

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

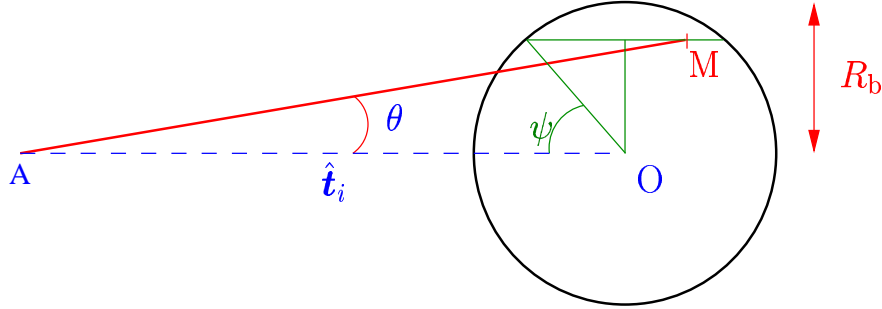


fig. 4.1: Construction numérique d'une chaîne avec une longueur de persistance donnée. On construit $\hat{\mathbf{t}}_{i+1}$ en fonction de $\hat{\mathbf{t}}_i = \overrightarrow{AO}$. On choisit aléatoirement un point M dans une boule de centre O et de rayon $R_b = \sqrt{5b^3/\ell_p}$. Le nouveau vecteur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

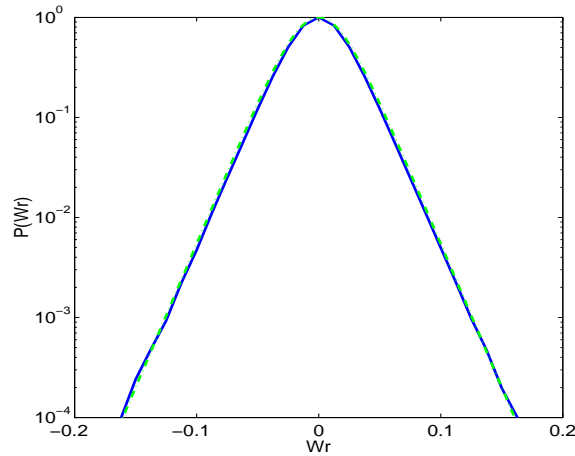


fig. 4.2: *Distribution de vrille obtenue à partir de 2 000 000 de chaînes de longueur $\ell_p/2$ avec $\ell_p = 100$. La courbe pleine est la courbe théorique de Lévy (I-3.19). Les courbes sont, en pratique, confondues.*

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

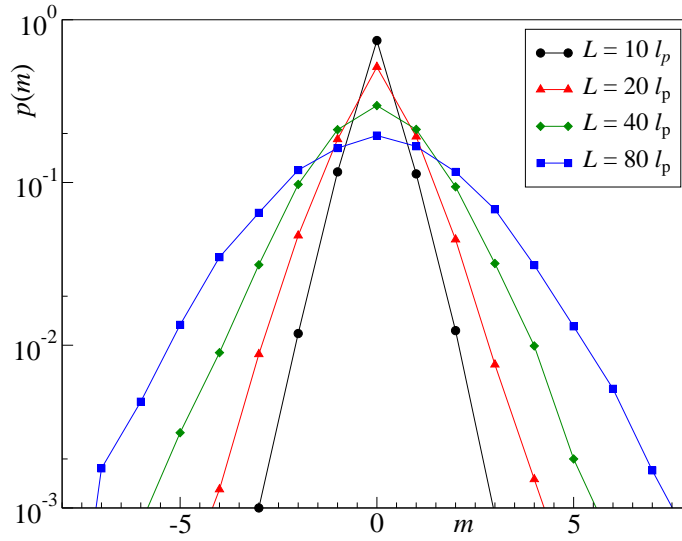


fig. 4.3: Répartition des valeurs de m pour différentes longueurs. La valeur de m la plus probable est zéro. La probabilité d'une valeur de m décroît au moins exponentiellement avec $|m|$. Cette décroissance est d'autant plus lente que la longueur L/ℓ_p est grande.

