Polymères : marches aléatoires, nœuds

V. Rossetto
Laboratoire de physico-chimie théorique - ESPCI

le 23 février 2001

Résumé

On s'intéresse à un polymère, comme par exemple l'ADN, modélisé comme un objet étendu. Après avoir présenté le formalisme brièvement, je parlerai de nœud et expliquerai la différence entre un nœud mathématique et un nœud dans une structure physique. Enfin nous verrons que la structure topologique du polymère peut être étudiée théoriquement, et jusqu'à quel point elle peut l'être, à partir de ces considérations topologiques.

1 Polymères

1.1 Marches aléatoires

Parlons tout d'abord des marches aléatoires sur un réseau. Par exemple la marche aléatoire de $\boldsymbol{x}$ sur $(a\mathbf{Z})^d$. Au temps initial $t = 0$, $\boldsymbol{x}$ est au point $(0,0,\ldots,0)$. Le temps est également discret, il sera pris dans $\mathbf{N}$. On note u_i le déplacement effectué pour aller de $\boldsymbol{x}_i$ à $\boldsymbol{x}_{i+1}$ et $\mathrm{R}_n = \boldsymbol{x}_n - \boldsymbol{x}_0$ le déplacement total depuis le départ de la marche.

$$\mathrm{R}_n = \boldsymbol{x}_n - \boldsymbol{x}_0 = \sum_{i=0}^{n-1} \boldsymbol{u}_i \tag{1}$$

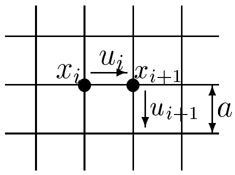

FIG. 1 – *Marche aléatoire sur* $(a\mathbf{Z})^2$

Les déplacements ont tous pour longueur a, et ils ont lieu le long des axes du réseau. On dit que notre marche est aléatoire car chaque déplacement u_i est une variable aléatoire indépendante des autres et de moyenne nulle :

$$\langle \boldsymbol{u}_i \rangle = 0; \qquad \boldsymbol{u}_i^2 = a^2. \tag{2}$$

Calculons alors, grâce à la relation (1)

$$\langle \mathrm{R}^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j} \boldsymbol{u}_i \cdot \boldsymbol{u}_j \right\rangle = \sum_{i \neq j} \langle \boldsymbol{u}_i \cdot \boldsymbol{u}_j \rangle + \sum_i \langle \boldsymbol{u}_i^2 \rangle = na^2, \tag{3}$$

car les variable $\boldsymbol{u}_i$ étant indépendantes, on a pour $i \neq j$ $\langle \boldsymbol{u}_i \cdot \boldsymbol{u}_j \rangle = 0$. On s'éloigne ainsi de l'origine à une distance proportionnelle à $\sqrt{n}$. Comme dans les processus de diffusion où la distance moyenne à l'origine est proportionnelle à $\sqrt{t}$.

On décide alors de paramétrer la marche aléatoire par un temps τ qui est le temps entre deux pas. La limite continue, c'est-à-dire lorsque a et τ tendent vers 0, existe lorsque $\mathrm{D} = a^2/\tau$ reste fini. Elle vaut

$$\boxed{\mathrm{P}(\boldsymbol{x},t) = \frac{1}{(4\pi \mathrm{D}t)^{d/2}} \exp\left(-\frac{\boldsymbol{x}^2}{4\mathrm{D}t}\right)}. \tag{4}$$

1.2 Modèle mathématique d'un polymère

Un polymère est un objet étendu dans l'espace $\mathbf{R}^3$, on peut alors considérer que c'est une marche aléatoire paramétrée par une abscisse curviligne s, analogue du temps t dans (4). La loi de probabilité (4) est valable pour un point unique, alors que notre polymère sera constitué de nombreux points.

Partant d'un point du polymère, on va considérer que le point voisin se situe dans l'environnement proche et que sa loi de probabilité est la densité (4). Ainsi lorsque l'on considère que le polymère possède n points et qu'il est fixé en $(\mathbf{0}; 0)$, on obtient la loi de probabilité

$$\begin{aligned}
&\mathrm{P}(\boldsymbol{x}_1 = \mathbf{0}, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_n; s_1 = 0, s_2, \ldots, s_n = \mathrm{S})\, \mathrm{d}^d\boldsymbol{x}_2\, \mathrm{d}^d\boldsymbol{x}_3\, \ldots \mathrm{d}^d\boldsymbol{x}_n = \\
&\qquad \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\mathrm{d}^d\boldsymbol{x}_{i+1}}{\big(4\pi\mathrm{D}(s_{i+1}-s_i)\big)^{d/2}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\boldsymbol{x}_1^2}{4\mathrm{D}s_1}}\, \mathrm{e}^{-\frac{(\boldsymbol{x}_2-\boldsymbol{x}_1)^2}{4\mathrm{D}(s_2-s_1)}} \ldots \mathrm{e}^{-\frac{(\boldsymbol{x}_n-\boldsymbol{x}_{n-1})^2}{4\mathrm{D}(s_n-s_{n-1})}}.
\end{aligned} \tag{5}$$

