Résumé

(Les figures citées se trouvent dans la thèse, les légendes sont traduites à la fin de ce résumé).

Les expériences et les modèles de référence

L'ADN est une molécule dynamique qui change souvent sa conformation pour accomplir à ses fonctions. Les changements de conformation sont réversibles, ont lieu suite aux interactions avec les protéines et sont réglés par des mécanismes moléculaires complexes. Un nouveau domaine de recherche, la biophysique sur une seule molécule, a permis d'étudier, dans les dernières sept années, certaines transitions structurelles, au niveau le plus fondamental. Grâce aux nouvelles techniques de micromanipulation on peut analyser la réponse d'une molécule d' ADN en solution à une action mécanique extérieure, comme une force de tension ou un couple de torsion. Ces nouvelles expériences dans lesquelles les composantes en jeu sont réduites au minimum, donnent une stimulation unique à la modélisation théorique.

A travers ces expériences de nouvelles structures comme l'ADN S et l'ADN P ont été identifiées (voir figures 1.16, 1.19); les changements de conformations apparaissent fortement coopératifs.

Dans le premier chapitre, introductif, de la thèse on décrit les résultats expérimentaux sur l'élongation de l'ADN soumis à une force de tension et à un couple de torsion et les théories développées pour les expliquer :

- sans surenroulement :

  - la Freely Jointed Chain (FJC) décrit bien la courbe expérimentale force-extension dans le régime d'élasticité entropique jusqu' à une force de tension $F \simeq 0.1pN$ [Smi 92] ,

  - la Worm Like Chain (WLC) (voir figure 1.10) décrit tout le régime entropique jusqu'à $F \simeq 10pN$ [Bus 94, Mar 94] et permet de déduire à partir des données expérimentales la valeur de la longueur de persistance (A) de la molécule.

  - la transition à la forme S peut être reproduite par un modèle d'Ising [Clu 96] (fig. 1.14) et une version extensible de la WLC [Mar 98] (fig. 1.15) qui permet de déduire la valeur du module de young γ de la molécule.

- avec surenroulement :

  - l'approche théorique de Marko et Siggia [Mar 94, Mar 97] permet de reproduire les courbes expérimentales de Strick, Allemand, Bensimon, Croquette [Str 96] de la force vs. extension à surenroulement fixé (fig. 1.21).

  - et celle de Bouchiat et Mézard [Bou 98] permet de reproduire les courbes d'extension vs. surenroulement à force de tension fixée ($F < 0.5pN$) (fig. 1.22).

Des expériences et des théories des transitions structurelles d'une seule molécule ressort la représentation d'une molécule d'ADN comme un système thérmodynamique à plusieurs phases qui peuvent coexister pour des valeurs critiques des contraintes de torsion et de tension.

Dans le chapitre introductif on décrit aussi la transition de dénaturation induite par la température. Elle a été observée expérimentalement, à la fin des années '50, par la spectroscopie UV sur des molécules d'ADN en solution. La courbe de dénaturation est bien reproduite par les modèles d'Ising et par le modèle de Peyrard et Bishop.

Toutes ces différentes approches théoriques présentent un point commun important : la molécule d'ADN se développe dans une diménsion qui prend le rôle d'une coordonné comme le temps pour un système en évolution temporelle. Une technique connue pour analyser le système est dans ce cas l'integrale de chemin en mécanique quantique ou, de manière analogue, la matrice de transfert en mécanique statistique.

Le modèle

Dans cette thèse un modèle très simple de l'ADN est introduit. Le modèle, présenté dans le chapitre 2 (fig. 2.1), décrit la double hélice de Watson et Crick (ADN B) avec un axe droit et qui ne peut pas être plié. On introduit trois degrés de liberté pour chaque paire de bases ($j = 1, \dots N$): le rayon de la paire r_j, son angle de rotation φ_j dans le plan orthogonal à l'axe de l'hélice et sa hauteur le long de l'axe z_j. Une contrainte pour chaque paire de bases est aussi introduite : la longueur le long d'un brin entre deux paires de base (c'est-à- dire la distance entre les deux phosphates sur le squelette) est fixée à L. De cette manière on peut éliminer un degré de liberté en écrivant la distance entre deux paires de bases le long de l'axe $h_j = z_j - z_{j-1}$ en fonction de $L, r_j, r_{j-1}, \varphi_j - \varphi_{j-1}$. On introduit les interactions suivantes :

- Un potentiel radial à courte portée (potentiel de Morse) (2.3 fig. 2.2) reproduit la liaison hydrogène entre les bases de chaque paire.