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.

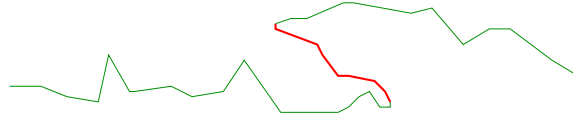


fig. 4.4: Cette chaîne possède un segment retourné (en gras).

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

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

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 $p(W_r)$ 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 W_r car

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

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 $\langle (W_r^F)^2 \rangle$ divergent en accord avec l'équation (I-3.49). Les fluctuations de vrille $\langle W_r^2 \rangle$, 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.

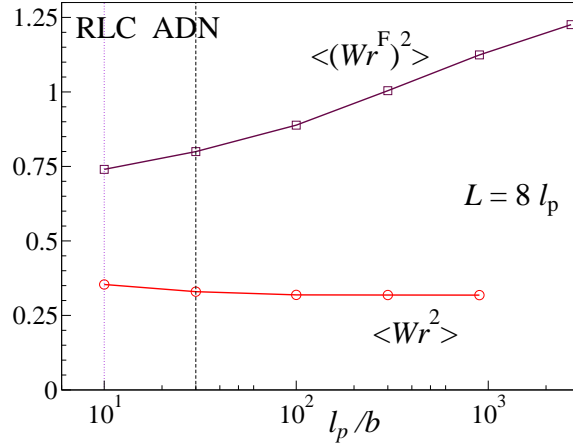


fig. 4.5: Fluctuations de vrille obtenues à partir des formulations de Fuller et de Călugăreanu–White, en fonction de la discrétisation pour des chaînes de longueur $L = 8\ell_p$. La formulation de Fuller conduit à une divergence alors que celle de Călugăreanu–White converge vers une constante lorsque 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 .

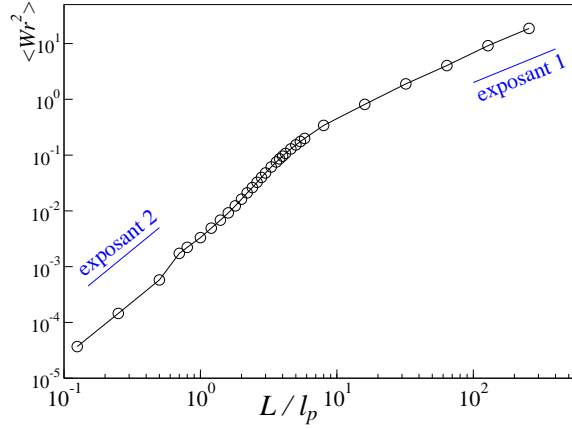


fig. 4.6: Fluctuations de la vrille en fonction de la longueur de la chaîne. Pour les chaînes courtes, la formule (I-3.19) indique que l'exposant est 2. Lorsque la longueur tend vers l'infini l'exposant tend vers 1. La transition entre ces deux exposants a lieu autour de longueur $L/\ell_p \simeq 4$.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

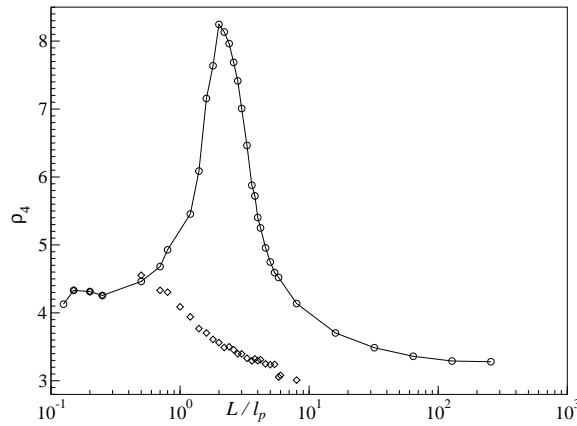


fig. 4.7: Rapport ρ_4 de la distribution de vrille en fonction de la longueur (\circ). La limite $L \rightarrow 0$ est $21/5$ caractéristique de la loi de Lévy (I-3.19). La limite $L \rightarrow \infty$ est 3 caractéristique d'une gaussienne. Le pic autour de $L = 2$ est dû à la présence d'un nombre 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.