La limite lorsque n tend vers l'infini est notée

$$\mathcal{D}\boldsymbol{x}(s)\ \exp\left(-\frac{1}{4\mathrm{D}}\int_0^{\mathrm{S}} \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}s}\right)^2 \mathrm{d}s\right), \tag{6}$$

où la notation $\mathcal{D}\boldsymbol{x}(s)$ désigne la limite lorsque n tend vers l'infini de la mesure $\prod_i \frac{\mathrm{d}^d\boldsymbol{x}_{i+1}}{(4\pi\mathrm{D}(s_{i+1}-s_i))^{d/2}}$. L'expression (6) est appelée *la mesure de Wiener*. C'est une mesure sur l'ensemble des fonctions $[0,\mathrm{S}] \to \mathbf{R}^d$ telle que les fonctions discontinues ont une contribution nulle. Une sommation sur l'ensemble des fonctions $[0,\mathrm{S}] \to \mathbf{R}^d$ est appelée *intégrale de chemin*. Le modèle physique utilisant cette mesure est dû à Edwards[1].

Cette méthode, analogue de la théorie des intégrales de chemins de Richard Feynman, est le cadre des calculs statistiques sur les polymères. Si par exemple on veut calculer la moyenne d'une quantité $\Phi[\boldsymbol{x}]$ où Φ est une fonctionnelle, on l'exprime par la formule suivante

$$\langle\Phi\rangle = \frac{1}{\langle 1\rangle}\int \mathcal{D}\boldsymbol{x}(s)\, \Phi[\boldsymbol{x}]\, \exp\left(-\frac{1}{4\mathrm{D}}\int_0^{\mathrm{S}} \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}s}\right)^2 \mathrm{d}s\right).$$

2 Les nœuds

Les chemins continus fermés de l'espace $\mathbf{R}^3$ sont susceptibles de former des nœuds. C'est-à-dire qu'il existe des chemins fermés $[0,1] \to \mathbf{R}^3$ que l'on ne peut pas déformer continuement, sans qu'il se recoupe, en un cercle. On dit qu'ils ne sont pas *équivalents* au cercle.

On représentera les nœuds (tridimensionnels) sur le papier par leur projection en adoptant les règles suivantes :
- lorsqu'il se produit un croisement on représente la portion de segment la plus éloignée du plan de projection par deux traits de part et d'autre de l'image de la portion de segment la plus proche (voir figure 2) ;
- on choisit la direction de projection de sorte qu'il y ait au plus un croisement en chaque point.

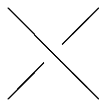

FIG. 2 – *Schéma d'un croisement*

2.1 Les invariants de nœud

En mathématiques, on étudie les *invariants* des nœuds. Ce sont des applications qui associent à un nœud un objet mathématique (entier, polynôme, groupe...) telles que leur valeur ne change pas lorsque l'on déforme le nœud. Ainsi lorsque deux nœuds donnés auront pour un même invariant des valeurs différentes, ils seront réputés non équivalents. En revanche deux nœuds ayant pour un invariant donné la même valeur ne sont pas nécessairement équivalents.

Exemples
- Le nombre minimal c de croisements dans la représentation planaire ;
- le genre g du nœud (voir plus loin) ;
- le groupe fondamental du complémentaire du nœud ;
- le polynôme de Jones ;
- le polynôme de Conway-Alexander.

Le genre g d'un nœud est le nombre minimal de trous que doit avoir une variété compacte sans bords pour qu'on puisse représenter le nœud sur sa surface sans qu'il y ait de croisement. La classification page 5 est appelée la classiification de Tait[2]. Le nombre indiqué est c_g.

