

# THESE

Présentée devant l'université de Bourgogne  
pour obtenir le titre de

## DOCTEUR EN PHYSIQUE

(arrêté du 23 novembre 1988)

### DYNAMIQUE NON LINEAIRE ET MECANIQUE STATISTIQUE

### D'UN MODELE D'ADN

par

**Thierry DAUXOIS**

Soutenance : le 6 janvier 1993 devant la commission d'examen

<b>M. REMOISSENET</b>	Professeur à l'université de Bourgogne	Président
<b>S. AUBRY</b>	Directeur de Recherche au CEA (Saclay)	Rapporteur
<b>C. REISS</b>	Directeur de Recherche au CNRS (Paris)	Rapporteur
<b>C.R. WILLIS</b>	Professeur à l'université de Boston (USA)	Rapporteur
<b>A.R. BISHOP</b>	Directeur de Recherche (Los Alamos, USA)	Examineur
<b>J-P HANSEN</b>	Professeur à l'ENS Lyon (IUF)	Examineur
<b>M. PEYRARD</b>	Professeur à l'ENS Lyon	Directeur de thèse

Michel PEYRARD m'a proposé ce travail et l'a dirigé ; il a su me faire profiter de son expérience et de son enthousiasme pour la recherche et m'a donné l'opportunité de travailler au "Center for Nonlinear Studies" de Los Alamos ; je le remercie très chaleureusement.

Le séjour au CNLS a été encore plus fructueux grâce à la présence d'Alan BISHOP qui m'a accueilli et m'a donné de nombreux conseils. Je le remercie vivement de son invitation et d'être venu examiner ce travail.

Je suis également très reconnaissant à Serge AUBRY, Claude REISS et Chuck WILLIS qui ont accepté d'être rapporteurs et m'ont fait profiter de leurs connaissances en biologie ou en physique non linéaire.

Jean-Pierre HANSEN et Michel REMOISSENET m'ont fait l'honneur de faire partie du jury : qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Enfin, J'ai particulièrement apprécié la gentillesse et l'aide des membres des laboratoires OSC, CNLS et de l'ENS Lyon, et je ne saurais oublier ma famille et mes amis qui, par leurs encouragements et leur amitié, ont contribué à leur manière à l'accomplissement de ce travail.

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>A. LA MOLECULE D'ADN ET SES MODELES</b> .....	<b>13</b>
A.1. L'ADN DES BIOLOGISTES ...	15
A.1.1. Structure statique .....	15
A.1.2. Dynamique .....	18
A.1.2.a. Introduction .....	18
A.1.2.b. Réplication et transcription .....	19
A.1.2.c. Dénaturation thermique .....	20
A.1.2.d. Fluctuationnal openings et Breathers .....	22
A.2. ... FACE A CELUI DES PHYSICIENS .....	25
A.2.1. Introduction .....	25
A.2.2. Approche numérique .....	25
A.2.3. Modèle d'Ising .....	26
A.2.4. Les différents modèles non linéaires .....	28
A.2.4.a. Introduction .....	28
A.2.4.b. Transition de conformation .....	29
A.2.4.c. Rotation ou torsion .....	30
A.2.4.d. Mouvement longitudinal .....	31
A.2.4.e. Mouvement transversal .....	31
<b>B. DYNAMIQUE ET MECANIQUE STATISTIQUE</b> .....	<b>33</b>
B.1. LE MODELE .....	35
B.1.1. Présentation .....	35
B.1.2. Le choix des paramètres .....	38
B.1.3. Relation de dispersion .....	39
B.2. INTEGRALE DE TRANSFERT .....	40
B.2.1. Fonction de partition .....	40
B.2.2. Valeur moyenne .....	42
B.2.3. Calcul dans l'approximation des milieux continus .....	42
B.2.4. Calcul numérique exact .....	45
B.2.5. Résultats .....	46
B.3. DYNAMIQUE MOLECULAIRE .....	50
B.3.1. Simulation à température constante : méthode de Nosé .....	50
B.3.2. Résultats .....	53
B.3.3. Facteur de structure .....	56
B.3.4. Etude de la dénaturation .....	59
B.3.5. Capacité calorifique .....	62
B.4. METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT .....	64
B.4.1. Introduction .....	64
B.4.2. Principe .....	65
B.4.3. Calcul de $\mathcal{F}_0$ .....	66
B.4.4. Premier ordre .....	67
B.4.5. Deuxième ordre .....	71
B.5. CONCLUSION .....	79

<b>C. DESCRIPTION DES OUVERTURES.....</b>	<b>81</b>
C.1. DESCRIPTION DES ETATS OUVERTS .....	83
C.2. SOLUTIONS BREATHERS STATIQUES.....	87
C.2.1. Introduction : les breathers et la discrétisation.....	87
C.2.2. Modèle et excitations du système.....	89
C.2.2.a. Présentation du système.....	89
C.2.2.b. Solutions oscillantes du système.....	91
C.2.2.c. Solutions de grande amplitude .....	94
C.2.3. Dynamique d'un breather discret .....	98
C.2.4. La solution breather discrète .....	102
C.2.4.a. Le formalisme de la méthode des fonctions de Green .....	102
C.2.4.b. Résultats numériques .....	105
C.2.5. Application à l'ADN et conclusion.....	107
C.3. PROPAGATION, IMPURETES.....	108
C.3.1. Breather décentré .....	108
C.3.2. Expression analytique approchée .....	109
C.3.3. Barrière de Peierls-Nabarro .....	112
C.3.4. Impuretés .....	116
C.3.4.a. Mode linéaire.....	116
C.3.4.b. Interactions des breathers avec les impuretés .....	117
<b>D. DENATURATION INDUITE PAR L'ENTROPIE.....</b>	<b>121</b>
D.1. INTRODUCTION .....	123
D.2. EXTENSION DU MODELE .....	124
D.3. INTEGRALE DE TRANSFERT .....	125
D.4. DYNAMIQUE MOLECULAIRE .....	128
D.4.1. Taux de dénaturation .....	128
D.4.2. Breathers et nucléation .....	129
D.5. METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT .....	134
D.5.1. Régime haute température.....	134
D.5.2. Calcul au premier ordre .....	134
D.5.3. Calcul au deuxième ordre .....	137
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>141</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>145</b>
I- MODES NORMAUX .....	147
II- VALEURS MOYENNES POUR LA METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT .....	149
II-1. Calcul de $\langle e^{-a(u_k+u_l)} \rangle$ .....	149
II-2. Calcul de $\langle e^{-a(2u_k+u_l)} \rangle$ .....	150
II-3. Calcul de $\langle u_l^2 e^{-au_k} \rangle$ .....	150
III- LA SOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER NON LINEAIRE POUR $PQ > 0$ .....	152

IV- APPROXIMATION SEMI-DISCRETE .....	154
V- CALCUL DE LA FONCTION DE GREEN LORSQUE $N \rightarrow +\infty$ .....	156
VI- VALEURS MOYENNES DANS LE CAS DU COUPLAGE ANHAR- MONIQUE .....	157
VI-1. Calcul de $\Delta = \langle (u_l - u_{l+1})^2 (u_k - u_{k+1})^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1} + u_l + u_{l+1})} \rangle$ .....	157
VI-2. Calcul de $\Gamma = \langle (u_k - u_{k+1})^2 (u_\ell - u_{\ell+1})^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle$ .....	161
VI-3. Calcul de $\Theta = \langle (u_k - u_{k+1})^2 e^{-au_\ell} e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle$ .....	162
VI-4. Calcul de $\Xi = \langle (u_k - u_{k+1})^2 u_\ell^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle$ .....	163
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>165</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>166</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>170</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>171</b>
<b>PUBLICATIONS DE LA THESE.....</b>	<b>172</b>



# INTRODUCTION

La découverte de la structure de l'acide désoxyribonucléique (ADN) a mis en valeur la relation entre structure et fonction en biologie moléculaire. Cette relation est désormais bien établie et utilisée quotidiennement dans les entreprises pharmaceutiques à la recherche de nouvelles molécules. Cependant, il est de plus en plus clair que la structure **statique** ne détermine pas à elle seule la fonction biologique de la molécule : une **dynamique** complexe résulte de toutes les interactions de la molécule (liaisons covalentes, forces répulsives, liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques entre groupes chargés, effets hydrophobes et forces de répulsion). Pour une description complète, il est donc important de déterminer comment les fluctuations de la structure entrent en jeu et d'évaluer leurs amplitudes et leurs échelles de temps caractéristiques. Historiquement, les expériences d'échanges de proton ont fourni les premières mises en évidence de l'existence de fluctuations conformationnelles ; plus récemment, un large registre de méthodes expérimentales (RMN, spectroscopie infrarouge ou Raman) a été utilisé pour étudier les mouvements des molécules biologiques. Cependant, ce sont d'abord les applications de méthodes théoriques, particulièrement les méthodes de simulation par dynamique moléculaire<sup>[1,2]</sup>, qui ont initié le changement conceptuel, permettant le passage de la description statique des molécules biologiques à une description dynamique.

La transcription de l'ADN est l'exemple typique pour lequel la dynamique de la molécule est essentielle aux fonctions biologiques, puisque la double hélice doit s'ouvrir localement pour exposer ses bases aux réactions chimiques. Ce processus est cependant très complexe, puisqu'il est initié par un enzyme, et sa modélisation est hors de portée à l'heure actuelle. La dénaturation thermique possède certaines ressemblances avec la transcription puisqu'elle démarre localement par la formation de "bulles de dénaturation", analogues aux ouvertures locales de la transcription : étudier la dénaturation thermique est par conséquent une étape préliminaire importante avant la compréhension de la transcription. La dénaturation (ou fusion thermique) est la séparation des deux brins complémentaires de la molécule. Elle peut être initiée en chauffant ou en changeant le facteur ionique du solvant. Elle a été étudiée expérimentalement de manière intensive et certains modèles<sup>[3]</sup> ont été proposés pour expliquer les courbes de dénaturation compliquées, obtenues expérimentalement. Cependant, ces modèles sont essentiellement du type Ising, c'est-à-dire que la paire

proche ne peut bien évidemment pas reproduire la dynamique complète de la dénaturation et elle est en outre dépendante de paramètres phénoménologiques comme la probabilité d'ouverture ou leur caractère coopératif.

Par ailleurs, la dynamique **non linéaire** de l'ADN a été récemment le sujet de nombreuses recherches, fondées sur l'idée que l'énergie vibrationnelle pourrait être localisée dans des excitations de type onde solitaire. Cette idée, suggérée à l'origine par Englander *et al*<sup>[4]</sup> pour expliquer les états ouverts de la molécule d'ADN, a provoqué de nombreuses études utilisant les solutions solitons : la transition entre les formes A et B ou le transport de l'énergie le long de la molécule<sup>[5,6,7]</sup>. La plupart de ces travaux se sont limités à l'étude de la **propagation** de solitons le long de la double hélice, alors que les fonctions biologiques de l'ADN ne nécessitent pas obligatoirement un transport le long de la molécule. Par conséquent, bien qu'il soit clair qu'un modèle réaliste mettra en évidence des effets non linéaires du fait des mouvements de très grande amplitude et de la nature des couplages, la propagation d'excitations le long de la molécule n'est pas une nécessité. En ce qui concerne la dénaturation (et la transcription), nous sommes plutôt intéressés par la **formation et la croissance** de ces excitations : c'est la principale question que nous voulons étudier dans cette thèse, grâce à une extension des modèles d'Ising utilisant une description de la molécule limitée aux degrés de liberté les plus importants.