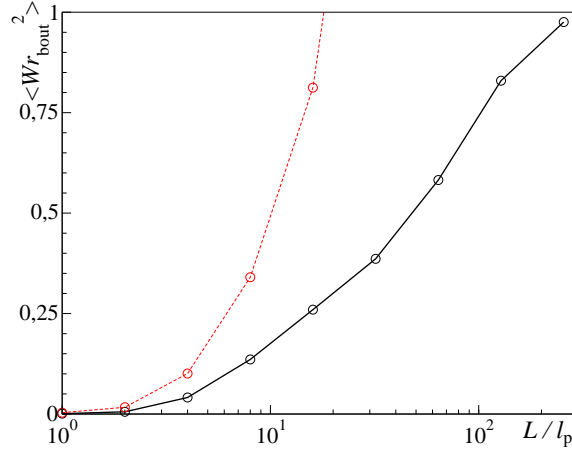


fig. 4.8: Correction due aux extrémités libres de la chaîne. L'ordre de grandeur des corrections est logarithmique. La courbe en pointillé est $\langle Wr^2 \rangle$.

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).

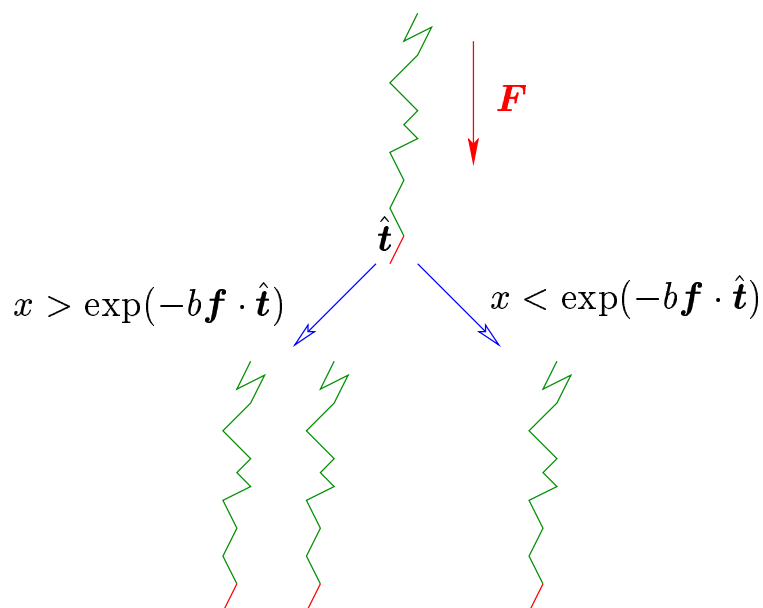


fig. 4.9: Lorsque le nouveau vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}$ est créé, le pas de Monte-Carlo correspondant consiste à tirer un nombre x entre 0 et 1. Si $x > \exp(-b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}})$ une nouvelle chaîne est ajoutée à l'ensemble.

