ_4 vers la valeur 3 est plus rapide.

À présent, on est en mesure de compléter les résultats théoriques de la section 3.4.c pour les chaînes longues sans tension par la loi gaussienne

$$p(w) = \sqrt{\frac{\ell_p}{2\pi\gamma L}} \exp\left(-\frac{\ell_p}{2\gamma L} w^2\right) \quad (\text{I-4.14})$$

pour des longueurs telles que $L \gg \ell_p$. Grâce à ce résultat, nous sommes en mesure d'exprimer les résultats de façon plus synthétique sous la forme $\langle Wr^2 \rangle \frac{L}{\ell_p}$ sans perte de généralité, dès que la longueur des polymères sera grande. Les expériences sont en général réalisées avec des molécules des plusieurs centaines de longueurs de persistance, donc dans le régime des chaînes longues d'après nos résultats.

4.2.d Contribution de la fermeture

Notre algorithme calcule la vrille d'une chaîne refermée. À la fin du chapitre 2 nous avons calculé que les portions de droite que l'on ajoute à la vrille amènent une contribution $2(w + w')$ à la valeur de l'intégrale de Călugăreanu. Nous montrons dans cette section que cette contribution est sous-dominante. On l'estime grâce à la méthode utilisée dans la section 4.2.c

$$\langle |Wr_{\text{bout}}| \rangle = \int_{\ell_p}^{\bar{R}} \frac{\ell_p^2}{r^2} \frac{1}{r\ell_p^2} r^2 dr = \frac{1}{2} \ln \frac{L}{\ell_p}. \quad (\text{I-4.15})$$

Notre correction doit être de l'ordre de $\ln \frac{L}{\ell_p}$ pour la vrille. Les résultats numériques de la figure 4.8 confirment notre estimation : la contribution des extrémités est logarithmique.

4.3 Chaînes sous tension

Notre étude reste pour l'instant limitée au cas de la chaîne sans tension, alors que toutes les expériences soumettent les molécules à une force. Nous adaptons maintenant notre algorithme pour prendre en compte la tension. On simule l'équation de transfert décrivant la construction de la chaîne par une méthode consistant à créer un ensemble de chaînes que l'on fait croître de sorte qu'il vérifie la statistique de Boltzmann à chaque étape.

On montre ensuite que les valeurs des formules de Fuller et de Călugăreanu–White tendent l'une vers l'autre lorsque la force augmente. On étudie les fluctuations de la vrille en fonction de la force pour des chaînes longues ; lorsque la force est grande, on obtient la valeur de l'équation (I-3.48), mais dans un régime de force intermédiaire la courbe des fluctuations en fonction de la force présente un épaulement que l'on interprète en termes de boucles.

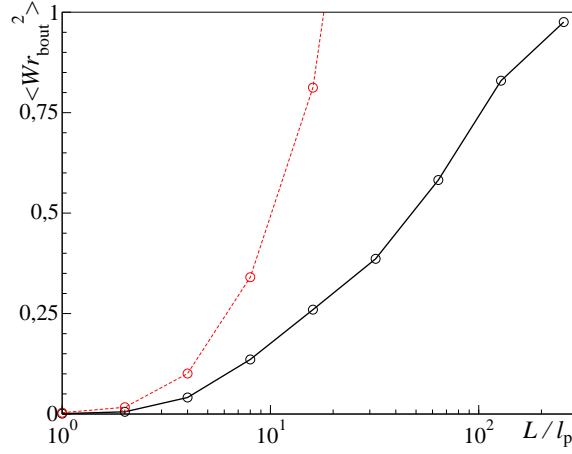


fig. 4.8: Correction due aux extrémités libres de la chaîne. L'ordre de grandeur des corrections est logarithmique. La courbe en pointillé est $\langle Wr^2 \rangle$.

4.3.a Adaptation de l'algorithme

Lorsque la chaîne est soumise à une force, l'équation de transfert (I-3.13) devient

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial s} = \frac{1}{2\ell_p} \Delta_i \mathcal{Z} + (\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}}) \mathcal{Z} \quad (\text{I-3.21})$$

et pour construire l'ensemble de chaînes vérifiant cette statistique on ne peut plus utiliser l'algorithme précédent. Une méthode de type Monte-Carlo simulant un ensemble de configuration fonctionne sur le principe suivant : on garde en mémoire un certain nombre de chaînes vérifiant la statistique à l'étape i de la croissance des molécules. À l'étape $i+1$ on construit pour chacune d'entre elles un vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ de la même manière que dans l'algorithme sans tension (voir a section 4.1.a). À une chaîne C_i à l'étape i , on associe une chaîne C_{i+1} . On calcule alors le poids de Boltzmann associé à la configuration (C_i, C_{i+1}) noté $\vartheta(C_{i+1} | C_i) = \exp(b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i+1})$. Selon que ce nombre est plus grand ou plus petit que 1, on doit modifier en conséquence le poids statistique de la chaîne. Pour favoriser la présence de chaînes telles que $\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i+1} > 0$ on recopie intégralement la chaîne avec une probabilité $1 - \exp(-b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i+1})$. Au contraire si ce nombre est plus petit que 1, l'ajustement de probabilité se fait en supprimant la chaîne avec la probabilité $\exp(b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i+1})$.

À la fin de l'algorithme, on ne garde que les configurations qui satisfont la condition à la limite déjà utilisée dans l'algorithme sans tension. On obtient ainsi un ensemble de chaînes vérifiant les conditions aux limites du problème et ayant la statistique décrite par l'équation d'évolution (Velikson et coll., 1992).

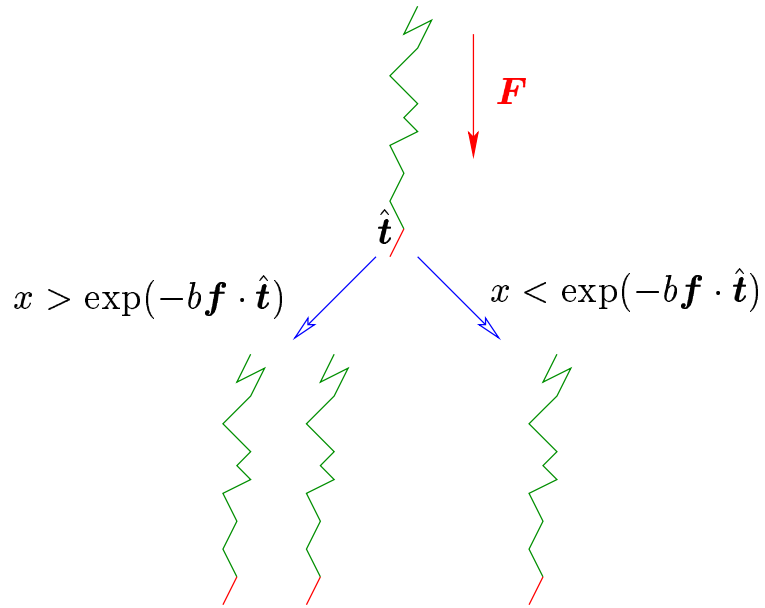


fig. 4.9: Lorsque le nouveau vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}$ est créé, le pas de Monte-Carlo correspondant consiste à tirer un nombre x entre 0 et 1. Si $x > \exp(-b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}})$ une nouvelle chaîne est ajoutée à l'ensemble.

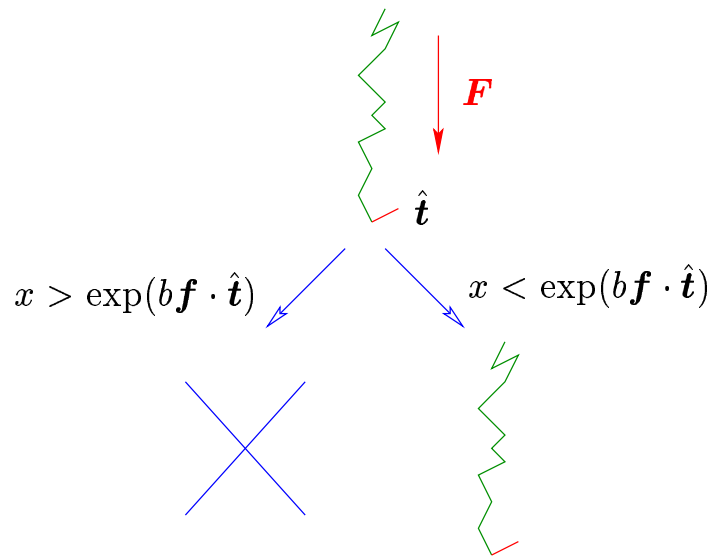


fig. 4.10: Lorsque le nouveau vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}$ est créé, le pas de Monte-Carlo correspondant consiste à tirer un nombre x entre 0 et 1. Si $x > \exp(b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}})$ la chaîne est retirée de l'ensemble.

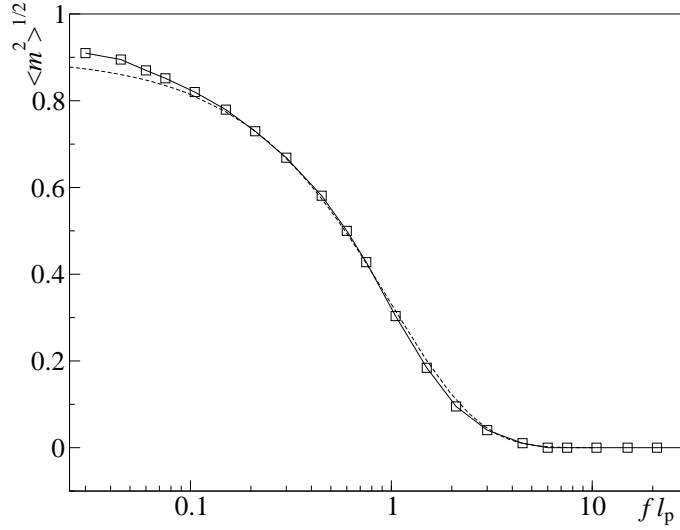


fig. 4.11: Largeur de la répartition des valeurs de m en fonction de la force. Ce calcul a été réalisé sur 300 000 chaînes de 8 longueurs de persistance pour chaque valeur de fl_p . Aucune configuration calculée n'a de $m \neq 0$ pour $fl_p \geq 6$, indiquant que la probabilité d'un tel événement est inférieure à 10^{-5} . La courbe en pointillés est $0,9 \exp(-fl_p)$.

4.3.b Convergence vers le modèle de Mézard et Bouchiat

On étudie l'influence de la force sur la répartition des valeurs de m . Pour cela, on mesure l'écart-type $\sqrt{\langle m^2 \rangle}$, que l'on trace en fonction de la force fl_p pour des chaînes de longueur fixée $L/\ell_p = 8$ et avec $\ell_p = 30b$. On observe sur la figure 4.11 une décroissance à peu près exponentielle vers zéro. Ainsi pour des forces $fl_p \geq 3$, les valeurs Wr et Wr^F sont presque toujours égales et pour $fl_p \gg 1$ la probabilité que $m \neq 0$ est inférieure à 10^{-5} ; et les résultats du modèle de Mézard et Bouchiat sont corrects dans la limite $f \rightarrow \infty$.

La disparition de différence entre les deux formules vient du fait que lorsque la force est grande, la marche aléatoire sur la sphère du vecteur tangent \hat{t} décrite dans la section 2.4.c reste dans un même hémisphère. L'indétermination de la formule de Fuller(I-2.24) est donc levée. Dans ce régime, on a pour les deux modèles (Moroz et Nelson, 1998)

$$\langle Wr^2 \rangle \underset{f \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{(4\pi)^2} \sqrt{\frac{1}{fl_p}} \frac{L}{\ell_p}. \quad (\text{I-3.48})$$

On utilise cette formule pour délimiter le régime des grandes forces, ainsi que pour vérifier numériquement la convergence entre les deux modèles et le domaine de force dans lequel ils sont équivalents.

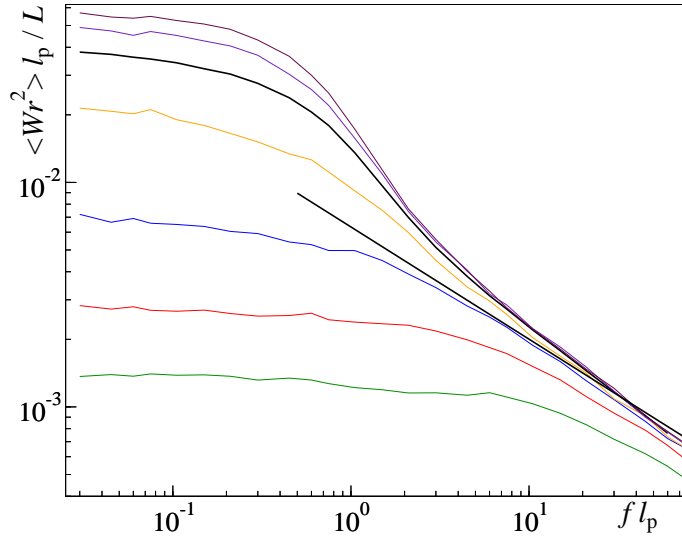


fig. 4.12: $\langle Wr^2 \rangle \frac{\ell_p}{L}$ en fonction de la force pour des chaînes de 0,5, 1, 2, 4, 8, 16 et 32 longueurs de persistance, avec une discrétisation de $\ell_p/b = 30$. Les courbes convergent vers une courbe maîtresse lorsque $L/\ell_p \rightarrow \infty$. La droite est l'équation (I-3.48). Le régime intermédiaire présente un épaulement inattendu.

Fluctuations en fonction de la force

Il reste à étudier la variance de Wr par longueur de persistance en fonction de la force. On s'attend à ce que l'application d'une force s'oppose à l'action de la température et ainsi à ce que les fluctuations thermiques de la vrille soient diminuées. Nous avons calculé $\langle Wr^2 \rangle$ pour des forces fl_p comprises entre 0,02 et 100 et pour différentes longueurs. On observe d'une part la convergence des courbes vers une courbe maîtresse lorsque la longueur augmente, et d'autre part le bon accord avec l'expression (I-3.48) lorsque $fl_p \geq 10$. Le résultat de la simulation d'une chaîne sous tension avec l'algorithme décrit dans la section 4.3.a est présenté sur la figure 4.12. Alors que l'on aurait pu s'attendre à une transition simple entre la formule (I-3.48) pour les grandes forces et la valeur pour $f = 0$, un régime intermédiaire en « épaulement » est observé pour des longueurs telles que $L/\ell_p \geq 4$. La théorie développée dans la section 3.4.e est mise en défaut pour des forces $fl_p \leq 3$.

Domaine expérimental

Le domaine de force réalisé actuellement dans les expériences de micromanipulation correspond à des valeurs de $fl_p \geq 1$ (Smith et coll., 1992; Wang et coll., 1997). La figure 4.13 compare les courbes limites lorsque $L \rightarrow \infty$ des fluctuations de la vrille calculées avec les formules de Fuller et Călugăreanu–White pour une discrétisation

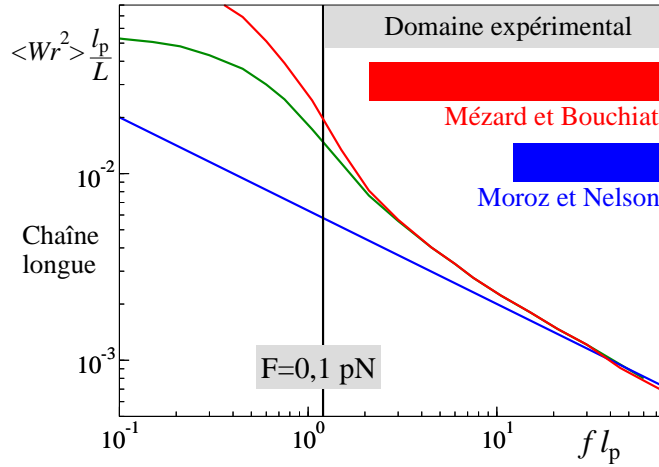


fig. 4.13: Comparaison des fluctuations dans le domaine des forces réalisées expérimentalement entre les valeurs calculées par les formules de Fuller et de Călugăreanu-White. Pour les forces $fl_p \geq 1$ on a un faible écart. Pour des forces plus petites les deux formules diffèrent beaucoup plus, jusqu'à un facteur multiplicatif de 2,4. Le domaine de validité du modèle de Mézard et Bouchiat couvre presque tout le domaine expérimental. Le régime de force $2 \leq fl_p \leq 10$ est le régime où la représentation de Monge n'est plus valable, mais où les configurations $m \neq 0$ sont très rares. Le modèle de la tige élastique contient le modèle de Moroz et Nelson.

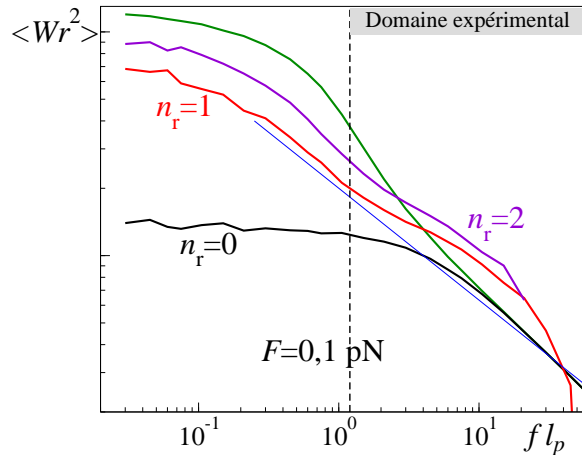


fig. 4.14: Courbe de fluctuations en fonction de la force pour des configurations $L = 8l_p$ où $l_p/b = 30$ triées en fonction du nombre de segments retournés pour $n_r = 0, 1$ et 2. La droite est l'équation (I-3.48). On voit que la courbe $\langle Wr^2 \rangle_{n_r=0}$ ne possède pas de point d'inflexion et effectue une transition entre l'équation (I-3.48) et le régime purement entropique.

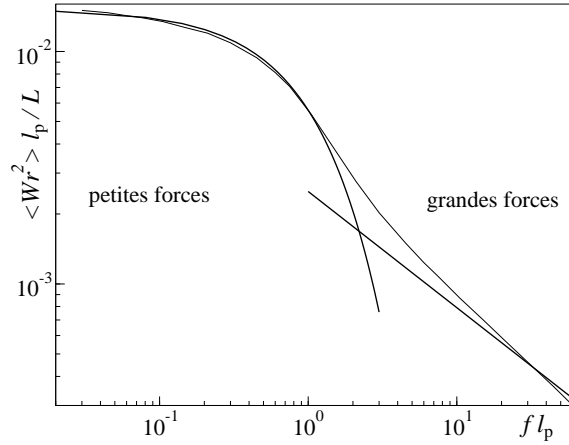


fig. 4.15: Les deux formules d'approximation des fluctuations de la vrille dans les deux régimes de grande et petite forces. La formule dans le régime de grandes forces est l'équation (I-3.48). Celle dans le régime des petites forces vient de l'analyse de l'épaule faite dans cette section.

$\ell_p/b = 30$. On constate que dans ce domaine la différence entre les deux courbes est petite, alors que lorsque la force tend vers 0, le rapport des amplitudes des fluctuations tend vers 2,4. Ceci explique pourquoi le modèle de Mézard et Bouchiat donne des résultats satisfaisants lorsque l'on interprète des données expérimentales.

4.3.c Interprétation de l'épaulement

Comptage des segments retournés

L'existence de cette épaule vient du fait que l'approximation de Monge décrite en (3.4.e) n'est plus valable. Cela correspond à la possibilité de formation de segments retournés (voir la figure 4.4). L'épaule est alors la signature de ces segments.

Afin de vérifier cette hypothèse on a trié les configurations en fonction de leur nombre de segments retournés n_r . On étudie les fluctuations de la vrille lorsque ce paramètre est fixé en fonction de la force. Les résultats sont tracés sur la figure 4.14. La courbe de $\langle W_r^2 \rangle_{n_r=0}$ montre une transition sans épaule entre le régime de grande force (I-3.48) et la valeur $\langle W_r^2 \rangle_{n_r=0, f=0}$ ce qui confirme notre hypothèse : l'épaulement de la courbe de la figure 4.12 est dû aux segments retournés.

Estimation de la correction à faible force

Lorsque la force est faible, les modèles de Kuhn et du ver sont équivalents. À partir du modèle de Kuhn qui est plus facilement utilisable pour ce calcul, on estime

la proportion de segments retournés à l'aide de la fonction de partition d'un segment soumis à une force

$$\mathfrak{z}_r = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{\pi} \sin \theta \exp(-f\ell_K \cos \theta) d\theta = 2\pi \frac{e^{-f\ell_K} - 1}{f\ell_K} \quad (\text{I-4.16})$$

et la probabilité est simplement $\mathfrak{z}_r/\mathfrak{z}$, avec \mathfrak{z} défini par (I-3.4), soit

$$p_r = \frac{\text{sh}(f\ell_K/2)}{\text{sh}(f\ell_K)} \exp\left(-\frac{f\ell_K}{2}\right) \underset{f \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{f\ell_K}{2}\right). \quad (\text{I-4.17})$$

Lorsque la chaîne est longue, la principale contribution à la vrille vient des segments retournés, comme on le voit sur la figure 4.14. Ceci s'explique par le fait que des boucles sont visibles dans beaucoup de directions de l'espace lorsque l'on a un segment retourné. À force finie la chaîne est une succession de « blobs » et le nombre de croisements moyen doit être proportionnel au nombre de segments retournés. La variance de la vrille étant elle-même proportionnelle au nombre moyen de croisements, on en déduit que $\langle W_r^2 \rangle \propto p_r$. D'où en remplaçant ℓ_K par sa valeur (I-3.18)

$$\langle W_r^2 \rangle \underset{f \rightarrow 0}{\simeq} \langle W_r^2 \rangle_{f=0} \exp(-f\ell_p). \quad (\text{I-4.18})$$

Cette approximation est remarquablement bien vérifiée dans le domaine des force où des segments retournés sont nombreux et où la force appliquée est suffisamment grande pour que notre estimation de proportionnalité soit correcte ($0,1 \leq f\ell_p \leq 1$) (figure 4.15).

On dispose de deux formules pour l'approximation des fluctuations de la vrille d'une chaîne longue qui sont bien vérifiées numériquement (voir la figure 4.15)

$$\langle W_r^2 \rangle \frac{\ell_p}{L} \simeq \begin{cases} \frac{1}{16\pi^2} \frac{1}{\sqrt{f\ell_p}} & \text{si } f\ell_p \gg 1 \\ \gamma \exp(-f\ell_p) & \text{si } f\ell_p \ll 1 \end{cases}.$$

4.4 Conclusion

Nous avons montré comment utiliser le modèle de la tige numériquement. La pathologie issue du calcul analytique est levée par cette approche si l'on prend soin de calculer la vrille avec la formule de Călugăreanu. De plus notre étude nous a permis de distinguer plusieurs régimes de longueurs et de force, actuellement réalisables expérimentalement ou non. Il nous reste cependant une source d'erreur que nous n'avons pas étudiée et qui devrait donner lieu à certaines corrections de ces résultats : la possibilité de formation de nœud par l'algorithme. Nous allons étudier l'importance des nœuds dans le chapitre suivant.

Publication I–A

**Comment on “Elasticity of a
supercoiled DNA molecule”**

Comment on “Elasticity Model of a Supercoiled DNA Molecule”

Bouchiat and Mézard [1] have proposed a “wormlike rod chain model” to describe recent experiments on DNA mechanics [2]. Their model can be solved using an analogy with quantum mechanics, thanks to the *local* nature of the effective Hamiltonian. The Letter concluded that the continuum limit of DNA elasticity is singular and linear response theory cannot be used in the absence of a cut-off: For example, the curves of extension versus torsion flatten in the continuum limit. We show here that this singular behavior is an artifact of an inexact formulation of the writhing geometry. An exact formulation of the experimental geometry needs no extra regularization.

The writhe, $Wr = \chi_W^C/2\pi$, of a closed chain is given by the Călugăreanu-White formula [3]

$$\chi_W^C = \frac{1}{2} \iint_0^L \frac{\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')}{|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(s')|^3} \cdot \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds} \times \frac{d\mathbf{r}(s')}{ds} ds ds', \tag{1}$$

where $\mathbf{r}(s) = \int_0^s \mathbf{t}(s') ds'$ is the position in space and L is the length of the chain. Fuller showed that if we represent the tangent vector \mathbf{t} by a point on the unit sphere the area, χ_W^F , enclosed by $\mathbf{t}(s)$ on the sphere [4], is related to χ_W^C . The relation between Fuller’s and Călugăreanu’s formulas is

$$\chi_W^F \equiv \chi_W^C \text{ mod } 4\pi. \tag{2}$$

Fuller’s result, expressed as a local integral, was used in [1] to calculate the writhe. The authors find a Cauchy probability distribution, $p(\chi_W^F)$, varying as $1/(\chi_W^F)^2$ for large χ_W^F due to winding of trajectories about the south pole of the sphere. It is this broad distribution of probability which leads to the breakdown of linear response. We proceed by examining numerically the distribution function for writhe in the two formulations.

We numerically generate a large equilibrated ensemble of open semiflexible chains of 8 times the persistence length, made of $8N$ straight links with $\mathbf{t}(0)$ and $\mathbf{t}(L)$ parallel. This assures that the path of $\mathbf{t}(s)$ on the sphere is a closed loop. In order to use the Călugăreanu-White formula, the chain must also be closed in real space. To do this we extend the chain at each end with a long straight segment [5] in the directions $-\mathbf{t}(0)$ and $\mathbf{t}(L)$ and then join the two extremities with an arc of a circle, effectively closing the chain at infinity; it is this augmented version of Eq. (1) which determines the rotation angle measured in experiments on open chains. We calculate χ_W^F and χ_W^C for each chain from our ensemble and plot the integrated probability $P(\chi_W) = \int_{-\infty}^{\chi_W} p(\chi) d\chi$. For the Cauchy distribution, one expects $\chi_W^F \sim \frac{1}{1-P}$ for large values of χ_W^F .

Results are displayed in Fig. 1. The curves of P as a function of χ_W^F depend on discretization and converge to a

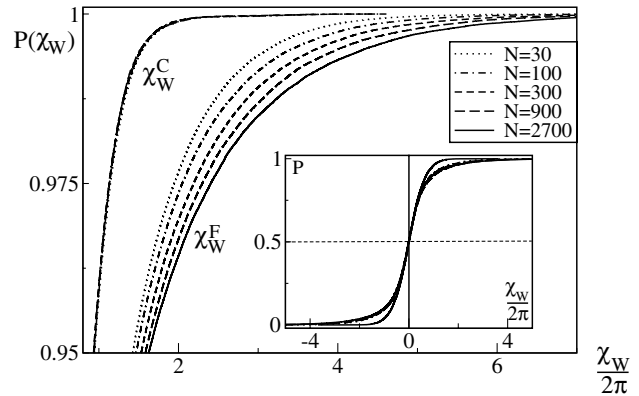


FIG. 1. Inset: The integrated writhe distribution function $P(\chi_W)$ computed with two different formulations of the writhe. χ_W^C is not computed for $N = 2700$ due to computer limitations. The main figure is a zoom of the top right corner of the inset. One can compare the continuous evolution of χ_W^F as N grows with the stability of χ_W^C in the same limit. An asymptote in $\chi_W^F \sim \frac{1}{1-P}$ observed in this figure corresponds to the Cauchy distribution. The singularity of χ_W^C is clearly weaker than $\frac{1}{1-P}$. Statistical fluctuations of the curves are smaller than their width.

Cauchy tail. We have additionally verified that the curves of χ_W^F scaled by the factor $\sqrt{\ln N}$ converge very accurately to a master curve as predicted in [1]. On the other hand, χ_W^C converges to a limiting curve as N grows. We find no evidence of divergence of χ_W^C as $\frac{1}{1-P}$ nor evidence of scaling with $\sqrt{\ln N}$. From Fig. 1 we see that even for N small, the Fuller formulation strongly overestimates the statistical weight of large writhe fluctuations.

To conclude, we believe that fluctuations of semiflexible chains are not divergent when going to the continuum limit. A DNA chain has a persistence length of order 50 times its radius; it is in a regime where Eq. (1) has reached the continuum limit to a very good approximation. The singular limit emphasized in [1] is due to the ambiguity introduced by the modulo relation Eq. (2).


V. Rossetto and A.C. Maggs
PCT (UMR CNRS 7083), ESPCI, 10 rue Vauquelin
75231 Paris CEDEX 05, France

Received 11 January 2001; published 11 February 2002
DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.089801
PACS numbers: 87.15.By, 61.41.+e

[1] C. Bouchiat and M. Mézard, Phys. Rev. Lett. **80**, 1556 (1998).
[2] T.R. Strick, J.-F. Allemand, D. Bensimon, and V. Croquette, Biophys. J. **74**, 2016 (1998).
[3] G. Călugăreanu, Rev. Math. Pures Appl. **4**, 5 (1959).
[4] F.B. Fuller, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **68**, 815 (1971).
[5] A.V. Vologodskii and J.F. Marko, Biophys. J. **73**, 123 (1997).