Malgré la simplicité du modèle par rapport à la structure de l'ADN réel, celui-ci procure une description qualitative satisfaisante de la dynamique. Nous allons également essayer d'en mener une étude physique complète. D'une part, nous décrirons l'évolution de la molécule sous l'effet de la température d'un point de vue **thermodynamique** en utilisant deux approches complémentaires de la mécanique statistique : la méthode de l'intégrale de transfert et celle des phonons "self-consistent". D'autre part, par des études tant analytiques que numériques, nous étudierons la **dynamique** de la molécule en contact ou non avec un bain thermique. Nous essaierons également de comprendre comment un système unidimensionnel, sans interaction à longue portée, peut subir une transition rapide. Ceci nous conduira à tenir compte des effets coopératifs introduits dans les modèles d'Ising de l'ADN et à les justifier au niveau microscopique. La température et la rapidité de la dénaturation seront alors très significativement réduites. Une fois encore, l'importance des résultats dépassera le cas particulier de la modélisation de l'ADN puisqu'ils révéleront qu'un simple système unidimensionnel, à interactions à courte portée, peut avoir une transition extrêmement étroite.

Par ailleurs, pour des températures bien au-dessous de la température de dénaturation, l'ADN est le siège de mouvements de grande amplitude : les ouvertures momentanées ("fluctuational openings"). Les paires de bases s'ouvrent pendant un temps très court puis se referment. Ces mouvements sont importants puisque, lorsque les paires de bases



localement la structure de l'ADN et causant donc un défaut dans la séquence : ce processus a été proposé comme un mécanisme possible de la carcinogénèse<sup>[8]</sup>. Les fluctuations d'ouverture peuvent donc être considérées comme des précurseurs intrinsèques de la dénaturation. Pour les modéliser, nous nous sommes intéressés aux solutions localisées oscillantes périodiques, les “breathers”, qui forment un sous-ensemble des solitons. Ce terme soliton, souvent utilisé abusivement, regroupe les excitations non linéaires localisées des systèmes totalement intégrables, *i.e.* ayant un nombre infini de lois de conservation. Dans ces exemples très rares, les excitations ont la propriété caractéristique de pouvoir se croiser sans être affectées par la collision : elles sont stables et n'interagissent mathématiquement que par un éventuel déphasage. Dans un grand nombre de cas, ce sont des ondes solitaires, c'est à dire des excitations localisées spatialement, ayant un haut degré de stabilité en forme et durée de vie. On en distingue deux grandes familles : les solitons topologiques, pour lesquels le caractère physique ou structurel du système est modifié par le passage du soliton, et les solitons non topologiques, pour lesquels les états initial et final sont identiques.

Pour fixer les idées, considérons l'équation de sine-Gordon :

$$u_{tt} - c_0^2 u_{xx} + \omega_0^2 \sin u = 0 \quad . \quad (01)$$

- Pour de petites fluctuations autour d'un multiple de  $2\pi$ , on obtient les solutions linéaires phonons  $u = 2n\pi + a_0 \cos(\omega t - qx)$ , où la pulsation  $\omega^2 = \omega_0^2 + c_0^2 q^2$  se situe toujours au dessus de  $\omega_0$ . Dans cette solution, il n'y a pas d'équilibre entre dispersion et non linéarité et c'est une onde essentiellement dispersive. Les phases de la non linéarité et de la dispersion étant les mêmes, les deux termes agissent simultanément pour disperser l'onde ; dans le cas des solitons, en revanche, l'équilibre entre la dispersion et la non linéarité permet à l'excitation de préserver sa forme.

- Il existe des solutions topologiques, de type kinks,  $u = 2n\pi + 4 \tan^{-1} \exp[\pm \xi^{-1}(x - vt)]$  qui connectent  $2n\pi$  à  $2(n+1)\pi$  sur une région de largeur  $2\xi$ . Les solitons topologiques ont fréquemment pour nom : “kinks”, parois de domaine, . . . , “instantons”. Ils sont localisés spatialement et sont stables statiquement et dynamiquement ; l'exemple typique est celui d'une paroi de domaine dans un matériau ferromagnétique.

- Il existe également les solutions localisées de type breathers, qui ont une oscillation interne :

$$u = 4 \tan^{-1} [A \cos \omega \gamma (t - vx/c_0^2) / \cosh 2\eta \gamma (x - vt)] \quad ,$$

où  $A = 2\eta c_0 / \omega$ ,  $\omega^2 = \omega_0^2 - 4\eta^2 c_0^2$  et  $\gamma = (1 - v^2/c_0^2)^{-1/2}$ . On peut noter que la pulsation du breather dépend de son amplitude et se situe toujours sous le bas de la bande de phonons : le breather est donc analogue à un état lié. On peut remarquer également que l'amplitude

entre la dispersion et la non linéarité permet à l'excitation de préserver sa forme. En revanche, le breather ne nécessite aucune énergie d'activation : son énergie se situe entre zéro et celle de deux kinks au repos, puisque le breather de sine-Gordon peut être vue comme la somme d'un kink et d'un antikink.

L'étude des solitons a connu un développement extraordinaire durant les vingt dernières années ; de nombreux progrès ont été accomplis tant du point de vue mathématique – la théorie de l'“Inverse Scattering Transform” permet ainsi d'obtenir de manière extrêmement élégante ce type de solutions – qu'au niveau de leur utilisation pour décrire des phénomènes physiques : les parois de domaine dans les matériaux ferromagnétiques, la propagation de vagues dans les canaux ou les océans, les dislocations dans les cristaux, . . . . Mais l'essentiel des travaux a été mené sur des équations aux dérivées partielles comme l'équation (01). Lorsque le système considéré est un réseau, les équations qui gouvernent son évolution sont discrètes. L'équation discrète qui correspondrait à (01) serait par exemple la suivante :

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} - \frac{c_0^2}{\ell^2} (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + \omega_o^2 \sin u_n = 0 \quad . \quad (02)$$

Une solution analytique exacte au problème discret ne peut être obtenue que dans le cas très particulier du réseau de Toda<sup>[9]</sup>. Dans les autres cas, les solutions analytiques ne sont que des approximations qui considèrent que les phénomènes envisagés varient suffisamment lentement dans l'espace pour être considérés comme continus à l'échelle d'observation microscopique. Dans les années 80, de nombreux travaux ont justement concerné les modifications introduites par la **discrétisation** sur les conditions d'existence et sur les propriétés de ces solutions. Après les progrès importants effectués sur les kinks dans les systèmes discrets, comprendre l'effet de la discrétisation sur les **breathers** est devenu ces dernières années un des objectifs majeurs de la physique de ces excitations. Takeno *et al*<sup>[10]</sup> se sont ainsi intéressés aux modes localisés qui existent dans un réseau, à cause des effets de la discrétisation. Parallèlement à notre étude, Remoissenet *et al*<sup>[11]</sup> ont mis en évidence que, dans des réseaux bidimensionnels, l'énergie avait une forte tendance à se localiser dans des excitations oscillant à une fréquence sous la bande de phonons ; ces modes, dits solitons de gaps, s'avèrent en outre extrêmement stables. Enfin, dans la limite anti-intégrable perturbée, Aubry<sup>[12]</sup> s'est intéressé récemment aux conditions d'existence des breathers dans les systèmes fortement discrets. Convaincus de l'importance théorique de ces études et de la possibilité de modéliser les ouvertures fluctuantes de la molécule d'ADN par ces breathers (modes localisés ou solitons de gap), nous allons nous intéresser dans cette thèse à l'effet de la discrétisation sur les breathers.

Si la discrétisation intervient déjà dans le cas des breathers statiques, son rôle est encore plus important lorsqu'ils sont mobiles. En effet, contrairement aux systèmes

constante mais oscille en fonction de la position du breather dans le réseau. L'amplitude de cette oscillation a été appelée barrière de Peierls Nabarro (PN) dans la théorie des dislocations. Pour que l'excitation ne reste pas piégée sur un site donné, et donc puisse se propager tout le long du réseau, il faut qu'elle puisse franchir cette barrière, donc posséder une énergie cinétique suffisante. En résumé, la propagation de modes breathers va donc impliquer trois échelles de temps, définies par les trois pulsations suivantes : la pulsation propre du breather, celle du bas de la bande de phonons qui caractérise le réseau et celle liée à la rencontre d'un breather avec le réseau, pendant sa propagation.

Le plan de cette thèse s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier, nous présentons la molécule d'ADN et les excitations dont elle est le siège. Nous rappelons ensuite les différentes approches proposées pour décrire les mouvements de la molécule. Dans la deuxième partie, après avoir précisé notre modèle, nous étudions sa dynamique, en contact avec un bain thermique, ainsi que sa mécanique statistique. Dans la troisième section, nous nous attachons à décrire les excitations non linéaires du modèle ; l'effet de la discrétisation sur les breathers sera notre principale préoccupation. Enfin, dans la dernière partie, nous présentons une extension du modèle incluant, au moyen d'un couplage anharmonique entre plus proches voisins, des effets coopératifs indispensables pour une bonne modélisation.



**CHAPITRE A.**

**LA MOLECULE D'ADN ET SES MODELES**

<b>A. LA MOLECULE D'ADN ET SES MODELES .....</b>	<b>13</b>
A.1. L'ADN DES BIOLOGISTES ... ..	15
A.1.1. Structure statique.....	15
A.1.2. Dynamique .....	18
A.1.2.a. Introduction.....	18
A.1.2.b. Réplication et transcription.....	19
A.1.2.c. Dénaturation thermique .....	20
A.1.2.d. Fluctuationnal openings et Breathers .....	22
A.2. ... FACE A CELUI DES PHYSICIENS .....	25
A.2.1. Introduction .....	25
A.2.2. Approche numérique .....	25
A.2.3. Modèle d'Ising .....	26
A.2.4. Les différents modèles non linéaires .....	28
A.2.4.a. Introduction .....	28
A.2.4.b. Transition de conformation .....	29
A.2.4.c. Rotation ou torsion .....	30
A.2.4.d. Mouvement longitudinal.....	31
A.2.4.e. Mouvement transversal.....	31

### A.1.1. Structure statique

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est un long polymère formé de deux hélices qui s'enroulent l'une autour de l'autre, et constituées de nucléotides liés entre eux par des liaisons covalentes. La composition d'un acide nucléique est déterminée par la **séquence de nucléotides le long de la chaîne polypeptidique**. Dans le cas de l'ADN, les monomères constitutants de la chaîne sont des désoxyribonucléotides, deux d'entre eux sont des purines (Adénosine et Guanosine) formées d'un cycle à cinq atomes accolé à un cycle à six atomes ; les deux autres sont des pyrimidines (Cytosine et Thymine) constituées d'un seul cycle à six atomes. Un nucléotide est constitué de trois fragments moléculaires : sucre, phosphate et base. Le sucre (désoxyribose), connecté à une des quatre bases, forme un des quatre nucléosides normaux ; lorsque celui-ci est relié à un phosphate, on a un nucléotide. On peut noter que cette unité n'est pas seulement le monomère de l'ADN ou de l'ARN puisque, isolée, elle peut avoir des fonctions biochimiques totalement différentes dans la cellule. Le squelette sucre-phosphate se trouve, quant à lui, à la périphérie de l'hélice. Chaque base d'une paire est liée au squelette par une liaison covalente, mais les sites de fixation des deux bases d'une même paire ne sont pas situés exactement l'un en face de l'autre. La double hélice présente donc, à sa surface, deux dépressions que l'on appelle le grand et le petit sillon.