2.2 Nœuds physiques

2.2.1 La torsion

Les objets physiques avec lesquels on peut faire des nœuds ont une propriété qui n'est pas prise en compte dans la théorie mathématique des noeuds :

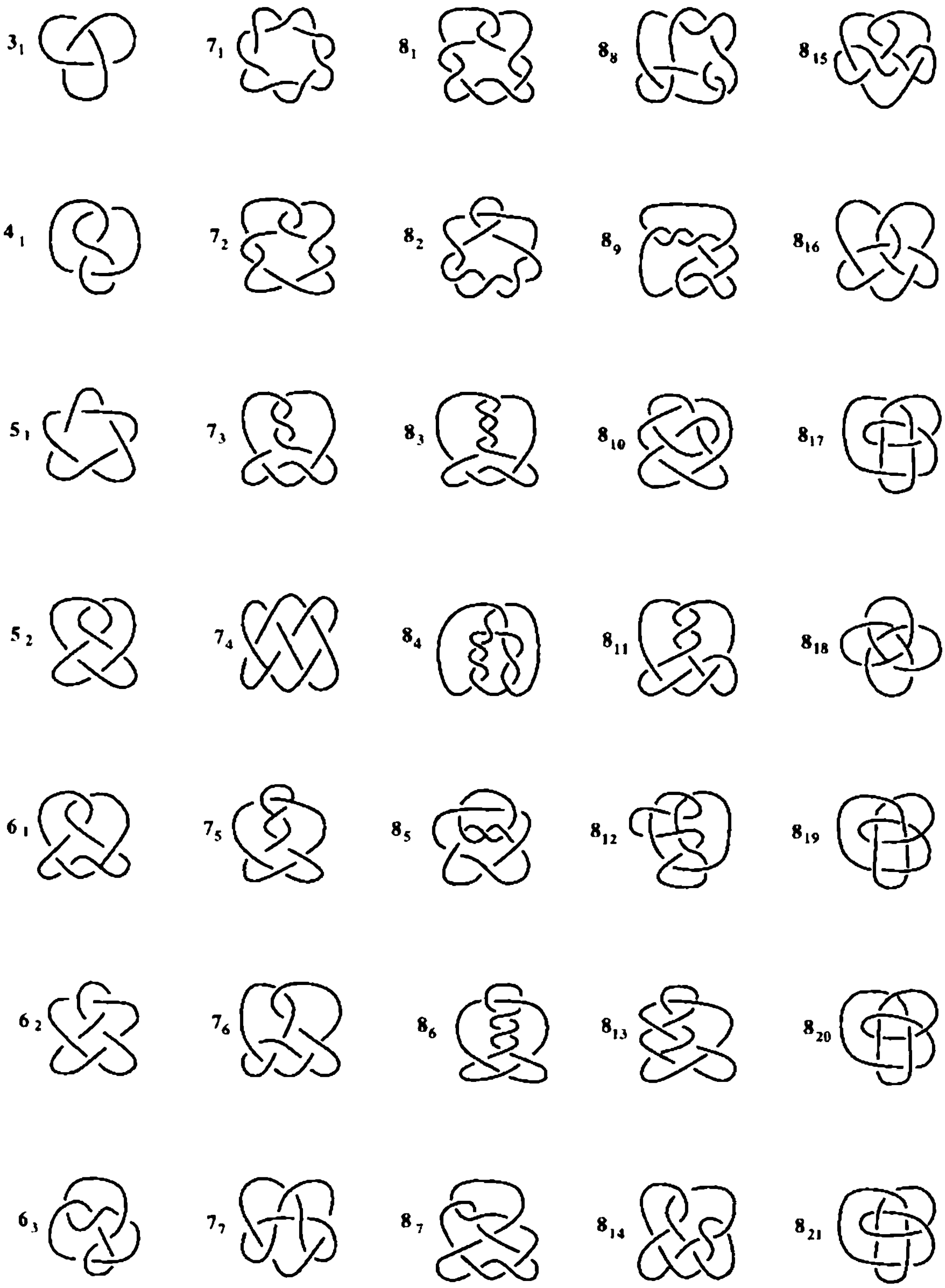

FIG. 3 – *Tous les nœuds jusqu'à 8 croisements à un retournement et une réflexion près. (d'après W.B.R. Lickorish, An introduction to knot theory, Springer [3]).*

ils sont en fait tridimensionnels. L'une des dimensions est plus grande que les deux autres. Ceci a pour conséquence que l'objet physique possède un degré de liberté supplémentaire : la torsion. Notons T la torsion totale sur un tour de l'objet.