- Un couplage radial à plus proches voisins reproduit l'interaction d'empilement dans la structure compacte de l'ADN B (2.4, fig 2.3).

- Enfin un potentiel de squelette harmonique dans la distance axiale h_j de la molécule est introduit; cela permet de reproduire les vibrations autour de la structure hélicoïdale dans l'ADN B (2.6 fig.2.4 2.5).

La contrainte de distance fixe entre deux bases le long de chaque brin est le seul élement essentiel pour la description de la phase dénaturée. Chaque brin, dans cette phase, est donc représenté par le modèle FJC.

La mécanique statistique du modèle, developpée dans le chapitre 3 (voir aussi [Coc 99]) en utilisant la méthode de l'intégrale de transfert, permet d'obtenir des propriétés thermodynamiques qui peuvent être comparées avec deux différents types de résultats expérimentaux :

- Ceux obtenus classiquement avec des méthodes optiques ou électrophorétiques sur une solution de molécules d'ADN.
- Ceux de micromanipulation sur une seule molécule d'ADN en solution.

Ces différents résultats expérimentaux sont exposés dans la première partie du chapitre. En particulier on unifie dans la même théorie la dénaturation induite par la température et la formation de bulles de dénaturation dans une molécule soumise à une contrainte de torsion comme dans l'expérience de Strick, Allemand, Bensimon, Croquette [Str 98b].

Pour étudier ce dernier cas on ajoute au hamiltonien du modèle une énergie torsionnelle externe donnée par un couple de torsion Γ et on fixe les conditions aux bords dans le calcul de la fonction de partition, comme pour la configuration expérimentale : le rayon et l' angle de la première paire de bases sont fixes et le rayon de la dernière paire de base est fixe mais son angle est libre et soumis au couple de torsion. Notre modèle est symétrique par rapport aux angles de twist $\Theta_j = \varphi_j - \varphi_{j-1}$ positifs et negatifs. Pour avoir une hélice droite, on élimine dans la fonction de partition les configurations avec des angles de twist negatifs.

Les propriétés thermodynamiques et les paramètres du modèle

La fonction d'onde ψ_0 (fig. 3.11) qui représente l'état fondamental du système à température ambiante et à couple de torsion nul est complètement localisée dans le puits du potentiel de Morse comme on s'y attend pour une molécule d' ADN dans la configuration B. Le premier état excité, avec une énergie libre en excès ΔG (fig. 3.13) par rapport à ψ_0, est au contraire délocalisé; il s' étend en effet sur toutes les valeurs du rayon au-delà du puits du potentiel de Morse et donc représente un état dénaturé. A la température de dénaturation T_m la fonction d'onde localisée disparaît, ψ_0 devient délocalisée, ce qui revient à dire que les liaisons hydrogène se cassent.

Les valeurs thermodynamiques que l'on obtient dans la phase ADN B permettent de fixer les paramètres du modèle :

- Les paramètres géométriques du modèle, c'est -à -dire la valeur de la distance axiale $H = 3$ Åau repos et la distance $L = 6.9$ Åentre deux bases le long d'un brin, ont été choisis pour réobtenir les valeurs de la distance axiale $< h >_{T=25^oC} = 3.4$ Å[Gri 87]

D (eV)	E $(eV/\text{Å}^2)$	ΔG (k_BT)
0.15	0.74	0.762
0.16	4	0.825
0.17	12	0.691

Tableau 1

et de l'angle de twist $<\Theta>_{T=25}= 2\pi/10.4$ Å[Wan 79] mesurées dans l'ADN B à température ambiante.

- La constante de force du potentiel de Morse $D = 0.16eV$ et celle du potentiel d'empilement $E = 4eV/\text{Å}^2$ ont été choisies pour retrouver la température de dénaturation de la séquence homogène poly (dG-dT) poly(dA-dC): $T_m = 77^oC$ à 20 mM NaCl [Sae 84].
- Le choix de la constante de force du potentiel du squelette $K = 0.014\ eV/\text{Å}^2$ permet de retrouver la valeur $C = 84\,nm$ pour le module de torsion de l'ADN B à température ambiante.

Il faut remarquer que dans cette procédure d'ajustement des paramètres la plus grande incertitude est liée au choix de la constante E.