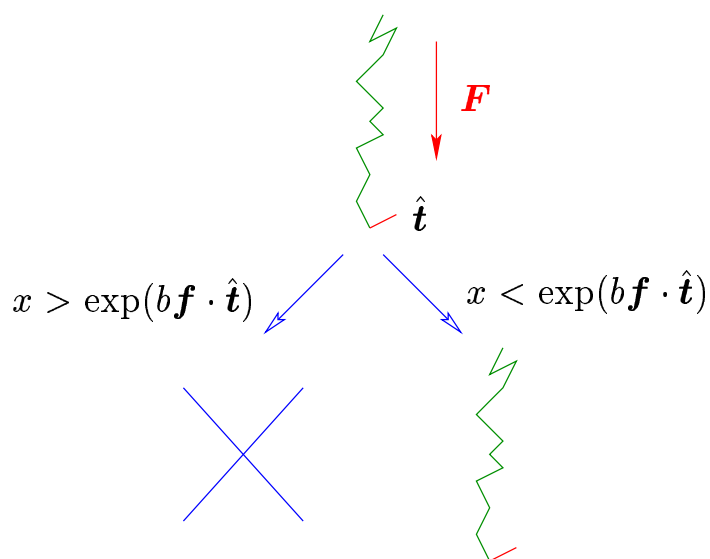


fig. 4.10: Lorsque le nouveau vecteur tangent $\hat{\mathbf{t}}$ est créé, le pas de Monte-Carlo correspondant consiste à tirer un nombre x entre 0 et 1. Si $x > \exp(b\mathbf{f} \cdot \hat{\mathbf{t}})$ la chaîne est retirée de l'ensemble.

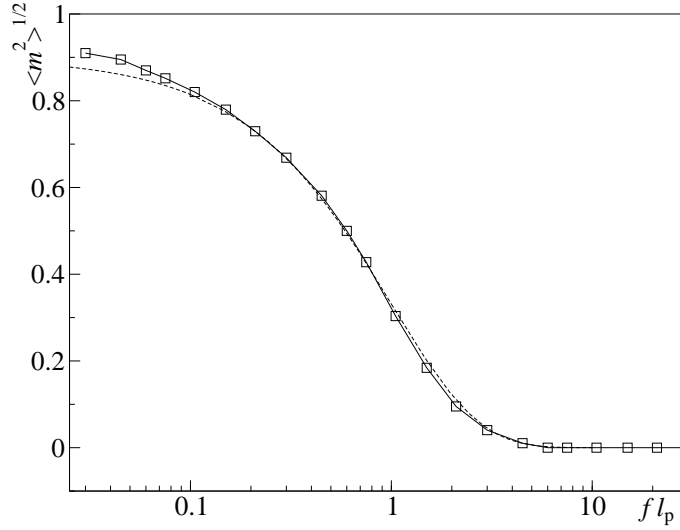


fig. 4.11: Largeur de la répartition des valeurs de m en fonction de la force. Ce calcul a été réalisé sur 300 000 chaînes de 8 longueurs de persistance pour chaque valeur de fl_p . Aucune configuration calculée n'a de $m \neq 0$ pour $fl_p \geq 6$, indiquant que la probabilité d'un tel événement est 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.

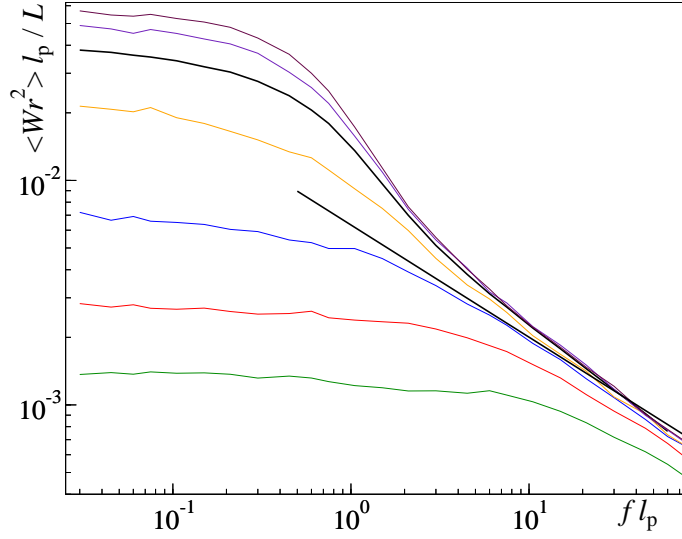


fig. 4.12: $\langle Wr^2 \rangle \frac{\ell_p}{L}$ en fonction de la force pour des chaînes de 0,5, 1, 2, 4, 8, 16 et 32 longueurs de persistance, avec une discrétisation de $\ell_p/b = 30$. Les courbes convergent vers une courbe maîtresse lorsque $L/\ell_p \rightarrow \infty$. La droite est l'équation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