Les séquences de liaisons simples entre nucléotides successifs confèrent au squelette une certaine flexibilité puisque les rotations de torsion autour de ces liaisons sont assez libres : cette flexibilité est néanmoins restreinte par la configuration tridimensionnelle que prend l'ADN. Les deux chaînes polypeptidiques forment deux hélices reliées par les **liaisons hydrogènes entre les bases** qui s'apparient entre guanine et cytosine d'une part, et entre adénine et thymine d'autre part. Cette double hélice, qui possède une structure complémentaire dans les brins qui la composent, contient donc la même information dans les deux brins maintenus entrelacés.

La double hélice d'ADN peut adopter diverses conformations<sup>[13]</sup> dont il existe plusieurs familles. Les structures les plus caractéristiques de la double hélice sont les formes A, B et Z. Les hélices dites A et B sont des hélices droites (l'hélice tourne autour de son axe dans le sens inverse des aiguilles d'une montre). Ce sont les premières conformations à avoir été décrites<sup>[14,15]</sup>. Ces deux structures diffèrent principalement par le positionnement des paires de bases autour de l'axe de l'hélice et par l'inclinaison du plateau formé par les bases, par rapport à cet axe. Dans l'hélice B, les plateaux de bases sont inclinés par rapport à l'axe de l'hélice d'une quinzaine de degrés et éloignés de l'axe. Chaque paire de bases tourne d'un angle de trente-six degrés autour de l'axe de l'hélice par rapport à la

complet. Le grand sillon de l'hélice A est profond et large, son petit sillon presque plat. Le petit sillon de l'hélice B est plus étroit et creux, le grand sillon très large. La forme B est stable pour environ 92% d'humidité relative et dans des solutions de faible force ionique, alors que la forme A est stable pour environ 75% d'humidité relative et requiert la présence de sodium, potassium ou césium comme contre-ion. Ce sont, de préférence, les régions riches en A-T qui adoptent la forme B. Enfin, le spectre de diffraction aux rayons X de l'ADN a montré que, dans la forme B, les bases sont espacées à intervalles réguliers de  $0.34 \text{ nm}$ , le long de l'axe de l'hélice. Il existe d'autres variantes de la double hélice droite<sup>[16]</sup> désignées par les lettres successives de l'alphabet (il existe même des ADN à trois brins). La forme Z, découverte plus récemment<sup>[17]</sup>, est une hélice gauche. Elle a quelques particularités importantes : l'unité de répétition est le dinucléotide et non plus la paire de bases comme dans les formes classiques, le grand sillon est inexistant et le squelette sucre-phosphate zigzague à la surface de l'hélice (d'où le nom). On rencontre cette forme dans des conditions très particulières : fortes concentrations de sels en solution, contraintes de torsion à l'état natif, méthylation des cytosines . . . . Ce sont, de préférence, les séquences alternées en purines et pyrimidines qui adoptent la forme Z.

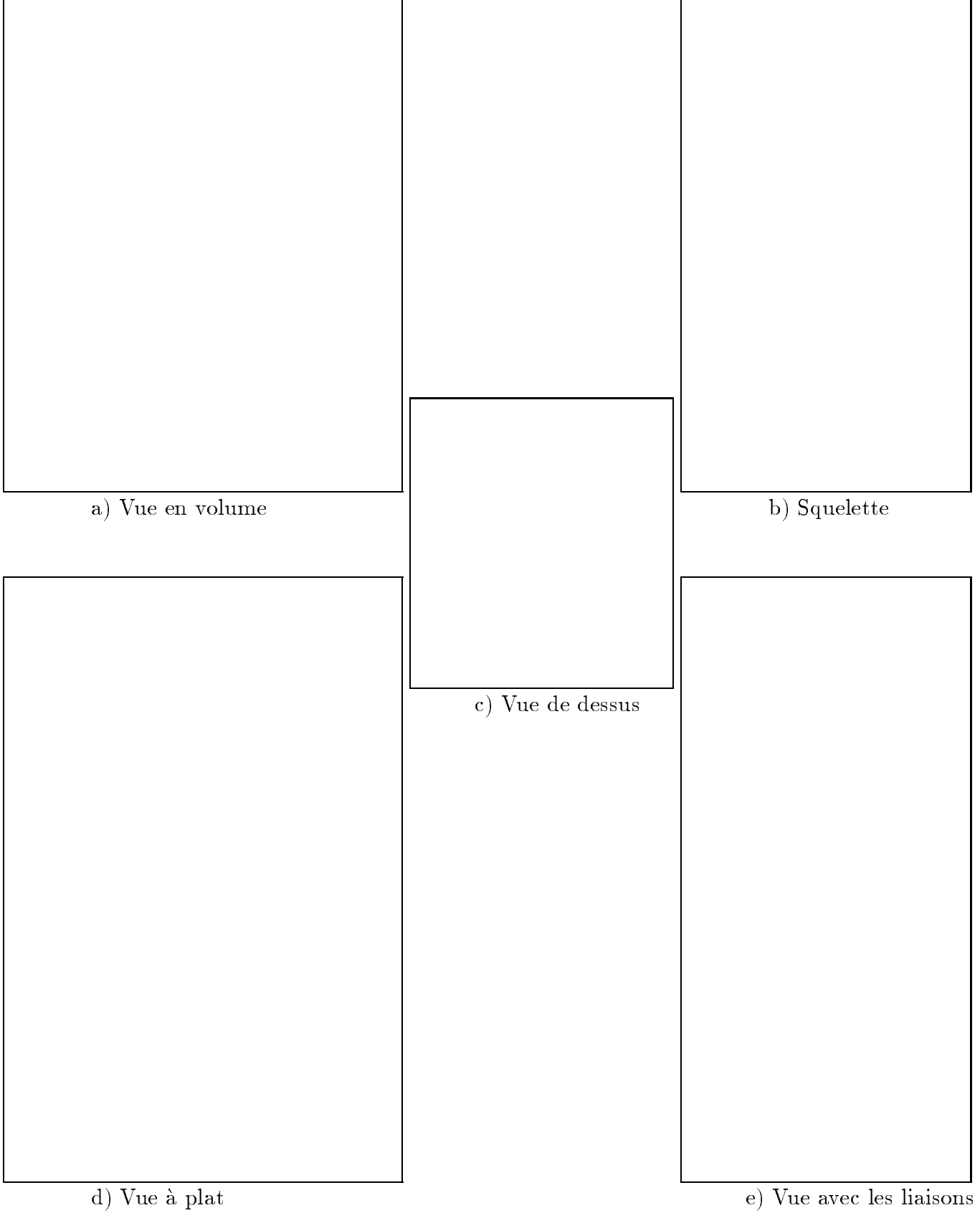
Un deuxième facteur important de stabilisation de la structure résulte de l'empilement des bases. Les interactions entre bases sont de deux types :

- Celles liant deux bases d'une même paire : liaisons hydrogènes.
- Celles orthogonales à ce plan : interactions d'empilement (ou "base stacking").

Les deux peuvent être mesurées expérimentalement et ont été l'objet de recherches détaillées, notamment pour l'étude du code génétique. Enfin, il y a toute une variété **d'interactions électrostatiques** qui concourent à stabiliser la structure. Par exemple, les cations polyvalents (magnésium, polyamines) ont tendance à se fixer sur des sites spécifiques et à créer des ponts entre groupes chargés négativement, particulièrement les phosphates. Certains sites de la molécule peuvent également, selon les conditions, être reliés par des ponts de molécules d'eau ; ces "filaments" relient deux zones appartenant à deux brins différents et introduisent un couplage à plus longue distance que les interactions entre bases.

Nous avons décrit la double hélice comme une molécule linéaire mais, *in vivo*, l'ADN a généralement une structure fermée sans extrémité libre ni coupure d'aucun des deux brins (ADN fermé) : la molécule est, soit circulaire, les deux extrémités étant liées l'une à l'autre, soit en forme de boucle, les extrémités étant liées à une matrice<sup>[13]</sup>. Les changements de conformation de tout ou d'une partie de l'ADN sont induits par des modifications de l'environnement ou des contraintes sur l'ADN, différentes conformations coexistant au sein d'un même polymère<sup>[18]</sup>.





**Fig.A.1 : Représentation de l'ADN**

### A.1.2.a. Introduction

Durant les vingt dernières années, une attention soutenue a été portée sur les aspects dynamiques de la structure et du fonctionnement des protéines et des acides nucléiques. En effet, si l'on considère les processus biologiques faisant intervenir l'ADN - par exemple lors de la duplication, de la transcription ou du copiage en un seul brin d'ADN - il est clair que, dans une cellule, des déenroulements localisés ont lieu à certains instants en tout point de l'ADN. Ces déenroulements peuvent prendre la forme d'ouvertures oscillantes fortement localisées de paires de bases, ou provoquer la séparation des deux brins sur une grande région. De manière similaire, plusieurs travaux des années 50 reconnurent que le fait de chauffer des solutions d'ADN au dessus de la température ambiante donnait lieu à une ouverture coopérative des brins interenroulés, connue sous le nom de dénaturation thermique.

Mais les processus biologiques impliquant l'ADN ont lieu généralement vers 30-40 degrés Celsius, c'est-à-dire beaucoup plus bas que la zone de transition. A ces basses températures, l'ADN est majoritairement une double hélice, liée par les liaisons hydrogènes, mais le mouvement brownien provoque des ouvertures fluctuantes spontanées de paires de bases. Une compréhension de ce processus nécessite une compréhension de l'ouverture des paires de bases à des températures inférieures à la température de transition.

La recherche en dynamique biomoléculaire a été largement stimulée par des travaux théoriques ainsi que par de nouvelles techniques expérimentales qui fournissent des informations détaillées sur la dynamique en biologie. On distingue des mouvements rapides de faible amplitude ainsi que des mouvements de grande amplitude, impliquant des déplacements collectifs de plusieurs atomes, qui sont généralement sur-amortis par l'interaction avec le solvant. Il est intéressant et important de connaître les ordres de grandeur des temps et des amplitudes caractéristiques des mouvements principaux dans la molécule d'ADN afin de déterminer les degrés de liberté à prendre en compte dans la modélisation.

Des études résumées dans le tableau<sup>[19]</sup> ci-dessous, émergent certains principes assez clairs. Les atomes ont individuellement des mouvements vibrationnels rapides et d'amplitude faible (dizième de picoseconde et d'angström), superposés aux mouvements plus lents, de grande amplitude, des groupes d'atomes dans leurs cages définies par des potentiels évoluant lentement. Comme certaines études des mouvements rapides dans les protéines et les acides nucléiques ont montré que les déplacements atomiques présentent certaines similitudes avec ceux observés dans les liquides ou les solides, il est utile de considérer les caractéristiques générales de ces derniers comme point de référence pour les processus biologiques correspondants.