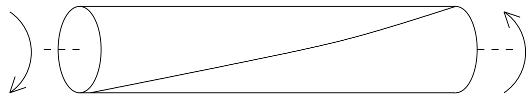

FIG. 4 – *Torsion locale sur un objet unidimensionnel*

2.2.2 La vrille

Prenons un objet tridimensionnel physique fermé, par exemple un polymère refermé sur lui-même comme un plasmide, et faisons un transport parallèle le long d'un tour d'un vecteur (voir la figure 5). Lors du transport parallèle d'un vecteur sur une longueur infinitésimale ds on a $\boldsymbol{v}(s)/\!/\boldsymbol{v}(s+\mathrm{d}s)$ au premier ordre en ds.

Lorsque l'on transporte parallèlement à lui-même un vecteur le long d'un chemin fermé de $\mathbf{R}^3$, après un tour on peut avoir tourné d'un angle appelé *vrille* et noté V. Sur la figure 5 on voit que le vecteur transporté parallèlement a tourné de $\pi/2$ alors que la direction de l'objet est la même. On peut représenter ce transport sur la sphère unité. On fait correspondre à un point du chemin sa tangente (normée) que l'on place sur la sphère unité (voir figure 6) le vecteur $\boldsymbol{v}$ étant orthogonal à la sphère. Le transport parallèle impose que l'angle entre le déplacement et $\boldsymbol{v}$ soit constant.

Si l'on note $\boldsymbol{r}(s)$ la position du point d'abscisse curviligne dans l'espace, la vrille est donnée par la formule de Călugăreanu [4] :

$$\mathrm{V} = \frac{1}{2}\int_0^{\mathrm{S}} \mathrm{d}s \int_0^{\mathrm{S}} \mathrm{d}s' \, \frac{\boldsymbol{r}(s)-\boldsymbol{r}(s')}{\|\boldsymbol{r}(s)-\boldsymbol{r}(s')\|^3} \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}(s) \times \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}(s'). \tag{7}$$

Remarquons qu'il s'agit d'une intégrale *double*.

Un théorème dû à Fuller[5] dit que V est égal à la surface entourée par le chemin sur la sphère (sur la figure 6 on a bien une surface de $\pi/2$). La formule de Fuller est une intégrale *simple* :

$$\mathrm{F} = \int_0^{\mathrm{S}} \mathrm{d}s \, (1-\cos\theta(s)) \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s} \tag{8}$$

(où $\theta(s)$ et $\varphi(s)$ sont les angles sphériques). Cependant la surface de la sphère n'est définie que modulo 4π. Donc on a seulement l'égalité

$$\mathrm{F} \equiv \mathrm{V}[4\pi]. \tag{9}$$

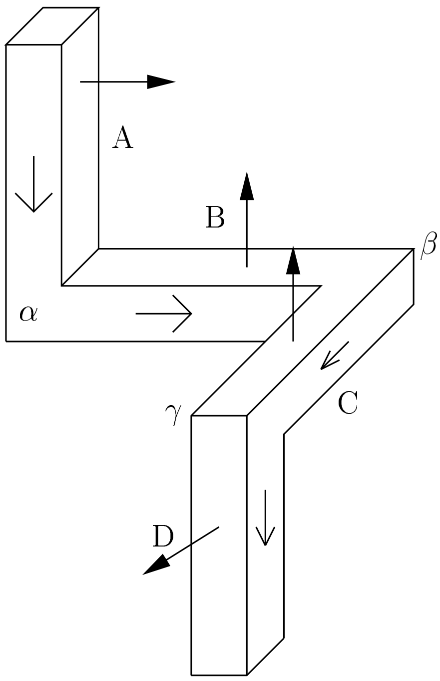

FIG. 5 – *Transport parallèle d'un vecteur le long d'un chemin dans l'espace.*

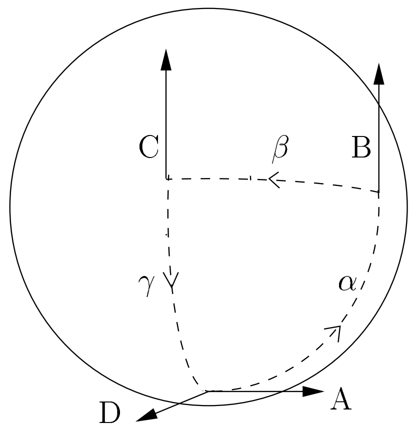

FIG. 6 – *Représentation sur la sphère unité* $\mathcal{S}^2$ *du transport parallèle de la figure 5. Les portions de grand cercle* (α, β, γ) *représentent les coudes et les angles du triangle sphérique* $(\mathrm{A}, \mathrm{B}, \mathrm{C}, \mathrm{D})$ *les barres.*

2.2.3 Le théorème de White

Énoncé : pour un objet physique unidimensionnel fermé on a

$$\boxed{\mathrm{V} + \mathrm{T} = 2\pi \mathrm{L}} \tag{10}$$

où L désigne un invariant *entier*. Le théorème de White[6] permet donc de trouver un invariant pour les objets physiques. Le nombre L est appelé *nombre d'auto-liens*. Si on représente l'objet physique par un ruban, alors les deux bords du rubans sont deux nœuds de l'espace et L est le nombre minimum de fois qu'ils se croisent dans un diagramme à deux dimensions (L est donc pair).