Trois paires possibles de paramètres (D,E) qui donnent convenablement $T_m = 77\ ^oC$ sont montrées dans le tableau 1 avec les énergies libres de dénaturation correspondantes. On a choisi le couple qui donne la valeur la plus grande pour l'énergie libre de dénaturation $\Delta G = 0.8k_BT$ (l'énergie libre de dénaturation connue à partir des mesures calorimétriques est de l'ordre de $\Delta G \approx 1k_BT$.) On peut facilement voir à partir du tableau 1 que E varie beaucoup par rapport à D et ΔG. Dans le chapitre suivant on détermine mieux E à travers la comparaison avec les résultats de spectroscopie Raman sur l'ADN.

La variation de l'angle de twist avec la température $\Delta\theta/\Delta T = -1.4\ 10^{-4} rad/K$, dans le modèle, est en bon accord avec le résultat experimental $\Delta\theta/\Delta T = -1.7\ 10^{-4} rad/K$ [Dep 75]. L'existence, à basse température, d'un état fondamental lié et d'un premier état excité non lié perdure en présence d'un couple différent de zero; la température de dénaturation devient soit plus élevée soit plus basse selon que le couple est positif ou negatif. On a tracé le diagramme de phase ADN B-ADN d dans le plan température-couple de torsion (fig. 3.18). Au-delà du point de transition pour $\Gamma = 0$ à $T = 77^o C$ on peut en tirer le couple qui donne la transition à température ambiante : $\Gamma = 1.4k_BT$, à comparer avec la valeur obtenue experimentalement [Str 98b] $\Gamma \simeq 2k_BT$. En plus, en définissant le surenroulement σ comme la différence relative entre les valeurs de l'angle moyen de twist en présence et en absence du couple, on a tracé les isothermes dans le plan surenroulement–couple (fig. 3.19). De cette manière on obtient des lignes horizontales de coexistence critique entre la phase ADN B et la phase ADN d, le paramètre qui change sur ces lignes étant le degré de surenroulement σ, légèrement négatif au début de la transition quand tout l'ADN est encore dans la phase ADN B et égal a -1 à la fin de la transition quand tout l'ADN est dans la phase ADN d. Non seulement on obtient un accord qualitatif de la description de la coexistence avec celle obtenuwe experimentalement, mais on a aussi la valeur du surenroulement critique à température ambiante auquel commence la transition : $\sigma = -0.01$ en bon accord avec le résultat expérimental $\sigma = -0.015$.

Les modes de vibration du modèle à température ambiante

Dans le chapitre 4 on a étudié les modes normaux instantanés du modèle à température ambiante (voir aussi [Coc 99b]). Ces modes donnent les vibrations de la liaison hydrogène, de la torsion et de la compression axiale autour des positions d'équilibre thermodynamique. Les prédictions théoriques sont comparées avec les résultats expérimentaux de spectroscopie Raman et de diffusion de neutrons. La compréhension des vibrations d'un système en présence de désordre thermique ou configurationnel est une tâche difficile et en general il n'est pas possible d' adopter un traitement analytique rigoureux pour résoudre les équations dynamiques. Par rapport aux approches déjà introduites pour étudier les modes de vibration de l'ADN (notamment la 'Modified Self Consistent Phonon Approximation (MSPA)' [Pro 95]) la simplicité du modèle permet ici de faire des calculs analytiques plus sophistiqués. En particulier dans la manière d'introduire le désordre thérmique : dans la MSPA les constantes élastiques effectives dépendent de la température mais les modes normaux gardent toujours la structure d'ondes planes; comme pour les phonons dans un cristal les relations de dispersion sont donc bien définies, la longueur de corrélation des modes est infinie et la règle de sélection sur le nombre d'onde donne un nombre discret de lignes dans les prédictions théoriques des spectres Raman; au contraire les systèmes thermiquement désordonnés, comme les matériaux amorphes, ont des modes normaux avec une longueur de cohérence finie. Leurs spectre de puissance est donc à largeur finie; par conséquent il n'y a pas de règle de selection sur le vecteur d'onde et le spectre Raman est continu.

L'approche que l'on utilise a été introduite dans l'étude de la dynamique de l'état liquide. L'idée est de partir d'une configuration choisie au hasard à l'équilibre thermodynamique; les équations du mouvement sont donc linéarisées autour de cette configuration initiale fixée ce qui perment de définir des modes normaux instantanés (INM) et leurs fréquences caractéristiques. L'histogramme des modes en fonction de la fréquence donne la densité de modes pour cette configuration initiale. Après avoir moyenné sur l'ensemble de Gibbs des configurations initiales, on obtient la densité de modes instantanés et sa dépendence en la fréquence, pour une température fixée. On obtient aussi des informations sur la structure des modes normaux instantanés : la longueur de cohérence et le nombre d'onde central du spectre de puissance (qui donne des pseudo-relations de dispersion).