<b>Mouvement</b> .....	<b>Dimension</b> (Å)	<b>Amplitude (Å)</b> <b>du mouvement</b>	<b>Log<sub>10</sub>temps (s)</b> <b>caractéristique</b>
entre atomes liés .....	2 à 5	0.01 à 0.1	-14 à -13
longitudinal des bases	5	0.1	-14 à -13
latéral des bases ....	5	1	-13 à -12
Stretching global ....	10 à 300	0.3 à 3	-13 à -11
Pucker du sucre .....	5	2	-12 à -9

### A.1.2.b. Réplication et transcription

Deux types d'informations génétiques, codées et interprétées de manières très différentes, sont portées dans la double hélice d'ADN :

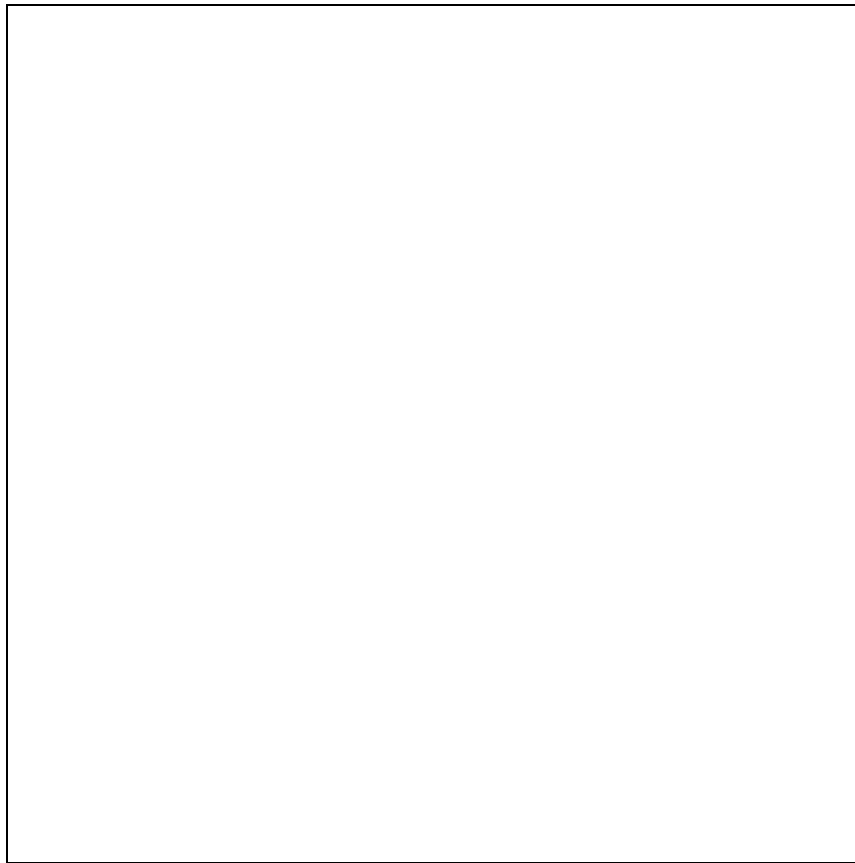
- Le message génétique lui-même (information spécifiant la structure des protéines) est écrit dans le code génétique familial "triplet" : ce code est linéaire et son interprétation intrinsèque. La séquence des triplets successifs de bases, le long d'un brin, code la séquence selon laquelle les amino-acides sont liés pour former la chaîne de protéines. Il semble qu'il n'existe aucune relation structurelle directe entre un triplet particulier de base et l'acide aminé qu'il spécifie. Le transfert d'information est effectué indirectement par l'intermédiaire d'une machine complexe extérieure à l'ADN : ARN messenger, ARN de transfert et une batterie de ribosomes.
- L'ADN code également les instructions pour la lecture sélective du message. Les groupes de gènes sur le chromosome sont coupés par la liaison d'un "repressor protein" sur une région d'ADN (l'opérateur) possédant une séquence spéciale de bases. Les gènes deviennent actifs lorsque différentes petites molécules se lient au repressor et le "déboulonnent" de l'opérateur. Dans les formes plus évoluées que les bactéries, les biologistes moléculaires envisagent un fonctionnement comparable.

Il est connu depuis longtemps que la conservation de l'information génétique dans l'ADN a permis un transfert de génération en génération : les sites les plus réactifs des bases de l'ADN sont, en effet, enfouis à l'intérieur de la double hélice, ce qui les rend inaccessibles de l'extérieur. Il est donc nécessaire que la double hélice se sépare, au moins localement, en deux brins, afin de pouvoir être "lue". Lors d'un phénomène tel que la transcription de l'ADN, l'ARN polymérase se fixe sur l'ADN pour synthétiser l'ARN messenger. Cette activation aboutit, après une suite d'événements intermédiaires, à une dénaturation locale

Cette lecture d'une séquence de quelques centaines de bases diffère de la réplication qui correspond à l'ouverture complète de la double hélice comme une "fermeture éclair", chaque brin servant de matrice pour la génération d'une nouvelle molécule exactement identique à la molécule de départ.

### A.1.2.c. Dénaturation thermique

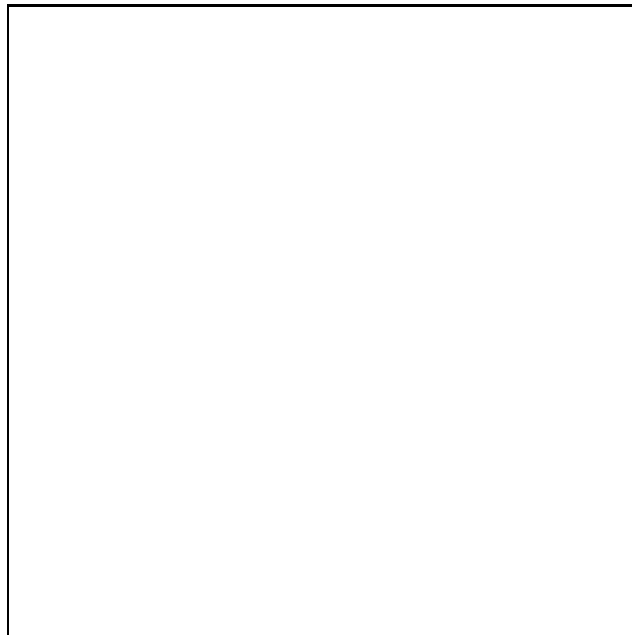
Ce processus d'ouverture locale peut être reproduit expérimentalement en ajoutant de l'acide, des alcalins (pour ioniser les bases) ou en chauffant, même très légèrement, une solution d'ADN, puisque l'énergie thermique du mouvement moléculaire provoque la rupture des liaisons hydrogènes. La figure A.2 représente schématiquement la dénaturation : des bulles de dénaturation apparaissent de manière localisée, grandissent et se combinent pour former des bulles plus grosses jusqu'à ce que la molécule soit complètement dénaturée<sup>[13]</sup>.



**Fig. A.2 : Schéma de la dénaturation thermique de l'ADN**

covalentes responsables de l'empilement des bases de la chaîne polynucléotidique. On appelle dénaturation, la dissociation des deux brins de l'hélice (éventuellement d'une partie des deux brins). Les différents facteurs responsables de la déstabilisation de la structure en double hélice créent des perturbations qui augmentent l'amplitude des fluctuations autour des valeurs moyennes des différents paramètres de l'hélice, conduisant à la rupture des ponts hydrogènes et à l'affaiblissement des interactions d'empilement, puis au changement de conformation (état natif/état dénaturé). La stabilité de la double hélice, *i. e.* sa résistance à la dénaturation, dépend de sa séquence : les séquences riches en G-C ont une plus grande résistance à la dénaturation que celles riches en A-T. En effet, l'ouverture d'une paire de bases G-C nécessite la rupture de trois liaisons hydrogènes, alors que l'ouverture d'une paire A-T ne met en jeu que deux ponts hydrogènes. Dans le cas de la dénaturation thermique, on observe empiriquement que la température moyenne de dénaturation d'une chaîne donnée est effectivement liée au pourcentage de G-C contenues dans la séquence.

La méthode la plus utilisée pour étudier la dénaturation consiste à mesurer la variation d'absorbance UV d'une solution diluée d'ADN lorsque l'on modifie lentement la température (*cf.* Fig. A.3).



**Fig. A.3 : Absorption de la longueur d'onde 260 nm en fonction de la température**

*La ligne continue correspond à l'ADN double brin, alors que la droite en pointillé correspond à un seul brin d'ADN.*

qu'une quantité équivalente d'ADN monocaténaire (l'absorbance est due, en effet, aux bases qui subissent une transition de l'état  $\pi$  vers l'état  $\pi^*$  lors de la transition). Donc, au fur et à mesure que l'ADN se dénature, son absorption de lumière ultraviolette augmente. En étudiant l'absorbance tout en augmentant la température et en normalisant le changement d'absorbance de manière appropriée, il est possible de calculer la fraction de paires de bases cassées. La figure A.3 illustre la transition que l'on peut observer pour une courte molécule d'ADN ( $\leq 200$  paires de bases). Dans la première partie de la transition, il y a une faible augmentation linéaire de l'absorbance, qui est interprétée comme une augmentation de l'étirement moyen des paires de bases ; les deux brins sont liés presque partout. Lorsque la température augmente, les paires de bases commencent à s'ouvrir en induisant un déenroulement des brins. Une analyse fine montre que les ADN naturels ne se dénaturent pas globalement mais par étapes : des segments précis de la molécule se dénaturent successivement, dans un environnement donné, pour des valeurs bien définies du facteur induisant la dénaturation (T,pH,...). Après la séparation des deux brins, on observe une augmentation linéaire de l'absorbance si la température continue à augmenter.

#### A.1.2.d. Fluctuational openings et Breathers

Puisque la structure des macromolécules est stabilisée par des interactions faibles, on peut s'attendre à des fluctuations, dues aux mouvements thermiques, même de faible énergie. L'existence d'états ouverts temporaires de l'ADN et de certaines doubles hélices synthétiques de polynucléotides a été démontrée à l'aide de mesures d'échanges de proton. Les paires de bases se séparent réversiblement, en exposant les protons des nucléotides à des échanges avec ceux du solvant, puis se referment. Ces états ouverts existent en grand nombre dans la double hélice, même dans des conditions loin de toute transition vers un état dénaturé.

L'exploration du mouvement des bases repose sur la différence de réactivité vis à vis d'un agent extérieur d'un groupement dans la paire de bases fermée, et dans l'état ouvert de la paire. La réactivité chimique des azotes cycliques et des groupes amino de l'ADN pour le formaldéhyde, celle des azotes cycliques de l'uridine et du poly(rA)-poly(rU) pour le mercure, ont été utilisées. La proportion du temps pendant lequel les groupements réactifs sont exposés, *i.e.* la constante de dissociation des paires, est déterminée par comparaison avec la réactivité de mononucléosides isolés.