3 Étude topologique des polymères

On considère maintenant que l'on a un polymère, par exemple de l'ADN, et et l'on attache chacune des extrémités : l'une sur un support fixe, l'autre à une pincette. Ainsi le polymère ne peut pas contourner ses extrémités, il est donc raisonnble de considérer qu'il est fermé à l'infini (dans $\mathcal{S}^3$). Il forme donc un nœud. Une question intéressante consiste à rechercher la loi statistique de V, notamment pour interpréter des expériences [7].

On serait tenté d'utiliser la théorie statistique des champs pour faire cela, à partir de la mesure de Wiener (6) et de la formule de Călugăreanu (7). Mais cette dernière est une intégrale double, la théorie n'est pas locale et on ne connaît aucune méthode pour faire ce calcul[1]. Un groupe de théoriciens a utilisé la formule de Fuller [8] qui a le bon goût d'être une intégrale simple et donc de permettre un calcul analytique. Leur résultat conduit malheureusement à des divergences non physiques : les configurations où le vecteur tangent est proche du pôle sud de la sphère (voir figure 6) sont surreprésentées.

Si au contraire on se contente d'une méthode numérique[9], on peut utiliser l'expression (7) et on n'obtient plus de divergence, ce qui semble plus réaliste. De plus l'interprétation des expériences [7] n'est pas modifiée par ce changement et est valable sur une plus large gamme de paramètres extérieurs comme par exemple la tension exercée sur le polymère.

Cependant la plupart les expériences réalisées à l'École normale ont été correctement interpétées par la théorie locale, grâce à des méthodes empruntées à la mécanique quantique. Ces expériences ont été effectuées alors qu'une force F était exercée sur le polymère. Nous avons alors comparé les deux théories (locale et non locale) et avons prouvé que ces deux modèles sont asymptotiquement équivalents à mesure que l'on augmente F. La différence

1. La communauté de la physique théorique s'accorde généralement à dire qu'une telle méthode n'existe pas.

statistique entre les deux est de l'ordre de $\sqrt{\mathrm{L}/\xi}\exp(-\beta \mathrm{F}\xi)$ où L est la longueur du polymère, ξ sa longueur de rigidité et $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}\mathrm{T})$. Pour l'ADN, on s'attend donc à ce que le modèle local soit correct jusqu'à des forces de l'ordre de $\frac{1}{\beta\xi} = \frac{1{,}38\times 10^{-23}\cdot 300}{50\times 10^{-10}} \sim 1\,\mathrm{pN}$ ce qui est l'ordre de grandeur en deçà duquel le modèle local est mis en défaut par les expériences[10].

Références

[1] M. Doi et S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Oxford university Press (1989).

[2] P. G. Tait, *On knots* vol. I, II et III, *Scientific papers* Cambridge University Press, London (1898).

[3] W. B. R. Lickorish, *An introduction to knot theory*, Springer-Verlag, New York (1997).

[4] G. Călugăreanu, *Rev. Math. Pures Appl.* **4** 5 (1959).

[5] F. W. Fuller, *Proc. Nat Acad. Sci. U. S. A.* **68** 815 (1971).

[6] J. H. White, *Amer. J. Math.* **91** 693-728 (1969).

[7] T.R. Strick, J.-F. Allemand, V. Croquette et D. Bensimon, *Biophys. J.* **74** 2016-2028 (1998).

[8] C. Bouchiat et M. Mézard, *Phys. Rev. Lett.* **80** 1556 (1998) et *Eur. Phys. J.* **E 2** 377 (2000).

[9] V. Rossetto et A. C. Maggs, cond-mat/0101165 (soumis à *Phys. Rev. Lett.*).

[10] V. Croquette, *Twisting a single DNA molecule* paru dans *Topological aspects of low dimensional systems*, École d'été des Ouches, Session LXIX, EDP Sciences (1998).