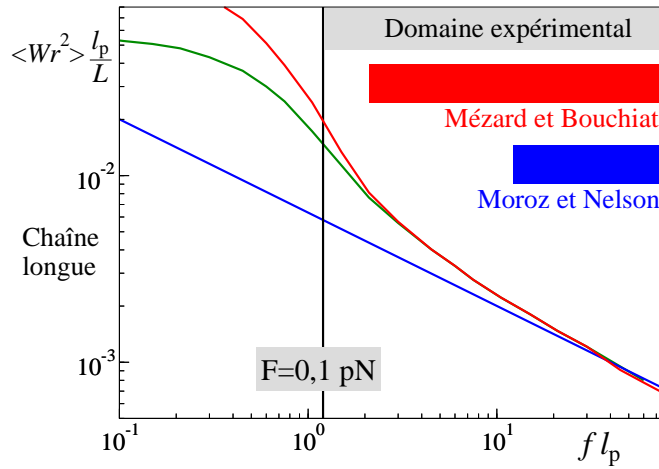


fig. 4.13: Comparaison des fluctuations dans le domaine des forces réalisées expérimentalement entre les valeurs calculées par les formules de Fuller et de Călugăreanu-White. Pour les forces $fl_p \geq 1$ on a un faible écart. Pour des forces plus petites les deux formules diffèrent beaucoup plus, jusqu'à 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.

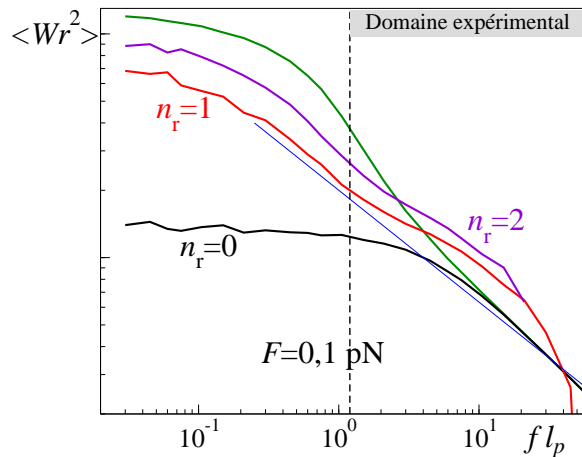


fig. 4.14: Courbe de fluctuations en fonction de la force pour des configurations $L = 8l_p$ où $l_p/b = 30$ triées en fonction du nombre de segments retournés pour $n_r = 0, 1$ et 2. La droite est l'équation (I-3.48). On voit que la courbe $\langle Wr^2 \rangle_{n_r=0}$ ne possède pas de point d'inflexion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

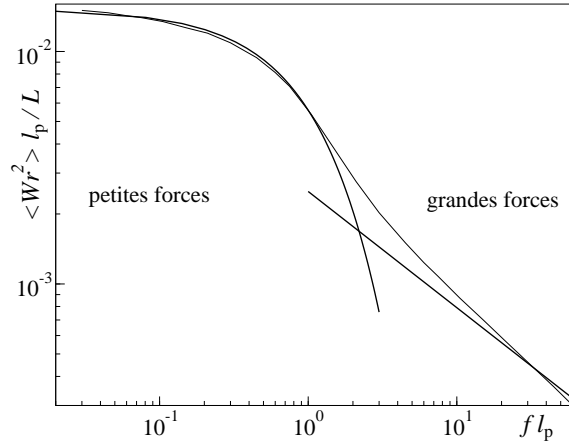


fig. 4.15: Les deux formules d'approximation des fluctuations de la vrille dans les deux régimes de grande et petite forces. La formule dans le régime de grandes forces est l'équation (I-3.48). Celle dans le régime des petites forces vient de l'analyse de l'épaule faite dans cette section.

$\ell_p/b = 30$. 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)

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

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.