L'échange des protons des liaisons hydrogènes inter-bases fournit une méthode plus directe et non perturbante pour étudier le mouvement des bases. Il peut être suivi par le marquage au tritium (mesuré alors par radioactivité) ou par le marquage au deutérium (mesuré par des méthodes optiques compatibles avec les cinétiques rapides). Ces techniques

d'ADN, dans des fragments d'ADN, *etc.* . La RMN, qui est capable d'identifier les protons échangeables et de mesurer leur vitesse d'échange, est maintenant utilisée dans la majorité des études d'échange.

Principalement basées sur l'analyse de la cinétique d'échange des protons amino, les méthodes de marquage au tritium ou deutérium avaient conduit à un modèle dans lequel les bases étaient animées de mouvements lents concertés, les appariements étaient peu stables et leur durée de vie était d'une seconde environ, à 25 degré Celsius. Cela nécessitait qu'une paire reste ouverte suffisamment longtemps pour que le proton imino de la liaison inter-bases s'échange à chaque ouverture. Les premières études d'échange par RMN semblaient conforter ce modèle en montrant que le temps d'échange des protons imino est proche des valeurs qu'il prévoyait. La durée de vie de l'appariement des paires de bases était par conséquent systématiquement identifiée au temps d'échange des protons imino.

Cependant, la faible stabilité des appariements dans ce modèle était inconciliable avec les estimations fondées sur la cinétique de dénaturation par le formaldéhyde, sur des mesures hydrodynamiques et sur la cinétique de fixation du mercure qui toutes prévoient une constante de dissociation des appariements au moins cent fois plus petite. Plus récemment<sup>[20]</sup>, des études par RMN ont montré que l'échange des protons imino est catalysé par des accepteurs de protons tels que la forme basique des tampons. Ce phénomène qui avait échappé aux recherches antérieures démontre que, dans les conditions d'étude habituelles, l'échange est limité non pas par une fluctuation structurelle (l'ouverture des paires), mais par une réaction chimique (la capture du proton dans l'état ouvert de la paire). Cette observation conduit à une méthode directe pour mesurer la durée de vie des appariements d'acides nucléiques : elle est égale au temps d'échange du proton imino, extrapolé à concentration infinie d'accepteurs de proton puisque c'est la condition limite pour qu'il soit capturé à chaque ouverture de la paire de bases. D'autre part, dans les conditions où la vitesse d'échange du proton imino est limitée par la vitesse de catalyse, la constante de dissociation de l'appariement peut être déduite de la comparaison des vitesses d'échange du duplex et d'un nucléoside isolé. On aboutit ainsi à une vision entièrement nouvelle du mouvement des acides nucléiques.

Au début des années 80, certaines mesures par RMN<sup>[21,22,23]</sup> ou Raman<sup>[26,27]</sup> ont révélé la présence de mouvements oscillants de relativement basse fréquence et de bien plus longue durée de vie dans la molécule d'ADN. Ces mouvements, comparés à une respiration (le terme "breathing" a été utilisé pour la première fois par P. H. Von Hippel), ont été par la suite l'objet d'études théoriques par le groupe de Prohofsky<sup>[24,25]</sup> qui a montré que les breathers peuvent être soit fortement localisés, soit concerner une zone notable de la

plus particulièrement des breathers, il avança l'idée que, puisqu'un tel mode peut être créé par un apport d'énergie très faible, les breathers pourraient être à l'origine de la localisation de l'énergie dans la molécule et conduire à la dénaturation locale. Prohofsky suggéra<sup>[24]</sup> que le rôle de l'enzyme pourrait reposer sur un processus de résonance : celui-ci, générant des fréquences appropriées, exciterait les modes propres d'un site, dit promoteur, qui s'ouvrirait alors. Notre objectif est de développer une explication théorique et descriptive de ces "bulles" de dénaturation et d'étudier leur dynamique.



### A.2.1. Introduction

La molécule d'ADN étant très complexe et regroupant de nombreux degrés de liberté, on peut tenter de décrire sa structure à l'équilibre par minimisation de l'énergie ou du gradient de l'énergie et ensuite, étudier les excitations dynamiques autour de cette position d'équilibre. Cependant, même avec les ordinateurs les plus sophistiqués, cette approche atteint ses limitations dès quelques dizaines de nucléotides. Pour résoudre ce problème, il faut donc introduire des variables similaires aux paramètres de Landau. Par ailleurs, comme on l'a vu dans la partie précédente, il est clair que les mouvements des macromolécules biologiques ne sont ni simples, ni harmoniques : ils doivent être non linéaires. Enfin, comme nous l'avons indiqué, certains biologistes ont noté la présence d'excitations très fortement localisées. Il y a donc quatre étapes successives dans l'élaboration du travail :

- Chercher les variables significatives du problème étudié ;
- Choisir une forme correcte du Hamiltonien dont elles dépendent ;
- Prendre en compte les effets de discrétisation des équations non linéaires ;
- Comparer les résultats aux données expérimentales et aux possibles implications sur les fonctions biologiques.

L'ouverture locale de la double hélice et son éventuel déplacement sont deux signatures caractéristiques des excitations non linéaires. A la lumière des progrès de la biologie moléculaire moderne qui fournissent un ensemble de données expérimentales détaillées, quelques études théoriques ont été menées et devraient permettre le développement d'un modèle physique pertinent.

### A.2.2. Approche numérique

La méthode la plus simple pour étudier les mouvements dans les biopolymères est de nature essentiellement statique et consiste à déterminer les chemins de faible énergie correspondant à certains mouvements spécifiques. Dans cette méthode (“**adiabatic mapping**”), on induit un changement structurel en forçant les premiers atomes à suivre un chemin donné. Les atomes peuvent se déplacer à condition de diminuer l'énergie totale du système. Cependant, le choix de l'état de départ a une importance capitale et par ailleurs, on ne peut obtenir aucune information sur les échelles de temps ou sur le mécanisme.

est décrit comme une superposition de vibrations harmoniques. Une fois les modes normaux déterminés, cette méthode permet d'obtenir analytiquement de nombreuses propriétés dynamiques. En sélectionnant par des méthodes adaptées les modes normaux, on peut étudier des molécules possédant quelques centaines de nucléotides. Cependant, les effets anharmoniques, très importants dans les macromolécules biologiques, créent une difficulté plus fondamentale que l'on peut limiter partiellement en utilisant des modèles quasiharmoniques.

Enfin, la dernière méthode est **la simulation par dynamique moléculaire** dans laquelle les équations du mouvement pour les atomes du système sont résolues par des méthodes numériques. La dynamique moléculaire "exacte" (avec tous les atomes) peut être vue comme une sorte de super microscope qui permettrait de mettre en évidence des phénomènes que l'on ne peut observer autrement, puisque paradoxalement, cet outil théorique sert beaucoup plus de moyen d'observation que de compréhension. Cependant, on est obligé de se limiter à de faibles durées de simulation et à de courts segments ; en outre, alors que les potentiels de dynamique moléculaire sont satisfaisants pour les petits mouvements par rapport aux positions d'équilibre, ils ne conviennent pas pour les grands mouvements du type de ceux que la dénaturation met en jeu. Notre approche comportera d'abord une étape importante dans laquelle nous choisirons les degrés de liberté principaux pour notre étude, puis nous introduirons la dynamique moléculaire. En effet, la complexité des interactions en présence et le nombre des atomes impliqués nécessitent le développement d'approches spécifiques à la modélisation si l'on veut pouvoir étudier des mouvements collectifs impliquant un grand nombre de paires de bases. Il faut choisir ou construire des coordonnées collectives de manière à limiter l'information et bien sûr, tout le problème réside dans le choix des degrés de liberté que l'on juge prépondérants.

### A.2.3. Modèle d'Ising

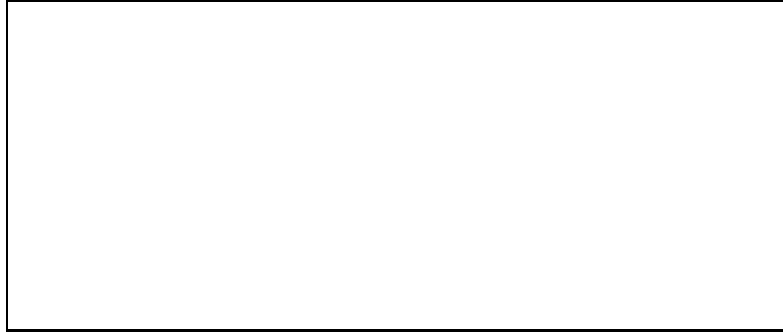
Certains modèles théoriques ont également été proposés ; un développement intensif du premier d'entre eux a ainsi permis de reproduire les courbes de dénaturation de manière très fidèle. L'idée principale est de représenter une paire de bases par une variable de type Ising qui ne prend que deux valeurs 0 ou 1, *i.e.* fermé ou ouvert. Avec une telle représentation, la molécule est équivalente au système présenté sur la figure A.4. Le modèle tient compte des liaisons hydrogènes entre bases complémentaires et des interactions hydrophobes ou des interactions de stacking entre bases voisines. Cependant, pour décrire la transition de l'ADN, la donnée de l'énergie propre de chaque paire de bases et de l'interaction entre plus proches voisins n'est pas suffisante, et il faut ajouter deux variables supplémentaires : la première est la différence d'entropie configurationnelle entre brins non liés aux extrémités et une région non liée de taille équivalente, au milieu de deux régions

lorsque la dernière paire de bases s'ouvre.

La fraction de paires de bases cassées peut s'écrire sous la forme suivante :

$$x_B = \frac{1}{N} \sum_k \frac{N_k Z_k}{Z} \quad , \quad (\text{A.1})$$

où  $N$  est le nombre de paires de bases dans la molécule,  $Z$  la fonction de partition,  $k$  un indice de configuration et  $N_k$  le nombre de paires de bases ouvertes, correspondant à une probabilité  $Z_k/Z$ . Le poids statistique  $Z_k$  est fonction d'un paramètre de stabilité  $s$  pour chaque paire de bases, d'un paramètre de coopérativité  $\sigma$  qui tient compte du fait que briser une paire de bases détruit deux interactions de stacking (à moins que la paire ne soit la dernière paire avant une région ouverte) ; et enfin, d'un paramètre d'entropie pour chaque boucle qui mesure la raideur des brins d'ADN.



**Fig. A.4 : Diagramme d'un segment d'ADN décrit par un modèle d'Ising**

On introduit par conséquent la différence d'énergie libre  $G_i$  entre l'état intact et ouvert, attribuable uniquement à la  $i^{\text{ème}}$  paire de bases. Cette valeur inclut aussi bien les effets de solvant que les interactions de type liaison hydrogène et comme il y a deux couples de bases possibles,  $G_i$  peut prendre deux valeurs.  $G_{i-1,i}^s$  est, en revanche, l'énergie libre de stacking entre l'état intact et ouvert, ce qui inclut également l'entropie configurationnelle pour positionner les bases par paires. Comme il y a 10 paires de bases possibles (AA,AC,AT,AG,CC,CG,CT,GG,GT,TT),  $G_{i-1,i}^s$  peut prendre 10 valeurs.