Chapitre 5

La vrille des chaînes nouées

USQU'À PRÉSENT dans les simulations comme dans la théorie, les chaînes sont *fantômes*, c'est-à-dire que notre description autorise les déformations pour lesquelles la molécule passe au travers d'elle-même, tout en gardant un supertour $\chi = 0$. Les calculs que nous avons effectués dans le chapitre 4 sont des statistiques sur toutes les configurations. Mais lorsque l'on manipule une molécule unique, celle-ci est dans la même configuration topologique pendant toute la durée des expériences. Il faut donc se demander quelle est l'importance de l'erreur que nous avons commise en ne tenant pas compte de cette contrainte.

Afin de préciser ce que nous entendons par nœud, nous commençons par présenter quelques éléments de théorie algébrique des nœuds et la notion d'*invariant* qui permet de distinguer deux nœuds. Nous présentons ensuite les invariants les plus utilisés en physique : le polynôme de Conway et le polynôme de Jones. Nous choisissons le second qui permet une étude plus précise.

Nous classons, au cours de la simulation, les chaînes construites en fonction de leur nœud. Nous comparons ces résultats, obtenus lorsque la configuration est imposée, aux résultats du chapitre 4. Nous étudions l'influence de la classe de nœud sur les fluctuations de la vrille et nous interprétons nos résultats en décomposant la vrille en deux termes : un terme *topologique* et un terme *stochastique*.

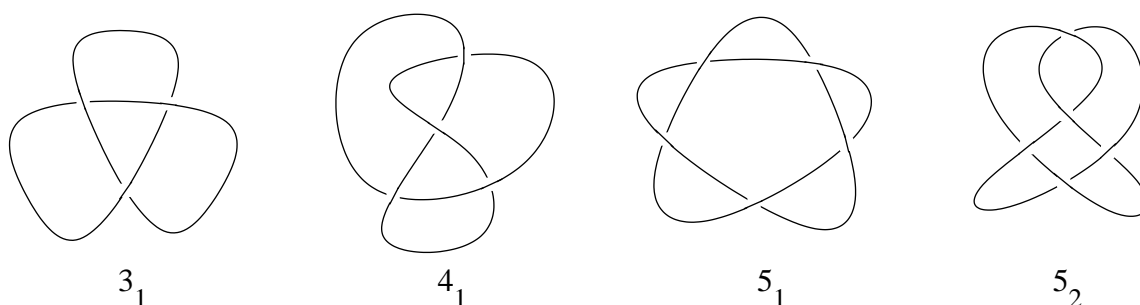


fig. 5.1: *Début de la classification des nœuds premiers jusqu'à cinq croisements. Une classification plus détaillée et jusqu'à neuf croisements se trouve dans *The knot book* (Adams, 1994).*

5.1 Introduction à la théorie des nœuds

5.1.a Les nœuds

Le premier scientifique à s'être intéressé aux nœuds est le mathématicien Vandermonde, mais c'est Gauss qui a fait passer l'étude des nœuds du statut de travail artisanal à celui de discipline mathématique à part entière. Il a introduit l'indice de liage que nous avons vu au chapitre 2. L'étude systématique des nœuds a été initiée par le physicien Tait vers 1860. Il était motivé par l'hypothèse due à Thomson (le futur Lord Kelvin) que les atomes étaient en réalité des nœuds d'éther (Thomson, 1867).

La classification systématique des nœuds de Tait est effectuée de la façon suivante : pour un nombre entier c donné on répertorie les diagrammes pour lesquels ce nombre est le nombre de croisements. On ne garde alors que les diagrammes qui ne peuvent pas être déformés par isotopie en un diagramme possédant moins de croisements. Cela donne un ensemble de diagrammes que l'on regroupe en classes d'isotopie. La classification répertorie en réalité ces *classes d'isotopie* que l'on appellera désormais un **nœud**. Chaque classe est distinguée par un indice i et est notée c_i . La plupart des nœuds ne sont pas équivalents à leur image dans un miroir, mais dans la nomenclature, seul l'un des deux nœuds est représenté, son image dans le miroir est notée simplement \bar{c}_i . Sur la figure 5.1, on présente les nœuds les plus simples pour des valeurs de $c \leq 5$.

5.1.b Les opérations sur les nœuds

La théorie moderne des nœuds se base sur des manipulations de diagrammes comme ceux que l'on a présentés dans la section 2.1.a. Ces manipulations permettent de construire des objets généraux. Contrairement aux transformations de Reidemeis-

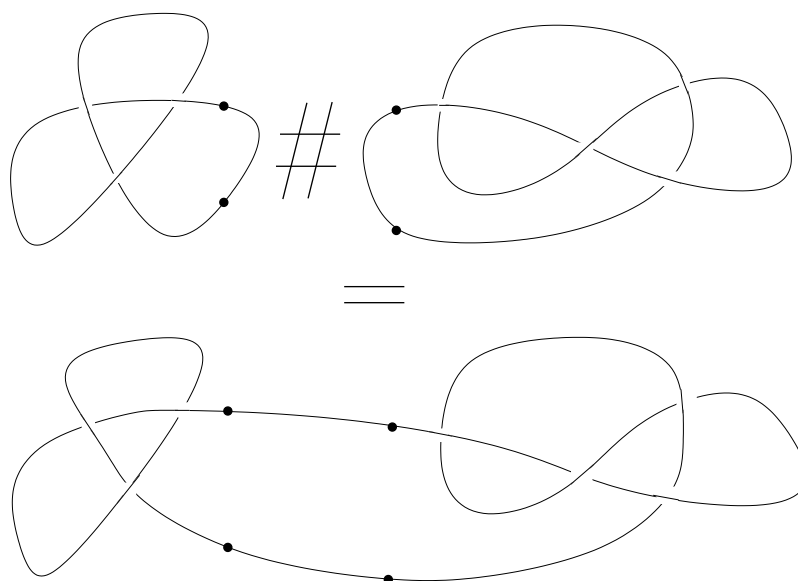


fig. 5.2: *Addition de deux nœuds. On coupe chaque nœud à un endroit et on recolle les extrémités de façon à ne former plus qu'un seul nœud. Sur le dessin on a coupé les nœuds entre les points noirs. Le résultat ne dépend pas de l'endroit où l'on coupe. Cette addition est commutative.*

ter elles modifient la nature du nœud, mais permettent d'établir des relations entre différentes classes.

Addition de nœuds

L'opération la plus simple que l'on peut effectuer sur les nœuds est appelée addition de nœuds. Si K_1 et K_2 sont deux nœuds, leur somme est notée $K_1 \# K_2$. Pour additionner deux nœuds, on les ouvre et on attache les extrémités libres de façon à ce qu'il n'y ait plus qu'une seule courbe (voir la figure 5.2). Le résultat est indépendant de l'endroit où l'on ouvre les nœuds. Ceux qui ne peuvent pas être construits comme somme de deux nœuds sont appelés **nœuds premiers**.

Les opérations chirurgicales

La notion d'opération chirurgicale* a été inventée par Conway (Conway, 1970). Il s'agit de modifier la courbe autour d'un croisement en la coupant et en recollant les quatre bouts de façon différente (à la manière d'une topoisomérase). Il existe quatre façons de coller quatre extrémités, dont trois permettent de conserver l'orientation

* « skein relation » en anglais.

des courbes. Les notations sont introduites sur la figure 5.3. Ces relations seront

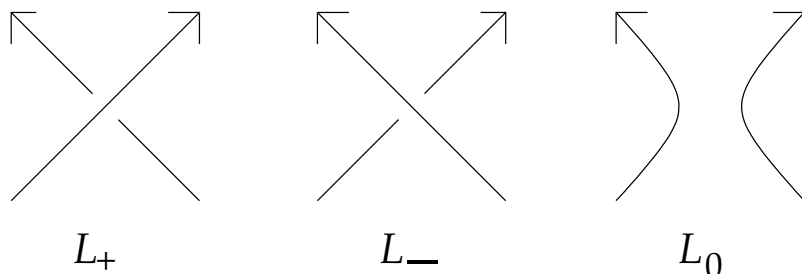


fig. 5.3: Les relations chirurgicales qui permettent de conserver l'orientation des courbes sont celles qui ne font intervenir que des changements entre L_+ , L_- et L_0 .

utiles lors de la construction d'invariants de nœuds. On verra par exemple comment construire le polynôme de Conway grâce à elles.

5.1.c Les nœuds ouverts

Les nœuds dont nous avons parlé sont fermés. Notre étude porte sur les nœuds ouverts. Tous les résultats que nous allons énoncer sont valables pour les nœuds fermés et ouverts. En effet un nœud ouvert est une courbe de \mathcal{S}^{3*} dont un des points est l'infini.

5.2 Invariants

L'étude des nœuds directement à partir de leurs diagrammes est très compliquée, généralement à cause du fait qu'un nœud même simple possède une infinité de diagrammes isotopes le représentant et que certains peuvent être très complexes. C'est pourquoi les mathématiciens ont cherché des objets calculables à partir d'un diagramme de nœud et *invariants* par les transformations de Reidemeister (figure 2.4 page 18). On appelle de tels objets des **invariants** de nœud. Deux conformations isotopes (liées par une succession de transformations de Reidemeister) conduisent à la même valeur de l'invariant. On voit que le nombre de croisements n'est pas un invariant car il est modifié par les mouvements de Reidemeister de type I et II. Un autre type d'objets d'étude des nœuds est construit par une définition du type « nombre minimum sur tous les diagrammes isotopes », c'est le cas du nombre minimal de croisements $c(K)$ servant à établir la classification. Les invariants de nœuds sont en général des objets difficiles à calculer et de ce fait d'un usage peu aisé dans les simulations numériques. On présente dans la suite deux invariants polynômiaux de nœud

* S^3 est le compactifié de \mathbf{R}^3 .

qui sont utilisés en physique : le polynôme d'Alexander, sous la forme de Conway qui est en réalité la seule utilisable, et le polynôme de Jones.

5.2.a Le polynôme de Conway

Le polynôme de Conway ∇_K d'un nœud K est un invariant polynômial de nœud construit à partir d'une opération chirurgicale. O désigne le nœud trivial, c'est à dire une courbe fermée isotope au cercle.

$$\nabla_{\leftarrow \times \rightarrow} - \nabla_{\rightarrow \times \leftarrow} = z \nabla_{\leftarrow \zeta \rightarrow} \tag{I-5.1a}$$

$$\nabla_{\bigcirc} = 1 \tag{I-5.1b}$$

Cette définition est complète : pour se ramener au nœud trivial il existe toujours un croisement tel que le changement de son signe diminue le nombre minimal de croisements du nœud suivant. On a ainsi une descente « récursive » vers plusieurs termes ∇_O reliés entre eux par des équations polynômiales en z .

Propriétés

On désigne par \sqcup la réunion de deux liens que l'on peut séparer, c'est-à-dire qui ne sont pas liés.

- (i) $\nabla_{K_1 \sqcup K_2} = 0$
- (ii) $\nabla_{K_1 \# K_2} = \nabla_{K_1} \nabla_{K_2}$
- (iii) $\nabla_{\overline{K}} = \nabla_K$

Exemple

On calcule en exemple le polynôme de Conway du nœud de trèfle 3_1 où H_{\pm} désigne les anneaux de Hopf : deux anneaux liés une fois ($Lk = \pm 1$). Le signe est celui de Lk .

$$\begin{array}{l} \nabla_{\leftarrow \text{trèfle} \rightarrow} - \nabla_{\rightarrow \text{trèfle} \leftarrow} = z \nabla_{\leftarrow \text{trèfle} \rightarrow} \\ \nabla_{\leftarrow \text{trèfle} \rightarrow} - \nabla_{\rightarrow \text{trèfle} \leftarrow} = z \nabla_{\leftarrow \text{trèfle} \rightarrow} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \nabla_{\overline{3_1}} - \underbrace{\nabla_{0_1}}_1 = z \nabla_{H_+} \\ \nabla_{H_+} - \underbrace{\nabla_{0_1 \sqcup 0_1}}_0 = z \nabla_{0_1} = z \\ \text{cf. prop. (i)} \end{array}$$

On en déduit que $\nabla_{\overline{3_1}} = \nabla_{3_1} = 1 + z^2$.

Le polynôme d'Alexander

Le polynôme d'Alexander $\Delta_K(t)$ est défini à partir du polynôme de Conway. L'égalité de deux polynômes d'Alexander est notée avec le signe \doteq qui signifie que les deux diffèrent par une multiplication par une puissance de t .

$$\Delta_K(t) \doteq \nabla_K (t^{-1/2} - t^{1/2}). \quad (\text{I-5.2})$$

Il existe de nombreuses méthodes de calcul de ce polynôme, qui fut en réalité le premier invariant polynômial découvert (Alexander, 1928). On a pour le nœud de trèfle $\Delta_{3_1}(t) \doteq \nabla_{3_1}(t^{-1/2} - t^{1/2}) \doteq t^{-1} - 1 + t \doteq 1 - t + t^2$. C'est en 1973 que Conway a reconstruit le polynôme d'Alexander à partir d'opérations chirurgicales. Les polynômes de Conway et d'Alexander contiennent la même information sur le nœud. Cet invariant est également le premier qui a été utilisé au cours de simulations numériques (Vologodskii et coll., 1974). L'algorithme utilisé était très différent de la construction chirurgicale puisqu'il était basé sur la construction d'une matrice à partir du diagramme du nœud. En pratique dans la plupart des articles qui ont suivi l'introduction du polynôme d'Alexander (Vologodskii et coll., 1974) $\Delta_K(t)$ est calculé pour quelques valeurs de t permettant de distinguer tous les nœuds apparaissant dans les simulations. Cet invariant distingue la plupart des nœuds simples, mais ne fait pas la distinction entre K et \overline{K} . Malheureusement il existe des nœuds non triviaux pour lesquels $\Delta_K \doteq 1$ comme pour le nœud trivial.

5.2.b Le polynôme de Jones

Le polynôme d'Alexander souffre de quelques limitations qui sont assez gênantes pour distinguer les nœuds dans notre classification. Il ne distingue pas le nœud trivial des autres avec certitude et il ne distingue pas un nœud de son image dans le miroir lorsque celle-ci est différente. Le polynôme de Jones va permettre de corriger ces défauts. Il a été découvert en 1985 (Jones, 1985) mais la construction présentée était alors très technique. C'est Kauffman qui a proposé une construction plus simple, basée sur une analogie avec le modèle d'Ising (Kauffman, 1987).

Sa découverte a provoqué un regain d'intérêt pour les nœuds, dont l'étude avait été délaissée par les mathématiciens. Les liens du polynôme de Jones avec la physique sont assez forts (Kauffman, 1991). En particulier des similarités de structure avec la mécanique quantique permettent le calcul d'invariants quantiques (Lickorish, 1991). E. Witten a établi un lien avec les théories de cordes (Witten, 1989). Enfin, dans le domaine mathématique, il a été généralisé en un polynôme de Laurent à deux variables, nommé HOMFLY des initiales de ses découvreurs (Freyd et coll., 1985).

Construction de Kauffman

La construction de Kauffman du polynôme de Jones se fait en deux étapes. On commence par calculer un objet appelé **crochet de Kauffman** d'un diagramme du nœud puis on le régularise à l'aide de l'indice de vrille du diagramme (voir page 22) noté ici V_r . Le calcul du crochet de Kauffman d'un diagramme s'effectue par une méthode ressemblant à une opération chirurgicale, à la différence qu'ici les liens ne sont pas orientés.*

$$\langle O \rangle = 1 \tag{I-5.3a}$$

$$\langle K \sqcup O \rangle = -(t^{-1/2} + t^{1/2}) \langle K \rangle \tag{I-5.3b}$$

$$\langle \text{diag} \rangle = t^{-1/4} \langle \text{diag}_1 \rangle + t^{1/4} \langle \text{diag}_2 \rangle \tag{I-5.3c}$$

Le polynôme de Jones V_K s'obtient alors en régularisant le crochet de Kauffman de la façon suivante

$$V_K(t) \stackrel{\text{déf.}}{=} (-1)^{V_r} t^{3V_r/4} \langle K \rangle. \tag{I-5.4}$$

Il a été démontré que les puissances de t du résultat final sont toujours toutes entières ou toutes demi-entières selon que le nombre de courbes est impair ou pair.

Exemple Le polynôme de Jones de 3_1 est $V_{3_1}(t) = -t^{-4} + t^{-3} + t^{-1}$.

Propriétés

- (i) $V_{K_1 \sqcup K_2} = -(t^{1/2} + t^{-1/2}) V_{K_1} V_{K_2}$
- (ii) $V_{K_1 \# K_2} = V_{K_1} V_{K_2}$
- (iii) Conjecture $V_K = 1 \Leftrightarrow K = O$
- (iv) $V_{\overline{K}}(t) = V_K(t^{-1})$

La conjecture (iii), vérifiée pour tous les nœuds connus, résoud le problème de savoir si un nœud est trivial ou non. La première étape de notre classification consiste à séparer les courbes nouées des courbes non nouées grâce à cette conjecture. La propriété (iv) est intéressante car elle permet de savoir si un nœud n'est pas sa propre image dans un miroir. Les nœuds 3_1 et $\overline{3_1}$ sont différenciés, ce qui sera utile pour calculer la *vrille topologique*.

* On remarque que comme les liens ne sont pas orientés, la troisième équation s'écrit aussi

$$\langle \text{diag} \rangle = t^{-1/4} \langle \text{diag}_2 \rangle + t^{1/4} \langle \text{diag}_1 \rangle$$

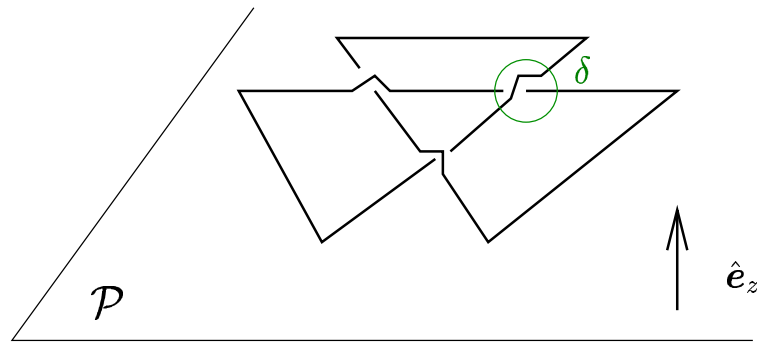


fig. 5.4: Nœud presque plat. Toute partie hors du plan \mathcal{P} est contenue dans une boule de rayon δ . Lorsque $\delta \rightarrow 0$, le nœud devient plat mais sa vrille tend vers une valeur non nécessairement nulle. Dans ce travail, cette valeur limite est appelée vrille topologique. Elle est définie pour une configuration d'un nœud avec le nombre minimal de croisements et est unique.

5.3 Topologie d'une chaîne

5.3.a Identification des nœuds

Pour identifier les chaînes nouées et calculer le type de nœud qu'elles forment, nous avons écrit un programme qui calcule à partir des vecteur $\{\mathbf{r}_i\}_{1 \leq i \leq N}$ le diagramme de la courbe refermée comme sur la figure 2.12. Ce diagramme est codé de façon à être compréhensible par un autre programme que nous avons appelé `noeud`. Ce programme interprète le codage du diagramme et effectue le calcul du polynôme de Jones avec l'algorithme de Kauffman. Lorsqu'il connaît le polynôme de Jones, `noeud` cherche dans sa base de données à quel type de nœud il correspond, et donne comme résultat ce type sous le format usuel $3_1, 4_1$, etc. *

5.3.b La vrille topologique

Définition

Lorsque la chaîne est contenue dans un plan $\mathcal{P} \perp \hat{e}_z$ partout sauf au voisinage des points de croisement, l'indice de vrille $Vr(\hat{u})$ est le même dans presque toutes les

*Le calcul du polynôme de Jones requiert en théorie 2^c opérations, où c est le nombre de croisements du diagramme. Cependant, on améliore très facilement cette très mauvaise efficacité en simplifiant les diagrammes avec les modifications de Reidemeister de type I et II car elles permettent de diminuer c . On cherche à chaque étape à simplifier les diagrammes intermédiaires par ces deux type de modification, en prenant garde à conserver en mémoire la régularisation (I-5.4) qui est dépendante de c . Grâce à cette astuce, la plupart des calculs de polynômes de Jones se font dans des temps raisonnables même lorsque c est grand.

directions. La vrille topologique est définie à partir d'une représentation avec un nombre minimal de croisements. Il est démontré que cette définition est sans ambiguïté (Cerf, 1997; Călugăreanu, 1959)*. Le « rapprochement » autour de ces croisements se mesure avec le rayon δ de la boule dans laquelle la chaîne quitte le plan \mathcal{P} . Si l'on fait tendre ce rayon vers 0 la mesure de surface sur la sphère des directions \hat{u} pour lesquelles $V_r(\hat{u}) \neq V_r(\hat{e}_z)$ tend vers 0 et ainsi on a, grâce à l'équation (I-2.19)

$$W_r = \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} V_r(\hat{u}) d\hat{u} \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} V_r(\hat{e}_z) d\hat{u} = V_r(\hat{e}_z) \quad (\text{I-5.5})$$

Comme notre objet final est plat, sa vrille devrait être nulle. Or elle ne l'est pas. Cette vrille qui ne disparaît pas est en quelque sorte la vrille de la topologie de l'objet c'est pourquoi on l'appelle la **vrille topologique** que l'on note W_r^t .

Exemples On voit facilement que $W_r^t(3_1) = -3$ et $W_r^t(4_1) = 0$.

Propriétés

- (i) $|W_r^t(K)| \leq c(K)$;
- (ii) $W_r^t(K)$ et $c(K)$ ont la même parité;
- (iii) $W_r^t(\overline{K}) = -W_r^t(K)$;
- (iv) $W_r^t(K_1 \# K_2) = W_r^t(K_1) + W_r^t(K_2)$.

5.3.c Pertinence du concept de vrille topologique

Nous revenons à un objet tridimensionnel. Supposons que l'on a une chaîne fermée nouée dont la vrille topologique est non nulle, par exemple pour un nœud de trèfle, $W_r^t(3_1) = -3$. Quelle est la distribution de probabilité de la vrille d'un nœud de trèfle? Et cette distribution dépend-elle de la vrille topologique? Nous montrons que la vrille moyenne lorsque le nœud est fixé dépend de la nature du nœud et semble être proche de la vrille topologique.

Méthode

Nous réutilisons notre algorithme de croissance de polymères. Pour chaque chaîne on calcule la vrille et le type de nœud formé en la refermant de la même façon. Le type de nœud est calculé à partir du polynôme de Jones que l'on obtient en projetant la chaîne selon un plan vertical.

* La démonstration de cette invariance due à Călugăreanu fait appel à la relation

$$W_r + \frac{1}{2\pi} \oint \tau = W_r^t.$$

Le polynôme de Jones permet de calculer la vrille topologique car il distingue un nœud de son image dans le miroir. Dans les cas usuels, cela est suffisant pour connaître la vrille topologique. Dans une étude où apparaîtraient des nœuds avec un nombre minimal de croisements élevé $c \geq 12$ on serait obligé d'utiliser un invariant plus compliqué, par exemple le polynôme à deux variables HOMFLY, parce que le polynôme de Jones risquerait d'être le même pour deux nœuds différents que nous ne pourrions pas distinguer. Dans toutes les simulations où nous nous sommes intéressés aux nœuds, cela n'a pas été nécessaire car le polynômes de Jones distingue tous les nœuds jusqu'à onze croisements[†].

Nous avons trié les résultats d'une simulation numérique de 10.000 chaînes sans tension ($L/\ell_p = 80$, $\ell_p/b = 30$) et trié les configurations en fonction de leur nœud. Nous avons ensuite, afin d'augmenter le nombre de points, regroupé les valeurs des vrilles pour les nœuds tels que $\overline{K} \neq K$ pour ne constituer qu'un seul ensemble grâce à la relation $Wr^t(\overline{K}) = -Wr^t(K)$. Pour chaque ensemble on a calculé ρ_4 (voir le paragraphe 4.2.c).

Résultats

Les résultats sont présentés sur la table 5.1. On constate que la probabilité de formation d'un nœud donné décroît avec sa complexité. Seuls les résultats pour les nœuds 3_1 et 4_1 sont significatifs du fait de la rareté des autres nœuds. La valeur moyenne de la vrille semble être proche de la vrille topologique du type de nœud et la distribution des valeurs de Wr autour de cette moyenne est approximativement gaussienne comme on le voit grâce à la valeur de ρ_4 . Une dizaine de nœuds plus complexes ont été observés (6_1 , 6_3 , $3_1\#3_1$, $3_1\#\overline{3_1}$, $7_7, \dots$)

La vrille stochastique

On définit la **vrille stochastique** comme la différence de la vrille avec la vrille topologique de sorte que

$$Wr = Wr^t + Wr^s. \tag{I-5.6}$$

On cherche à exprimer les fluctuations de Wr dans nos présentations du chapitre 4 sous la forme d'une somme

$$\langle Wr^2 \rangle = (\langle (Wr^t)^2 \rangle + \langle (Wr^s)^2 \rangle) (1 + \mathcal{O}(C^{ts})). \tag{I-5.7}$$

[†] En pratique, dans toutes nos simulations, seuls quelques nœuds (sur plusieurs millions) n'ont pas pu être identifiés à cause d'une imperfection de l'algorithme de projection (que l'on repère car le polynôme de Jones calculé est invalide). Ces configurations sont alors retirées des statistiques.

TAB. 5.1: *Résultats statistiques sur la vrille des nœuds pour des chaînes de longueur $L/\ell_p = 80$ avec $\ell_p = 30b$. La probabilité de formation d'un nœud donné décroît avec sa complexité. On constate que la moyenne de la vrille n'est plus nulle en général, mais qu'elle est proche de la valeur de la vrille topologique. La difficulté de l'étude tient au fait que les nœuds sont rares (moins de 5% des chaînes construites sont nouées), les statistiques sont effectuées sur un petit nombre de données, en particulier les nœuds à cinq croisements.*

Type de nœud	Nombre de nœuds	W_r^t	$\langle W_r \rangle$	$\sqrt{\langle W_r^2 \rangle - \langle W_r \rangle^2}$	ρ_4
3_1	215	-3	-3,36	2,08	3,03
4_1	24	0	0,048	1,43	2,26
5_1	8	-5	-6,63	1,28	2,64
5_2	8	-5	-3,89	2,77	2,55

où C^{ts} est la corrélation statistique des quantités W_r^t et W_r^s .

$$C^{ts} \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\langle W_r^s W_r^t \rangle - \langle W_r^s \rangle \langle W_r^t \rangle}{\sqrt{(\langle W_r^{s2} \rangle - \langle W_r^s \rangle^2) (\langle W_r^{t2} \rangle - \langle W_r^t \rangle^2)}}. \quad (\text{I-5.8})$$

La corrélation calculée pour la totalité de l'échantillon de 4.000 chaînes de 80 longueurs de persistance $\ell_p = 30$ est $C^{ts} = 0,04$ (270 nœuds). Pour un autre échantillon de 10.000 chaînes de 40 longueurs de persistance $\ell_p = 50$ on a une corrélation de $C^{ts} = 0,02$ (240 nœuds). Ce résultat est surprenant car il indique que la vrille stochastique et la vrille topologique sont faiblement corrélées, alors qu'on aurait pu imaginer au contraire l'existence d'une forte corrélation entre ces deux quantités issues d'un même calcul*. Les résultats qui suivent supposent que cette approximation est toujours valable, avec une précision suffisante pour que la corrélation n'influe pas sur les résultats†.

Lorsque la configuration est fixée, comme par exemple au cours des expériences de micromanipulation, W_r^t est fixée et on mesure W_r^s . Les résultats de la table 5.1 semblent indiquer que la distribution de la vrille stochastique est gaussienne. Pour que les résultats du chapitre 4 soient applicables aux expériences, il faut en toute rigueur retirer $\langle (W_r^t)^2 \rangle$ à $\langle W_r^2 \rangle$. $\langle (W_r^t)^2 \rangle$ est la correction topologique aux fluctuations de la vrille évoquée dans (Bouchiat et Mézard, 2002). Nous calculons maintenant plus précisément cette correction et évaluons son importance relative dans les résultats numériques.

* La statistique du type de nœud, reflétée par la vrille topologique, est à température nulle et la vrille stochastique correspond à des fluctuations thermiques.

† Notons que lorsque l'on calcule cette corrélation uniquement sur les configurations nouées, on observe une décroissance $C^{ts} \simeq 10(L/\ell_p)^{-1}$ pour $L/\ell_p \leq 80$.

5.4 Calcul de la correction topologique

Le calcul de la correction topologique consiste à calculer $\langle (Wr^t)^2 \rangle$. La vrille topologique est définie en sommant sur les types de nœud K .

$$\langle (Wr^t)^2 \rangle = \sum_K p(K) Wr^t(K)^2. \quad (\text{I-5.9})$$

L'expression de cette correction fait appel au calcul de $p(K)$, probabilité que la molécule forme le nœud K lorsque sa conformation vérifie l'équation de transfert (I-3.21). Nous commençons par étudier la probabilité $p(K)$ qui dépend *a priori* de la longueur de la molécule L/ℓ_p et de la force réduite $f\ell_p$.