D'un point de vue technique on utilise une approche déjà introduite en [Mon 99] pour l'étude d'un modèle désordonné unidimensionnel, qui rassemble des techniques (la méthode de la résolvante) developpées pour l'étude de la localisation, des techniques (la méthode des répliques) developpées pour l'étude de verres de spins, et également une méthode de fonction d'onde variationnelle.

Dans la première partie du chapitre, on décrit les expériences de Urabe et collaborateurs [Ura 81, Ura 85]. Ces derniers ont étudié, au moyen de la spectroscopie Raman, les modes de vibrations collectifs de l'ADN qui ont lieu sur une échelle de temps de l'ordre de 10^{-12} s (fréquences de l'ordre de 30 cm^{-1}) et qui impliquent donc des groupes d'atomes, à la différence des modes de vibrations des atomes individuels qui sont sur des échelles de temps de $10^{-14} s$.

- Dans la référence [Ura 81] (voir la figure 4.2) des molécules d'ADN en solution (10 mM phosphate buffer) montrent une bande de modes entre 50 et 100 cm^{-1} à température de $50^o C$ qui ont eté associés aux vibrations des paires de bases dans la liaison hydrogène.

- Dans la référence [Ura 85] (voir la figure 4.3) les modes à frequences encore plus basses ont été étudiés: sur l'ADN en fibre ils montrent un pic autour de 16 cm^{-1}. Ce dernier bouge vers des fréquences plus petites si l'on augmente le degré d'hydratation pour obtenir un gel et il ne peut pas être discerné de la diffusion élastique pour l' ADN en solution. Ces modes ont été associés aux vibrations d'une pile de paires de bases.

A température ambiante, comme à température nulle, on obtient des modes optiques radiaux et des modes acoustiques angulaires. La densité des modes optiques et acoustiques à température ambiante est comparée avec celle à température nulle.

- Pour les modes optiques on a analysé les deux premiers choix des paramètres dans le tableau 1 (qui correspondent à D=0.15 eV et D=0.16 eV).

  - A T=0 K la densité de modes est différente de zéro dans l'intervalle $\nu_-^0 = 72\ cm^{-1} < \nu < \nu_+^0 = 88\ cm^{-1}$ $\nu_-^0 = 74\ cm^{-1} < \nu < \nu_+^0 = 139\ cm^{-1}$ respectivement pour le premier et le deuxième choix (voir la figure 4.5) .
  - A T=300 K l'intervalle s'étend: $0\ cm^{-1} < \nu < 150\ cm^{-1}$ (figure 4.12) et respectivement $30\ cm^{-1} < \nu < 180\ cm^{-1}$ (figure 4.13) parce qu'on visite avec une probabilité finie aussi des configurations avec des énergies loin du minimum du potentiel.

  Les pseudo relations de dispersion sont représentées dans la figure 4.15, et la longueur de cohérence (figure 4.16) est dans la zone centrale du spectre respectivement $\xi(\nu) \simeq 0.7$ et $\xi(\nu) \simeq 4$ en unité de la distance axiale entre deux paires successives de bases. On peut remarquer que le deuxième choix est plus robuste par rapport au désordre thermique parce que l'interaction entre l'ouverture d'une paire de base et celle de la voisine, representée par la constante E, est plus grande.

- Pour les modes acoustiques

  - à T=0 K $\nu_-^0 = 0 < \nu < \nu_+^0 = 14\ cm^{-1}$

  - à T=300 K la densité des modes est representée sur la figure 4.17. Les modes stables sont dans l'intervalle $0 < \nu < 40\ cm^{-1}$ Les pseudo–relations de dispersion sont représentées dans la figure 4.18, et la longueur de cohérence (figure 4.19) est dans la zone centrale du spectre $\xi(\nu) \simeq 2$.

Il y a aussi des modes instables (figure 4.17, l'axe des fréquences négatives représente par convention des fréquences imaginaires) qui correspondent à 20 % des modes optiques et s'etendent jusqu'à $\nu = -20\ cm^{-1}$.

Les modes acoustiques dominent le régime de basses fréquences $\nu < 30\ cm^{-1}$ où par contre la densité des modes optiques est négligeable. Sur ces fréquences donc, les modes instantanés de vibration de l'axe de l'helice $h_n(r_n, r_{n-1}, \theta_n)$ coïncident avec les modes angulaires de torsion. Les expériences de diffusion de neutrons sur l'ADN en fibre permettent, en effet, d'observer des modes acoustiques dans le même régime de fréquence ($\nu < 30\ cm^{-1}$) de compression le long de l'axe [Gri 87]. Ceci est aussi en accord avec l'interpretation des modes observés par spectroscopie Raman dans le même régime comme les modes d'une pile de paires de bases [Ura 95].