La constante de la réaction d'une fermeture est donc :

$$s_i = \exp \left[ \frac{-(G_i + G_{i-1,i}^s)}{RT} \right] \quad . \quad (\text{A.2})$$

De nombreuses variantes de ce modèle ont été présentées. Par exemple, le paramètre de stabilité peut être assigné à un doublet de paires de bases plutôt qu'à une paire de bases.

entre l'interaction de stacking de deux bases voisines et la stabilité des paires.

Les paramètres de ce modèle sont déterminés de manière phénoménologique afin d'obtenir le meilleur accord avec les prédictions théoriques et expérimentales. Une fois les paramètres précisés, à partir d'un segment d'ADN, on peut utiliser ce modèle pour prédire les courbes de dénaturation d'un segment différent. Les résultats sont remarquables mais le modèle contient un trop grand nombre de paramètres ajustables pour être satisfaisant ; en outre, l'utilisation de variables d'Ising interdit toute tentative pour décrire la dynamique des ouvertures puisque les états intermédiaires ne peuvent être représentés.

#### A.2.4. Les différents modèles non linéaires

##### A.2.4.a. Introduction

Un certain nombre d'approches ont alors été proposées pour améliorer la description, tout en essayant de garder le système le plus simple possible pour pouvoir déterminer le mécanisme fondamental de la dénaturation. Pour décrire les grands changements topologiques de faible énergie entre les formes A et B de l'ADN, Krumhansl *et al*<sup>[28]</sup> ont postulé ainsi en 1983 que les effets non linéaires pouvaient être à l'origine de la concentration d'énergie vibrationnelle. Ils suggérèrent la prédominance de trois degrés de liberté parmi le très grand nombre que possède la double hélice d'ADN : la rotation des bases, la bistabilité des sucres et les déplacements longitudinaux des nucléotides. Engländer *et al*<sup>[4]</sup> ont privilégié les mouvements de rotation et de torsion des bases. Grâce au modèle du rotateur-plan de type sine-Gordon, ils ont modélisé la rotation des bases, puis introduit des effets de discrétisation, avant d'ajouter un couplage entre les bases en vis-à-vis. Takeno et ses collaborateurs<sup>[29]</sup> proposèrent la bistabilité du sucre comme élément de base dans le changement conformationnel entre les formes A et B de l'ADN. Ils utilisèrent, avec succès au demeurant, le modèle à double puits, communément appelé  $\phi^4$ . Scott *et al*<sup>[30]</sup>, quant à eux, ont expliqué certains résultats expérimentaux à l'aide de l'équation de Boussinesq généralisée ou de KdV<sup>[5]</sup>, en s'intéressant aux mouvements longitudinaux. La quatrième approche privilégie l'étirement des liaisons hydrogènes liant deux bases, puisque l'analyse infrarouge ou Raman des modes normaux de vibration suggère des modes de "respiration". A partir de ce modèle, le groupe de E. W. Prohofsky<sup>[31]</sup> de l'université de Purdue a utilisé l'approximation des phonons cohérents (Modified Self-consistent Phonon Approximation ou MSPA). Cette méthode nécessite tout d'abord une solution de départ que l'on obtient en résolvant les équations vibrationnelles dans la limite harmonique. Puis, la MSPA recherche des solutions auto-cohérentes pour les modes vibrationnels de la double hélice à des températures élevées en traitant la raideur des liaisons hydrogènes comme fonction de la température. A partir d'une certaine température, il devient impossible

rupture de la stabilité : il y a donc dénaturation. Par ailleurs, Peyrard et Bishop<sup>[32]</sup> ont développé une approche statistique de ce modèle non linéaire afin de préciser quelque peu les notions de localisation d'énergie. En effet, l'approche des physiciens, jusque là, avait été essentiellement la recherche de solutions de type "solitons", se propageant le long de la molécule, mais on ne s'était jamais posé le problème des conditions de formation de ces excitations, étude pour laquelle la mécanique statistique se trouve être l'outil idéal.

#### A.2.4.b. Transition de conformation

Les premiers travaux portaient sur la transition de conformation entre l'ADN sous sa forme A et B. Bien que le modèle sine-Gordon proposé par Takeno *et al*<sup>[29]</sup> soit plus simple mathématiquement, le modèle  $\phi^4$  est plus approprié pour décrire la transition. Le potentiel de la variable  $Q$  a la forme suivante :

$$V(Q) = -\frac{A_1}{2}Q^2 + \frac{B_1}{4}Q^4 \quad , \quad (\text{A.3})$$

où  $A_1$  et  $B_1$  sont deux constantes positives. Ce potentiel a un maximum local à l'origine et deux minima en  $Q_0 = \pm\sqrt{A_1/B_1}$  qui correspondent respectivement aux formes A et B. Le Hamiltonien est donc :

$$H_Q = \sum_n \left[ \frac{M}{2} \dot{Q}_n^2 - \frac{K_1}{2} (Q_{n+1} - Q_n)^2 + \frac{A_1}{2} Q_n^2 - \frac{B_1}{4} Q_n^4 \right] \quad , \quad (\text{A.4})$$

où  $M$  est la masse effective du nucléotide,  $K_1$  une constante représentant la force dérivant de l'énergie potentielle entre sites. On obtient l'équation :

$$M\ddot{Q}_n - K_1(Q_{n+1} + Q_{n-1} - 2Q_n) - A_1Q_n + B_1Q_n^3 = 0 \quad . \quad (\text{A.5})$$

qui donne dans l'approximation des milieux continus :

$$MQ_{tt}(x, t) - K_1\ell^2 Q_{xx}(x, t) - A_1Q + B_1Q^3 = 0 \quad . \quad (\text{A.6})$$

La propagation des kinks, *i.e.* des solutions reliant les deux positions stables correspondant aux deux conformations possibles, a déjà fait l'objet de nombreuses études : selon le domaine de paramètres considéré, les deux équations ne donnent pas les mêmes résultats. La propagation des kinks, solutions exactes de l'équation (A.6), est, soit inchangée par la discrétisation (la dynamique est identique dans les deux cas), soit très fortement amortie par radiations de phonons. Mais, comme  $Q$  est un paramètre d'ordre qui décrit les changements conformationnels de l'ADN dans son ensemble et non une variable physique, l'équation du mouvement ne peut pas être déterminée directement. Ces valeurs sont donc obtenues à partir des données expérimentales des changements conformationnels.

La deuxième étude a tenté de modéliser plus facilement les mouvements en considérant chaque base comme un rotateur. Notons  $\phi_n$  et  $\phi'_n$  les angles de rotation du  $n^{\text{ième}}$  rotateur et de son vis-à-vis. Les énergies de stacking entre les bases adjacentes sont choisies de la forme suivante<sup>[4,33,34]</sup> :

$$S_2[1 - \cos(\phi_n - \phi_{n-1})] + S_2[1 - \cos(\phi'_n - \phi'_{n-1})] \quad , \quad (\text{A.7})$$

ce qui permet d'obtenir les équations de type sine-Gordon discret de ce modèle :

$$I\ddot{\phi}_n = \beta \sin(\phi_n - \phi'_n) - (A_2 + \lambda) \sin \phi_n - (B_2 + 3\beta) \sin \phi_n \cos \phi'_n \\ + S_2 \sin(\phi_{n+1} - \phi_n) - S_2 \sin(\phi_n - \phi_{n-1}) \quad , \quad (\text{A.8})$$

$$I\ddot{\phi}'_n = \beta \sin(\phi'_n - \phi_n) - (A_2 + \lambda) \sin \phi'_n - (B_2 + 3\beta) \sin \phi'_n \cos \phi_n \\ + S_2 \sin(\phi'_{n+1} - \phi'_n) - S_2 \sin(\phi'_n - \phi'_{n-1}) \quad , \quad (\text{A.9})$$

où  $I$  est le moment d'inertie du rotateur,  $A_2$  et  $B_2$  les énergies des liaisons hydrogènes,  $\beta$  l'énergie d'interaction dipole-dipole et  $\lambda$  la constante de couplage associée à l'énergie d'interaction dipole-dipole induit. Les solutions ne peuvent être obtenues dans le cas général, mais cela est possible pour les cas particuliers suivants :

- un des deux brins est maintenu dans son état fondamental ( $\phi'_n = 0$ ) ;
- les deux brins ont des mouvements symétriques ou antisymétriques ( $\phi_n = \phi'_n$  ou  $\phi_n = -\phi'_n$ , et  $(A_2 + \lambda)$  est non nul).
- le paramètre  $(A_2 + \lambda)$  est nul.

Dans les trois cas, on peut alors se ramener à l'équation double sine-Gordon suivante :

$$\frac{I}{S_2} \ddot{\phi}_n - \sin(\phi_{n+1} - \phi_n) + \sin(\phi_n - \phi_{n-1}) + g \sin \phi_n + \eta \sin 2\phi_n = 0 \quad , \quad (\text{A.10})$$

où  $g$  et  $\eta$  dépendent bien sûr du cas choisi. Il est possible de trouver des solutions exactes du type kink ou breather.

Yakusevich<sup>[35,36]</sup> a proposé un modèle voisin de torsion où les équations du mouvement sont :

$$I_1 \ddot{\phi}_n = K_1[\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - 2\phi_n] + K_3[2 \sin \phi_n - \sin(\phi_n + \phi'_n)] \quad , \quad (\text{A.11})$$

$$I_2 \ddot{\phi}'_n = K_2[\phi'_{n+1} + \phi'_{n-1} - 2\phi'_n] + K_3[2 \sin \phi'_n - \sin(\phi'_n + \phi_n)] \quad . \quad (\text{A.12})$$

Gaeta<sup>[37,38]</sup> a par la suite introduit un couplage "hélicoïdal", qui couple des bases, appartenant à deux brins différents, situées l'une au dessous de l'autre dans la géométrie tridimensionnelle et liées par des ponts de molécules d'eau.

Scott, Muto et leurs collaborateurs<sup>[30,39,40]</sup> ont étudié quant à eux les mouvements longitudinaux. Soit  $z_n$  le déplacement de la  $n^{\text{ième}}$  paire de bases ; on choisit le potentiel de Toda pour rendre compte de l'interaction entre deux paires de bases adjacentes :

$$V_n(r_n) = \frac{a}{b} (e^{-br_n} - 1) + ar_n \quad , \quad \text{où} \quad r_n = z_{n+1} - z_n \quad . \quad (\text{A.13})$$

Le Hamiltonien du mouvement longitudinal est alors

$$H_z = \sum_n \left[ \frac{M}{2} \dot{z}_n^2 - \frac{a}{b} e^{-br_n} + \frac{a}{b} e^{-br_{n+1}} \right] \quad . \quad (\text{A.14})$$

En fait, le potentiel de Lennard-Jones

$$V_n(r_n) = J \left[ \left( \frac{\sigma}{r_n + D} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_n + D} \right)^6 \right] \quad , \quad (\text{A.15})$$

le potentiel 2-3

$$V_n(r_n) = A_3 r_n^2 - B_3 r_n^3 \quad (\text{A.16})$$

et le potentiel de Toda ont une forme similaire pour de faibles valeurs de  $r_n$ , de telle sorte que les équations dans la limite continue sont toutes des équations du type KdV ou Boussinesq. En utilisant une version généralisée de l'équation de Boussinesq pour le mouvement longitudinal, Scott *et al* ont alors tenté d'expliquer certains faits expérimentaux.