5.4.a Probabilité de formation d'un nœud

Le nouage aléatoire

La question du nouage aléatoire est un sujet récent de recherche. Les premiers travaux dans ce domaine ont été motivés par le nouage de l'ADN et effectués numériquement à l'aide du polynôme de Conway–Alexander (Vologodskii et coll., 1974). Puis Sumners et Whittington ont effectué une étude analytique de la formation des nœuds sur réseau. Ils ont conclu que la probabilité qu'aucun nœud ne soit formé tendait exponentiellement vers 0 lorsque la longueur tend vers l'infini (Sumners et Whittington, 1988). Cependant le coefficient de l'exponentielle est faible ce qui fait qu'en pratique, pour des longueurs $L/\ell_p \leq 1000$, la probabilité de former un nœud est faible (Grosberg, 2000).

Ces résultats ont été affinés par des simulations numériques suggérant que la probabilité de formation d'un nœud K donné ne dépend pas du modèle (Deguchi et Tsurusaki, 1997) en se basant sur une probabilité de la forme

$$p(K) = C(K) \left(\frac{L}{\mathcal{N}_0(K)\ell_p} \right)^{m(K)} \exp \left(- \frac{L}{\mathcal{N}_0(K)\ell_p} \right). \quad (\text{I-5.10})$$

Les coefficients à ajuster pour chaque nœud sont nombreux : $C(K)$, $\mathcal{N}_0(K)$ et $m(K)$. Ces coefficients sont également difficiles à obtenir car la probabilité de nouage est toujours très faible. Les résultats sont souvent publiés avec des intervalles de confiance assez larges.

Résultats numériques

Nous donnons ici les résultats numériques issus de nos propres simulations numériques ainsi que la dépendance avec la force de cette probabilité. On commence par tracer la probabilité de formation d'un nœud en fonction de la longueur sur la

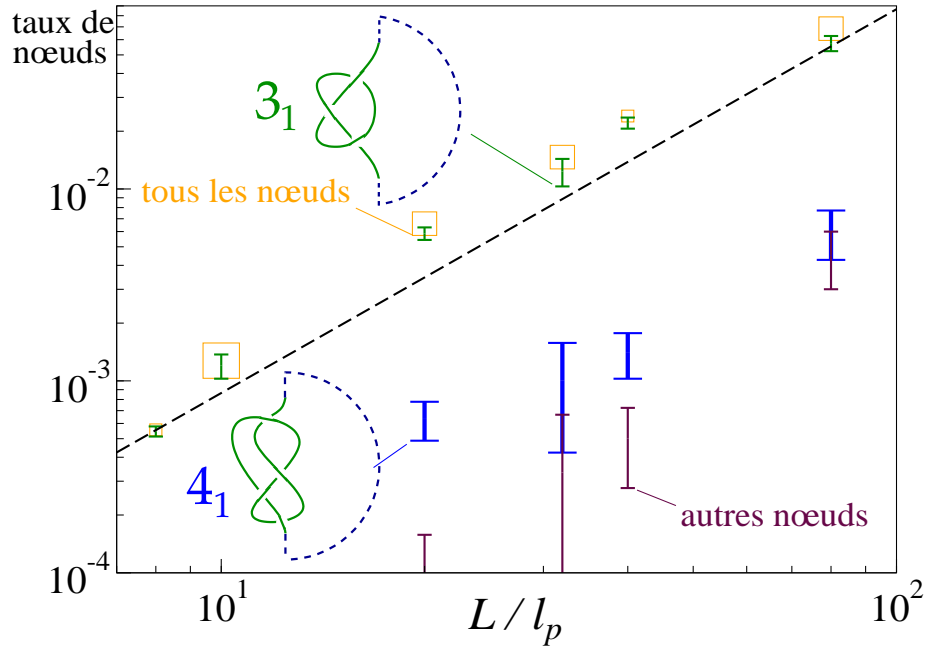


fig. 5.5: Probabilité de nœuds pour des chaînes semi-flexibles ouvertes en fonction de la longueur. Le nœud de trèfle 3_1 est le plus probable, le nœud de huit 4_1 est assez fréquent pour les longues chaînes. Tant que $L/l_p \leq 100$ les autres types de nœud sont rares. Les carrés représentent la probabilité qu'un nœud se forme, l'incertitude est la taille du carré. On voit que les incertitudes sont grandes, cependant une loi semble se dégager, représentée par la droite en tirets d'équation $p \sim (L/l_p)^2$. La longueur typique de $16 \mu\text{m}$ pour l'ADN correspond à $L/l_p = 320$.

figure 5.5. La probabilité augmente avec la longueur, comme on s'y attend. La très grande majorité des nœuds sont des nœuds de trèfle. Une loi d'échelle semble assez bien vérifiée tant que $L/l_p \leq 100$ qui est

$$p(\text{nœud}) \sim \left(\frac{L}{l_p}\right)^2. \quad (\text{I-5.11})$$

Le coefficient de proportionnalité est de l'ordre de 280^{-2} . En posant $\mathcal{N}_0 = 280$, cela donne une dépendance en fonction de $L/(\mathcal{N}_0 l_p)$, comme attendu dans l'équation (I-5.10) et où le coefficient \mathcal{N}_0 est proche de la valeur calculée par d'autres équipes (Deguchi et Tsurusaki, 1997; Grosberg, 2000). La longueur typique d'ADN utilisée dans les expériences est d'environ $L/l_p \simeq 300 \gtrsim \mathcal{N}_0$.

5.4.b Calcul de la correction topologique

Comme presque tous ces nœuds sont des nœuds de trèfle, on estime $\langle (Wr^t)^2 \rangle$ lorsque $L/\ell_p \leq 100$ d'après l'équation (I-5.9)

$$\langle (Wr^t)^2 \rangle \simeq \left(\frac{3L}{\mathcal{N}_0 \ell_p} \right)^2. \quad (\text{I-5.12})$$

Cette estimation a été vérifiée numériquement pour $L/\ell_p \leq 100$. Son domaine de validité est difficile à mesurer. Les courbes trouvables dans la littérature semblent indiquer que la formule (I-5.11) est valable jusqu'à des longueurs L/ℓ_p de l'ordre de 1000 (Deguchi et Tsurusaki, 1997). La formule corrigée des fluctuations de la vrille s'écrit approximativement.

$$\langle Wr^2 \rangle \simeq \gamma \frac{L}{\ell_p} - \frac{9}{\mathcal{N}_0^2} \left(\frac{L}{\ell_p} \right)^2 \quad (\text{I-5.13})$$

On se rend compte que la correction relative $\langle (Wr^t)^2 \rangle / \langle Wr^2 \rangle$ reste assez faible pour $L/\ell_p \leq 100$. Ce sera la zone de validité de l'équation (I-5.13). Pour une longueur $L = 100\ell_p$ cette dernière formule estime la correction à 15% environ, ce qui est important.

5.4.c Correction topologique en fonction de la force

Nœuds d'une chaîne de blobs

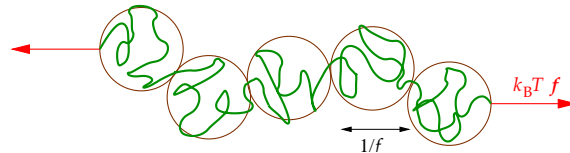


fig. 5.6: Découpage en blobs élastiques de taille $1/f$ d'une chaîne sous la tension $k_B T \mathbf{f}$.

Une fois encore nous devons étendre les résultats aux chaînes sous tension. Lorsque l'on applique une force f sur la molécule d'ADN, une nouvelle longueur caractéristique $1/f$ intervient. Elle correspond à la taille d'un « blob », c'est-à-dire l'extension moyenne (définie par l'équation (I-3.1)) d'une portion de la chaîne que l'on peut considérer comme une chaîne indépendante. Considérons une telle chaîne de longueur L . La longueur ℓ_{blob} de chaîne contenue dans un blob est, d'après l'équation (I-3.17)

$$\ell_{\text{blob}} \stackrel{\text{déf.}}{\simeq} \frac{1}{2f^2 \ell_p}. \quad (\text{I-5.14})$$

Il y a environ $N_{\text{blob}} \stackrel{\text{d\u00e9f.}}{=} 2f^2\ell_p L$ blobs. Afin de satisfaire les conditions des r\u00e9sultats num\u00e9riques de la figure 5.5, on suppose que la condition $\ell_{\text{blob}}/\ell_p \in [0, 100]$ est v\u00e9rifi\u00e9e, ce qui donne $f\ell_p \geq 0,07$. La probabilit\u00e9 qu'un n\u00e9ud se forme dans un blob est d'apr\u00e8s l'\u00e9quation (I-5.11)

$$p_{\text{blob}} \simeq \left(\frac{\ell_{\text{blob}}}{\mathcal{N}_0 \ell_p} \right)^2 \simeq \left(\frac{1}{2\mathcal{N}_0 (f\ell_p)^2} \right)^2 = \frac{1}{4\mathcal{N}_0^2} (f\ell_p)^{-4} \quad (\text{I-5.15})$$

et la probabilit\u00e9 qu'il y ait n blobs nou\u00e9s est $p_n = C_{N_{\text{blob}}}^n p_{\text{blob}}^n (1 - p_{\text{blob}})^{N_{\text{blob}} - n}$. On en d\u00e9duit que le nombre moyen de blobs nou\u00e9s vaut

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N_{\text{blob}}} n p_n = N_{\text{blob}} p_{\text{blob}} = \frac{1}{2\mathcal{N}_0^2} (f\ell_p)^{-2} \frac{L}{\ell_p}. \quad (\text{I-5.16})$$

On estime la correction topologique en faisant l'hypoth\u00e8se que la grande majorit\u00e9 des n\u00e9uds form\u00e9s sont des tr\u00e9fles et que les tr\u00e9fles gauches et droits sont \u00e9quiprobables. Cette correction est proportionnelle \u00e0 la longueur, et repr\u00e9sente donc une correction relative aux fluctuations calcul\u00e9es dans le chapitre 4.

$$\frac{\langle (W_r^t)^2 \rangle}{\langle W_r^2 \rangle} \simeq \frac{9}{2\gamma\mathcal{N}_0^2} (f\ell_p)^{-2} \simeq 7,64 \times 10^{-4} (f\ell_p)^{-2} \quad (\text{I-5.17})$$

Pour une cha\u00eene soumise \u00e0 une force de 0,1 pN la correction relative donn\u00e9e par notre calcul est de 0,05 %. Les r\u00e9sultats du chapitre 4 dans tout le domaine exp\u00e9rimental ne pas modifi\u00e9s.

Remarque Pour ce dernier r\u00e9sultat, on a n\u00e9glig\u00e9 la possibilit\u00e9 que la cha\u00eene de blob fasse un n\u00e9ud (un « supern\u00e9ud »), qui est tr\u00e8s faible.

R\u00e9sultats num\u00e9riques

Lorsque la force appliqu\u00e9e \u00e0 la mol\u00e9cule d'ADN est tr\u00e8s grande, et que la mol\u00e9cule est tr\u00e8s \u00e9tir\u00e9e, il n'y a pas de n\u00e9ud. On \u00e9tudie maintenant la proportion de n\u00e9uds en fonction de la force. On l'a trac\u00e9e pour un ensemble de plusieurs \u00e9chantillons de 100.000 cha\u00eenes de huit longueurs de persistance avec $\ell_p = 30$. L'allure g\u00e9n\u00e9rale de la courbe est semblable \u00e0 celle de la fluctuation de la vrille en fonction de la force. On remarque que la courbe se comporte comme $\exp(-2f\ell_p)$. Ici la longueur de la cha\u00eene est trop courte pour pouvoir comparer ce r\u00e9sultat avec l'\u00e9quation (I-5.17). La description en terme de blobs n'est valable que lorsque $f\ell_p \geq 0,5$ environ.

Il n'y a presque plus de n\u00e9uds pour des forces de l'ordre de $f\ell_p \gtrsim 1$, c'est-\u00e0-dire que dans le domaine des forces exp\u00e9rimentales la correction (I-5.12) est tr\u00e8s faible et que les r\u00e9sultats du chapitre 4 sont corrects \u00e0 une tr\u00e8s bonne pr\u00e9cision, m\u00eame pour les cha\u00eenes courtes.

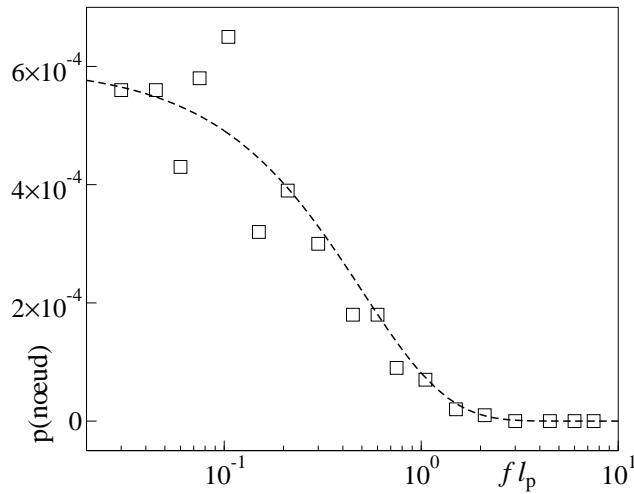


fig. 5.7: Probabilité de présence d'un nœud en fonction de la force pour des chaînes de 8 longueurs de persistance avec $\ell_p = 30$. Chaque point a été calculé avec 100.000 chaînes. L'incertitude sur chaque valeur est très grande. On constate cependant une allure générale proche de la courbe de fluctuation de la vrille en fonction de la force (figure 4.12). La courbe en pointillé est $\sim \exp(-2f\ell_p)$. Ici la description en blobs n'est valable que pour $f\ell_p \geq 0,5$ environ.


5.5 Conclusion

Nous avons étudié l'influence de la formation de nœuds sur les fluctuations de la vrille et montré que les fluctuations calculées au chapitre 4 sont la somme de deux termes: les fluctuations stochastiques et les fluctuations topologiques. Seules les fluctuations stochastiques existent dans les expériences, car le secteur topologique est fixé. L'étude des fluctuations topologiques reste un sujet ouvert, dont la poursuite nécessitera une meilleure compréhension de la probabilité de formation d'un nœud donné. Cette correction est faible et ne remet pas en cause les résultats du chapitre 4 pour des forces assez grandes. On s'attend cependant à ce que la réponse mécanique d'une chaîne nouée diffère selon le type de nœud formé.

Nous avons également montré que la probabilité de formation d'un nœud décroît exponentiellement avec la force pour des chaînes courtes, et en loi de puissance pour des chaînes longues, ce qui minimise encore l'influence déjà faible des nœuds sur les fluctuations de la vrille. Il reste beaucoup de questions à traiter sur le nouage des polymères. L'énergie de courbure est déterminante dans cette étude (Fáry, 1948). Les travaux de Milnor sur l'embobinage (« crookedness ») semblent se rapprocher de notre concept de segment retourné (Milnor, 1949). Notre approche avec contrainte pourrait se révéler fructueuse pour la compréhension des mécanismes du nouage.

Chapitre 6

Diffusion multiple de la lumière polarisée

 ES OBJETS constitués d'une multitude de petites particules sont généralement blancs comme la porcelaine, le talc, le lait ou les nuages. Cette observation quotidienne est une conséquence des lois de transport de la lumière dans les milieux diffusants. Lorsque le soleil est voilé, sa lumière nous parvient à travers les nuages, elle est *diffusée* par les multiples gouttelettes d'eau. Une représentation simplifiée de ce qui se passe est l'image d'une onde lumineuse qui rebondirait sur les gouttes d'eau et ressortirait du nuage. La diffusion est dite *simple* lorsque chaque photon ne subit qu'une seule diffusion. En mesurant l'onde émergente dans plusieurs directions on déduit des informations sur le comportement microscopique du système. Cette technique ne peut être utilisée que si chaque photon n'est diffusé qu'une fois, et ne permet en pratique que d'étudier des milieux transparents suffisamment dilués. Dans les milieux fortement diffusants, comme le lait, la porcelaine ou les nuages les photons subissent de nombreuses diffusions avant de ressortir. On appelle ce phénomène la diffusion multiple de la lumière, elle nécessite de nouvelles techniques d'analyse.

Nous montrons dans ce chapitre que l'image simplifiée d'une onde lumineuse rebondissant sur des diffuseurs permet une analogie avec la géométrie d'un polymère. Pour définir la vrille d'un polymère, nous avons eu recours à deux chaînes qui for-

maient un ruban. Une chaîne et un vecteur normal à cette chaîne constituent une représentation équivalente de ce ruban. Si on représente un rayon lumineux comme une chaîne et la polarisation linéaire de la lumière comme un vecteur normal, on étend la notion de vrille aux rayons lumineux. Cette analogie permet de réutiliser les résultats des chapitres précédents pour étudier l'évolution de la polarisation de la lumière au cours d'une diffusion multiple. Nous montrons comment utiliser ce concept pour la diffusion multiple transverse à travers un objet relativement mince et pour la rétrodiffusion dans un milieu dilué. Dans ce dernier cas, nous donnons une interprétation simple de la formation de motifs observés expérimentalement.

Nous commençons par rappeler quelques notions sur la polarisation de la lumière, et détaillons plus particulièrement les représentations par les vecteurs de Jones, de Stokes et de Poincaré. Nous parlons ensuite du transport de la polarisation dans la diffusion de la lumière, et nous montrons que la polarisation est transportée parallèlement au cours d'une diffusion pour certains régimes. Tous ces ingrédients permettent de conduire l'analogie avec les polymères. Nous présentons enfin les deux applications à la diffusion transverse et à la rétrodiffusion.

6.1 La lumière polarisée

6.1.a Origine électromagnétique de la polarisation

Une onde plane électromagnétique est entièrement décrite par son vecteur d'onde \mathbf{k} et son champ électrique \mathbf{E} . Ce dernier a pour composantes

$$\begin{cases} E_x(z,t) = E_x^0 \cos(kz - \omega t + \varphi_x) \\ E_y(z,t) = E_y^0 \cos(kz - \omega t + \varphi_y). \end{cases} \quad (\text{I-6.1})$$

On appelle **déphasage** l'angle $\varphi = \varphi_y - \varphi_x$. Il est généralement choisi dans l'intervalle $[-\pi, \pi]$ et caractérise l'état de **polarisation** de la lumière c'est-à-dire la trajectoire de l'extrémité de \mathbf{E} dans le plan d'onde. Les relations (I-6.1) montrent qu'en général la polarisation décrit une *ellipse*. Nous avons représenté des états de polarisation sur la figure 6.1 :

- (i) si $\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$, alors E_x et E_y sont proportionnels : \mathbf{E} décrit un segment de droite et l'état de polarisation est dit **rectiligne** ;
- (ii) si $\varphi = \pi/2$ ou $\varphi = -\pi/2$ et $E_x^0 = E_y^0$ alors le vecteur \mathbf{E} décrit un cercle et l'état de polarisation est dit **circulaire** ;
- (iii) si $\varphi \in [0, \pi]$ l'état de polarisation est dit **gauche** et si $\varphi \in [-\pi, 0]$ il est dit **droit**.

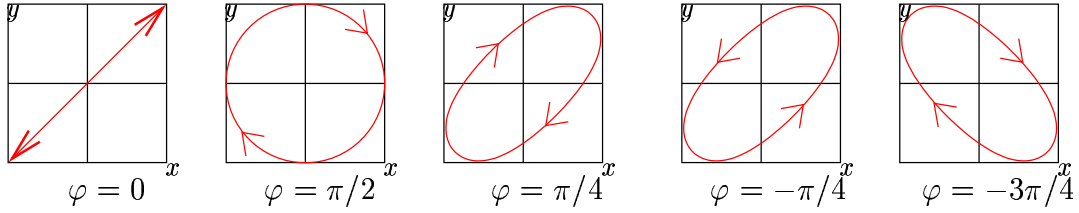


fig. 6.1: Différents états de polarisation. $\varphi = 0$ correspond à un état linéaire, $\varphi = \pi/2$ à un état circulaire. Les trois états de droite sont des ellipses, gauche ou droite selon le sens de rotation.

6.1.b Vecteurs de Jones

On écrit \mathbf{E}^0 comme un vecteur de Jones $\mathbf{J} \in \mathbf{C}^2$. Cette notation permet une approche matricielle pour résoudre des problèmes liés à la polarisation.

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} E_x^0 e^{i\varphi_x} \\ E_y^0 e^{i\varphi_y} \end{pmatrix} \quad (\text{I-6.2})$$

L'intensité d'une onde décrite par un vecteur de Jones \mathbf{J} est la norme hermitienne de ce vecteur

$$I = {}^t \mathbf{J}^* \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{J} = \mathbf{J}^\dagger \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{J} = \varepsilon \left[(E_x^0)^2 + (E_y^0)^2 \right], \quad (\text{I-6.3})$$

où ε est la *permittivité*. On introduit aussi l'angle χ tel que

$$\mathbf{J} = \sqrt{\frac{I}{\varepsilon}} \begin{pmatrix} \cos \chi e^{i\varphi_x} \\ \sin \chi e^{i\varphi_y} \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.4})$$

Vecteurs de Jones d'états particuliers

Les vecteurs de Jones pour les différents états de polarisation se déduisent de la définition (I-6.2). On note \mathbf{j}_x et \mathbf{j}_y les vecteurs de Jones correspondant aux états linéaires selon les axes (Ox) et (Oy), et \mathbf{j}_+ et \mathbf{j}_- ceux correspondant aux états circulaires droit et gauche :

$$\mathbf{j}_x \stackrel{\text{déf.}}{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{j}_y \stackrel{\text{déf.}}{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{j}_+ \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \quad \mathbf{j}_- \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.5})$$

Matrice de Jones

On dit d'un appareil optique qu'il est *linéaire* si la lumière entrante est décrite par un vecteur de Jones \mathbf{J} et la lumière sortante décrite par un vecteur de Jones \mathbf{J}' tels que

$$\mathbf{J}' = \mathbf{T} \mathbf{J}, \quad (\text{I-6.6})$$

où T est une matrice 2×2 complexe appelée matrice de Jones. Par exemple, la matrice de Jones d'un polariseur linéaire dans la direction x est

$$P_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.7})$$

6.1.c Les paramètres de Stokes

On définit le vecteur de Stokes d'un état polarisé (Huard, 1993; Brosseau, 1998) par

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} I \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \stackrel{\text{déf.}}{=} I \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\chi \\ \sin 2\chi \cos \varphi \\ \sin 2\chi \sin \varphi \end{bmatrix}. \quad (\text{I-6.8})$$

Les paramètres de Stokes forment une représentation complète de l'intensité et de la polarisation. Pour la lumière totalement polarisée ces quantités sont reliées par la relation $I^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$.

La sphère de Poincaré

Les trois composantes S_1 , S_2 et S_3 sont des coordonnées sphériques. La représentation en termes des angles φ et 2χ est appelée la sphère de Poincaré. Le rayon de la sphère est l'intensité. La sphère de Poincaré est représentée sur la figure 6.2. D'après l'équation (I-6.4), deux états orthogonaux ont des valeurs de χ qui diffèrent de $\pi/2$, ils sont représentés par des points opposés sur la sphère de Poincaré.

Matrice de Mueller

Les dispositifs linéaires introduits dans le paragraphe précédent transforment le vecteur de Stokes linéairement. La matrice qui transforme l'état entrant \mathbf{S} en l'état sortant \mathbf{S}' tel que

$$\mathbf{S}' = \mathbf{M}\mathbf{S} \quad (\text{I-6.9})$$

est appelée matrice de Mueller. C'est une matrice 4×4 réelle. Par exemple la matrice de Mueller d'un polariseur linéaire dans la direction x (voir sa matrice de Jones équation (I-6.7)) est

$$M_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{I-6.10})$$

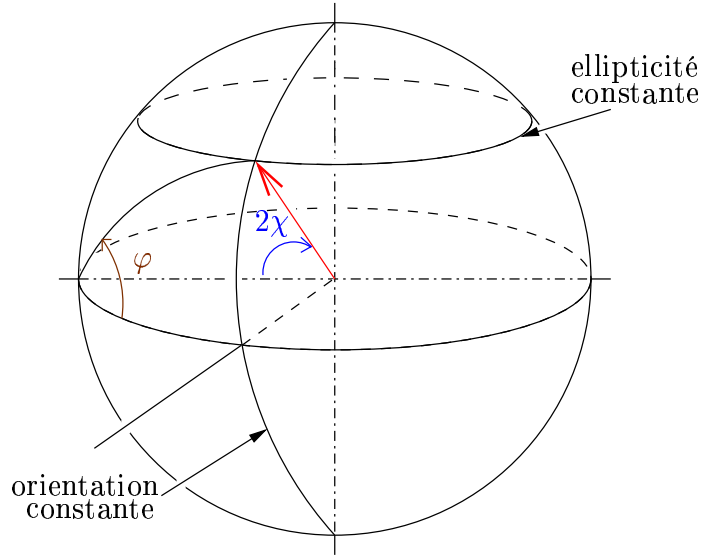


fig. 6.2: *Sphère de Poincaré.* Le grand cercle $\varphi = 0$ représente les états polarisés linéairement. Les parallèles sont les lignes d'ellipticité constante. Les méridiens sont les lignes d'orientation constante des axes.

Degré de polarisation

Les description précédentes concernent la lumière totalement polarisée. La lumière *partiellement* polarisée est facilement décrite par les paramètres de Stokes. Si on s'intéresse à la moyenne temporelle du vecteur de Stokes $\langle \mathbf{S} \rangle$, on définit le degré de polarisation ϖ

$$\varpi \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\sqrt{\langle S_1 \rangle^2 + \langle S_2 \rangle^2 + \langle S_3 \rangle^2}}{\langle I \rangle} \in [0,1]. \quad (\text{I-6.11})$$

La lumière est totalement polarisée si $\varpi = 1$ et totalement dépolarisée si $\varpi = 0$. Dans le cas de la lumière naturelle $\varpi = 0$:

$$\mathbf{S}_{\text{naturelle}} = I \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{I-6.12})$$

6.2 Caractéristiques de la diffusion multiple

On présente dans cette section quelques caractéristiques de la diffusion multiple de la lumière polarisée par des diffuseurs sphériques.

6.2.a Longueurs caractéristiques

On appelle **libre parcours moyen élastique** ℓ la distance moyenne entre deux diffusions. Dans un milieu dilué contenant par unité de volume ρ diffuseurs de section efficace σ on a

$$\ell = \frac{1}{\rho\sigma}. \quad (\text{I-6.13})$$

La mémoire de la direction de propagation est conservée sur une longueur appelée **libre parcours moyen de transport** ℓ^* défini de la même façon que la longueur de persistance d'un polymère semi-flexible, ℓ étant l'analogie de la distance entre monomères. Si on note θ l'angle entre les photons incident et diffusé on a

$$\ell^* \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{\ell}{1 - \langle \cos \theta \rangle}, \quad (\text{I-6.14})$$

Nous parlons dans la suite d'autres longueurs que nous noterons ℓ^{**} de façon générique et qui sont les longueurs pour lesquelles la lumière garde la mémoire de sa polarisation.

6.2.b Les différents régimes de diffusion multiple

Pour des questions de simplicité, nous ne parlons ici que de la diffusion par des particules sphériques, uniformes et de polarisabilité α . La théorie de la diffusion de la lumière par des sphères (van de Hulst, 1981) est bien établie depuis les travaux de Mie. Nous montrons dans quels régimes la longueur ℓ^* est grande devant ℓ , car ce sont les régimes qui, parce qu'ils présentent une analogie avec les polymères semi-flexibles, nous intéressent.

On se place dans un milieu de permittivité ε réelle, c'est-à-dire non absorbant, dans lequel se trouve des sphères monodisperses de rayon a , de permittivité ε' également réelle et on note

$$n \stackrel{\text{déf.}}{=} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \quad \text{et} \quad x \stackrel{\text{déf.}}{=} \frac{2\pi a}{\lambda} = ka. \quad (\text{I-6.15})$$

La théorie de Mie donne une solution exacte des équations de Maxwell dépendant de n et x pour la lumière diffusée par une sphère unique. Les notations utilisées sont décrites sur la figure 6.3. On écrit toujours le vecteur de Jones dans la base $(\hat{u}_\perp, \hat{u}_\parallel)$, et on caractérise la diffusion par la matrice de Jones entre l'état de polarisation juste avant la diffusion et celui juste après. Dans le cas de la diffusion simple par une sphère, la matrice de Jones est diagonale. Les régimes de diffusion que nous allons brièvement décrire sont ceux de Rayleigh ($x \ll 1$ et $nx \ll 1$), celui de Rayleigh-Gans ($n - 1 \ll 1$ et $x(n - 1) \ll 1$), et celui de l'optique géométrique ($x \gg 1$ et $x(n - 1) \gg 1$).

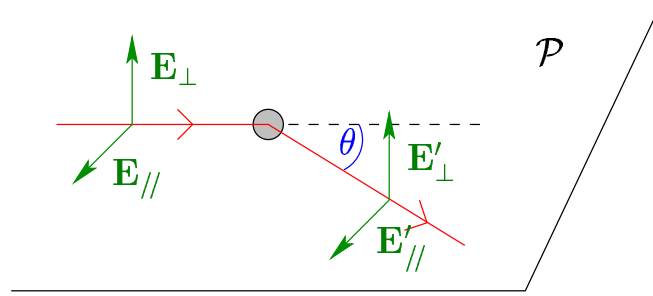


fig. 6.3: Diffusion de la lumière par une particule. Le plan de diffusion est noté \mathcal{P} , le champ électrique est décomposé en \mathbf{E}_\perp orthogonal à \mathcal{P} et \mathbf{E}_\parallel dans le plan \mathcal{P} . Les quantités après diffusion sont notées avec le symbole ' et l'angle de diffusion est noté θ .