La présence des modes instables affaiblit l'approche de linéarisation, il faudrait une analyse plus finie pour étudier à l'ordre non linéaire comment les modes instables sont couplés aves les modes stables; de plus à frequence $\nu < 30\ cm^{-1}$ la présence de la viscosité de l'eau devient importante. Pour ces raisons et à cause de l'absence de données sur ADN en solution la comparaison avec les résultats expérimentaux est difficile. Il faut cependant remarquer que l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence, pour les modes de vibration de l'axe de l'hélice, obtenue par diffusion de neutrons sur l'ADN en fibre est en bon accord avec la valeur $\xi(\nu) \simeq 2.$ calculée théoriquement [Gri 87]

Pour comparer les densités de modes avec les intensités Raman on les a renormalisées sur les figures 4.21 et 4.22 (pour le premier et le deuxième choix respectivement) pour des valeurs différentes du facteur de couplage lumière–vibration. L'intervalle des modes radiaux optiques ne dépend pas beaucoup de la renormalisation. Cela permet alors de donner la préférence au premier choix des paramètres du tableu 1, qui donne une bande de modes entre 50 et 100 cm^{-1}, suite à la comparaison avec le spectre Raman de la figure 4.2.

Dynamique non linéaire à température nulle

Dans le chapitre 5 sont brièvement présentés les premiers travaux faits pendant la thèse. Dans ces travaux on a étudié la dynamique non linéaire d'une première version du modèle en développant les équations du mouvement autour de la position d'équilibre à T=0 K. On a utilisé une approche nouvelle [Coc 99] pour chercher les solutions solitoniques de petite amplitude dans les reseaux vectoriels, à deux composantes dans notre cas.

Cette approche mélange la Multiple Scale Expansion (MSE) [Rem 85] avec les techniques utilisées en optique pour la recherche des solitons dans les fibres [New 92]. Les deux conditions, de faible amplitude et de faible dispersion de la vitesse de groupe du paquet d'ondes solution permettent deux développements parallèles pour la recherche des solutions des équations du mouvement :

- celui, en théorie des perturbations, du systeme linéaire qui donne les relations de dispersion autour du nombre d'onde central du paquet d'onde.
- celui de la nonlinearité dans une approximation itérative pour la recherche de la solution. Si on utilise le même paramètre d'expansion (ϵ) la nonlinearité peut compenser la dispersion dans l'équation non linéaire de Scrhödinger qu' on obtient à l'ordre ϵ^3 (5.16). De telle manière, on obtient des solutions localisées stables. On trouve, dans la première version du modèle [Bar 99a] comme dans la version finale, des solutions d'ouvertures localisées stables sous forme de breathers qui se propagent le long de la chaîne, couplées avec des déroulements de l'angle de twist sous forme d'un kink dans la variable angulaire. Le couplage dérive des termes cinétiques exprimés dans la lagrangien en variables polaires. Les amplitudes du breather radial et du kink des figures 5.3, 5.4 (solutions du modèle dans la version finale) sont de 0.04 Å et de 1.6 10^{-3} rad, l'ouverture est sur 6 paires de bases et l'énergie de cette ouverture est de l'ordre de 1 k_BT. Les solutions sont stables sur des temps de l'ordre de 10^{-9} s (voir figures 5.5, 5.6).

Traduction des légendes des figures citées

Fig. 1.16: Les images des deux formes possibles de l'ADN S, à partir des simulations de R. Lavery et A. Leburn [Leb96]. La forme obtenue dépend de la manière avec laquelle on tire sur la molécule. La forme B est représentée au milieu. De [All97].

Fig. 1.19: Structure d'une molécule d'ADN, 18 bases GC, sous deux formes : en bas l'ADN B, en haut la représentation de la nouvelle phase appelée ADN P, obtenue à partir des simulations de R. Lavery et collaborateurs, grâce au programe JUMNA, en imposant une torsion à la molécule. Le squelette sucre-phosphate, à l'intérieur de la molécule dans l'ADN P, est plus sombre. Au contraire les deux bases, à l'exterieur de la molécule dans l'ADN P, sont plus claires. De [Str99c].