#### A.2.4.e. Mouvement transversal

Peyrard et Bishop<sup>[32]</sup> ont proposé un modèle simple pour décrire les mouvements transversaux de la molécule et étendre les modèles de type Ising, purement statistiques, qui ne peuvent pas rendre compte des états intermédiaires des paires de bases. En simulant l'interaction entre les brins opposés par un potentiel de Morse et en considérant les couplages le long des chaînes comme harmoniques, ils proposèrent un modèle à deux chaînes. Ils étudièrent la mécanique statistique du modèle dans l'approximation des milieux continus. Techera *et al*<sup>[6,41,42]</sup>, puis Forinash *et al*<sup>[43]</sup> étudièrent la propagation d'excitations localisées oscillantes, le long de cette même chaîne, en présence ou en l'absence de désordre. C'est ce modèle que nous étudierons plus particulièrement dans la suite.

Yomosa<sup>[44]</sup> a proposé un modèle similaire en utilisant un potentiel 2-3 qui permet des calculs analytiques plus faciles<sup>[45]</sup>. Néanmoins, comme le potentiel n'est pas borné par le bas, il ne peut être utilisé que dans le creux du potentiel. A partir de ce modèle, Zhang<sup>[46]</sup> s'est intéressé à la propagation, le long de la chaîne, d'ondes solitaires se propageant

Nous reviendrons sur cette équation dans le chapitre C puisque le potentiel 2-3 peut-être considéré comme une très bonne approximation du potentiel de Morse si l'on se restreint à la partie avant la rupture de la liaison (*i. e.* avant le maximum local du potentiel). Nous nous intéresserons plus particulièrement aux effets de la discrétisation sur les modes localisés oscillants de cette équation.

Comme on le voit, de nombreuses approches et divers modèles ont été proposés pour étudier les mouvements mis en jeu dans la macromolécule d'ADN. Ces tentatives ont d'ailleurs été appréciées diversement dans la communauté des biologistes, comme le prouve une succession de lettres dans le journal *Nature*<sup>[47,48,49]</sup>. Mais les auteurs des travaux antérieurs se sont souvent focalisés sur la propagation d'excitations localisées, voire uniquement sur les solitons. Nous allons essayer d'étudier la dénaturation thermique de l'ADN avec une approche plus générale, en nous intéressant non seulement aux excitations non linéaires dont la molécule serait le siège, mais également à leur formation et à leur croissance.



## **CHAPITRE B.**

# **DYNAMIQUE ET MECANIQUE STATISTIQUE**

<b>B. DYNAMIQUE ET MECANIQUE STATISTIQUE .....</b>	<b>33</b>
B.1. LE MODELE .....	35
B.1.1. Présentation .....	35
B.1.2. Le choix des paramètres .....	38
B.1.3. Relation de dispersion .....	39
B.2. INTEGRALE DE TRANSFERT .....	40
B.2.1. Fonction de partition .....	40
B.2.2. Valeur moyenne .....	42
B.2.3. Calcul dans l'approximation des milieux continus .....	42
B.2.4. Calcul numérique exact .....	45
B.2.5. Résultats .....	46
B.3. DYNAMIQUE MOLECULAIRE .....	50
B.3.1. Simulation à température constante : méthode de Nosé .....	50
B.3.2. Résultats .....	53
B.3.3. Facteur de structure .....	56
B.3.4. Etude de la dénaturation .....	59
B.3.5. Capacité calorifique .....	62
B.4. METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT .....	64
B.4.1. Introduction .....	64
B.4.2. Principe .....	65
B.4.3. Calcul de $\mathcal{F}_0$ .....	66
B.4.4. Premier ordre .....	67
B.4.5. Deuxième ordre .....	71
B.5. CONCLUSION .....	79

## B.1. LE MODELE

### B.1.1. Présentation

En 1984, Gao et Prohofsky<sup>[50]</sup> ont développé la technique de l'approximation des phonons self-consistent modifiés (MSPA) qui, combinée avec la dynamique de réseau, permet d'étudier les modes de vibrations de l'ADN en fonction de la température. Dans cette approche, l'ADN est considéré comme un cristal quasi unidimensionnel, la méthode tenant compte de tous les mouvements possibles de chaque atome. Ainsi, par exemple, une cellule de base A-T contient une paire de nucléotides complémentaires, *i.e.* quarante et un atomes et donc 123 degrés de liberté. En partant des modes normaux à la température ambiante, la technique est capable de déterminer les solutions auto-cohérentes, *i.e.* les relations de dispersion à plus haute température. Mais, pour une certaine température inconnue a priori, il est impossible de trouver une solution : on considère que c'est la température de dénaturation. Une analyse<sup>[51]</sup> attentive des courbes de dispersion aux températures élevées montre en outre que le mode le plus affecté par l'augmentation de température est le mouvement collectif des bases correspondant à l'étirement des liaisons hydrogènes dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'hélice. Par ailleurs, Garcia<sup>[52]</sup> a montré que l'anharmonicité des modes de vibrations de basse fréquence pourrait jouer un rôle important dans la dynamique et la thermodynamique des modes normaux d'un polymère fini d'ADN. Ces résultats suggèrent donc que l'on peut construire un modèle simple d'ADN qui n'inclurait que très peu de degrés de liberté, mais tiendrait compte de la non linéarité intrinsèque.

C'est la raison pour laquelle, Peyrard et Bishop<sup>[32]</sup> ont introduit un modèle qui simplifie la molécule, en déroulant totalement la chaîne et en représentant chaque brin par une succession de masses  $m$  correspondant aux nucléotides. Comme une analogie formelle de l'ordre cristallin et hélicoïdal se reflète dans certaines propriétés physiques (les deux se rompent soudainement à une certaine température et les deux s'étendent après qu'un noyau ait été formé), l'hélice peut être considérée comme un réseau unidimensionnel dont les nucléotides sont les motifs répétitifs de base. Les caractéristiques du modèle sont les suivantes :

- Les déplacements longitudinaux ne sont pas considérés puisque leur amplitude typique est nettement plus faible que celle des mouvements transversaux. Le déplacement transversal du  $n^{\text{ième}}$  nucléotide par rapport à sa position d'équilibre est noté  $u_n$  pour une chaîne et  $v_n$  pour l'autre.
- Le couplage est choisi de type harmonique entre deux nucléotides d'un même brin (nous prendrons dans le chapitre D un potentiel de couplage anharmonique ; il sera plus complexe, mais traduira mieux l'interaction de deux nucléotides en vis à vis).

• En revanche, comme les liaisons liant les deux brins sont extrêmement étirées lorsque la double hélice s'ouvre localement, un potentiel fortement non linéaire a été choisi pour simuler le couplage transversal : le potentiel de Morse (*cf.* figure B.2). Celui-ci modélise non seulement les liaisons hydrogènes entre les bases, mais aussi les interactions de type répulsif des phosphates ainsi que l'effet du milieu extérieur sans lequel la molécule d'ADN serait dénaturée (c'est donc un potentiel effectif). Nous négligerons l'asymétrie des deux brins et tout désordre en admettant chaque nucléotide est soumis au même couplage transversal et longitudinal.



**Fig. B.1 : Schéma du modèle**

Le Hamiltonien du modèle est donc :

$$H = \sum_n \left[ \frac{1}{2}m(\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2) + \frac{1}{2}K[(u_n - u_{n-1})^2 + (v_n - v_{n-1})^2] + D[e^{-\alpha(u_n - v_n)} - 1]^2 \right] \quad , \quad (B.1)$$

où les trois termes représentent respectivement l'énergie cinétique des vibrations transverses, l'énergie potentielle des liaisons longitudinales et celle des liaisons transversales ;  $K$  est la constante du ressort longitudinal,  $m$  la masse du nucléotide et  $D$  (resp.  $\alpha$ ) la profondeur (resp. l'inverse de la largeur) du potentiel de Morse. Les équations discrètes du mouvement qui résultent de cet Hamiltonien sont donc :

$$m\ddot{u}_n = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + 2\alpha D[e^{-\alpha(u_n - v_n)} - 1]e^{-\alpha(u_n - v_n)} \quad , \quad (B.2)$$

$$m\ddot{v}_n = K(v_{n+1} + v_{n-1} - 2v_n) - 2\alpha D[e^{-\alpha(u_n - v_n)} - 1]e^{-\alpha(u_n - v_n)} \quad . \quad (B.3)$$

Les deux chaînes étant supposées totalement symétriques, il est possible de découpler le système des deux équations non linéaires en utilisant les variables  $x_n = (u_n + v_n)/\sqrt{2}$  et  $y_n = (u_n - v_n)/\sqrt{2}$ , qui représentent respectivement le mouvement en phase et en opposition de phase.

### Fig. B.2 : Allure du potentiel de Morse

En introduisant  $a = \sqrt{2}\alpha$ , on obtient :

$$m\ddot{x}_n = K(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (B.4)$$

$$m\ddot{y}_n = K(y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n) + 2aD(e^{-ay_n} - 1)e^{-ay_n} \quad . \quad (B.5)$$

Le modèle conduit donc à l'étude d'un système de deux équations parfaitement découplées. L'équation (B.4) est une équation linéaire discrète avec des solutions classiques de type ondes planes. En revanche, (B.5) contient un terme non linéaire. Nous étudierons bien évidemment la deuxième équation qui s'intéresse à l'étirement d'une paire de bases dans la direction transversale. Cette variable  $y_n$  permet donc de décrire tous les états de la paire, de l'état fermé ( $y_n = 0$ ) à l'état complètement ouvert.

### B.1.2. Le choix des paramètres

Un point important est de déterminer les paramètres des potentiels pour être en accord avec les propriétés mesurées expérimentalement sur l'ADN. Ceux qui interviennent dans notre modèle sont exprimés dans un système d'unités pratiques pour les calculs et adaptées aux ordres de grandeur des phénomènes étudiés. Les énergies sont exprimées en eV, les masses en unité de masse atomique (uma) et les déplacements en Å. Ceci définit une unité de temps qui vaut  $1.02 \cdot 10^{-14}$ s. La masse de chaque nucléotide est fixée à 300 uma (ce qui est vérifié à 5% près pour les 4 nucléotides possibles). En revanche, le choix des valeurs des paramètres pour les deux potentiels est beaucoup plus ardu et, par là-même, sujet à controverse, comme l'atteste le débat<sup>[53,54,55]</sup> dans la littérature. Certains justifient leur choix de  $K$  à partir des mesures<sup>[53,55]</sup> de la vitesse du son et cela mène à des valeurs typiques de l'ordre de  $2 \text{ eV}/\text{Å}^2$ , mais cette hypothèse est fortement sujette à caution car  $K$  est relatif aux mouvements transversaux et non aux mouvements longitudinaux comme ceux entrant en jeu dans la vitesse du son. En outre, cette valeur donne au modèle de très faibles effets de discrétisation alors que certains biologistes ont mis en évidence des ouvertures fortement locales.