Petites particules : diffusion de Rayleigh

Lorsque $x \ll 1$ et que $nx \ll 1$ on se situe dans le régime de diffusion de Rayleigh (van de Hulst, 1981, page 64). La matrice de Jones est

$$\mathbb{T} = \frac{k^2 \alpha}{r} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{I-6.16})$$

où r est la distance du point de mesure au centre du diffuseur. La section efficace de diffusion simple est

$$\sigma_{\text{Rayleigh}} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} k^4 \alpha^2 \quad (\text{I-6.17})$$

indiquant que les grandes longueurs d'onde sont plus efficacement diffusées ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$). Lorsque l'on regarde à 90° de la direction de lumière incidente à travers une solution de petites particules elle apparaît bleuté (comme le ciel), et en transmission, elle apparaît rougeâtre (comme le soleil couchant). La diffusion de Rayleigh est caractérisée par $\langle \cos \theta \rangle = 0$.

Diffusion de Rayleigh–Gans

Le régime pour lequel l'indice n est proche de 1 est appelé régime de Rayleigh–Gans. Les conditions précises du régime de Rayleigh–Gans sont $n - 1 \ll 1$ et $x(n - 1) \ll 1$. La matrice de Jones a pour expression

$$\mathbb{T} = (n - 1) G_1(r, \theta, x) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{I-6.18})$$

où G_1 est maximum quand $\theta = 0$. Sur la figure 6.4, on a représenté l^*/l en fonction

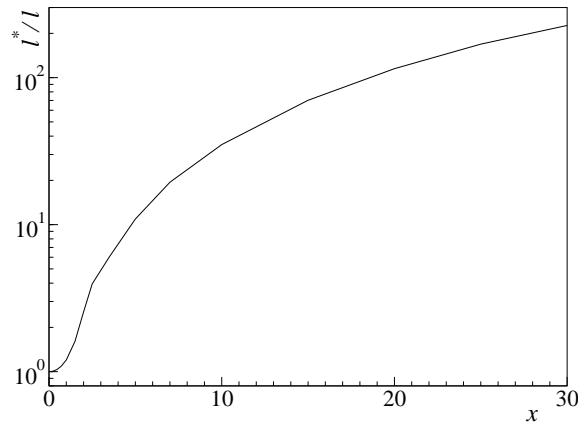


fig. 6.4: Rapport du libre parcours moyen de transport au libre parcours moyen élastique dans le régime de Rayleigh–Gans en fonction de la taille de la particule. Lorsque $x \ll 1$ on a $l^* \simeq l$. Lorsque $x \gg 1$, l^* est très grand devant l .

de x pour la diffusion de Rayleigh–Gans. On retrouve que si $x \ll 1$ alors $l^* \simeq l$ qui correspond au régime de Rayleigh, et si $x \gg 1$, on a $l^* \gg l$. Bien sûr ce dernier régime n'est valable que pour $x \ll \frac{1}{n-1}$.

Optique géométrique

Dans le régime de grandes particules ($x \geq 1$), les deux coefficients diagonaux de la matrice de Jones de la diffusion simple sont égaux

$$T = G_2(r, \theta, x) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.19})$$

Comme cette matrice est proportionnelle à l'unité, la polarisation de la lumière n'est pas modifiée au cours d'une diffusion et la mémoire de la polarisation est conservée après plusieurs diffusions par des grandes sphères. Ce sont donc les régimes dans lesquels les particules sont grandes devant la longueur d'onde qui sont intéressants pour conduire une analogie entre la diffusion multiple de la lumière et les polymères semi-flexibles. Dans la section suivante, nous montrons que le transport de la polarisation est un transport parallèle.

6.3 *Transport de la polarisation et vrille*

6.3.a *Le transport de la polarisation par diffusion multiple*

Nous avons vu comment le champ électrique est transformé au cours d'une diffusion. Lorsque l'on est dans l'approximation de l'optique géométrique on est en droit de considérer des trajectoires de photons. La matrice de diffusion est, dans ce régime, diagonale avec des coefficients égaux (équation (I-6.19)), ce qui signifie d'une part que les angles φ et χ de la polarisation sont inchangés; et d'autre part que la direction de polarisation est la même par rapport au rayon lumineux avant et après la diffusion.

Une description analogue du transport a été utilisée dans la section 2.4.c pour montrer le théorème de Fuller. C'est la description d'un transport parallèle défini d'un point de vue intrinsèque. La polarisation de la lumière est transportée parallèlement dans ce régime (voir également (MacKintosh et coll., 1989)). On en déduit immédiatement l'existence d'une vrille pour un chemin lumineux, matérialisée par la rotation de la direction de polarisation. Cette direction joue le rôle du vecteur \mathbf{V} que nous avons utilisé pour démontrer la formule de Fuller. Dans les autres régimes abordés, Rayleigh et Rayleigh–Gans, à la limite où l'angle de diffusion tend vers 0, on tend vers une matrice de Jones dont les coefficients sont égaux, cette limite correspond également à la limite où $\ell^*/\ell \rightarrow \infty$. La légère différence entre les deux coefficients de la matrice de Jones pour les régimes Rayleigh et Rayleigh–Gans suffit à faire perdre la mémoire de la polarisation sur une échelle de distance de l'ordre du libre parcours moyen de transport. Signalons qu'un résultat similaire, pour un milieu présentant de faibles inhomogénéités diélectriques, correspondant à l'approximation de Rayleigh–Gans a été découvert par Rytov (Rytov, 1939).

6.3.b *Phase géométrique*

La polarisation est transportée parallèlement le long d'une trajectoire. Si l'on couple avec chaque trajectoire de photon celle de la « pointe » du champ électrique, on se ramène à l'image de deux chemins liés de la même façon que deux brins d'ADN (voir figures 1.3 et 2.6). Le concept de vrille, qui découle directement de cette représentation (I-2.16) s'applique à la lumière polarisée et se manifeste concrètement par une rotation de la direction de polarisation d'un angle $2\pi W_f$ appelé phase géométrique, ou phase de Berry (Berry, 1987). Cette phase a été mise en évidence expérimentalement pour de la lumière polarisée se propageant le long d'une fibre optique (Tomita et Chiao, 1986).

Phase d'une onde lumineuse

La lumière polarisée circulairement est caractérisée par une hélicité $h = \pm 1$ correspondant respectivement à la polarisation droite et gauche. La phase d'une onde lumineuse qui évolue dans le temps et l'espace le long d'une trajectoire rectiligne selon (Ox) a pour expression $kx - \omega t$. Dans notre étude on s'intéresse uniquement aux phases dues à la géométrie, c'est-à-dire seulement au terme $kx = 2\pi nx/\lambda$. Ce terme est l'analogue de la torsade interne de l'ADN, c'est à dire de $L\omega_0$. Il exprime la rotation du champ électrique autour de la trajectoire.

La phase d'une onde lumineuse quelconque est l'analogue de l'indice de liage (au facteur 2π près) entre la trajectoire proprement dite et l'extrémité du champ électrique. C'est une phase de Berry (Berry, 1984). Elle s'écrit

$$\psi = \frac{2\pi nL}{\lambda} - h\mathcal{A}(\mathcal{T}). \quad (\text{I-6.20})$$

On reconnaît une forme du théorème de Călugăreanu (I-2.17) appliqué à une onde lumineuse polarisée circulairement. Contrairement aux expériences de manipulation de l'ADN, on est ici en présence d'un grand nombre de trajectoires et on doit étudier les conséquences de l'équation (I-6.20) en faisant des statistiques sur l'ensemble des rayons lumineux aboutissant en un point donné. La polarisation étant définie modulo 2π la formule de Fuller peut être utilisée.

6.4 Dépolarisation de la lumière transmise

On s'intéresse à une expérience de diffusion multiple de la lumière en transmission. L'épaisseur L du dispositif doit être au plus de l'ordre du libre parcours moyen de transport ℓ^* . On se place dans les conditions telles que le transport de la polarisation est un transport parallèle : particules de grande taille, milieu dilué.

6.4.a Calcul du champ émergent

On est dans des conditions proches de l'optique géométrique et on peut considérer des chemins lumineux. Un photon subit un grand nombre de diffusions d'angles petits et en sortant un photon d'hélicité ± 1 est déphasé. Son vecteur de Jones est

$$\mathbf{j}'_{\pm} = e^{i\psi} \mathbf{j}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i2\pi \frac{n}{\lambda} L} e^{\mp i2\pi W_r} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.21})$$

La lumière incidente est polarisée linéairement, si bien que le vecteur de Jones normalisé d'un photon émergent est

$$\mathbf{j}'_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{j}'_+ + \mathbf{j}'_-) = e^{i2\pi \frac{n}{\lambda} L} \begin{pmatrix} \cos 2\pi W_r \\ \sin 2\pi W_r \end{pmatrix} \simeq e^{i2\pi \frac{n}{\lambda} L} \begin{pmatrix} 1 \\ 2\pi W_r \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.22})$$

La lumière émergente est la superposition des photons diffusés selon différents chemins dans le milieu. Le vecteur de Jones émergent est donc la somme des vecteurs de Jones des ondes lumineuses suivant tous les chemins

$$\mathbf{J}_{\text{sortant}} = \sum_{\text{chemins}} e^{i2\pi\frac{n}{\lambda}L_i} \begin{pmatrix} 1 \\ 2\pi W r_i \end{pmatrix} \quad (\text{I-6.23})$$

que l'on écrit sous la forme

$$\mathbf{J}_{\text{sortant}} = A e^{i\delta} \begin{pmatrix} 1 \\ 2\pi W e^{i\Phi} \end{pmatrix}. \quad (\text{I-6.24})$$

Le coefficient $A \exp(i\delta)$ est la somme des coefficients $\exp(i2\pi n L_i / \lambda)$ qui sont indépendants et dont les arguments sont distribués uniformément sur $[0, 2\pi]$ car les fluctuations de la longueur L sont grandes devant λ . Pour les mêmes raisons, Φ est uniformément distribué. La distribution de probabilité de $A \times 2\pi W$ est de moyenne nulle et sa variance est la somme des variances de la phase géométrique de chaque chemin. Comme $A = \sqrt{I}$, on estime que $\langle W^2 \rangle = \langle W r_i^2 \rangle$ et grâce à la formule de Lévy (équation (I-3.19)), valable pour $L \leq \ell^*$, on obtient

$$\langle W^2 \rangle = \langle W r^2 \rangle = \frac{1}{48} \left(\frac{L}{\ell^*} \right)^2. \quad (\text{I-6.25})$$

6.4.b Représentation sur la sphère de Poincaré

Représentons maintenant la distribution des états émergents de notre système sur la sphère de Poincaré. D'après le résultat (I-6.24) il s'agit d'une tache centrée sur l'état \mathbf{j}_x . En comparant ce résultat avec l'équation (I-6.4), on en déduit que le vecteur de Stokes de l'état émergent est environ

$$\mathbf{S}_{\text{sortant}} \simeq I \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 4\pi W \\ \sin 4\pi W \cos \Phi \\ \sin 4\pi W \sin \Phi \end{bmatrix}. \quad (\text{I-6.26})$$

La largeur de la tache sur la sphère est estimée par (voir une illustration dans la publication I-B)

$$\sqrt{\langle (2\pi W)^2 \rangle} \sim \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{L}{\ell^*}. \quad (\text{I-6.27})$$

6.4.c Longueur de transport de la polarisation

Le degré de polarisation de la lumière émergente est d'après la définition (I-6.11)

$$\begin{aligned} \varpi &= \sqrt{\langle \cos 4\pi W \rangle^2 + \langle \sin 4\pi W \cos \Phi \rangle^2 + \langle \sin 4\pi W \sin \Phi \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle \cos 4\pi W \rangle^2 + 0 + 0} = \langle \cos 4\pi W \rangle = \frac{\pi}{\operatorname{sh} \pi \frac{L}{\ell_p}} \frac{L}{\ell_p}. \end{aligned} \quad (\text{I-6.28})$$

On estime la longueur L après laquelle la polarisation est perdue en observant que la pente de la courbe représentative de $x \mapsto \frac{x}{\operatorname{sh} x}$ pour $x \in [1, 3]$ est de l'ordre de $-1/3$, ce qui nous permet d'estimer

$$\ell_x^{**} \simeq \frac{\pi}{3} \ell^*. \quad (\text{I-6.29})$$

Ce résultat est en bon accord qualitatif avec les simulations numériques (Brosseau, 1998; Martinez, 1993; Martinez et Maynard, 1994) qui montrent que ℓ^{**} est voisin de ℓ^* pour la lumière de polarisation rectiligne pour la diffusion multiple par des grandes particules.

Pour la lumière circulaire, notre modèle ne permet pas de prédire de longueur de transport de la polarisation, il faut pour cela introduire la possibilité qu'un photon change d'hélicité au cours d'une diffusion. Dans une solution de particules de taille grande devant λ où les états propres de propagation sont les états de polarisation circulaire, les états de polarisation rectilignes sont plus rapidement dépolarisés que les états circulaires. Ceci a été observé expérimentalement et numériquement (Martinez, 1993; Martinez et Maynard, 1994). Il a été montré que lorsque le contraste diélectrique est faible ($n - 1 \ll 1$), le rapport $\ell_{\text{circulaire}}^{**}/\ell^*$ varie comme $\ln x$ dans le régime de Rayleigh-Gans et comme $\ln |n - 1|$ dans le régime de l'optique géométrique (Gorodnitchev et coll., 1998). Cette longueur peut devenir très grande, par exemple dans un fluide critique.

6.5 Motifs de lumière polarisée rétrodiffusée

6.5.a Dispositif expérimental

Sur la figure 6.5 est représenté un dispositif expérimental de diffusion multiple de la lumière en *rétrodiffusion*. L'originalité de cette expérience réside dans le fait que la source lumineuse est ponctuelle et l'observation des résultats est représentée spatialement. Les photographies et résultats de calculs que nous montrons pour cette expérience sont simplement des images telles qu'on les observe à l'œil nu.

Les expériences avec des particules de grande taille ont montré qu'avec des polariseurs rectilignes en (1) et (2) (voir figure 6.5) on avait apparition de motifs à symétrie quatre dont l'orientation varie comme le double de l'angle entre les deux

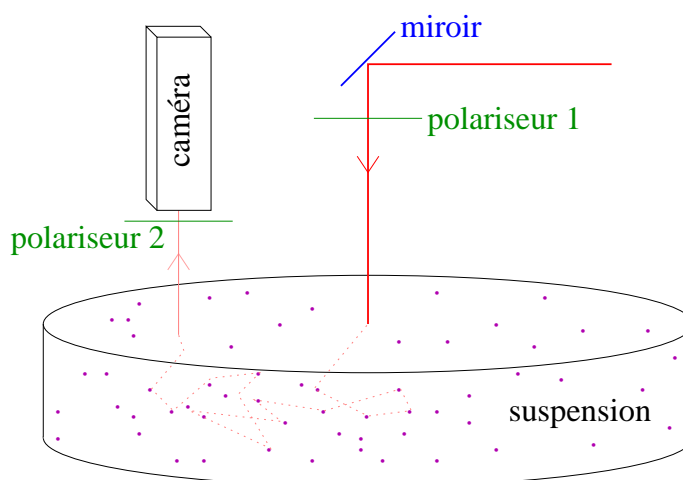


fig. 6.5: *Dispositif expérimental pour les expériences de diffusion multiple de la lumière en rétrodiffusion. La lumière incidente arrive horizontalement et est réfléchiée sur un miroir. Un polariseur (1) est placé juste après le miroir. On effectue les mesures avec une caméra en plaçant devant l'objectif un autre polariseur (2). On mesure l'intensité en chaque point. Notons que ces motifs sont visibles à l'œil nu.*

polariseurs (Dogariu et Asakura, 1993) ; le contraste diminue avec la concentration de diffuseurs. Des mesures plus précises, ont permis de tracer la matrice de Mueller. Là encore un motif à symétrie quatre est visible sur la plupart des coefficients de la matrice (Hielscher et coll., 1997). Nous présentons dans cette section une interprétation de ce phénomène faisant appel à la notion de transport parallèle et de vrille.

Nous avons réalisé une expérience de ce type avec l'équipe de Michel Cloître du laboratoire Matière Molle et Chimie. Notre dispositif était rudimentaire mais suffisant pour observer cet effet de symétrie quatre. Nous avons réalisé les expériences avec un rayon laser et de la lumière blanche. Nous présentons deux photographies de ces expériences faites avec la lumière blanche polarisée, ce qui constitue une originalité par rapport aux expériences déjà mentionnées (figures 6.6 et 6.7).

6.5.b *Modèle simple pour l'interprétation des expériences*

La figure 6.8 présente une interprétation de la symétrie d'ordre 4 de la photographie 6.7, basée sur la rotation de la polarisation rectiligne. Elle confirme les résultats de (Dogariu et Asakura, 1993) notamment l'équation (2).

On considère que la trajectoire d'un photon possède l'allure générale de la figure 6.8(a). Si on représente cette trajectoire sur la sphère du vecteur tangent \hat{t} (figure 6.8(b)) et que l'on compare deux chemins 1 et 2 faisant un angle $d\theta$ à l'ori-



fig. 6.6: Photographie de rétrodiffusion dans le régime de Rayleigh avec une solution à 0,25 % de billes de latex de rayon 138 nm éclairée par de la lumière blanche polarisée linéairement. Le faisceau incident pénètre profondément dans la solution et rougit ce qui est caractéristique de la diffusion de Rayleigh. La lumière qui est rétrodiffusée forme un motif en « papillon » dont l'axe est orthogonal à la direction de polarisation incidente.



fig. 6.7: Photographie d'une expérience de rétrodiffusion de la lumière blanche par des billes de latex de rayon 1530 nm à la concentration 0,3 %. La lumière incidente est polarisée linéairement et la lumière sortante est observée à travers un polariseur rectiligne dont la direction est orthogonale à la direction de polarisation incidente. On observe un motif en forme de « fleur », à symétrie quatre.

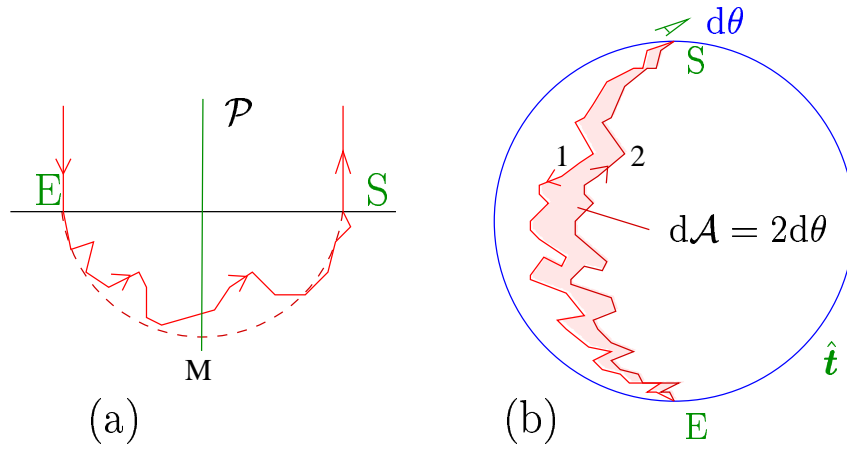


fig. 6.8: *Interprétation topologique de la symétrie quatre des motifs. La trajectoire du photon est représentée dans l'espace direct (a) et sur la sphère du vecteur tangent (b). Si on fait faire à cette trajectoire une rotation de $d\theta$ la phase géométrique varie de $d\mathcal{A}$ d'après le théorème de Fuller. Or comme $\int d\theta = 2\pi$ et $\int d\mathcal{A} = 4\pi$ on en déduit que $d\mathcal{A} = 2d\theta$.*

gine, on compare les deux phases sortantes en calculant l'aire $d\mathcal{A}$ entourée par la trajectoire de \hat{t} du rayon 1 parcourue dans le sens ES et celle de \hat{t} pour le rayon 2 dans le sens inverse SE. La phase géométrique de cette trajectoire est $\phi_1 - \phi_2$. Or, lorsque l'on fait un tour pour θ (en comparant des rayons de proche en proche), on couvre une surface sur la sphère $\int_0^{2\pi} d\mathcal{A} = 4\pi$. Comme $d\mathcal{A}$ est proportionnelle à $d\theta$ on en déduit immédiatement

$$d\mathcal{A} = 2d\theta \tag{I-6.30}$$

et de la formule (I-6.20) il découle que l'angle de la polarisation tourne comme 2θ .

6.6 Conclusion et perspectives

On a vu que le transport parallèle de la polarisation de la lumière permet d'interpréter des expériences de rétrodiffusion. L'ensemble des phénomènes optiques pouvant être compris par ces considérations géométriques est très riche, on donne dans cette dernière section l'idée d'une autre expérience.

Dans un milieu possédant un pouvoir rotatoire, comme l'eau sucrée, la phase d'un rayon lumineux évolue proportionnellement à la distance de parcours de la lumière. Ce phénomène provient d'une différence de propagation pour les ondes circulaires gauche et droite. Le pouvoir rotatoire est ici noté $[\alpha]$, il représente l'angle de rotation par unité de longueur pour un parcours rectiligne. Il est modélisé par un terme

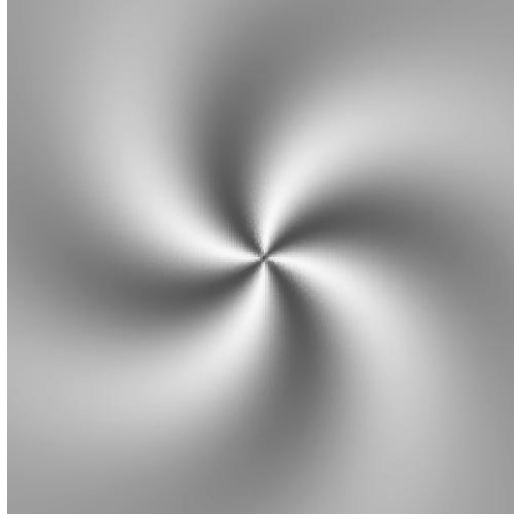


fig. 6.9: Simulation du motif de la polarisation en rétrodiffusion avec un milieu optiquement actif. On a supposé que la fonction f définie dans le texte est linéaire.

supplémentaire dans la phase du photon de l'équation (I-6.20)

$$\psi = 2\pi \frac{n}{\lambda} L - h\mathcal{A}(\mathcal{T}) + \frac{h}{2}[\alpha]L. \quad (\text{I-6.31})$$

On en déduit que l'angle de rotation de la polarisation observé en rétrodiffusion est changé en $2\theta + [\alpha]L$. La distance entre point incident et point émergent étant notée r , il existe une fonction f croissante telle que $\langle L \rangle = f(r)$. Cette fonction dépend de la densité du milieu, de la taille et la nature des particules. La figure de polarisation est calculée par ordinateur en supposant que f est linéaire. On obtient une figure de spirale représentée sur la figure 6.9. La comparaison entre cette image et l'image obtenue expérimentalement permettra de caractériser la fonction f . Cette fonction est déterminée par les conditions expérimentales et elle dépend de quantités microscopiques.

Ceci ne constitue qu'un exemple d'utilisation du concept de transport parallèle en diffusion multiple de la lumière polarisée. De nouvelles approches des milieux dilués de particules de taille micrométrique sont envisageables (milieux chiraux, anisotropes).

TAB. 6.1: *Correspondance entre la trajectoire d'un rayon lumineux et les polymères semi-flexibles*

ADN	Rayon lumineux
b	ℓ
ℓ_p	$\ell^* \simeq \frac{\ell}{(n-1)^2}$
ω_0	$k = 2\pi n/\lambda$
toujours +1	h

Publication I–B

**Writhing photons and Berry
phases in polarized multiple
scattering**

Writhing Photons and Berry Phases in Polarized Multiple Scattering

A. C. Maggs and V. Rossetto

ESPCI-CNRS, 10 Rue Vauquelin, Paris 75005, France

(Received 17 May 2001; published 27 November 2001)

We study theoretically the polarization state of light in multiple scattering media in the limit of low contrast in the refractive index. Linearly polarized photons are randomly rotated due to the Berry phase associated with the scattering path. For circularly polarized light independent speckle patterns are found for the two helical states. The statistics of the geometric phase is related to the writhe distribution of semiflexible polymers such as DNA.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.253901

PACS numbers: 42.25.Dd

Multiple light scattering techniques [1] allow the experimentalist to probe deep into opaque, strongly scattering samples and give information on both static and dynamic correlations. The preferred way of interpreting these experiments is via a field of *scalar* photons [2] which satisfy, in the simplest analytic treatments, a diffusion or transport equation. The phase of the wave associated with each path is proportional to the optical path length sampled by each photon. In this Letter, we show the importance of geometric phases in the evolution of photons in multiple scattering which have as their origin the vector nature of light. Rather surprisingly, while the basic propagation laws for light in inhomogeneous media go back over 60 yr to the work of Rytov [3,4], the full implication of his results has not yet been exploited in the interpretation of multiple scattering in condensed matter systems. In this Letter, we consider the consequences of Rytov's observations on the scattering of circularly and linearly polarized light.

We first summarize our main results before giving a more extended discussion: For *circularly polarized light*, the photon helicity is a conserved quantum number in systems with weak inhomogeneities [3] within the eikonal approximation. Each possible, multiple scattered, path through a sample is highly tortuous and thus has associated with it a writhe $\phi_i/2\pi$ [4,5]. A Berry phase, $e_i\phi_i$, then adds to the simple geometric optical path $\psi_i = q\ell_i$, calculated in a scalar theory, where q is a wave number, ℓ_i is the optical path length, and $e_i = \pm 1$ is the photon helicity. In a transmission geometry, this leads to two possible speckle patterns for a given arrangement of scatters as a function of the polarization state of the light. For *linearly polarized light* the situation is more subtle: For each individual path through the sample the geometric phase rotates the plane of polarization [6]. However, the final experimental measurement is a measure of intensity, summing over all paths through the sample. This sum leads to a final polarization state which is, in general, elliptical rather than linear. We shall thus characterize the evolution of a linearly polarized state as a probability distribution of polarization states on the Poincaré sphere.

Technically we treat the problem of summing over photon paths via a mapping onto a semiflexible polymer, which

treats multiple weak scattering of photons as an *angular* diffusion process. The Berry phase is calculated from the writhe [7] of the photon path using methods introduced to study the statistical mechanics of DNA and other stiff molecules. Our considerations also link up with remarks of [8] which gave a local argument for the evolution of the polarization vector, in the context of backscattering, equivalent to that of Berry's.

Since multiple scattering techniques are very often used to study the properties of colloidal systems, we start by explaining how some of the above ideas are applied to such multicenter scattering systems, where the mapping onto a torsionally rigid semiflexible polymer is particularly direct and simple to understand. In the theory of scattering from colloidal samples, one defines two characteristic distances. The first, ℓ , is the distance between two collisions between a photon and a scattering center. The second, ℓ^* , measures the distance over which a photon must travel in order to forget its initial direction of propagation. In a simple analogy with stiff polymers, one can consider that the length ℓ corresponds to a monomer size while ℓ^* is equivalent to the persistence length of the polymer. In strongly scattering media, with high contrast between inclusions and background these two lengths are comparable. However, by using particles large compared with the wavelength of light and with low contrast between the dielectric properties of the two media, we can easily find samples for which ℓ^*/ℓ is of order 10. In recent experiments [9] in large droplet helium aerosols, it has proven possible to increase ℓ^*/ℓ to over 200. Motivated by this last experimental system, we present arguments as to the polarization statistics of light scattered in a regime of intermediate sample thickness, L , such that $\ell \ll L \leq \ell^*$ in transmission geometry. In such samples photons are scattered many times, but are still largely propagating in the forward direction.

We now derive the mapping which allows us to transpose results known from the statistical mechanics of stiff polymers, including now the torsion as well as bending degrees of freedom. Following [9], we shall model the medium as an ensemble of randomly oriented interfaces neglecting the spherical structure of the aerosol. This was shown to give a good qualitative description of the scattering

statistics. Consider the collision between a photon and a single interface. The photon can be either reflected, and thus deviated by a large angle, or refracted by a small angle which can be calculated using geometric optics. The probability of reflection, for a typical impact parameter, is comparable to $\mathcal{R} = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$, where n is the refractive index of the inclusions relative to that of the background medium. If we write $\epsilon = (n - 1)$ then we see that the intensity of the direct beam decays over a length which is at most $\ell_{\text{ref}} = \ell / \epsilon^2$ due to back scattering. A background of photons scattered through large angles is indeed observed experimentally, in addition to the main forward beam [9]. We shall ignore these photons in what follows.