Fig. 1.10: Allure de la courbe force–extension pour un ADN de λ-phage de longueur naturelle $16.4\mu m$ dans 150 mM NaCl, 10mM EDTA, pH 8.0. Pour $F < 10\,pN$ la solution de la WLC donnée en [Bus 94] avec la longueur de persistence $A = 53nm$ reproduit l'allure expérimentale. Pour des forces $10\,pN < F < 65\,pN$ entre en jeu le module de tension de l'ADN B. Le plateau à $F = 65\,pN$ indique la transition très coopérative vers la forme ADN S. De la référence [Smi96].

Fig. 1.14: Courbe de force–extension pour la région autour du plateau obtenue à

l'aide du modèle d'Ising. Les deux lignes correspondent à l'allure théorique avec $\omega = 2$ et $\omega = 2.9$; les points correspondent à l'allure expérimentale. De [Leg99b].

Fig. 1.15: La courbe force-extension obtenue avec la WLC extensible comparée avec l'allure, représentée par les points, obtenue expérimentalement dans [Clu96]. De [Mar98].

Fig. 1.21: A gauche : la courbe force–extension obtenue experimentalement [Str96] pour un λ DNA de $16\,\mu m$, $10mMPB$ surenroulé, respectivement positivement $\sigma > 0$ (en haut (a)) et négativement $\sigma < 0$ (en bas (b)). a) En augmentant le degré de surenroulement la force prend une valeur non nulle pour des extensions nulles. Le plateau de la force à $F = 3\,pN$ indique la transition structurelle vers le DNA P.
b)Le plateau de la force appara^à $F = 0.5\,pN$ et indique la transition structurelle vers l' ADN d.
A droite : la courbe force–extension obtenue théoriquement par J. Marko, en incluant la coexistence des états plectonèmiques, étendus, et dénaturés. De [Mar97].

Fig. 1.22: Courbe élongation vs. surenroulement $\eta = 94.8\,\sigma$, pour des forces de bas en haut $F = 0.116,\, 0.197\, 0.328\,pN$. Les points les plus petits sont les résultats expérimentaux, les points les plus grands dans la courbe la plus basse dérivent des simulations de Monte Carlo et les courbes pleines sont les résultats théoriques obtenus par Bouchiat et Mézard. De [Bou99].

Fig. 2.1 Représentation schématique du modèle introduit : chaque base est modèlisée par son rayon r_n, l' angle φ_n et la hauteur z_n. La distance axiale entre deux base successives et l'angle de twist sont respectivement indiqués par $h_n = z_n - z_{n-1}$ el $\theta_n = \varphi_n - \varphi_{n-1}$. La distance L entre deux bases adjacentes le long d'un brin est fixée. La distance axiale h_n est un coté du triangle rectangle dont les autres cotés sont la corde $c(r_n, r_{n-1}, \theta_n)$ et l'hypothénuse est L.

Fig. 2.2: $V_m(r)$ en unités de k_BT (à température ambiante) en fonction du rayon r. Les paramètres du potentiel sont $D = 0.16eV$,$a = 6.29\,\mathring{A}^{-1}$, R=10Å

Fig. 2.3: $V_s(r_n, r_{n-1})$ en unités de k_BT (à température ambiante) en fonction du rayon r_{n-1}, le rayon r_n est fixé à $10\,\mathring{A}$. Insert : le préfacteur $E\,e^{-b(r_n+r_{n-1}-2R)}$ en échelle semi-logarithmique en fonction de $(r_n + r_{n-1})/2$, il decro^en devenant négligeable sur un rayon moyen de $20\,\mathring{A}$. Les paramètres utilisés sont $E = 4eV/\mathring{A}^2$,$b = 0.49\,\mathring{A}^{-1}$, $R = 10\mathring{A}$.

Fig. 2.4: Potentiel $V_b(r_n, r_{n-1}, \theta_n)$ en unités de k_BT (à température ambiante) en fonction de l'angle de twist θ_n. Les rayons sont fixés, dans la figure du haut à $r_n = r_{n-1} = 10, 20, 60\,\mathring{A}$, dans la figure du bas à $r_n = r_{n-1} - 2\,\mathring{A} = 10, 20, 60\,\mathring{A}$. Dans les points (a) la distance axiale vaut $h_n = \sqrt{L^2 - (r_n - r_{n-1})^2}$ c'est-à-dire est maximale et égale à L dans la figure du haut, dans les points (b) la distance axiale est à sa valeur de