Most of the beam is refracted at the interface. For typical impact parameters the angle of deviation is comparable to ϵ . Since successive deviations of a photon are independent, this implies that the direction of propagation of the photon diffuses as it propagates into the medium with angular diffusion coefficient $D \sim \epsilon^2 / \ell$. Thus photons which are not directly reflected at a surface also turn over a length comparable to ℓ / ϵ^2 which is thus our estimate of ℓ^* in this weakly scattering limit. Note that in the case of spherical inclusions some extra care is needed. The intensity of scattering decays at large angles as $1/\theta^4$ [10]. The mean squared deviation has a logarithmic divergence and needs regularization by a cutoff or a treatment using generalized, Levy statistics since the central limit theorem does not apply.

Let us now consider the evolution of an incident linearly polarized beam. The reflectivity of an interface is a function of the plane of polarization with respect to the surface; the transmitted beam has a modified polarization state. In the hypothetical case of perfect transmission the plane of polarization of the refracted beam evolves by parallel transport [8,11]. Because of the reflections, the transmitted amplitudes of the two polarization components (defined relative to the local surface orientation) are comparable to $1 - O(\epsilon^2)$. This leads to a rotation of plane of polarization of the transmitted light by an angle $\pm O(\epsilon^2)$ compared to a parallel transported state. In the analogy with a stiff polymer this corresponds to excitation of a *torsional* mode. In stiff polymers, one can define two independent persistence lengths for bend and torsional degrees of freedom, l_p and l_t . These lengths are usually comparable. For the case of multiple light scattering, we see that $l_p \sim \ell^* \sim \ell / \epsilon^2$ whereas $l_t \sim \ell / \epsilon^4$. The “torsional” degree of freedom for photons is frozen out at low dielectric contrast so that as $\epsilon \rightarrow 0$ we find that $l_t \gg l_p$, and parallel transport of the transmitted component becomes exact.

The tangent to the propagation direction $\mathbf{t}(s)$ is a unit vector living on a unit sphere. We now use the Berry formula linking the area enclosed by the curve $\mathbf{t}(s)$ on this sphere with the geometric phase to calculate the probability distribution of phases associated with a samples in the limit $\ell \ll L \ll \ell^*$. When the sample is thin compared with ℓ^* , the photons do not diffuse very far from their

original propagation direction. We can thus calculate the Berry phase by looking at the problem of diffusion on a local, planar approximation to the sphere. The probability distribution for the area of random loops on a plane is known [11,12], implying the probability distribution for the Berry phase: $\mathcal{P}(\phi) = 1/2DL \cosh 2(\phi/DL)$. From this expression we find the mean square phase as

$$\langle \phi^2 \rangle = \pi^2 L^2 D^2 / 12. \quad (1)$$

Because of the logarithmic divergence of the mean squared scattering angle for spherical droplets, we interpret this result as the typical writhing angle being linear in the sample thickness.

We proceed by studying the Jones vectors describing the electric field of a coherent light source. Vertically and horizontally polarized light is described by the vectors $j_v = (1, 0)$ and $j_h = (0, 1)$, respectively, whereas circular light corresponds to the vectors $j_{\pm} = 1/\sqrt{2} (1, \pm i)$. We are ultimately interested in the intensities of the various polarization states of the transmitted beam which are most easily visualized via the Poincaré sphere (Fig. 1). The three axes correspond to a series of measurements $i_1 = I_0 - I_{90}$, $i_2 = I_{45} - I_{-45}$, and $i_3 = I_+ - I_-$. Here, $I_{0,\pm 45,90}$ are the normalized intensities measured with a linear polarizer inclined at the subscripted angle, and I_{\pm} is the intensity measured with circular analyzers.

As stated above for *circularly polarized light*, $e_i \phi_i$ can simply be added to the phase ψ_i so that the transmitted Jones vector is given by

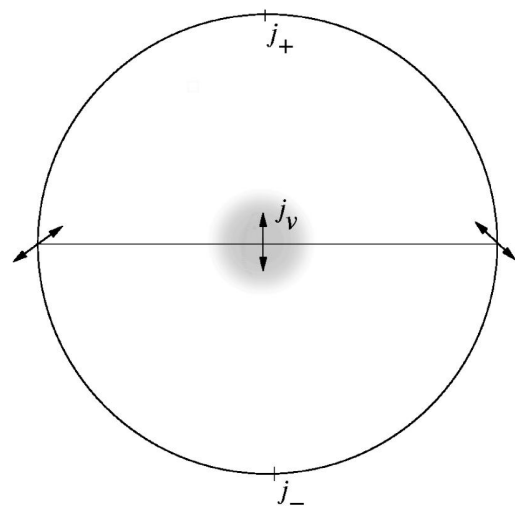


FIG. 1. The Poincaré sphere describing the polarization state of the light. Linearly polarized states correspond to points along the equator while the north and south poles, labeled j_+ and j_- , correspond to circularly polarized light. Other states are elliptically polarized. Multiple scattering of the initial state j_v describing linearly polarized light leads to a circularly symmetric distribution of polarization states centered on j_v in samples where $L/l^* < 1$.

$$e^{i(\psi_i \pm \phi_i)} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} \quad (2)$$

for the incident state j_{\pm} . We now sum over all possible paths to find the total scattered amplitude: The sum of the individual circularly polarized states also gives rise to circularly polarized light as the final state. When $L/\ell^* \sim 2$ the geometric phase introduces a relative phase $2\phi_i$ between the right and the left states comparable to π . We thus understand that the speckle pattern for the two helical states is similar for very thin samples, whereas for thicker samples we find two independent intensity distributions for each circularly polarized state.

If we illuminate with *linearly polarized* light $j_v = (1, 0)$, each transmitted photon is described by its writhe ϕ_i and the total phase ψ_i so that the transmitted state is

$$e^{i\psi_i} \begin{pmatrix} \cos\phi_i \\ \sin\phi_i \end{pmatrix} \approx e^{i\psi_i} \begin{pmatrix} 1 \\ \phi_i \end{pmatrix}, \quad (3)$$

where we have specialized to samples with $L/\ell^* < 1$. ψ is calculated from the statistics of longitudinal fluctuation of a stiff polymer by writing the path length as $\Delta = \int ds \sqrt{1 + (d\mathbf{r}_{\perp}/ds)^2}$, with \mathbf{r}_{\perp} the deviation of the path from a straight line. By expanding the square root and studying the correlation function $\langle \Delta^2 \rangle$ [13], one finds that the fluctuations of path length, ℓ_i , for a sample of thickness L are of order L^2/ℓ^* , when $L < \ell^*$. Thus ψ_i is very large, so that $\psi_i \bmod(2\pi)$ is very nearly uniformly distributed.

If we sum the amplitude Eq. (3) over a large number of independent paths, corresponding to illuminating a large area of the sample, we find a vector of the form

$$j_f = A e^{i\psi_0} \begin{pmatrix} 1 \\ \phi_0 e^{i\psi_1} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

A relative phase between the two components of the vector j_f develops because of the random sign of ϕ_i . For small, fixed ϕ_0 , the vector j_f describes a circle of radius $2\phi_0$ on the Poincaré sphere as ψ_1 varies between 0 and 2π . We note, in passing, that the full joint distribution function of the writhe and path length, $\mathcal{P}(\phi, \psi)$, is closely linked with the force-torsion response curves measured in DNA micromanipulation experiments [14]. The joint distribution could be explored in optical experiments by performing time resolved studies of the polarization state with fast laser pulses.

Thus, A and $A\phi_0$ are random variables with $\phi_0 \sim \sqrt{\langle \phi^2 \rangle} \sim L/\ell^*$ [Eq. (1)]. ψ_1 is again uniformly distributed. For thin samples this random Jones vector is distributed in a circular disk, centered on the initial vector j_v (Fig. 1). We see that the radius of the disk is directly related to the typical writhe of paths through the sample. The combination of a Berry phase combined with the widely distributed optical path leads to a state of elliptical polarization. We expect a complete loss of memory of the initial polarization state in samples thicker than a few times ℓ^* .

In conclusion, we have reached an understanding as to the evolution of the polarization states in multiple scattering situations via a mapping onto a writhing polymer. Our results are valid for *coherent* light sources; the essential step was the combination of the *amplitudes* of the Jones vectors. In scattering with *incoherent* sources it is rather the Stokes parameters (i.e., the intensities, i_1, i_2, i_3 , together with the total intensity i_0) which should be combined, presumably leading to multicomponent transfer theories such as those discussed in [15]. The contrast between multiple polarized scattering with coherent and incoherent sources deserves closer study.

We reiterate that there is an important *qualitative* difference between the evolution of circular and linear polarization states. For the former, the helicity can be preserved whereas the Berry phase associated with linearly polarized light always leads to a state of random polarization. We suggest that the natural setting for experimentally studying polarization effects in multiple scattering media is in critical, opalescent samples or in solutions of extremely large macromolecules, where the gradual density gradients allow an exact formulation of the polarization statistics without backscattering from interfaces.

In our rather crude description of the colloidal regime, we have neglected all diffraction, limiting our treatment to extremely large droplets. Many of the qualitative conclusions should hold even for more moderate particle sizes in Rayleigh-Gans scattering where diffraction is important. Detailed simulations [16,17] have been performed in this regime to study the decay of polarization in colloidal systems in transmission geometry with parameters corresponding to polystyrene beads in water. It was indeed observed numerically that the evolution of the polarization state proceeds by the formation of a circular distribution on the Poincaré sphere. The authors defined new lengths ℓ_{circ}^{**} and ℓ_{plane}^{**} , over which both circular and linear polarization decay while noting that $\ell_{\text{circ}}^{**} > \ell_{\text{plane}}^{**}$. It would be particularly interesting to perform simulations in the limit of very low optical contrast in order to bring out some of the scaling regimes which may exist in this limit.

In lower symmetry samples, rather different results are to be expected. Light propagating in a *uniform* birefringent material is described by two refractive indexes describing a slow and a fast wave. In such a material circularly polarized light can no longer propagate without modification. In the presence of both multiple scattering and birefringence, we expect that there is *no* stable state of polarization. It is to be noted that many tissues, such as muscle, do have significant birefringence. Empirically it has been found that deep optical imaging in colloids is often best achieved with circularly polarized light which we understand eliminates polarization modifications due to writhe; in tissues linearly polarized light is preferred [18].

Finally, we have not considered the nature of the non-Gaussian statistics of the polarization states due to the caustics and imaging presumably present in weak

scattering limits discussed in this Letter. A final question that we leave open is the nature of two time correlation functions of the polarization state: As scattering centers move both the writhe of the photon paths and the phase associated with each path vary. Does this variation contain any interesting information on the dynamics of colloidal systems?

We thank B. van Tiggelen for introducing us to [16] and C. Derc and P.-E. Wolf for discussions on light scattering methods.

-
- [1] P.-E. Wolf and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2696 (1985).
 [2] D. A. Weitz and D. J. Pine, in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, edited by W. Brown (Clarendon Press, Oxford, 1993), p. 652.
 [3] S. M. Rytov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **18**, 263 (1938); V. V. Vladimirkii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **21**, 222 (1941). Reprinted in *Topological Phases in Quantum Theory*, edited by R. Markovski and V. I. Vinitzky (World Scientific, Singapore, 1989).
 [4] M. Berry, *Phys. Today* **43**, 34 (1990).
 [5] M. V. Berry, *Nature (London)* **326**, 277 (1987).
 [6] A. Tomita and R. Y. Chiao, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 937 (1986).
 [7] F. B. Fuller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 815 (1971); F. B. Fuller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **75**, 3557 (1975).
 [8] F. C. MacKintosh *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 9342 (1989); F. C. MacKintosh and Sajeev John, *Phys. Rev. B* **40**, 2383 (1989).
 [9] Y. Ladam, P.-E. Wolf, P. Thibault, and L. Puech, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **14**, 137 (2001).
 [10] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover, New York, 1981).
 [11] A. C. Maggs, *J. Chem. Phys.* **114**, 5888 (2001).
 [12] P. Levy, *Processus Stochastiques et Mouvement Brownien* (Editions Jacques Gabay, Paris, 1948).
 [13] F. Gittes and F. MacKintosh, *Phys. Rev. E* **58**, R1241 (1998).
 [14] J. D. Moroz and P. Nelson, *Macromolecules* **31**, 6333 (1998); V. Vologodskii and J. F. Marko, *Biophys. J.* **73**, 123–132 (1997).
 [15] E. E. Gorodnichev and D. B. Rogozkin, *J. Exp. Theor. Phys.* **80**, 112 (1995).
 [16] A. S. Martinez, Ph.D. thesis, University Joseph Fourier, Grenoble, 1993.
 [17] A. S. Martinez and R. Maynard, *Localization and Propagation of Classical Waves in Random and Periodic Structures*, edited by C. M. Soukoulis (Plenum, New York, 1994).
 [18] V. Sankaran *et al.*, *Opt. Lett.* **24**, 1044 (1999).

Publication I–C

**Geometric phases and
polarization patterns in multiple
light scattering**

Geometric phases and polarization patterns in multiple light scattering

A.C. Maggs, V. Rossetto

Laboratoire de Physico-Chimie Théorique, CNRS-ESPCI, 10 Rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

Multiple light scattering is widely used to characterize dense colloidal systems as well as in deep tissue imaging; experiments are often interpreted via a theory of diffusion of the light intensity within a sample, neglecting the vector nature of the electromagnetic wave. Recent experiments on diffuse backscattering with linearly polarized light from colloidal suspensions of micron size particles were found to display strong intensity variations with fourfold rotational symmetry when observed through an arbitrarily oriented linear analyzer. We show that these polarization patterns are manifestations of a Berry phase of the multiple scattered beam.

The quality of imaging in strongly scattering media such as biological tissue is enhanced if polarization discrimination is used to filter the light. Rather surprisingly, it is found that circularly and linearly polarized light do not display the same quality and resolution in imaging [1]. These puzzling observations have motivated a detailed characterization of the backscattering characteristics of strongly scattering media. Systematic experiments characterizing of the scattering properties of dilute colloids of latex beads in solution [2] as a model of tissue scattering found surprisingly rich results. In the experiments a beaker of a strongly scattering suspension is illuminated by a polarized light source focused to a small point. The surface of the beaker is then imaged with various analyzers. With a linear analyzer and a linearly polarized beam the experiments on $2\mu\text{m}$ diameter latex beads showed strong variations in intensity exhibiting a fourfold symmetry about the incident spot, somewhat like the petals of a daisy, Fig. (1). An additional striking result is that when the analyzer is rotated an angle $\pi/4$ the pattern of intensity rotates just one half this angle, $\pi/8$, without changing shape. While analytic approaches [3] have been successful in treating problems in the propagation of the intensity of multiple scattered light, many treatments of the evolution of the polarization state have been purely numerical, [4–6] using Monte-Carlo techniques to trace light through a multiply scattering medium. Analytical work has been based on the idea that polarization states should be rapidly randomized and that polarization dependent effects should be weak and transient [7]. We show in this report that simple geometric considerations allow one to gain a qualitative understanding of the observed polarization patterns. The patterns are due to Berry phases in the multiply scattered beam.

The evolution of the plane of polarization of light propagating in a *smoothly* disordered medium was first treated by Rytov [8] in the eikonal approximation. The geometry of the propagation was then rediscovered by Berry [9] and applied to many other wave phenomena, including quantum mechanics. The results of these studies are best illustrated by experiments in which light propagates along a tortuous fiber optic [10, 11]. While propagating along a uniform fiber the polarization state of the light evolves in such a way to minimize twisting [12] of

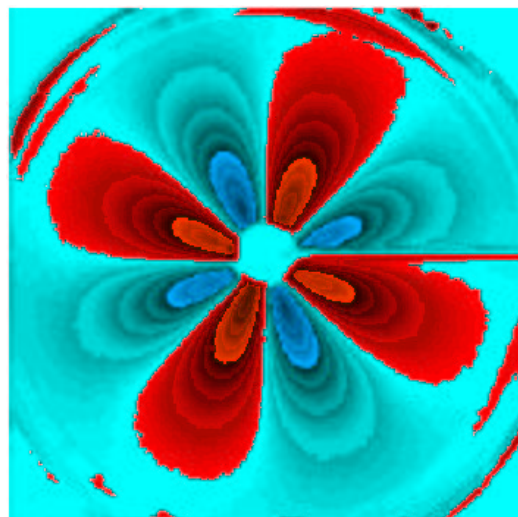


FIG. 1: False color image of polarization patterns [18] on the surface of a beaker of a colloidal solution [16]. Linearly polarized light is incident at a spot at the center of the image. The surface of the beaker is imaged with a camera through a linear analyzer. The experimentalists have plotted an element of the Mueller matrix characterizing the transfer function between the incident and backscattered light as a function of position on the surface. For $2\mu\text{m}$ diameter beads the other elements of this matrix implied in the scattering of linearly polarized light are circularly symmetric; the image thus reflects the variation of brightness of a backscattered linearly polarized beam observed with a linear polarizer. Red corresponds to brighter than average regions, blue to darker areas.

the polarization vector \mathbf{E} , in fact one speaks of the evolution of \mathbf{E} by *parallel transport*. This evolution law is locally trivial, however it leads to a global rotation of the polarization state. This effect of coupling of polarization to the propagation path is now generally considered as a simple example of a *geometric phase*. The main conclusion of the present letter is that identical phenomena are to expected even in the absence of the guiding fiber, as for instance is the case for light multiply scattered in a colloidal suspension; In this report we shall firstly justify the use of the Rytov-Berry result, valid for the evolution of the polarization in a continuous medium, in the case of multiple scattering by distinct particles. We then show that a geometric phase naturally leads to fourfold

symmetric polarization patterns in retro-diffusion.

If the polarization state of a light beam is to evolve by parallel transport we require that helicity flipping events are rare; such events are for instance generated by large angle deflections such as reflections at an interface. Specular reflection at a surface preserves the linear polarization state of an incident beam and can not lead to fourfold symmetric patterns in the back scattered beam. It has been shown both numerically [5, 6] and analytically [13] that helicity flipping events occur on a characteristic length scale which is somewhat larger than the length over which the beam is deviated in the case of strongly forward scattering. From now on we neglect these events. Furthermore using the Born approximation it has been shown [13, 14] that under multiple scattering conditions the polarization vector of the forward scattered beam evolves so that $\mathbf{E}_j \sim \mathbf{E}_{j-1} - (\mathbf{E}_{j-1} \cdot \mathbf{t}_j) \mathbf{t}_j$, where \mathbf{E}_j is the polarization vector after the j 'th collision and \mathbf{t}_j is the direction of propagation of the light. In the limit of many small angle scattering events this evolution law is equivalent to parallel transport of the polarization vector. This result is valid for scattering from micron sized latex particles, used in the experiments.

The angle of rotation of a polarization vector due to a geometric phase is calculated from the propagation direction $\mathbf{t}(s)$ expressed as a function of the path length s . It is identical to the solid angle enclosed by the path $\mathbf{t}(s)$ on a sphere [9, 11]. We now proceed by translating the backscattering geometry into an ensemble of paths on the unit sphere, $\{\mathbf{t}\}$ in order to apply this result. As shown in Fig. (2) backscattered light corresponds to a path from the south to north poles of the sphere, $\mathbf{t}(s)$, describing the direction of propagation. We take as a reference state light scattered to the left, polarized in the plane of the page. We see that an original polarization vector \mathbf{E}_A is parallel transported around the sphere, Fig. (2, bottom) so that the initial and final vectors are antiparallel. The indicated path Fig (2, top) is scattered preferentially to the left; since the real space scattering of the beam is linked to the tangent curve by the equation $\mathbf{r}(s) = \int_0^s \mathbf{t}(s') ds'$, the path $\mathbf{t}(s)$ must remain largely on the western latitude as shown in the Fig (2, bottom). We now change the point of observation on the surface of the sample, generating a second trajectory $\mathbf{t}'(s)$. This new trajectory together with the reference path form a closed loop on the sphere which allow us to apply the Berry result. As we change the point of observation on the sample, B, and wind an angle of 2π about the incident beam, A, the new path $\mathbf{t}'(s)$ on the sphere sweeps out a solid angle of 4π . We thus deduce that the polarization at the surface of the sample rotates *two full turns* as we move just once about the incident beam. Since a linear analyzer is sensitive to the angle of rotation modulo π we understand that there are four radial directions in which an analyzer detects a maximum in the intensity. We also understand that if the analyzer rotates an angle θ then the intensity pattern rotates just $\theta/2$.

The geometry of this result is strongly reminiscent of

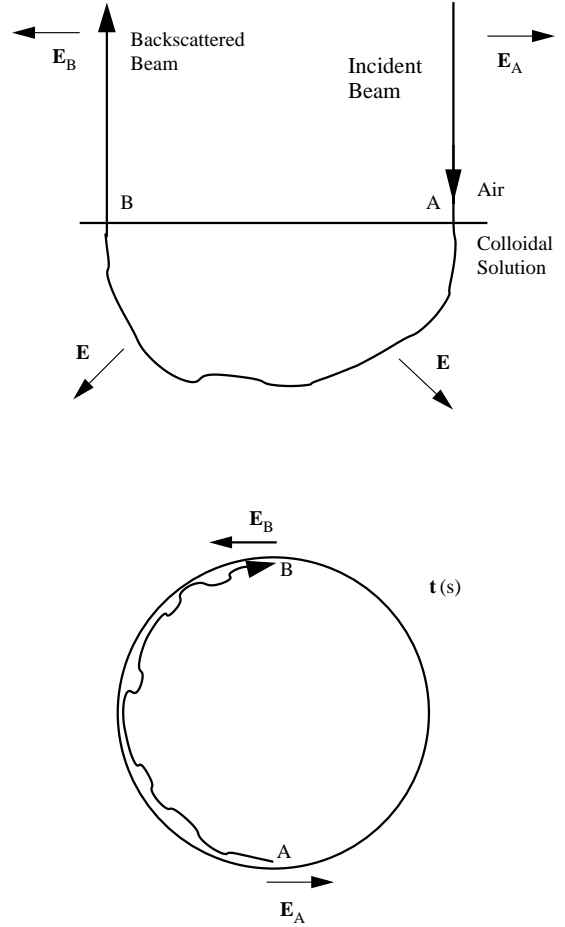


FIG. 2: *top*: Light is incident on a multiple scattering medium. The direction of propagation is randomly bent back and the light escapes from the surface. *bottom* The direction of propagation of the scattered light is plotted on a sphere. Incident light corresponds to the south pole, A. The escaping light corresponds to the north pole, B. The indicated path is scattered principally to the left so that on the sphere the path remains, on average on the western area of the sphere. As the point of observation goes around the incident beam, an angle of 2π , the path between the poles sweeps out an area on the sphere of 4π . Polarized light with polarization state \mathbf{E}_A is parallel transported to the state \mathbf{E}_B .

the *plate trick* demonstration for spinor rotations [15]. If one holds a plate horizontally in the palm of one's hand one can spin it about a vertical axis by performing a suitable contortion of the arm. Against all intuition the plate can be turned an arbitrarily large angle; for each single cycle of the arm the plate spins twice. Parameterizing the shape of the arm by its direction $\mathbf{t}(s)$ and plotting this on the sphere one sees that this trick can also be understood by the fact that during a cycle $\mathbf{t}(s)$ sweeps out a solid angle of 4π on a sphere translating giving two full rotations in a plane for each cycle.

Clearly the geometry of Fig. (2) is simplified; we have neglected fluctuations in the light paths. In order to calculate the full illumination state of the light at B one

should sum over all scattering paths from A to B; the path sketched in Fig. (2) is just one contribution to this sum. However, paths that exit at the same point of the surface are correlated so that the Berry phases corresponding to each path are also correlated and do not average to zero. The superposition leads to modifications in the geometry when imaging at small distances from the incident beam. For light which returns directly on axis, all paths around the sphere are equally likely and the polarization state is undetermined [14]. Away from the central spot the sum is dominated by the most direct paths, such as the path shown in the figure. We note that with a coherent light source the speckle structure of the radiation field can never be neglected. There are naturally strong fluctuations in the polarization state due to the existence of zeros in the instantaneous speckle pattern for each component of the polarization vector. The experimental image, Fig. (1), is in fact a time average so no speckles can be seen.

In this report we have considered the problem of scattering from particles in the Mie and Rayleigh-Gans scattering regimes in the limit of strong forward scattering where individual scattering events show weak polarization dependence. Small particles have very different scattering properties and show strong polarization dependence in the scattering. In this limit [4] the fourfold

symmetric pattern due to parallel transport is not seen. Our results can also be used to understand the scattering of circularly polarized light. In this case the Berry phase is just a simple phase shift of the backscattered beam, rather than a rotation in polarization plane. No polarization patterns are to be expected on the surface of a uniform colloid. We understand that the difference in the coupling of the Berry phase to linearly and circularly polarized light is partially responsible for the different imaging qualities of circularly polarized light in colloidal suspensions and tissue phantoms [17]. An object hidden deep under the surface of the beaker in Fig. (1) can only weakly modify the intensity at the surface. This weak modification is easily hidden by the strong variation due to the Berry phase.

Finally, a number of interesting variations can be played on the geometry of the figures observed in diffuse backscattering. Addition of a strongly optically active molecule in the solution should lead to systematic bending of the daisy giving rise to helical patterns in the polarization state on the surface of the colloidal solution. This would be of interest as a method of measuring path lengths in the solution as a function of the distance between the incident beam and the detection point.

-
- [1] *Opt.-OT.* **38**, 4252-4261 (1999)
 - [2] *Proceedings-of-the-SPIE* **2976**, 298-305 (1997).
 - [3] D.A. Weitz, D.J. Pine, in *Dynamic Light Scattering: The Method and some Applications* pp. 652-720 W. Brown Ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
 - [4] S. Bartel, A.H. Hielscher, *Appl. Opt.* **39**, 1580-1588 (2000).
 - [5] A.S. Martinez, Thesis, Univ. Joseph Fourier, Grenoble (1993).
 - [6] A.S. Martinez, R. Maynard, in *Localization and Propagation of Classical Waves in Random and Periodic Structures* C.M. Soukoulis Ed. 99-114 (Plenum Publishing Corp. N.Y. 1994).
 - [7] M. Moscoso, J.B. Keller, G. Papanicolaou, *J. Opt. Soc. of Am.* **A18**, 948-960 (2001).
 - [8] S.M. Rytov, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **18**, 263 (1938). Reprinted in *Topological phases in quantum theory* (World Scientific, 1989).
 - [9] M.V. Berry, *Nature*, **326**, 277-278 (1987).
 - [10] A. Tomita, R.Y. Chiao, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 937-940 (1986).
 - [11] F.D.M. Haldane, *Opt. Lett.* **11**, 730-732 (1986).
 - [12] A.C. Maggs *J. Chem. Phys.* **114**, 5888 (2001).
 - [13] E.E. Gorodnichev, A.I. Kuzovlev, D.B. Rogozkin, *JETP Lett.* **68**, 22-28 (1998).
 - [14] F.C. Mackintosh, J.X. Zhu, D.J. Pine, D.A. Weitz, *Phys. Rev.* **B40**, 9342-9345 (1989).
 - [15] R.P. Feynman, in *Elementary particles and the laws of physics : the 1986 Dirac memorial lectures.* (Cambridge University Press, 1987).
 - [16] A.H. Hielscher *et al.* *Optics exp.* **1**, 441-453 (1997).
 - [17] V. Sankaran, M.J. Everett, D.J. Maitland, J.T. Walsh Jr. *Opt. Lett.* **24**, 1044 (1999).
 - [18] We would like to thank A.H. Hielscher for permission to use Fig. (1).

Deuxième partie

Simulations locales d'interactions coulombiennes

Chapitre 1

Simulations de systèmes chargés

DÉCRIRE LE RÔLE joué par les interactions électrostatiques dans un phénomène où elles sont présentes est souvent une étape décisive dans la compréhension de la physique du système. La loi de Coulomb a une expression simple lorsque l'interaction a lieu dans le vide, mais elle devient plus difficile à exprimer dans un milieu présentant des inhomogénéités diélectriques. La prise en compte rigoureuse de ces inhomogénéités est importante, notamment pour les systèmes moléculaires (Perutz, 1979; Deserno et coll., 2001; Pincus et Safran, 1998). Des sujets actuels de grand intérêt pour les simulations de grands systèmes complexes en interaction électrostatique sont issus de la biophysique, comme l'étude de l'ADN (Gelbart et coll., 2000) ou la conformation des protéines (Sagui et Darden, 1999; Schlick et coll., 1999).

Nous commençons par rappeler quelques généralités utiles sur les interactions électrostatiques. Avant d'aborder la description des algorithmes de simulation les plus utilisés en physico-chimie, nous introduisons la notion de complexité numérique qui sera utile pour avoir une idée de l'efficacité d'un algorithme. Nous décrivons les méthodes de trame de particules, où l'espace est discrétisé, et les méthodes utilisant l'approche analytique d'Ewald. Enfin nous abordons les méthodes multipolaires qui utilisent la décomposition du potentiel électrostatique en harmoniques.

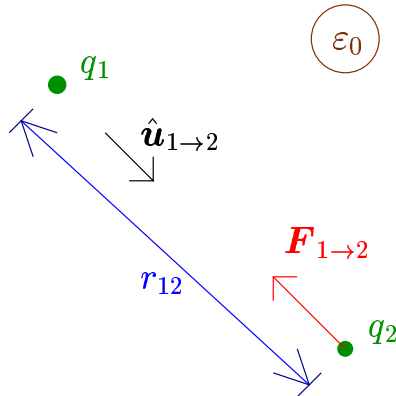


fig. 1.1: Force de Coulomb entre deux charges ponctuelles q_1 et q_2 dans le vide. Ici la force est attractive : les deux charges sont de signes opposés.