repos à température nulle $h_n = H = 3\,\text{Å}$ et le potentiel est nul. L'angle de twist θ_n en (b) est défini par $\cos\theta_n = (-L^2 + r_n^2 + r_{n-1}^2 + H^2)/2r_n r_{n-1}$. Dans la figure située en dessous, pour les valeurs des rayons qui minimisent le potentiel de Morse $r_n = R = 10\,\text{Å}$, l'angle de twist vaut $\Theta = 2\pi/10$, et décroît à zéro lorsque les rayons augmentent. En ouvrant une paire de bases par rapport à la suivante l'angle de twist auquel le potentiel est nul decroît (points (b) de la figure en bas). Pour $\cos\theta_n = (-L^2 + r_n^2 + r_{n-1}^2)/2r_n r_{n-1}$ $h_n^2 = 0$, au-delà le potentiel devient infini (points c).

Fig. 2.5: $V_b(r_n, r_{n-1}, \theta_n)$ en unités de k_BT (à température ambiante) en fonction du rayon r_{n-1}. Les rayons r_n sont fixés à $10, 20, 60\,\text{Å}$, pour chaque rayon, on a choisi deux angles, respectivement $\theta_n = 0.64, 0.63$, $\theta_n = 0.3, 0.2$,$\theta_n = 0.1, 0$, la première de ces valeurs donne des barrières de potentiel plus basses et est proche de la valeur qu'on obtient dans le minimum de la figure précédente pour $r_n = r_{n-1}$.

Fig. 3.10: $\psi_0^{\Gamma=0,T=298}$ (ligne pleine) est un état lié dans le potentiel de Morse , alors que $\psi_1^{\Gamma=0,T=298}$ (ligne pointillée) et $\psi_2^{\Gamma=0,T=298}$ (ligne avec tirets) sont des états non liés, étendus sur tout l'intervalle à disposition et sont analogues aux fonctions d'onde d'un processus de diffusion. Les énergies libres associées aux trois fonctions propres sont respectivement $f_0^{\Gamma=0,T=298} = 2.28k_BT$, $f_1^{\Gamma=0,T=298} = 3.11k_BT$, $f_2^{\Gamma=0,T=298} = 3.12k_BT$

Fig. 3.12: Allure en fonction de la température de l'énergie libre associée à l'état lié $f_B^{\Gamma=0,T}$ (ligne pleine) et à l' état non lié $f_d^{\Gamma=0,T}$ (ligne avec tirets). A $T_m = 77^oC$ les deux courbes se croisent et pour des températures supérieures l'état lié dispara^. La différence d'énergie libre à température ambiante donne l'énergie libre de dénaturation: $\Delta G = 0.83k_BT$.

Fig. 3.17: Diagramme de phase dans le plan T, Γ. A $\Gamma_c = 0$ $T_m = 77^oC$; et à $\Gamma_c = -0.035eV$ $T_m = 25^oC$.

Fig. 3.18: Les isothermes dans le plan σ,Γ montrent la coexistence entre les phases ADN-B (ligne verticale à gauche) et l'ADN-d (ligne verticale à droite). Insert: la ligne verticale à gauche définit une relation linéaire entre Γ et σ. La valeur du surenroulement critique à température ambiante est $\sigma_c = -0.01$.

Fig. 4.2: Dépendance en fonction de la température du spectre Raman de l'ADN dans un buffer Ph (10mM pH 7). Excitation: laser Ar+ à 4880 Å, les flêches indiquent la ligne d'émission naturelle du laser. De [Ura 81].

Fig. 4.3: Spectre Raman de l'ADN à fréquences très basses et pour différents degrés d'hydratation. L'intensité est reportée en échelle logarithmique. a: fibre (ADN à l'état solide, 100% d'humidité relative), b: gel 1 ($\sim 50w/w\%$), c: gel 2 ($\sim 30w/w\%$), d: solution ($\sim 5w/w\%$). La flêche indique le mode de fréquence le plus bas de l'ADN; ce mode est visible en a, b et c. De [Ura 85].

Fig. 4.12: Densité des modes radiaux optiques normalisée à un demi $\rho_r(\nu)$, pour $E = 0.74\, eV, D = 0.15\, eV/\text{Å}^2$ a $T = 300\, K$ (ligne pleine) et $T = 0\, K$ (ligne en pointillés).

Fig. 4.13: Densité des modes radiaux optiques normalisée à un demi $\rho_r(\nu)$, pour $E = 4\, eV, D = 0.16\, eV/\text{Å}^2$ a $T = 300\, K$ (ligne pleine). Remarquer que les petites oscillations dans la queue sont dues à un problème numérique, voir section 1.5.6, et $T = 0\, K$ (ligne en pointillés).

Fig. 4.15: Relations de dispersion $\nu_r(q)$ pour les modes radiaux optiques. Ligne pleine: $E = 0.74\, eV,\ D = 0.15\, eV/\text{Å}^2\ T = 300\, K$, Ligne en pointillés: idem à $T = 0\, K$. Ligne avec tirets: $E = 4\, eV\ \ D = 0.16\, eV/\text{Å}^2\ T = 300\, K$, Ligne mixte: idem à $T = 0\, K$.

Fig. 4.16: Inverse de la longueur de cohérence $\sigma_r(\nu)$ pour les modes radiaux optiques à $T = 300\, K$. Les paramètres sont $E = 0.74\, eV,\ D = 0.15\, eV/\text{Å}^2$ (ligne pleine) et $E = 4\, eV,\ D = 0.16\, eV/\text{Å}^2$ (ligne en pointillés).

Fig. 4.17: Densités des modes acoustiques de torsion et de compression axiale normalisée à un demi $\rho_\varphi(\nu)$, à $T = 300\, K$ (ligne pleine) et à $T = 0\, K$ (ligne en pointillés). Les courbes que l'on obtient pour les deux choix des paramètres D ed E sont indiscernables et égales à celle que l'on obtient en fixant les valeurs des rayons à $\{r_j = R\}$, voir (3.96). Les fréquences négatives représentent les modes instables.

Fig. 4.18: Relations de dispersion $\nu_\varphi(q)$ pour les modes acoustiques. Ligne pleine: $T = 300\, K$. Ligne pointillée: $T = 0\, K$.

Fig. 4.19: Inverse de la longueur de cohérence $\sigma_\varphi(\nu)$ pour les modes acoustiques à $T = 300\, K$.

Fig. 4.21: Spectres à $T = 300\, K$, pour $E = 0.74\, eV,\ D = 0.15\, eV/\text{Å}^2$ multipliés par différents coefficients de couplage lumière-vibrations $C(\nu)$: $C(\nu) = 1$ (ligne pointillée),$C(\nu) = \nu$ (ligne avec tirets), $C(\nu) = \nu^2$ (ligne mixte). Ligne pleine: spectre initial. Afin d'être à la même échelle, les courbes ont été multipliées par une constante de sorte quélles prennent toutes la valeur 1 en $\nu = 50\, cm^{-1}$. Les valeurs en ordonnée sont donc arbitraires.

Fig. 4.22: Spectres à $T = 300\, K$, pour $E = 4\, eV,\ D = 0.16\, eV/\text{Å}^2$ multipliés par différents coefficients de couplage lumière-vibrations $C(\nu)$: $C(\nu) = 1$ (ligne pointillée),$C(\nu) = \nu$ (ligne avec tirets), $C(\nu) = \nu^2$ (ligne mixte). Ligne pleine: spectre initial. Afin d'être à la même échelle, les courbes ont été multipliées par une constante de sorte quélles prennent toutes la valeur 1 en $\nu = 50\, cm^{-1}$. Les valeurs en ordonnée sont donc arbitraires.

Fig. 5.3: Breathers radiaux. Les paramètres utilisés pour obtenir cette solution sont $q = 0.1$, $\epsilon = 0.3$, $u_e = -0.1$, $u_c = 0.1$. L'amplitude est de 0.037Å tandis que la largeur à mi-hauteur est de six paires de bases.

Fig. 5.4: Kink angulaire. Les paramètres utilisés pour obtenir cette solution sont $q = 0.1$, $\epsilon = 0.3$, $u_e = -0.1$, $u_c = 0.1$. L'amplitude est de $8\,10^{-4} rad$ tandis que l'ouverture angulaire est sur six paires de bases.

Fig. 5.5 et 5.6: Evolution temporelle du breather radial donné par la solution de la figure 4.3 et du kink angulaire donné par la solution de la figure 4.4. Sur l'axe x est représenté l'indice de la paire de bases (nous nous sommes limités, pour obtenir une meilleure représentation à l'intervalle sur lequel l'amplitude de la solution est non nulle $120 < n < 160$). Sur l'axe y est représenté le temps en u.t., ($1 u.t. = 1.02\ 10^{-14} s$). Même si les temps supérieurs ne sont pas montrés, nous avons vérifié la stabilité de la solution jusqu'aux temps de l'ordre de $10^{-9} s$,. Sur l'axe z est montrée l'amplitude de la solution. La solution (breather+kink) se propage le long de la chaîne à une vitesse de $0.2\ b.p./10^{-12}\ s$.