1.1 Rappels d'électrostatique

1.1.a La loi de Coulomb

Les phénomènes électrostatiques, connus depuis l'Antiquité, n'ont été compris que vers le début du XIX^e siècle grâce aux travaux de Charles-Augustin Coulomb (1736–1806). Il a mis en évidence l'existence d'une force entre deux charges, puis a montré expérimentalement que dans le vide

$$\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2} \propto \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \hat{\mathbf{u}}_{1 \rightarrow 2}, \quad (\text{II-1.1})$$

où q_1 et q_2 sont les charges (dont l'unité du système international est le coulomb) et r_{12} la distance qui les sépare (voir figure 1.1). L'énergie d'interaction électrostatique dans le vide entre deux charges se déduit de la loi de Coulomb par simple intégration

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \quad (\text{II-1.2})$$

L'énergie électrostatique est souvent exprimée sous la forme

$$E = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-1.3})$$

où ρ est la densité de charges et ϕ le *potentiel électrostatique*.

La valeur de ϵ peut changer avec le milieu dans lequel on fait l'expérience. Ainsi pour l'air $\epsilon_{\text{air}} \simeq 1,0005 \epsilon_0$, et pour l'eau $\epsilon_{\text{eau}} \simeq 78,5 \epsilon_0$. On voit sur ces deux exemples que la valeur de ϵ varie de plusieurs ordres de grandeur. Par exemple si l'on a de la vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante, ϵ varie d'un facteur de l'ordre de 80

sur l'échelle de longueur de la taille d'une gouttelette. Dans les milieux hétérogènes, où la permittivité diélectrique dépend de la position $\varepsilon(\mathbf{r})$, la loi de Coulomb ne s'applique plus, et l'expression de l'énergie (II-1.2) doit être modifiée. En revanche l'expression locale de l'énergie (II-1.3) reste correcte. On peut l'exprimer en fonction du champ électrostatique \mathbf{E}

$$E = \frac{1}{2} \int \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} \quad (\text{II-1.4})$$

et on l'interprète en disant que $\frac{1}{2}\varepsilon\mathbf{E}^2$ est une densité d'énergie.

1.2 La notion de complexité numérique

1.2.a Définition

L'évolution du temps de calcul d'une simulation en fonction de la taille des données se mesure avec la notion de *complexité* numérique. La complexité d'un algorithme prenant en compte N données est le nombre d'opérations élémentaires que l'ordinateur doit effectuer pour trouver les résultats. Une opération élémentaire est une opération algébrique, ou la lecture ou l'écriture d'un nombre sur un support par exemple. On exprime cette complexité sous la forme $\mathcal{O}(f(N))$ où $f(N)$ est une fonction. En général on ne donne que le terme dominant. La complexité numérique est utile pour déterminer la rapidité d'un calcul mais cette rapidité dépend de la machine sur laquelle on effectue le calcul. On suppose juste que le temps de calcul est *proportionnel* à la complexité. Ainsi la constante de proportionnalité n'a pas d'importance puisqu'elle doit être mesurée pour chaque ordinateur.

1.2.b Exemple

La complexité du calcul de l'énergie d'un système chargé de N particules en utilisant la formule (II-1.2) pour chaque paire de charges est en $\mathcal{O}(N^2)$ car il y a $N(N-1)/2$ paires. Un tel calcul est long et il faut utiliser une méthode de calcul plus adaptée. La recherche de telles méthodes est très importante pour progresser dans la physique des systèmes chargés. Dans la section suivante, nous allons présenter plusieurs méthodes de calcul plus efficaces que la méthode naïve d'addition d'énergie d'interaction de paires. On verra alors qu'elles ont toutes leurs avantages et leurs inconvénients.

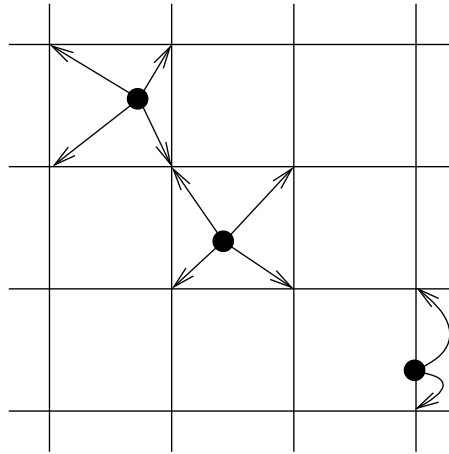


fig. 1.2: Répartition de charges sur un réseau à deux dimensions. Chaque maille reçoit une charge virtuelle dépendant de la position de la charge à répartir. Dans cette méthode, on doit garder en mémoire pour chaque charge sa position « réelle » et la répartition sur le réseau.

1.3 Quelques algorithmes usuels

Nous nous donnons de façon générale un système de dimension 3 composé de N particules ponctuelles numérotées de 1 à N dont on veut étudier le comportement physique en faisant une simulation numérique. La plupart des méthodes de simulation numérique calculent la force exercée sur chaque particule et intègrent les équations du mouvement. On appelle cette technique la dynamique moléculaire. Il faut contrôler que l'intégration des équations ne modifie pas le volume dans l'espace des phases, pour s'affranchir des instabilités numériques. La méthode de Monte-Carlo consiste quant à elle à explorer l'ensemble des configurations avec une dynamique markovienne. Cette méthode est moins sensible aux instabilités numériques.

1.3.a Les trames

La résolution de l'équation de Poisson est très rapide dans l'espace de Fourier puisqu'elle s'écrit simplement

$$\mathbf{k}^2 \tilde{\phi} = \frac{\tilde{\rho}}{\varepsilon}. \quad (\text{II-1.5})$$

Une méthode de résolution consiste alors à calculer la transformée de Fourier de ρ , trouver $\tilde{\phi}$ et prendre la transformée de Fourier inverse. Ensuite on en déduit facilement l'énergie grâce à la formule (II-1.3). La transformation de Fourier rapide (FFT) permet de calculer de façon optimale la transformée de Fourier pour un système

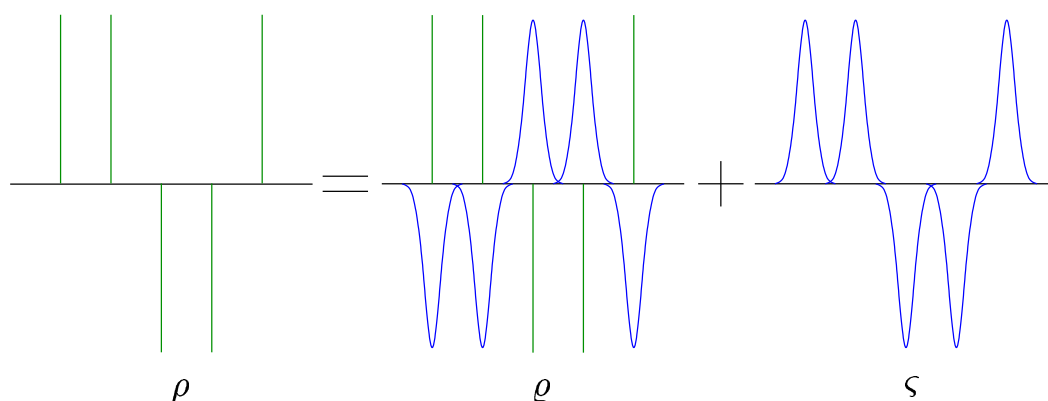


fig. 1.3: *Illustration de la méthode des sommes d’Ewald par écrantage. La droite horizontale de chaque terme représente la coordonnée d’espace. L’ordonnée représente la densité de charge. Les charges ponctuelles sont représentées comme des traits verticaux pleins. Les distributions gaussiennes sont schématisées par les « cloches ».*

discret (en $\mathcal{O}(N \ln N)$). Pour passer d’un ensemble de charges ayant des positions continues à un système où les charges sont disposées sur un réseau on effectue un interpolation, illustrée sur la figure 1.2. On résout l’équation de Poisson grâce à la FFT (Hockney et Eastwood, 1981). Ces méthodes sont dites sur trame*. On utilise aujourd’hui le plus souvent une méthode combinant le potentiel courte-distance calculé avec la loi de Coulomb au potentiel grande distance calculé avec la transformée de Fourier (« particle-particle particle-mesh » ou PPPM). Sa complexité est d’ordre $\mathcal{O}(N \ln N)$.

1.3.b Les sommes d’Ewald

Le principe des sommes d’Ewald consiste à séparer le terme en $1/r$ de l’énergie électrostatique en deux termes : un terme à courte portée et un terme à longue portée calculé par transformée de Fourier (Ewald, 1921). On utilise principalement cette méthode de sommation dans des simulations de systèmes chargés avec conditions aux limites périodiques. On ne s’affranchit pas pour autant des conditions aux bords.

Deux méthodes sont utilisées : l’écrantage des interactions obtenu à l’aide d’une distribution gaussienne que l’on ajoute puis enlève autour de chaque charge (voir la figure 1.3) et la limitation du nombre de copies de la cellule initiale à un nombre grand mais fini. Dans ce dernier cas il faut tenir compte de la polarisation \mathbf{P} d’une cellule. La complexité optimale d’un algorithme utilisant les sommes d’Ewald a été calculée récemment, elle est de $\mathcal{O}(N^{3/2})$ (Perram et coll., 1988; Frenkel et Smit,

* « mesh » en anglais

2002). Une méthode dérivée est la méthode « particule–trame d’Ewald » (PME) qui utilise des trames pour calculer la transformée de Fourier (Darden et coll., 1993).

1.3.c Les méthodes de multipôles

Le calcul parallèle

L’arrivée d’ordinateurs multiprocesseurs puissants a poussé la communauté des numériciens à chercher des algorithmes facilement parallélisables, c’est-à-dire tels que l’on peut répartir sur plusieurs processeurs indépendants qui ne communiquent entre eux qu’une faible partie du temps pendant le calcul. La méthode de calcul d’interaction de paire ne permet pas de faire de la parallélisation car il faut que chaque charge soit associée avec toutes les autres et en permanence avoir accès à toutes les informations. De même on remarque que la transformation de Fourier de la distribution de charges $\tilde{\rho}$ est calculée à partir des positions et des valeurs de toutes les charges, ce qui oblige à utiliser toutes les données simultanément. Les architectures modernes des ordinateurs multiprocesseurs ne sont pas adaptées à ce calcul*. Cette constatation nous fait comprendre que ni la méthode d’Ewald ni les méthodes utilisant la transformée de Fourier ne sont adaptées au calcul parallèle.

Principe des méthodes multipolaires

Les méthodes qui sont utilisées avec les ordinateurs multiprocesseurs sont souvent multipolaires. Leur principe est le suivant : on découpe l’espace en différentes cellules et on attribue un processeur pour chaque zone. Ensuite chaque processeur calcule le potentiel ϕ comme la somme de deux termes

$$\phi = \phi_{\text{proche}} + \phi_{\text{loin}} \quad (\text{II–1.6})$$

où ϕ_{proche} est le potentiel créé par les charges de sa zone et des voisines ; son calcul utilise simplement la formule de Coulomb. Le potentiel ϕ_{loin} est calculé comme une somme de contributions multipolaires des cellules se situant à une distance donnée de la cellule initiale (voir la figure 1.4). On établit ainsi une hiérarchie dans les cellules (Barnes et Hut, 1986). L’originalité de la méthode des multipôles rapide (FMM), est l’introduction de formules de translation du développement multipolaire (Greengard et Rokhlin, 1987). Les progrès récents de la méthode des multipôles rapides consistent à trouver des formules de translation de plus en plus efficaces (Sagui et Darden, 1999). La complexité de l’algorithme FMM est de $\mathcal{O}(N)$. Il souffre d’une limitation importante car il est sujet à des instabilités numériques liées à la

* Contrairement aux ordinateurs multiprocesseurs plus anciens, comme la « connection–machine » dont la topologie était un hypercube à 11 dimensions. Aujourd’hui les topologies des supercalculateurs sont les mêmes que celle de l’espace direct : toriques à 3 dimensions.

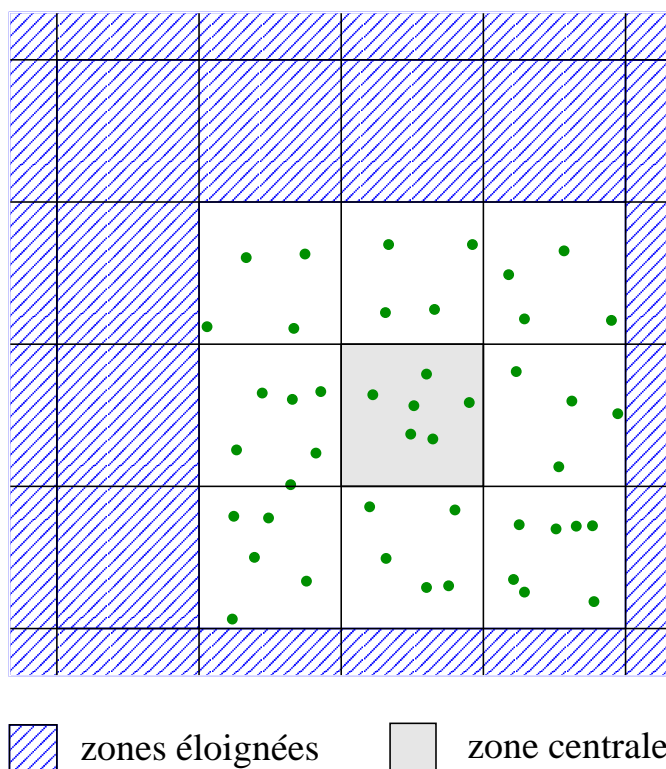


fig. 1.4: *Principe de découpage des méthodes multipolaires: on découpe l'espace en zones de différente hiérarchie. Chaque processeur effectue le calcul sur une zone. Les zones grisée et blanches sont le premier niveau, les zones hachurées le deuxième.*

précision. Le préfacteur de la complexité pour une bonne précision est grand, ce qui rend cette méthode peu intéressante (Greengard et Rokhlin, 1997). La complexité de manipulation des formules d'expansion en multipôles rend la programmation de ces méthodes très technique et longue ce qui constitue à notre avis une limitation à prendre en considération lors du choix d'un algorithme de calcul numérique.

1.4 Les nouveaux défis


Les simulations de systèmes coulombiens sont un enjeu pour l'avenir. D'importants programmes de recherches font appel à ces techniques. Le nouveau défi, lancé par la firme IBM pour montrer les capacités de ses ordinateurs, consiste à programmer le problème de conformation des protéines en solution sur une machine de 130.000 processeurs en parallèle: c'est le projet « blue gene ». Le CEA de Saclay s'est doté lui aussi d'un supercalculateur dans le but d'effectuer des simulations de protéines.

Quel algorithme de simulation doit-on utiliser sur de telles machines? Ce chapitre a mis en évidence le fait que la complexité numérique des algorithmes peut être diminuée, mais pour cela, il faut augmenter à chaque fois la complexité de l'écriture du programme lui-même. Les améliorations récentes de ces méthodes consistent à combiner plusieurs techniques comme par exemple la méthode trame de particules–Ewald (PME), ou la simulation d'un milieu diélectrique inhomogène en ajoutant des particules qui agissent sur le champ électrique. Toutes ces améliorations portent sur la précision et la généralité du calcul, mais pas sur la simplicité de programmation.

Dans le chapitre suivant, nous montrons comment prendre en compte les effets diélectriques à l'aide d'un modèle *local* d'évolution, où chaque point du système ne communique qu'avec ses voisins. Nous verrons de plus qu'un tel modèle permet de calculer la statistique d'un système chargé avec une complexité d'ordre $\mathcal{O}(N)$ et que l'écriture du programme est d'une complexité modérée.

Chapitre 2

Algorithmes locaux pour l'électrostatique

 LA THÉORIE DE MAXWELL de l'électromagnétisme décrit le comportement des champs électrique et magnétique par des équations différentielles. Celles-ci sont purement *locales*. Cependant toutes les simulations dont nous avons parlé à présent utilisent la connaissance totale du champ électrostatique, se basant sur le fait que la propagation des interactions est instantanée. On doit en outre, pour prendre en compte des variations de permittivité, augmenter la complexité du calcul, ou faire des approximations pas toujours bien maîtrisées. Pour éviter les problèmes d'instabilités numériques, peut-on imaginer un algorithme de Monte-Carlo?

Les équations de Maxwell décrivant l'électrostatique sont

$$\mathbf{rot} \mathbf{E} = 0 \quad (\text{II-2.1a})$$

$$\mathbf{div} \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{II-2.1b})$$

L'équation (II-2.1b) est appelée **loi de Gauss**. Ces équations étant locales, il est naturel de chercher à utiliser à profit ce caractère pour effectuer des calculs numériques. L'intérêt du caractère local réside dans le fait qu'il n'est nécessaire de ne connaître qu'un faible nombre de paramètres en chaque point du système. On calcule ensuite l'énergie comme une somme d'énergies locales faciles à évaluer ce qui conduit à un algorithme de complexité $\mathcal{O}(N)$ (voir la section 1.2).

Dans ce chapitre, nous montrons comment une résolution locale numérique des équations de Coulomb doit être abordée. Nous revenons à la résolution des équations de Maxwell et montrons que la solution générale doit comprendre un terme de modes transverses. La section suivante est consacrée à l'illustration par un exemple simple des principes exposés dans la section 2.2, dont nous détaillons la construction et discutons les résultats.

2.1 Méthode naïve

Le chapitre précédent a présenté des méthodes de résolution consistant à calculer les forces électrostatiques grâce à l'équation de Poisson, par diverses méthodes (résolution matricielle, transformée de Fourier) et à en déduire le mouvement de chaque particule. Ces méthodes sont efficaces. Mais peuvent-elles se généraliser à un milieu où la permittivité ε n'est pas uniforme? On doit résoudre l'équation de Poisson modifiée

$$-\operatorname{div}(\varepsilon \mathbf{grad} \phi) = \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II-2.2})$$

à chaque étape.

Une simulation se basant sur le lagrangien écrit à partir du potentiel ϕ

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 - \varepsilon(\mathbf{r}) (\mathbf{grad} \phi)^2 - \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{II-2.3})$$

a été envisagée (Allen et coll., 2001). Pour effectuer le calcul numériquement, on doit connaître ϕ en tout point ; il faut se placer sur un réseau, comme dans une méthode de trame. On attribue à chaque maille les valeurs de ϕ et ε en ce point et utilise des opérateurs discrets pour résoudre numériquement l'équation (II-2.2). Cette méthode est lente puisqu'elle revient à inverser une matrice de grande taille. Elle suppose connue en chaque point la totalité du système, c'est-à-dire que les interactions se propagent à une vitesse infinie.

Ce schéma d'algorithme est correct au premier abord. Cependant lors de la simulation Monte-Carlo, le terme $(\partial \phi / \partial t)^2$ tend vers 0, ce qui conduit à une valeur finale de l'énergie calculée par l'algorithme opposée à l'énergie minimale du système*. On ne peut donc pas utiliser le lagrangien (II-2.3) pour effectuer une simulation numérique locale.

*On a ainsi un système dont les particules de même signe s'attirent selon une force en $1/r^2$. En ne mettant que des charges de même signe, on a donc un système soumis à la gravitation, les charges jouant le rôle des masses et ϕ celui du potentiel gravitationnel.

2.2 Introduction d'un champ transverse

Pour simuler localement un système en interaction coulombienne, l'approche la plus naturelle échoue. La solution consiste à revenir à l'équation qui contraint le système (loi de Gauss) et à exprimer l'ensemble de ses solutions.

2.2.a Solution générale de l'équation de Gauss

L'équation de Gauss

$$\operatorname{div}(\varepsilon \mathbf{E}) = \rho \quad (\text{II-2.1b})$$

ne possède pas une solution unique comme sous-entendu dans l'écriture de l'équation (II-2.2), mais sa solution générale s'écrit

$$\mathbf{D} = -\varepsilon(\mathbf{r}) \operatorname{grad} \phi + \operatorname{rot} \mathbf{Q} \quad (\text{II-2.4})$$

où on a posé $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ et \mathbf{Q} est un champ non déterminé mais *a priori* non nul. Dans l'espace de Fourier cette équation s'écrit

$$\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}) * \tilde{\phi}(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{Q}}(\mathbf{k}) \quad (\text{II-2.5})$$

ce qui nous indique que les photons décrits par le champ \mathbf{Q} sont transverses. L'écriture de la solution (II-2.4) est une décomposition du champ \mathbf{D} en une partie longitudinale et une partie transverse dans l'espace de Fourier.

2.2.b Énergie électrostatique

L'énergie électrostatique du système est

$$\int \frac{\mathbf{D}^2}{2\varepsilon(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \iiint \left[\varepsilon(\mathbf{r}) (\operatorname{grad} \phi)^2 + \frac{(\operatorname{rot} \mathbf{Q})^2}{\varepsilon(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} \quad (\text{II-2.6})$$

car le terme $\int \varepsilon \operatorname{grad} \phi \cdot \operatorname{rot} \mathbf{Q}$, en tant que produit scalaire du terme direct et du terme transverse*, est nul. Cette écriture de l'énergie exprime d'une autre manière la nature de la décomposition du champ \mathbf{D} dans une base (équation (II-2.4)).

Formulation variationnelle

Si l'on exprime le problème sous forme variationnelle, l'action est une fonctionnelle de \mathbf{D} contrainte par l'équation de Gauss (II-2.1b), ce que l'on impose grâce au multiplicateur de Lagrange $\lambda(\mathbf{r})$

$$S[\mathbf{D}] = \int \left[\frac{\mathbf{D}^2}{2\varepsilon(\mathbf{r})} - \lambda(\mathbf{r}) (\operatorname{div} \mathbf{D} - \rho(\mathbf{r})) \right] d\mathbf{r}. \quad (\text{II-2.7})$$

* Ou plus techniquement par intégration par parties.

Les états stationnaires de l'action sont déterminés par

$$\frac{\delta S}{\delta \mathbf{D}} = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon} + \mathbf{grad} \lambda = 0 \quad (\text{II-2.8})$$

dont on déduit que $\mathbf{D} = -\varepsilon \mathbf{grad} \lambda$. Ceci explique que la solution de l'équation de Gauss avec $\mathbf{Q} = 0$ est généralement retenue, car c'est celle qui sera vérifiée lorsque le système est à l'équilibre.

Mécanique statistique

La fonction de partition du système s'écrit d'après ce qui précède

$$\mathcal{Z} = \int [\mathcal{D}\mathbf{D}(\mathbf{r})] \exp\left(-\beta \int \frac{\mathbf{D}^2}{2\varepsilon} d\mathbf{r}\right) \times \prod_{\mathbf{r}} \delta(\text{div } \mathbf{D} - \rho(\mathbf{r})). \quad (\text{II-2.9})$$

En faisant le changement linéaire de variable fonctionnelle $\Psi = \mathbf{D} - \varepsilon \mathbf{grad} \phi$, elle se réécrit

$$\mathcal{Z} = \exp\left(-\beta \int \varepsilon \frac{(\mathbf{grad} \phi)^2}{2} d\mathbf{r}\right) \times \int [\mathcal{D}\Psi(\mathbf{r})] \exp\left(-\beta \int \frac{\Psi^2}{2\varepsilon(\mathbf{r})} d\mathbf{r}\right) \prod_{\mathbf{r}} \delta(\text{div } \Psi) \quad (\text{II-2.10})$$

soit encore

$$\mathcal{Z} = \underbrace{\exp\left(-\beta \int \varepsilon(\mathbf{r}) \frac{(\mathbf{grad} \phi)^2}{2} d\mathbf{r}\right)}_{\mathcal{Z}_{\text{Coulomb}}[\mathbf{r}]} \times \underbrace{\int [\mathcal{D}\mathbf{Q}(\mathbf{r})] \exp\left(-\beta \int \frac{(\mathbf{rot} \mathbf{Q})^2}{2\varepsilon(\mathbf{r})} d\mathbf{r}\right)}_{\mathcal{Z}_{\text{fluct}}[\mathbf{r}]}. \quad (\text{II-2.11})$$

Lorsque le milieu est homogène, $\mathcal{Z}_{\text{fluct}}[\mathbf{r}]$ est une constante et peut être ignorée. Les modes transverses n'interviennent dans la statistique du système que lorsque $\varepsilon(\mathbf{r})$ est inhomogène. C'est le terme $\mathcal{Z}_{\text{Coulomb}}[\mathbf{r}]$ qui contient toute l'information sur les positions des charges.

Représentation des degrés transverses

Les degrés transverses du champ \mathbf{D} sont contenus dans le terme $\mathbf{rot} \mathbf{Q}$. D'après l'écriture dans l'espace de Fourier de $\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k})$, ils sont orthogonaux à \mathbf{k} . Pour les extraire de \mathbf{D} , on calcule $\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{D}} = (\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{Q}})\mathbf{k} - \mathbf{k}^2 \tilde{\mathbf{Q}}$. Or la jauge de Coulomb donne $\text{div } \mathbf{Q} = 0$. Les degrés de liberté de $\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{D}}$, ou encore ceux de $\mathbf{rot} \mathbf{D}$ dans l'espace direct, sont les degrés de liberté de \mathbf{Q} . Pour les faire évoluer dans un algorithme de type Monte-Carlo il suffit de faire évoluer $\mathbf{rot} \mathbf{D}$: il n'y a pas besoin de simuler \mathbf{Q} .

2.3 Exemple de réalisation sur réseau cubique

Dans cette section, nous appliquons les résultats précédents à la réalisation d'un algorithme de simulation locale de l'électrostatique dans lequel on alterne entre mouvement de particules et du champ (au lieu du potentiel) dans un algorithme de Monte-Carlo Metropolis. Il s'agit d'un espace de permittivité $\varepsilon(\mathbf{r})$ quelconque mais invariante dans le temps et indépendante des positions des particules. La méthode se généralise pour lever ces restrictions. Nous nous restreignons à un système élémentaire uniquement pour ne pas surcharger la description de l'algorithme.

2.3.a Discrétisation sur réseau cubique

On se place sur un réseau cubique de maille a et par souci de clarté nous considérerons que les particules sont astreintes à se déplacer uniquement sur les mailles. Là encore cette restriction n'est faite que dans un souci de simplicité.

Variable locales

L'algorithme que nous voulons réaliser doit avoir comme variables les quantités suivantes

- 1 – la position et la charge des particules ;
- 2 – la permittivité locale ;
- 3 – le champ \mathbf{D} .

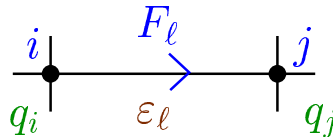


fig. 2.1: Variables locales de l'algorithme. $\ell = ij$ et on a $ji = -\ell$, avec $F_{-\ell} = -F_\ell$ et $\varepsilon_{-\ell} = \varepsilon_\ell$.

Plusieurs réalisations de ces requêtes sont possibles, nous choisissons pour notre exemple de présenter un algorithme où certaines variables sont associées à *un point* et les autres à *un lien* du réseau. Chaque site i du réseau possède une variable q_i de charge, et peut éventuellement posséder un indicateur d'occupation permettant de détecter la présence d'une particule. Ceci est utile lorsque l'on veut inclure des particules neutres. Chaque lien $\ell = ij$ entre les sites i et j du réseau possède une permittivité ε_ℓ^* et un *flux* du champ \mathbf{D} (voir la figure 2.1). Cette description en terme

* La permittivité est donc dans ce modèle un tenseur diagonal dont les axes principaux sont les directions du réseau.

de flux se fait sans perte de généralité car seul le produit scalaire $\mathbf{D}_\ell \cdot \boldsymbol{\ell}$ intervient. Le produit scalaire $\mathbf{D} \cdot d\mathbf{S}$ s'écrivant pour un lien

$$F_\ell \stackrel{\text{déf.}}{=} a^2 \mathbf{D}_\ell \cdot \frac{\boldsymbol{\ell}}{a}. \quad (\text{II-2.12})$$

Notons que le flux est *orienté*, ainsi si on note $-\ell$ le lien ji lorsque ℓ représente ij on a $F_{-\ell} = -F_\ell$.

Contrainte : la loi de Gauss

Nous avons basé toute notre discussion sur la loi de Gauss (II–2.1b) qui est la contrainte imposée au système. L'algorithme que nous proposons fait évoluer l'ensemble des variables du système en la respectant : les mouvements locaux du système se font de telle sorte que si la contrainte est respectée avant le mouvement elle le sera après. En partant d'une configuration correcte, la contrainte sera respectée pendant toute la simulation. Avec les variables que nous avons introduites (voir la figure 2.2), elle s'écrit

$$\forall i, \sum_{\ell=ij} F_{ij} = q_i. \quad (\text{II-2.13})$$

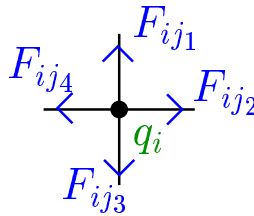


fig. 2.2: Loi de Gauss pour notre exemple d'algorithme.

Fonction d'énergie

L'énergie du système (II–2.6) s'exprime dans notre système de variables

$$E = \sum_{\ell} \frac{F_\ell^2}{2a \varepsilon_\ell}. \quad (\text{II-2.14})$$

On la calcule au début de la simulation. Ensuite l'évolution étant locale, il suffit de calculer la variation de E induite par les modifications des flux F_ℓ .



fig. 2.3: *Mouvement d'une particule. La contrainte de Gauss est respectée si $F'_\ell = F_\ell - q$.*

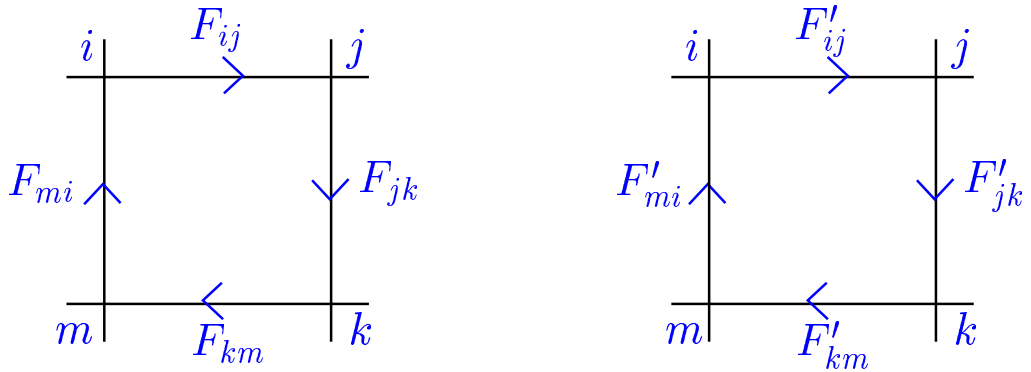


fig. 2.4: *Mouvement de fluctuation du champ. Les quatre flux de la plaquette $ijkm$ sont modifiés du même incrément aléatoire δF dans un sens de la marche donné. Sur ce schéma $F'_{ij} = F_{ij} + \delta F$, $F'_{jk} = F_{jk} + \delta F$, $F'_{km} = F_{km} + \delta F$ et $F'_{mi} = F_{mi} + \delta F$.*

2.3.b Mouvements de Monte–Carlo

Mouvement d'une particule

Le mouvement d'une particule se fait d'un site à un site voisin. Lors du mouvement, la contrainte de Gauss doit être conservée. Cela se traduit simplement par le fait qu'il faut changer le flux F_ℓ entre le site de départ et le site d'arrivée par la valeur de la charge déplacée (figure 2.3).

$$\boxed{F'_\ell = F_\ell - q}. \quad (\text{II-2.15})$$

La variation d'énergie servant dans la simulation de Monte–Carlo Metropolis est

$$\Delta E = \frac{F'^2_\ell - F^2_\ell}{2a \varepsilon_\ell}. \quad (\text{II-2.16})$$

Fluctuations du champ

Les mouvements des particules sont responsables des variations du champ direct (terme $\varepsilon \mathbf{grad} \phi$). Les modes transverses, on l'a vu dans la section 2.2.b, sont

représentés par $\mathbf{rot D}$. Pour les faire évoluer sur le réseau on doit modifier

$$\iint \mathbf{rot D} \, d\mathbf{S} = \oint \mathbf{D} \cdot d\boldsymbol{\ell}. \quad (\text{II-2.17})$$

Il faut que la circulation de \mathbf{D} le long de tous les chemins fermés fluctue. Or dans un réseau cubique, la circulation d'un champ de vecteurs le long d'un chemin formé de liens est la somme des circulations de ce champ sur les contours formés des quatre liens de plaquettes du réseau (voir la figure 2.4). Chaque circulation sur le tour d'une plaquette est un degré de liberté du système. On effectue le mouvement de Monte–Carlo—Metropolis lié à ce degré de liberté en ajoutant $\delta\Gamma$ à la circulation.

Notons i, j, k et m les quatre sites d'une plaquette P . La circulation le long du chemin (orienté) $ijkm$ est

$$\Gamma_{ijkm} = a^{-1}(F_{ij} + F_{jk} + F_{km} + F_{mi}). \quad (\text{II-2.18})$$

Si on modifie F_{ij} de δF , alors pour respecter la loi de Gauss, il faut modifier F_{mi} et F_{jk} de δF aussi (on s'interdit de modifier d'autre flux que ceux de P). Ces deux modifications nous amènent aussi à modifier F_{km} de δF . On retrouve le fait qu'un seul degré de liberté est associé à chaque plaquette. On pose

$$\boxed{\delta F = \frac{a}{4}\delta\Gamma}; \quad (\text{II-2.19})$$

le mouvement de Monte–Carlo consiste à modifier F_{ij} , F_{jk} , F_{km} et F_{mi} de δF . La variation d'énergie du système utilisée par Monte–Carlo Metropolis est

$$\Delta E = \frac{1}{2a} \sum_{\ell \in P} \frac{F'_\ell{}^2 - F_\ell^2}{\varepsilon_\ell}. \quad (\text{II-2.20})$$

Un degré de liberté supplémentaire doit être pris en compte lorsque le système est à conditions aux limites périodiques (l'espace est alors le tore à trois dimensions), voir dans l'article II–A.

2.3.c Résultats

Vérification de la convergence

Dans un premier temps on vérifie que le système reproduit le bon ensemble statistique. On utilise pour cela une permittivité scalaire et uniforme, et on place 36 particules (18 de charges positives et 18 de charges négatives de même valeur) sur un réseau cubique $6 \times 6 \times 6$. On calcule le facteur de structure et on le compare au facteur de structure du même système qui évolue avec un algorithme Monte–Carlo utilisant une résolution matricielle de l'équation de Poisson. Les résultats sont proches. On en conclut que l'algorithme converge vers une statistique correcte alors que la dynamique est fictive.

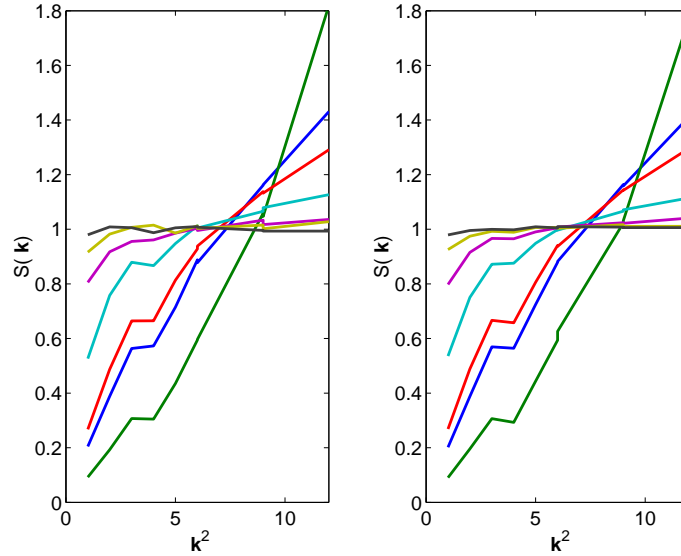


fig. 2.5: Comparaison des facteurs de structure d'un même système évoluant avec l'algorithme décrit dans la section précédente (à gauche) et avec un algorithme de résolution de l'équation de Poisson (à droite). Les courbes sont obtenues à différentes températures.

Étude de l'équilibration du système

D'après sa construction, l'algorithme présenté est bien de complexité $\mathcal{O}(N)$. Il nous reste à nous assurer qu'il relaxe rapidement vers l'état stationnaire, autrement dit que la faible complexité ne se traduit pas par un préfacteur énorme. Le temps de convergence est évalué avec le temps caractéristique de décroissance des fonctions de corrélation densité–densité et charge–charge de systèmes de différentes tailles pour un mode lent, ici le mode $(\frac{2\pi}{L}, 0, 0)$. Les résultats sont présentés sur la figure 2.6. On constate que les fonctions de corrélation charge–charge convergent toutes à la même vitesse, conséquence de l'écrantage, alors que les fonctions de corrélation densité–densité décroissent d'autant plus lentement que le système est grand. Le temps d'équilibration de l'algorithme pour ce modèle est proportionnel à L^2 , ce qui caractérise une évolution diffusive.

2.4 Discussion

Nous avons décrit une méthode générale de simulation des interactions coulombiennes et présenté un algorithme dans un cadre simple. L'intérêt de cette approche

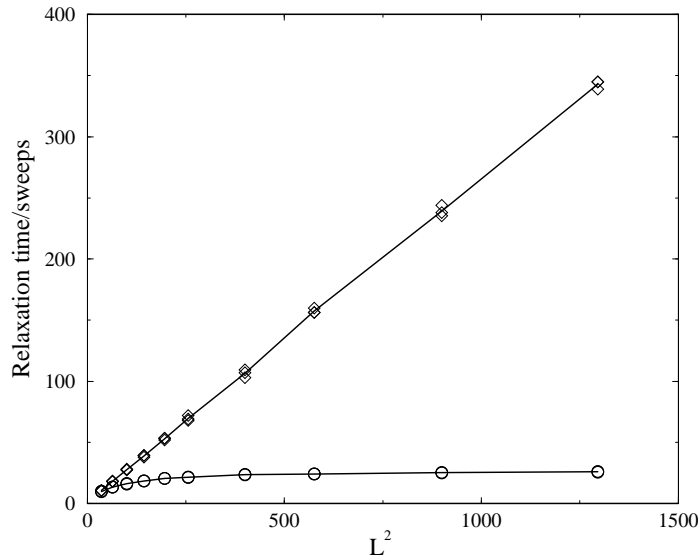


fig. 2.6: Temps d'équilibration des fonctions de corrélation densité–densité (\diamond) et charge–charge (\circ) en fonction de L^2 du système. Le réseau est cubique de taille $L \times L \times L$, avec conditions aux limites périodiques et contient $L^3/4$ particules. L varie de 6 à 36.

des simulations numériques électrostatiques est multiple.

- I** — Le système prend en compte la permittivité au niveau local sans ajouter d'ingrédient supplémentaire. La fonction de partition \mathcal{Z} contient *de facto* tous les effets polaires permanents (par exemple les effets d'image, les interactions entre dipôles permanents de type Keesom contenu dans $\mathcal{Z}_{\text{fluct}}$, etc.)
- II** — Comme l'algorithme est local, il est facilement transposable à des machines de calcul parallèle.
- III** — L'algorithme est rapide, la complexité de chaque étape de Monte–Carlo est d'ordre $\mathcal{O}(N)$, ce qui devrait permettre de simuler en des temps accessibles des systèmes de grande taille.
- IV** — La section 2.3 illustre la simplicité technique de la programmation, à mettre en regard avec les algorithmes plus complexes présentés dans le chapitre 1.

L'algorithme que nous avons décrit est très élémentaire, mais il s'adapte facilement à des systèmes où la permittivité est transportée par les particules ou autorisée à fluctuer (mouvement de Monte–Carlo d'un autre type que ceux présentés), et peut même être anisotrope (mais toujours de directions principales celles de la maille). Les interactions de volume exclu peuvent être facilement ajoutées.

Publication II–A

**Local simulation algorithms for
Coulomb interactions**

Local Simulation Algorithms for Coulomb Interactions

A. C. Maggs and V. Rossetto

Laboratoire de Physico-Chimie Théorique, ESPCI-CNRS, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received 1 November 2001; published 24 April 2002)

Long ranged electrostatic interactions are time consuming to calculate in molecular dynamics and Monte Carlo simulations. We introduce an algorithmic framework for simulating charged particles which modifies the dynamics so as to allow equilibration using a *local* Hamiltonian. The method introduces an auxiliary field with *constrained* dynamics so that the equilibrium distribution is determined by the Coulomb interaction. We demonstrate the efficiency of the method by simulating a simple, charged lattice gas.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.196402

PACS numbers: 71.15.Pd, 07.05.Tp, 61.20.Ja, 72.20.Jv

The electrostatic interaction between two point charges in a medium with uniform dielectric constant ϵ_0 varies as $e_1 e_2 / 4\pi\epsilon_0 r$. The large numerical value of this energy together with its long range are such that it is very often the most costly component in the simulation of charged condensed matter systems. Naive evaluation of the electrostatic energies in molecular dynamics and Monte Carlo algorithms leads to inner loops where the summation over all pairs takes a time which scales as $O(N^2)$ for a single step in which all N particles are updated.

Many methods are used to improve this poor scaling: The optimized Ewald algorithm splits the summation between real and Fourier space and has a complexity of $O(N^{3/2})$ [1,2]. By interpolation of the charge distribution onto a grid, fast Fourier transform methods allow a scaling in $O(N \log(N))$ [3]. Finally, a popular method in very large simulations is an expansion of the charge distribution using hierarchical multipoles [4,5]. The asymptotic improvement in efficiency comes, however, with great increases in the complexity of the coding, especially when distributed on multiprocessor computers. The numerical prefactors in these scaling laws are uncomfortably high: Despite the great effort put into optimizing the electrostatic loop, it is found that in the simulation of a large biomolecule (with $N \sim 10^5$) the great majority of the CPU time is still used in the Coulomb loop [6] in even the most sophisticated numerical codes. Most of these “fast” methods can be used efficiently only in molecular dynamics simulations; there are many occasions where one would like to perform efficient Monte Carlo simulations due to the stability and simplicity of the method.

The classical methods for treating charged systems have another disadvantage, their inability to treat systems with inhomogeneous dielectric constants. Dielectric inhomogeneities have drastic effects on material properties. For instance, the dielectric contrast between water and the core of proteins leads to expulsion of counterions from a 3 Å thick hydration layer [7]. To treat charging effects in proteins quite arbitrarily, uncontrolled approximations are made [8] on effective electrostatic interactions in the vicinity of a protein in order to reduce interactions to effective

pairwise additive potentials. Similarly, much work [9] has been performed on the phase structure of charged synthetic polymers while neglecting the large dielectric contrasts between water based solvents and oily backbone structures which are surely important in the discussion of the stability of the necklace structures predicted in these systems. At present the most promising algorithms are based on the nonlocal Marcus energy functional [10,11].

This Letter introduces a local algorithm with a propagating field \mathbf{E} with purely local dynamics on an interpolating grid; it has a complexity in $O(N)$ and is elementary to implement. In contrast to conventional grid methods, we do not solve for all the field variables at each integration step; we let the field evolve with its own *intrinsic* dynamics. We were motivated by the observation that Maxwell’s equations, which are local, produce Coulomb interactions due to the propagation of a vectorial field. These dynamic equations are, as we shall see, not the only dynamic way of generating the Coulomb interaction. Our method allows a direct, local implementation of dielectric inhomogeneities. As a demonstration of the method we present an explicit implementation of a local Monte Carlo algorithm for a charged lattice gas. We note that techniques which interpolate charge degrees of freedom onto a lattice are already very well understood; they form part of standard packages such as Amber [3].

We proceed by showing that the Coulomb interaction can be derived from a *constrained* variational problem. We then show that the constraint equations are solved locally if we allow electric fields which have both gradient and rotational degrees of freedom. This freedom can be used to produce a local Monte Carlo algorithm. Finally, we present a numerical verification of the method.

The energy of a system of charged particles in a uniform dielectric background is expressed as a function of the electric field \mathbf{E}

$$\mathcal{U} = \epsilon_0 \int \frac{\mathbf{E}^2}{2} d^3\mathbf{r}, \quad (1)$$

where the electric field is constrained by Gauss’s law

$$\operatorname{div}\mathbf{E} - \rho/\epsilon_0 = 0. \quad (2)$$

It is known from classical electrostatics that one solution of Eq. (2) is given by $\mathbf{E} = -\operatorname{grad}\phi$ so that $\nabla^2\phi = -\rho/\epsilon_0$. The general solution to the constraint Eq. (2) is thus

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad}\phi + \operatorname{curl}\mathbf{Q}, \quad (3)$$

where ϕ is unique to within an additive constant and \mathbf{Q} arbitrary. In Fourier space the electric field can be expressed as $\mathbf{E}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k}\phi + i\mathbf{k} \wedge \mathbf{Q}$. The second term of this expression is perpendicular to \mathbf{k} so that there are two physical degrees of freedom in the \mathbf{Q} field, corresponding to two independent polarization states. We can consider that the field is due to a static potential plus transverse photons.

Let us study the stationary states to the variational problem posed by Eqs. (1) and (2) by using a Lagrange multiplier, with the functional

$$\mathcal{A} = \int \left[\epsilon_0 \frac{\mathbf{E}^2}{2} - \lambda(\mathbf{r})(\epsilon_0 \operatorname{div}\mathbf{E} - \rho) \right] d^3\mathbf{r}, \quad (4)$$

implying that $\mathbf{E} + \operatorname{grad}\lambda = 0$. The Lagrange multiplier is identical to the static electrostatic potential, ϕ , and the minimum energy is $\mathcal{U}_{\text{Coulomb}} = \frac{\epsilon_0}{2} \int (\operatorname{grad}\phi)^2 d^3\mathbf{r}$. Consider the energy Eq. (1) for an arbitrary \mathbf{E} satisfying the constraints then

$$\mathcal{U} = \frac{\epsilon_0}{2} \int [(\operatorname{grad}\phi)^2 + (\operatorname{curl}\mathbf{Q})^2] d^3\mathbf{r}. \quad (5)$$

Cross terms vanish, as is shown by integrating by parts.

We now turn to the statistical mechanics of a field with the energy of Eq. (1) constrained by Gauss's law. We do not impose that the electric field is calculated from a potential. The partition function of a fixed set of charges in the presence of a fluctuating field \mathbf{E} is given by

$$Z(\{\mathbf{r}\}) = \int \mathcal{D}\mathbf{E} e^{-\int (\beta\epsilon_0\mathbf{E}^2/2) d^3\mathbf{r}} \times \prod_{\mathbf{r}} \delta[\operatorname{div}\mathbf{E} - \rho(\mathbf{r})/\epsilon_0]. \quad (6)$$

The argument $\{\mathbf{r}\}$ denotes the fact that the integral over the particle positions has not yet been performed. There are two ways of treating this equation. Either one introduces an integral representation of the delta function or one notes that the integral over the field \mathbf{E} decomposes into a (unique) gradient term and a (nonunique) rotation so that

$$Z(\{\mathbf{r}\}) = e^{-(\beta\epsilon_0/2) \int (\operatorname{grad}\phi)^2 d^3\mathbf{r}} \int \mathcal{D}\mathbf{E}_t e^{-(\beta\epsilon_0/2) \int \mathbf{E}^2 d^3\mathbf{r}}, \quad (7)$$

where $\mathcal{D}\mathbf{E}_t = \prod_{\mathbf{r}} \delta(\operatorname{div}\mathbf{E})\mathcal{D}\mathbf{E}$ performs the summation over all the rotational degrees of freedom of the field described by the potential \mathbf{Q} . All the dependence on the particle positions is in the prefactor characterized by the electrostatic potential ϕ found by solving Poisson's equation. This prefactor gives the Coulomb interaction between

the particles. The remaining integral is independent of the positions of the charges; rather remarkably, integration over the full set of fields allowed by the constraint multiplies the standard partition function by a simple constant. This extra factor in the partition function can be ignored.

In the presence of nonuniform dielectric media one proceeds in a similar manner with the energy

$$\mathcal{U} = \int \frac{\mathbf{D}^2}{2\epsilon(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \quad (8)$$

and the constraint $\operatorname{div}\mathbf{D} - \rho = 0$. We deduce that the displacement is given by $\mathbf{D} = -\epsilon \operatorname{grad}\phi + \operatorname{curl}\mathbf{Q}$ with $\operatorname{div}(\epsilon \operatorname{grad}\phi) = -\rho$ and

$$Z(\{\mathbf{r}\}) = e^{-(\beta/2) \int \epsilon(\mathbf{r})(\operatorname{grad}\phi)^2 d^3\mathbf{r}} \times \int \mathcal{D}\mathbf{E}_t e^{-\int [\beta/2\epsilon(\mathbf{r})]\mathbf{E}^2 d^3\mathbf{r}} \quad (9)$$

so that

$$Z(\{\mathbf{r}\}) = Z_{\text{Coulomb}}(\{\mathbf{r}\})Z_{\text{fluct}}(\{\mathbf{r}\}). \quad (10)$$

This time the normalization is a function of the distribution of dielectric inhomogeneities. When implemented in inhomogeneous media our treatment leads to potentials that are the sum of the Coulomb and a fluctuation potential [12] which varies as $1/r^6$ for two widely separated particles. This term comes from thermally driven dipole-dipole interactions: Fluctuations in the field produce an inhomogeneous polarization, \mathbf{P} , of the dielectric background. This produces an equivalent charge density of $-\operatorname{div}\mathbf{P}$ which interacts via Coulomb's law. Such fluctuation potentials are to be expected from the Lifshitz theory of dielectrics.

We now propose a lattice version of the above equations suitable for numerically studying the thermodynamics of charged systems. The trick is to use the arbitrary vector potential \mathbf{Q} to simplify the calculation of the updated fields after the motion of a charged particle. We need, also, to sum over all rotational degrees of freedom of the field in order to calculate statistical weights from the partition function Eq. (6).

The observation we use in order to implement a local algorithm is that the constraint equation, Eq. (2), can be updated *locally* in a system in which charge is conserved. We first reinterpret the constraint in terms of Faraday's concept of conserved electric flux: Consider, Fig. 1 (top), a network where the charges are confined to the vertices $\{i\}$ and the field is associated with links between two sites, $\{i, j\}$. Around each lattice point we imagine a cube and write the constraint in integral form $\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = e_i/\epsilon_0$. The integral is over the surface of the cube, e_i is the enclosed charged at the site. We use the notation $E_{1,2}$ to denote the total flux leaving 1 towards 2; clearly $E_{1,2} = -E_{2,1}$.

The discretized version of the integral constraint is $\sum_j E_{i,j} = e_i/\epsilon_0$. The discretized energy is given by

$$\mathcal{U} = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{\text{links}} E_{i,j}^2. \quad (11)$$

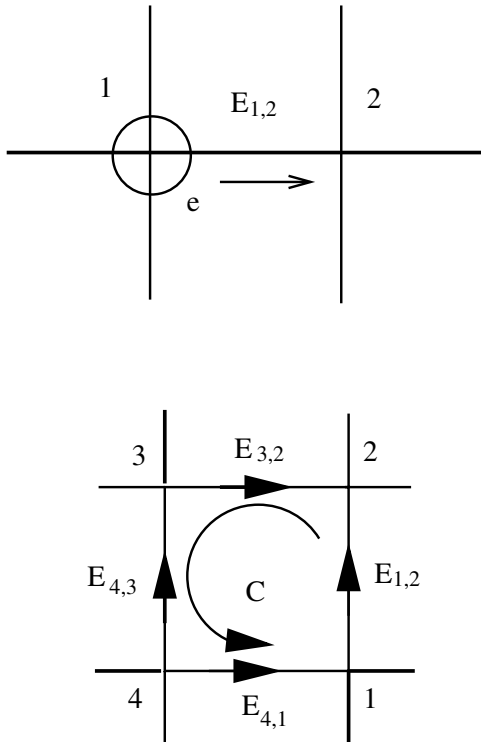


FIG. 1. Top: A charged particle is present on the left lattice point. If the particle is transferred to the right lattice point, the constraints are still satisfied if $E_{1,2}$ is modified to $E_{1,2} - e/\epsilon_0$ on the connecting link where e is the charge of the particle. Bottom: The four fields associated with a single plaquette, C , are modified by a rotational motion.

Here and in what follows we assume that the lattice spacing is unity.

Start with a system where the constraint is satisfied, Fig. 1 (top), and displace a charge, e , situated on the leftmost lattice site, 1, to the rightmost site, 2. The constraint is again satisfied at both sites if the field associated with the connecting link is updated according to the rule $E_{1,2} \rightarrow E_{1,2} - e/\epsilon_0$. This is our Monte Carlo move for the particles, involving a correlated update of a single charge and the field on the link connecting two sites. To update the field configurations, Fig. 1 (bottom), we update all the field values of a single plaquette while conserving the constraint at each vertex. In Fig. 1 (bottom) $E_{1,2}$ and $E_{4,1}$ increase by an increment Δ , whereas $E_{4,3}$ and $E_{3,2}$ decrease by Δ so that at each vertex the sum of the entering and leaving fields is constant. It is this last update that performs the integration over all the rotational degrees of freedom in the \mathbf{E} field.

The two moves are not quite sufficient to equilibrate a system with periodic boundary conditions *in all situations*. This problem is linked with the solution $\phi = -\bar{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{r}$ or $\mathbf{E} = \bar{\mathbf{E}}$ of the Laplace equation on a torus where $\bar{\mathbf{E}}$ is an arbitrary constant vector. Motion of the charges generates fluctuations in $\bar{\mathbf{E}}$, while updates such as those in Fig. 1 (bottom) preserve $\bar{\mathbf{E}}$; similar phenomena also occur with

Maxwell's equations. In order to be absolutely sure that the algorithm is ergodic we introduced a third possible Monte Carlo step which consists of a shift in $\bar{\mathbf{E}}$. By keeping track of the evolution of $\bar{\mathbf{E}}$ as the particles move, this last update can be efficiently implemented without destroying the $O(N)$ scaling of the algorithm. In the largest systems fluctuations in this single mode should give a small contribution to the thermodynamics if the initial condition is typical; in such cases this update can be eliminated.

We have performed two initial verifications of the algorithm. First we randomly placed four positive and four negative charged particles on a $4 \times 4 \times 4$ lattice with periodic boundary conditions. We performed field updates using the Metropolis algorithm at zero temperature in order to anneal the field \mathbf{E} . We then solved for the electric fields using a standard linear algebra package. The results were identical to within numerical errors. Annealing $\bar{\mathbf{E}}$ was crucial in order to get agreement between the two methods with frozen charges. A second check was then performed with two different implementations of the Metropolis algorithm now run at several finite temperatures: 36 mutually avoiding, charged particles were distributed in a $6 \times 6 \times 6$ cube with periodic boundary conditions. The dielectric constant was uniform. In the first simulation the linear solver was used to calculate the exact interaction energy of the charged particles at each Monte Carlo step. In the second simulation we implemented the above local algorithm. For the two methods we then compared the static structure factor for charge-charge correlations, finding good agreement.

We verified the efficiency of the algorithm by determining the autocorrelation time of the slowest density and charge modes in a cube of dimension L using the method described in [13], Fig. 2. We plot the relaxation time in Monte Carlo sweeps; during each sweep an average of one Monte Carlo trial is performed for each degree of freedom in the simulation. As expected in a Monte Carlo algorithm dominated by diffusive motion the slowest mode relaxes in a time which varies as L^2 . There is no anomalous or critical slowing down due to the coupling between the particles and the electric field. The saturation of the relaxation time for charge fluctuations at large L is a consequence of screening; charge fluctuations relax by diffusion over the Debye length.

We have shown that the thermodynamics of charged systems can be simulated locally by introducing a propagating vector field so that particles interact via retarded, *diffusing* fields. The dynamic properties of the system are strongly modified, but by construction thermodynamics is an invariant of the propagation dynamics. Our treatment of the dynamics of the field \mathbf{E} is similar to the Coulomb or radiation gauge in classical electrodynamics: Normally one writes that

$$\mathbf{E} = -\text{grad}\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (12)$$

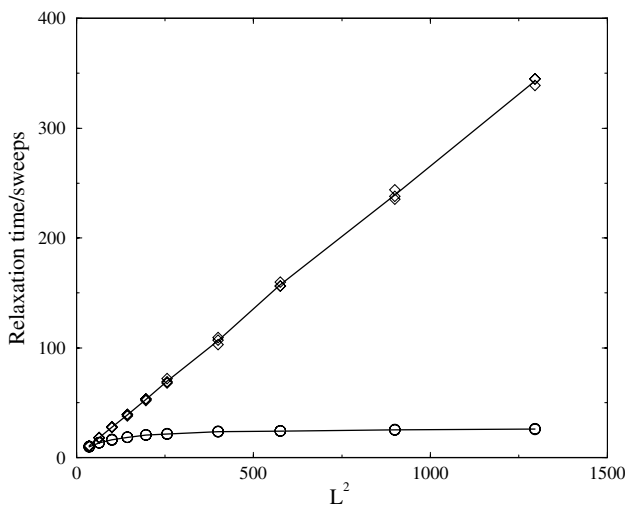


FIG. 2. Relaxation times in Monte Carlo sweeps for the density-density (top) correlation function and the charge-charge (bottom) correlation function measured for the mode $\frac{2\pi}{L}(1, 0, 0)$ plotted as a function of L^2 . The top curve shows scaling compatible with simple diffusion. The bottom curve saturates for large system sizes. The multiple points for each L correspond to three independent determinations of the relaxation time. System sizes between $L = 6$ and $L = 36$ with $L^3/4$ charged particles. There were 6×10^5 sweeps per simulation for a total simulation time of three days on a AMD Athlon computer.

where in the Coulomb gauge $\text{div}\mathbf{A} = 0$. There is a rather close analogy between our dynamic scheme of solving for the constraint equations with certain methods of quantization in the Coulomb gauge: In Dirac's quantization of the electrodynamic field Gauss's law is a *weak* identity [14] dependent on the choice of the initial wave function. In our simulation Gauss's law is the result of a restricted choice of possible moves in the Monte Carlo algorithm together with a special initial condition.

What are the advantages of the present method over direct integration of Maxwell's equations which are also an example of an $O(N)$ algorithm? Monte Carlo algorithms are particularly easy to implement and have good stability with large step sizes. In addition, we have checked that the fast equilibration of the electric degrees of freedom in Fig. 2 allows one to perform field updates far more rarely than particle updates leading to additional acceleration of the algorithm. Such multiple time step ideas have been applied to conventional electrostatic solvers but in molecular dynamics are sometimes prone to numerical instabilities [6].

In the implementation of the algorithm we were inspired by recent work on hydrodynamic interactions (varying as $1/r$) via a Lattice-Boltzmann algorithm in simulations of polymer solutions [15]. Another analogous problem to ours has been treated by Car and Parrinello who have shown [16] that introduction of a fictitious

dynamics leads to much improved efficiencies in solving for constraints; our work differs in that the constraint of Gauss's law is solved *exactly* at each simulation step, whereas a Car-Parrinello algorithm leads to a simulated annealing treatment of Eq. (4).

Finally let us note that other functionals do exist for the electric potential in the presence of sources [17]. In particular, the functional

$$\int \left[\frac{\epsilon_0}{2} (\nabla\phi)^2 - \rho\phi \right] d^3\mathbf{r} \quad (13)$$

seems, at first sight, particularly simple and attractive. Unfortunately, the minimum of this functional is *minus* the correct electrostatic energy. It cannot be used as a functional for *both* the field evolution *and* the particle motion. Applications of the algorithm to large atomistic systems remain to be tested, but our method provides an alternative to existing treatments of Coulomb interactions.

We thank R. Everaers for many crucial discussions in the formulation of this work, in particular for his remarks on the importance of dielectric effects.

-
- [1] J. V. L. Beckers, C. P. Lowe, and S. W. de Leeuw, *Mol. Simul.* **20**, 269 (1988).
 - [2] J. W. Perram, H. G. Petersen, and S. W. de Leeuw, *Mol. Phys.* **65**, 875 (1988).
 - [3] E. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
 - [4] J. E. Barnes and P. Hut, *Nature (London)* **324**, 446 (1986).
 - [5] L. Greengard and V. Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **73**, 325 (1987).
 - [6] T. Schlick, R. D. Skeel, A. T. Brunger, L. V. Kalé, J. A. Board, Jr., J. Hermans, and K. Schulten, *J. Comput. Phys.* **151**, 9 (1999).
 - [7] M. F. Perutz, *Science* **206**, 1187 (1979).
 - [8] T. Solmajer and E. L. Mehler, *Protein Eng.* **4**, 911 (1991).
 - [9] Y. Kantor, H. Li, and M. Kardar, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 61 (1992).
 - [10] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
 - [11] M. Marchi, D. Borgis, N. Levy, and P. Ballone, *J. Chem. Phys.* **114**, 4377 (2001).
 - [12] L. D. Landau and E. M. Lifshitz *Statistical Physics* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999).
 - [13] A. C. Maggs, cond-mat/0111272 [*J. Chem. Phys.* (to be published)].
 - [14] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2000).
 - [15] P. Ahlrichs, R. Everaers, and B. Dünweg, *Phys. Rev. E* **64**, 040501(R) (2001).
 - [16] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
 - [17] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1999).

Bibliographie

- Adams, C. C. (1994). *The knot book*. W. H. Freeman, New York. Une introduction complète à la théorie des nœuds, très bien illustré et présenté de façon « ludique ».
- Alexander, J. W. (1928). « Invariants of knots and links ». *Trans. Amer. Math. Soc.*, **30** p. 275–306. Le premier invariant polynômial de nœud.
- Allemand, J.-F. (1997). *Micro-manipulations de molécules d'ADN isolées*. Thèse de doctorat, École normale supérieure.
- Allemand, J.-F., Bensimon, D., Lavery, R., et Croquette, V. (1998). « Stretched and overwound DNA forms a Pauling-like structures with exposed bases ». *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **95** p. 14152–14157. La mise en évidence d'une nouvelle structure de l'ADN grâce aux expériences de micromanipulation.
- Allen, R., Hansen, J.-P., et Melchionna, S. (2001). « Electrostatic potential inside ionic solutions confined by dielectrics: a variational approach ». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** p. 4177–4186.
- Barnes, J. et Hut, P. (1986). « A hierarchical $\mathcal{O}(N \log N)$ force-calculation algorithm ». *Nature*, **324** p. 446–449.
- Bensimon, D., Dohmi, D., et Mézard, M. (1998). « Stretching a heteropolymer ». *Europhys. Lett.*, **42** p. 97–102.
- Berry, M. V. (1984). « Quantal phase factors accompanying adiabatic changes ». *Proc. R. Soc. Lond. A*, **392** p. 45–57.
- Berry, M. V. (1987). « Anholonomy of twist light ». *Nature*, **326** p. 277.
- Bouchiat, C. et Mézard, M. (2000). « Elastic rod model of a supercoiled DNA molecule ». *Eur. Phys. J. E*, **2** p. 377–402. Le développement complet du modèle de la tige élastique présenté dans (Mézarad et Bouchiat, 1998).
- Bouchiat, C. et Mézard, M. (2002). « Reply: Bouchiat and Mézard ». *Phys. Rev. Lett.*, **88** p. 089802. La réponse à (?).
- Bouchiat, C., Wang, M. D., Allemand, J.-F., Strick, T. R., Block, S. M., et Croquette, V. (1999). « Estimating the persistence length of a worm-like chain molecule from force-extension measurements ». *Biophys. J.*, **78** p. 409–413.

- Brosseau, C. (1998). *Fundamentals of polarized light: a statistical optics approach*. John Wiley & sons.
- Bustamante, C., Marko, J. F., Siggia, E. D., et Smith, S. (1994). « Entropic elasticity of λ -phage DNA ». *Science*, **265** p. 1599–1600.
- Cerf, C. (1997). « Nullification writhe and chirality of alternating links ». *J. Knot Theory Ramif.*, **6** p. 621–632.
- Cluzel, P., Lebrun, A., Heller, C., R., L., Viovy, J.-L., Chatenay, D., et Caron, F. (1996). « DNA: an extensible molecule ». *Science*, **271** p. 792–794.
- Conway, J. H. (1970). « On enumeration of knots and links, and some of their algebraic properties ». in *Computational problems in abstract algebra*, Proc. Conf. Oxford, p. 329–358, Oxford. Pergamon.
- Călugăreanu, G. (1959). « L'intégrale de Gauss et l'analyse des nœuds tridimensionnels ». *Rev. Math. Pures Appl.*, **4** p. 5–20.
- Darden, T. A., York, D. M., et Pedersen, L. G. (1993). « Particle mesh Ewald: an $N\log(N)$ method for Ewald sums in large systems ». *J. Chem. Phys.*, **98** p. 8577–8593.
- de Gennes, P.-G. (1979). *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, New York.
- Deguchi, T. et Tsurusaki, K. (1997). « Universality of random knotting ». *Phys. Rev. E*, **55** p. 6245.
- Depew, R. E. et Wang, J. C. (1975). « Conformal fluctuations of DNA helix ». *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **72** p. 4275–4279.
- Deserno, M., Jiménez-Ángeles, F., Holm, C., et Lozada-Cassou, M. (2001). « Overcharging of DNA in the presence of salt: Theory and Simulation ». *J. Phys. Chem. B*, **105** p. 10983–10991.
- Dogariu, M. et Asakura, T. (1993). « Polarization-dependent backscattering patterns from weakly scattering media ». *J. Optics*, **24** p. 271–278.
- Edwards, S. F. (1968). « Statistical mechanics with topological constraints II ». *J. Phys. A*, **1** p. 15.
- Ewald, P. P. (1921). « Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale ». *Ann. Phys.*, **64** p. 253–287.
- Fain, B., Rüdnick, J., et Östlund, S. (1997). « Conformations of linear DNA ». *Phys. Rev. E*, **55** p. 7364–7368.
- Fixman, M. et Kovač, J. (1973). « Polymer conformational statistics III: modified gaussian models of stiff chains ». *J. Chem. Phys.*, **58** p. 1564–1568.
- Frenkel, D. et Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulations*. Academic Press, deuxième édition.
- Freyd, P., Yetter, D., Hoste, J., Lickorish, W. B. R., Millet, K., et Ocneanu, A. (1985).

- « A new polynomial invariant of knots and links ». *Bull. Amer. Math. Soc.*, **12** p. 239–246. La présentation du polynôme HOMFLY, du nom des auteurs.
- Fáry, I. (1948). « Sur la courbure totale d'une courbe gauche faisant un nœud ». *Bull. Soc. Math. Fra.*, **77** p. 128–138.
- Fuller, F. B. (1978). « Decomposition of the linking number of a closed ribbon: A problem from molecular biology ». *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **75** p. 3557–3561. Dans ce papier Fuller relie la vrille d'une courbe fermée avec l'aire que délimite sur sa sphère le vecteur tangent.
- Gelbart, W. M., Bruinsma, R. F., Pincus, P. A., et Parsegian, V. A. (septembre 2000). « DNA-inspired electrostatics ». *Physics Today*, p. 38–44.
- Gorodnitchev, E. E., Kuzlovlev, A. I., et Rogozkin, D. B. (1998). « Diffusion of circularly polarized light in a disordered medium with large-scale inhomogeneities ». *JETP Letters*, **68** p. 22–28.
- Greengard, L. et Rokhlin, V. (1987). « A fast algorithm for particle simulations ». *J. Comput. Chem.*, **73** p. 325–348.
- Greengard, L. et Rokhlin, V. (1997). « A new version of the fast multipole method for the Laplace equation in three dimensions ». *Acta Numer.*, **6** p. 229–270.
- Grosberg, A. Y. (2000). « Critical exponents for random knots ». *Phys. Rev. Lett.*, **85** p. 3858–3861.
- Hielscher, A. H., Eick, A. A., Mourant, J. R., Shen, D., Freyer, J. P., et Bigio, I. J. (1997). « Diffusive backscattering Mueller matrices of highly scattering media ». *Opt. Expr.*, **1** p. 441–453.
- Hockney, R. W. et Eastwood, J. W. (1981). *Computer simulations using particles*. McGraw-Hill, New York.
- Huard, S. (1993). *Polarisation de la lumière*. Masson, Paris.
- Jones, V. (1985). « A polynomial invariant for knots via von Neumann algebras ». *Bull. Am. Math. Soc.*, **12** p. 103–111.
- Kauffman, L. H. (1987). « States models and the Jones polynomial ». *Topology*, **26** p. 395–407. L'article où Kauffmann introduit le polynôme crochet pour calculer le polynôme de Jones.
- Kauffman, L. H. (1991). *Knots and physics*. World Scientific. Une introduction à la physique des nœuds présentée de manière intuitive et très complète.
- Kovač, J. et Crabb, C. C. (1982). « Modified gaussian model for rubber elasticity 2: the worm-like chain ». *Macromolecules*, **15** p. 537–541.
- Kratky, O. et Porod, G. (1949). « Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle ». *Rec. Trav. Chim.*, **68** p. 1106–1123.
- Landau, L. D. et Lifschitz, E. M. (1976). *Mechanics*. Course of theoretical physics. Butterworth–Heinemann, Oxford, troisième édition.

- Landau, L. D. et Lifschitz, E. M. (1980). *Statistical physics*. Course of theoretical physics. Butterworth–Heinemann, Oxford, troisième édition.
- Lévy, P. (1948). *Processus stochastiques et mouvement brownien*. Éditions Jacques Gabay, Paris.
- Léger, J.-F., Romano, G., Sarkar, A., Robert, J., Bourdieu, L., Chatenay, D., et Marko, J. F. (1999). « Structural transitions of a twisted and stretched DNA molecule ». *Phys. Rev. Lett.*, **83** p. 1066–1069.
- Lickorish, W. B. R. (1991). *An introduction to knot theory*. Springer-Verlag, New York. Présentation mathématique de la théorie des nœuds, assez difficile d'accès mais complet.
- MacKintosh, F. C., Zhu, J. X., Pine, D. J., et Weitz, D. A. (1989). « Polarization memory of multiply scattered light ». *Phys. Rev. B*, **40** p. 9342–9345.
- Marko, J. et Siggia, E. (1994). « Bending and twisting elasticity of DNA ». *Macromolecules*, **27** p. 981–988.
- Marko, J. et Siggia, E. (1995). « Stretching DNA ». *Macromolecules*, **28** p. 8759–8770.
- Martinez, A. S. (1993). *Statistique de polarisation et effet Faraday en diffusion multiple de la lumière*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Martinez, A. S. et Maynard, R. (1994). *in Localisation and propagation of classical waves in random and periodic structures*, New-York. Plenum publishing corp.
- Mézard, M. et Bouchiat, C. (1998). « Elasticity of a supercoiled DNA molecule ». *Phys. Rev. Lett.*, **80** p. 1556–1559. Les résultats du modèle utilisant la formulation de Fuller. Voir le commentaire (?).
- Milnor, J. W. (1949). « On the total curvature of knots ». *Ann. of Math.*, **52** p. 248–257.
- Misner, C. W., Thorne, K. S., et Wheeler, J. A. (1973). *Gravitation*. W. H. Freeman & company.
- Moroz, J. D. et Nelson, P. (1998). « Entropic elasticity of twist-storing polymers ». *Macromolecules*, **31** p. 6333.
- Nelson, P. (1998). « Sequence-disorder effect on DNA entropic elasticity ». *Phys. Rev. Lett.*, **80** p. 5810–5812.
- Perram, J. W., Petersen, H. G., et DeLeeuw, S. W. (1988). « An algorithm for the simulation of condensed matter that grows as the 3/2 power of the number of particles ». *Mol. Phys.*, **65** p. 875–893.
- Perutz, M. F. (1979). « Electrostatic effects in proteins ». *Science*, **201** p. 1187–1191.
- Pincus, P. et Safran, S. (1998). « Charge Fluctuations and membrane attractions ». *Europhys. Lett.*, **42**.
- Pulleyblank, D. E., Shure, M., Tang, D., Vinograd, J., et Vosberg, H. P. (1975). « Action of nicking-closing enzyme on supercoiled and nonsupercoiled closed

- circular DNA : Formation of a Boltzmann distribution of topological isomers ». *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **72** p. 4280–4284.
- Rytov, S. M. (1939). *Dokl. Akad. Nauk.*, **18** p. 263. republié dans (?).
- Sagui, C. et Darden, T. A. (1999). « Molecular dynamics simulations of biomolecules ». *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **28** p. 155–179.
- Schlick, T., Skeel, R. D., Brunger, A. T., Kalé, L. V., Board, J. A., Hermans, J., et Schulten, K. (1999). « Algorithmic challenges in computational molecular biophysics ». *J. Comput. Phys.*, **151** p. 9–48.
- Schrödinger, E. (1944). *What is life?* Cambridge university press.
- Smith, S. B., Finzi, L., et Bustamante, C. (1992). « Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA molecules by using magnetic beads ». *Science*, **258** p. 1122–1126.
- Strick, T. R., Allemand, J.-F., Bensimon, D., et Croquette, V. (1998). « Behavior of supercoiled DNA ». *Biophys. J.*, **74** p. 2016–2028.
- Summers, D. W. et Whittington, S. G. (1988). « Knots of self-avoiding walks ». *J. Phys. A : Math. gen.*, **21** p. 1689–1694.
- Thomson, W. (1867). « Hydrodynamics ». *Proc. Roy. Soc. Edin.*, **41** p. 94–105. Dans cet article, Thomson émet l’hypothèse que les différents atomes sont des vortex d’éther noués.
- Tomita, A. et Chiao, R. Y. (1986). « Observation of Berry’s topological phase by use of an optical fiber ». *Phys. Rev. Lett.*, **57** p. 937–940. republié dans (?).
- van de Hulst, H. C. (1981). *Light scattering by small particles*. Dover Publications, New York.
- Velikson, B., Garel, T., Niel, J.-C., Orland, H., et Smith, J. C. (1992). « Conformational distribution of heptalanine : analysis using a new Monte-Carlo chain growth method ». *J. Comput. Chem.*, **13** p. 1216–1233.
- Vologodskii, A. V. (1994). « DNA extension under the action of an external force ». *Macromolecules*, **27** p. 5623–5625.
- Vologodskii, A. V. (2001). « Distributions of topological states in circular DNA ». *Mol. Biol.*, **35** p. 240–250. traduit du russe *Molekulyarnaya Biologiya* **35** p. 285–297 (2000).
- Vologodskii, A. V., Lukashin, A. V., Frank-Kamenetskii, M. D., et Anshelevitch, V. V. (1974). « The knot problem in statistical mechanics of polymer chains ». *Sov. Phys. JETP*, **39** p. 1059–1063.
- Wang, M. D., Yin, H., Landick, R., Gelles, J., et Block, S. M. (1997). « Stretching DNA with optical tweezers ». *Biophys. J.*, **72** p. 1335–1346.
- Watson, J. et Crick, F. (1953). « Molecular structure of nucleic acids ». *Nature*, **171** p. 737. L’article exhibant la structure en double hélice de l’ADN. Rendons ici

hommage à Maurice Wilkins et Rosalind Franklin qui ont effectué tout le travail expérimental et fourni aux auteurs toutes les pièces du puzzle...

White, J. H. (1969). « Self-linking and the Gauss integral in higher dimensions ». *Am. J. Math.*, **91** p. 693–728.

Witten, E. (1989). « Quantum field theory and the Jones polynomial ». *Comm. Math. Phys.*, **121** p. 351–399. Witten construit le polynôme de Jones en quantifiant l'action géométrique de Chern–Simons.

Table des figures

1.1	Les quatre bases de l'ADN	4
1.2	Structure primaire de l'ADN	5
1.3	Structure secondaire de l'ADN B	6
1.4	Deux superstructures courantes de l'ADN.	6
1.5	Micromanipulation de l'ADN	8
1.6	Figures d'interférences	9
1.7	Mesure de la force	9
1.8	Supertour induit par le mouvement de la bille	10
1.9	Courbes force–extension expérimentales	11
2.1	Mise en évidence visuelle de la vrille	14
2.2	Projection sur un plan d'une courbe tridimensionnelle	15
2.3	Représentation plane des croisements	16
2.4	Modifications de Reidemeister	18
2.5	Deux exemples de courbes liées	19
2.6	Deux brins proches l'un de l'autre	24
2.7	Détail d'un croisement d'une courbe double	24
2.8	Transport parallèle dans le plan	27
2.9	Transport parallèle sur la sphère	28
2.10	Sphère du vecteur tangent	29
2.11	Plectonème avec $Wr \neq Wr^F$	31
2.12	Fermeture de la courbe	34
3.1	Chaîne librement jointe	36
3.2	Comparaison des modèles avec l'ADN réel	45
4.1	Construction d'une chaîne	52
4.2	Distribution de vrille pour des chaînes courtes	56
4.3	Répartition des valeurs de m	57
4.4	Chaîne avec un segment retourné	58
4.5	Différence entre deux formulations	59
4.6	Fluctuations en fonction de la longueur	60

4.7	Rapport ρ_4 en fonction de la longueur	62
4.8	Correction due à la fermeture	64
4.9	Construction d'une chaîne sous tension : cas $\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}} > 0$	65
4.10	Construction d'une chaîne sous tension : cas $\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}} < 0$	65
4.11	Largeur de la répartition des valeurs de m en fonction de la force	66
4.12	Fluctuation de la vrille en fonction de la force	67
4.13	Comparaison des fluctuations dans le domaine expérimental	68
4.14	Courbe force–fluctuation en fonction du nombre du nombre de segments retournés	68
4.15	Formules d'approximation de $\langle Wr^2 \rangle$	69
5.1	Les nœuds jusqu'à 5 croisements	74
5.2	Addition de nœuds	75
5.3	Relations chirurgicales	76
5.4	Nœud presque plat	80
5.5	Probabilités de différents nœuds	85
5.6	Découpage en blocs élastiques d'une chaîne sous tension	86
5.7	Proportion de nœuds en fonction de la force	88
6.1	Exemples d'états de polarisation	91
6.2	Sphère de Poincaré	93
6.3	Diffusion de la lumière par une particule	95
6.4	Libre parcours moyen de transport du régime de Rayleigh–Gans	96
6.5	Dispositif expérimental pour la rétrodiffusion multiple	101
6.6	Photographie de rétrodiffusion de Rayleigh	102
6.7	Photographie de la rétrodiffusion avec de grandes particules	102
6.8	Interprétation topologique de la symétrie quatre	103
6.9	Simulation de motif avec un milieu optiquement actif	104
1.1	La force de Coulomb	120
1.2	Répartition des charges sur réseau	122
1.3	Illustration de la méthode d'Ewald	123
1.4	Principe de découpage des méthode multipolaires	125
2.1	Variables locales de l'algorithme	131
2.2	La loi de Gauss	132
2.3	Mouvement d'une particule	133
2.4	Mouvement de fluctuation de \mathbf{D}	133
2.5	Comparaison des facteurs de structures	135
2.6	Temps de corrélations	136

Table des matières

Remerciements	iii
I Étude de la mécanique statistique de l'ADN à l'aide de la notion de vrille	1
1 La molécule d'ADN	3
1.1 Un double polymère: l'ADN	4
1.1.a Structure primaire	4
1.1.b Structure secondaire	5
1.1.c Structure tertiaire	5
1.2 Les expériences de micromanipulation sur molécule unique	7
1.2.a Principe	7
1.2.b Les mesures	8
1.2.c Résultats expérimentaux	11
1.3 Objectifs de la thèse	11
2 De la double chaîne à la notion de vrille	13
2.1 Outils mathématiques	15
2.1.a Les diagrammes de lien	15
2.1.b L'homotopie et l'isotopie	16
2.1.c Indice de liage Lk entre deux courbes	17
2.2 Le trièdre de Frénet	21
2.2.a La courbure	21
2.2.b La torsion	21
2.3 La vrille	22
2.3.a L'indice de vrille d'un diagramme	23
2.3.b Le théorème de Călugăreanu	23
2.3.c Exemple	25
2.4 Les formulations mathématiques de la vrille	26
2.4.a La formule de Tait	26

2.4.b	La formule de Călugăreanu	26
2.4.c	La formule de Fuller	27
2.4.d	Le cas particulier d'un plectonème	31
2.5	Extension de la notion de vrille à une chaîne ouverte	32
2.5.a	Domaine de validité de la formule de Fuller sans modulo	32
2.5.b	Fermeture de la chaîne	32
2.5.c	Calcul de l'intégrale de Călugăreanu	33
3	Modèles pour l'ADN	35
3.1	Un modèle simple : le modèle de Kuhn	36
3.2	Le modèle d'Edwards	37
3.3	Un modèle discret de polymère semi-flexible	38
3.4	Le modèle du ver	39
3.4.a	Construction du modèle	39
3.4.b	Longueur de persistance	39
3.4.c	Distribution de probabilité de la vrille	40
3.4.d	Modèle du ver sous tension	41
3.4.e	Résultats du modèle du ver	42
3.5	Quel modèle pour l'ADN ?	44
3.6	Le modèle de la tige élastique	45
3.6.a	Motivation expérimentale	45
3.6.b	Énergie du modèle de la tige	46
3.6.c	Le supertour	47
3.6.d	Résolution par analogie quantique	48
3.6.e	Calcul de la vrille à grande force	49
3.6.f	Pathologie du modèle	49
3.6.g	Traitement numérique du problème	50
4	Simulations numériques	51
4.1	Méthode numérique	52
4.1.a	Chaîne semi-flexible discrète	52
4.1.b	Calcul de la vrille	53
4.1.c	Choix de l'algorithme	54
4.1.d	Limitations de l'algorithme	54
4.2	Chaînes sans tension	55
4.2.a	Vérifications de résultats simples	55
4.2.b	Formulation de la vrille	56
4.2.c	Comportement des fluctuations en fonction de la longueur	59
4.2.d	Contribution de la fermeture	63
4.3	Chaînes sous tension	63
4.3.a	Adaptation de l'algorithme	64

4.3.b	Convergence vers le modèle de Mézard et Bouchiat	66
4.3.c	Interprétation de l'épaulement	69
4.4	Conclusion	70
I–A	<i>Comment on “Elasticity of a supercoiled DNA molecule”</i>	71
5	La vrille des chaînes nouées	73
5.1	Introduction à la théorie des nœuds	74
5.1.a	Les nœuds	74
5.1.b	Les opérations sur les nœuds	74
5.1.c	Les nœuds ouverts	76
5.2	Invariants	76
5.2.a	Le polynôme de Conway	77
5.2.b	Le polynôme de Jones	78
5.3	Topologie d'une chaîne	80
5.3.a	Identification des nœuds	80
5.3.b	La vrille topologique	80
5.3.c	Pertinence du concept de vrille topologique	81
5.4	Calcul de la correction topologique	84
5.4.a	Probabilité de formation d'un nœud	84
5.4.b	Calcul de la correction topologique	86
5.4.c	Correction topologique en fonction de la force	86
5.5	Conclusion	88
6	Diffusion multiple de la lumière polarisée	89
6.1	La lumière polarisée	90
6.1.a	Origine électromagnétique de la polarisation	90
6.1.b	Vecteurs de Jones	91
6.1.c	Les paramètres de Stokes	92
6.2	Caractéristiques de la diffusion multiple	93
6.2.a	Longueurs caractéristiques	94
6.2.b	Les différents régimes de diffusion multiple	94
6.3	Transport de la polarisation et vrille	97
6.3.a	Le transport de la polarisation par diffusion multiple	97
6.3.b	Phase géométrique	97
6.4	Dépolarisation de la lumière transmise	98
6.4.a	Calcul du champ émergent	98
6.4.b	Représentation sur la sphère de Poincaré	99
6.4.c	Longueur de transport de la polarisation	100
6.5	Motifs de lumière polarisée rétrodiffusée	100
6.5.a	Dispositif expérimental	100

6.5.b	Modèle simple pour l'interprétation des expériences	101
6.6	Conclusion et perspectives	103
I–B	<i>Writhing photons and Berry phases in polarized multiple scattering</i>	107
I–C	<i>Geometric phases and polarization patterns in multiple light scattering</i>	113
II	Simulations locales d'interactions coulombiennes	117
1	Simulations de systèmes chargés	119
1.1	Rappels d'électrostatique	120
1.1.a	La loi de Coulomb	120
1.2	La notion de complexité numérique	121
1.2.a	Définition	121
1.2.b	Exemple	121
1.3	Quelques algorithmes usuels	122
1.3.a	Les trames	122
1.3.b	Les sommes d'Ewald	123
1.3.c	Les méthodes de multipôles	124
1.4	Les nouveaux défis	125
2	Algorithmes locaux pour l'électrostatique	127
2.1	Méthode naïve	128
2.2	Introduction d'un champ transverse	129
2.2.a	Solution générale de l'équation de Gauss	129
2.2.b	Énergie électrostatique	129
2.3	Exemple de réalisation sur réseau cubique	131
2.3.a	Discretisation sur réseau cubique	131
2.3.b	Mouvements de Monte–Carlo	133
2.3.c	Résultats	134
2.4	Discussion	135
II–A	<i>Local simulation algorithms for Coulomb interactions</i>	137
	Références bibliographiques	143

Résumé

Nous étudions la géométrie d'une molécule d'ADN ouverte soumise à une contrainte de supertour. Nous redémontrons le théorème de Călugăreanu–White qui relie cette contrainte globale à la torsion locale. Le modèle de la tige élastique, utilisant la formule de Fuller, conduit à une divergence dans la limite continue. Cette pathologie est étudiée à l'aide de simulations numériques. Une analogie entre la forme d'un polymère et la trajectoire d'un rayon lumineux en diffusion multiple permet d'interpréter des expériences de diffusion de la lumière polarisée en termes géométriques.

Dans la seconde partie, nous étudions la simulation numérique locale des systèmes chargés en interaction coulombienne. On présente les techniques usuelles de simulations numériques dont on discute les avantages et les inconvénients. Nous présentons un nouvel algorithme pour ces systèmes basé sur la loi de Gauss. Sa résolution rigoureuse conduit à ajouter un terme transverse au champ électrique que l'on fait évoluer par un algorithme de Monte–Carlo. La localité de l'algorithme permet un traitement rigoureux des inhomogénéités diélectriques et conduit à une complexité en $O(N)$.

Abstract

We study the geometry of an open DNA molecule with supercoiling constraints. We rederive the Călugăreanu–White theorem that links this global constraint to the local torsion. The rod-like chain model uses Fuller's formula and leads to a divergence in the continuum limit. We study this pathology numerically. We establish an analogy between the shape of a polymer and the trajectory of a light ray in multiple light scattering in order to reinterpret experiments with polarized light with geometric considerations.

In the second part, we introduce an algorithm for the local simulation of Coulomb interacting systems. We present the usual numerical methods and discuss their characteristics. We construct a new numerical model based on Gauss' law and let the system evolve according to a Monte–Carlo scheme. Thanks to its locality, this algorithm can rigorously simulate dielectric inhomogeneities and has a complexity of order $O(N)$.