Pour ce qui est des paramètres du potentiel de Morse, il est impossible de se référer aux mesures effectuées sur l'ADN (spectroscopie infrarouge ou Raman) car elles ne mettent en jeu que des mouvements de faible amplitude (mouvement de fond de puits), sans commune mesure avec les mouvements intervenant lors de la dénaturation. Il semble également simpliste de déterminer  $D$  d'après les estimations expérimentales, effectuées par les biologistes, de l'énergie de chaque liaison hydrogène puisque, comme nous l'avons vu, le potentiel de Morse modélise un ensemble de phénomènes couplés. On peut, en revanche, en avoir un ordre de grandeur en estimant qu'à température ambiante, s'il y avait équipartition de l'énergie, il y aurait  $\frac{1}{2}k_B T \sim 0.001 \text{ eV}$  à 300K, par degré de liberté. Une énergie de dissociation  $D$  de quelques  $k_B T$  semble convenable. Quant à la valeur de  $a$ , elle permet de fixer l'ordre de grandeur des mouvements avant dénaturation. A la position  $y = 5(\ln 2)/a$ , on se situe à 95 % de la dénaturation. Enfin, pour choisir les valeurs, nous verrons que la température de dénaturation théorique de ce modèle (température pour laquelle  $\langle y \rangle$  diverge) est  $T_m = 2\sqrt{2KD}/ak_B$  (notons que c'est une valeur obtenue dans la limite des milieux continus et la discrétisation la modifie de manière significative). Pour avoir une valeur physiquement acceptable, il a fallu ajuster notre modèle ; nous avons donc pris  $D = 0.04 \text{ eV}$ ,  $a = 4.45 \text{ Å}$  et  $K = 0.06 \text{ eV}/\text{Å}^2$ .

### B.1.3. Relation de dispersion

La recherche de solutions de faible amplitude (ondes sinusoïdales planes) pouvant se propager dans la chaîne conduit, par un calcul classique, aux relations de dispersion qui caractérisent la stabilité linéaire de la chaîne. Limitons-nous à l'ordre 1 en  $x$  ou  $y$ . Les équations discrètes des petits mouvements que l'on obtient sont donc :

$$m\ddot{x}_n = K(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad , \quad (B.6)$$

$$m\ddot{y}_n = K(y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n) - 2a^2 D y_n \quad . \quad (B.7)$$

Cherchons des solutions du type ondes sinusoïdales de fréquence  $\omega$  et de nombre d'onde  $q$  de la forme suivante :

$$\begin{cases} x_n = X_0 \exp[i(qn\ell - \omega t)] \quad , \\ y_n = Y_0 \exp[i(qn\ell - \omega t)] \quad , \end{cases}$$

où  $\ell$  est la distance entre deux nucléotides voisins sur un même brin. On obtient deux relations de dispersion correspondant à une branche acoustique ( $\lim_{|q| \rightarrow 0} \omega_a = 0$ ) et une branche optique ( $\lim_{|q| \rightarrow 0} \omega_o \neq 0$ ) :

$$\omega_a^2 = 4/m[K \sin^2(q\ell/2)] \quad , \quad (B.10)$$

$$\omega_o^2 = 4/m[K \sin^2(q\ell/2) + \frac{a^2 D}{2}] \quad , \quad (B.11)$$

auxquelles correspond la même vitesse de groupe :  $V_g = \frac{K\ell}{m\omega} \sin(q\ell) \quad .$

Etant donné les paramètres choisis, cela donne une valeur de  $242 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\omega_o$  : c'est le bon ordre de grandeur des fréquences mesurées<sup>[24]</sup> dans les macromolécules.

## B.2. INTEGRALE DE TRANSFERT

### B.2.1. Fonction de partition

Puisque nous sommes intéressés par la dénaturation thermique de la molécule, la démarche naturelle est d'étudier la mécanique statistique du modèle. Comme le système est unidimensionnel et que les interactions sont limitées aux plus proches voisins, le calcul peut être mené sans approximation en tenant compte des non linéarités au moyen de la méthode de l'opérateur de transfert. Il faut donc calculer la fonction de partition du système en imposant les conditions aux limites périodiques. Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$\mathcal{Z} = \int \prod_{i=0}^N dp_i dy_i e^{-\beta H_y} \delta(p_0 - p_N) \delta(y_0 - y_N) \quad , \quad (\text{B.12})$$

où

$$H_y = \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{y}_n^2 + \frac{K}{2} (y_n - y_{n-1})^2 + D(e^{-a y_n} - 1)^2 \right] \quad . \quad (\text{B.13})$$

La partie sur les quantités de mouvement est découplée et s'intègre immédiatement pour donner le facteur cinétique habituel :

$$\mathcal{Z}_p = (2\pi m k_B T)^{\frac{N}{2}} \quad . \quad (\text{B.14})$$

Il s'agit alors de calculer la fonction de partition configurationnelle. Comme le couplage intersite ne fait intervenir que les deux plus proches voisins, elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathcal{Z}_y = \int \prod_{i=0}^N dy_i e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \delta(y_0 - y_N) \quad , \quad (\text{B.15})$$

où  $f$  est l'énergie potentielle du site  $i$  du Hamiltonien (B.13). Nous faisons, comme lors de la simulation numérique l'hypothèse des conditions aux limites périodiques  $y_0 = y_N$ , afin d'utiliser la technique de l'intégrale de transfert pour calculer cette intégrale de manière exacte dans la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ). Cette méthode va nous permettre de réduire le problème d'intégration à un simple problème de recherche de valeurs propres. A ce stade, nous insistons sur le fait que les conditions aux limites périodiques sont essentielles pour éviter la divergence de la fonction de partition du système. Cette condition supplémentaire permet de réduire l'espace des phases et en particulier d'enlever la partie qui faisait diverger l'intégrale; cette technique est analogue au cas du calcul de la fonction de partition d'une chaîne harmonique pour lequel il faut retirer le degré de liberté correspondant au centre de masse.

L'idée est d'introduire formellement une variable supplémentaire  $y$  de la manière suivante :

$$e^{-\beta f(y_1, y_0)} = \int dy \delta(y - y_0) e^{-\beta f(y_1, y)} \quad , \quad (\text{B.16})$$



puis de développer la fonction de Dirac sur les fonctions propres normalisées de l'opérateur de transfert définies par :

$$\int dy_{i-1} e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \psi_k(y_{i-1}) = e^{-\beta \varepsilon_k} \psi_k(y_i) \quad , \quad (\text{B.17})$$

et qui forment une base complète. On a alors :

$$e^{-\beta f(y_1, y_0)} = \int dy e^{-\beta f(y_1, y)} \sum_k \psi_k^*(y_0) \psi_k(y)$$

et donc :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_y &= \int dy dy_1 dy_2 \cdots dy_N \left[ e^{-\beta f(y_1, y)} \sum_k \psi_k^*(y_0) \psi_k(y) \right] e^{-\beta f(y_2, y_1)} \cdots e^{-\beta f(y_N, y_{N-1})} \\ &= \sum_k \int dy dy_1 dy_2 \cdots dy_N \psi_k^*(y_0) \psi_k(y) e^{-\beta f(y_1, y)} e^{-\beta f(y_2, y_1)} \cdots e^{-\beta f(y_N, y_{N-1})} \\ &= \sum_k \int dy_1 dy_2 \cdots dy_N \psi_k^*(y_0) \psi_k(y_1) e^{-\beta \varepsilon_k} e^{-\beta f(y_2, y_1)} \cdots e^{-\beta f(y_N, y_{N-1})} \\ &= \sum_k \int dy_N \psi_k^*(y_0) \psi_k(y_N) e^{-N\beta \varepsilon_k} = \sum_k e^{-N\beta \varepsilon_k} \quad , \end{aligned}$$

puisque les fonction  $\psi_k$  sont normalisées et que  $y_N$  est égal à  $y_0$ . Quand  $N$  tend vers l'infini et lorsque  $\varepsilon_0$  est une valeur propre discrète (*i.e.* lorsque  $\varepsilon_0$  est non dégénérée et n'appartient pas à un continuum), on peut simplifier  $\mathcal{Z}_y$  qui sera dominée par la contribution de la plus petite valeur propre. On peut donc calculer l'énergie libre du modèle comme la somme des différentes contributions :

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -\frac{N k_B T}{2} \ln(2\pi m k_B T) + N \varepsilon_0 \quad . \quad (\text{B.18})$$

De ces résultats, on en déduit alors la chaleur spécifique par la formule  $C_v = -T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}$ .

### B.2.2. Valeur moyenne

On peut calculer également l'étirement moyen de la liaison entre deux bases d'une paire qui est donné par la valeur moyenne :

$$\langle y_k \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int y_k e^{-\beta H} \prod_i dp_i dy_i = \frac{\int y_k \prod_i e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} dy_i}{\int \prod_i e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} dy_i} \quad .$$

On introduit de la même manière la variable supplémentaire  $y$  et l'on obtient :

$$\langle y_k \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_k \int dy dy_1 dy_2 \cdots dy_N y_k \psi_k^*(y_0) \psi_k(y) e^{-\beta f(y_1, y)} e^{-\beta f(y_2, y_1)} \dots e^{-\beta f(y_N, y_{N-1})} .$$

En utilisant les conditions aux limites périodiques et le fait que  $\langle y_k \rangle$  est indépendant de  $k$ , on obtient par la même méthode que précédemment :

$$\begin{aligned} \langle y_k \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_k \int dy_N y_N \psi_k^*(y_0) \psi_k(y_N) e^{-N\beta \varepsilon_k} \\ &= \frac{\sum_k \langle \psi_k(y_N) | y_N | \psi_k(y_N) \rangle e^{-N\beta \varepsilon_k}}{\sum_k e^{-N\beta \varepsilon_k}} . \end{aligned}$$

Dans la limite thermodynamique, le résultat est à nouveau dominé par la plus petite valeur propre et l'on obtient :

$$\langle y \rangle = \langle \phi_0(y) | y | \phi_0(y) \rangle = \int \phi_0^2(y) y dy \quad . \quad (\text{B.19})$$

### B.2.3. Calcul dans l'approximation des milieux continus

Si l'on utilise l'approximation des milieux continus, il est possible d'obtenir une expression explicite de la valeur propre la plus petite et, par suite, des quantités thermodynamiques. Le calcul est similaire à celui présenté par Krumhansl et Schrieffer<sup>[56]</sup> pour étudier la mécanique statistique du modèle  $\phi^4$ . A cause de la fonction gaussienne  $\exp(-\beta K(y_i - y_{i-1})^2/2)$ , la fonction  $f(y_i - y_{i-1})$  est presque partout nulle, sauf au voisinage de  $y_{i-1}$ , si on considère  $f$  comme une fonction de  $y_i$  à  $y_{i-1}$  fixé. Nous allons donc effectuer un développement de Taylor de  $\psi_k(y_{i-1})$  autour de  $y_i$  et intégrer par rapport à  $y_{i-1}$  ; seuls les termes impairs vont avoir une contribution non nulle :

$$\begin{aligned} e^{-\beta \varepsilon_k} \psi_k(y_i) &= \int dy_{i-1} e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \psi_k(y_{i-1}) \\ &= \int dy_{i-1} e^{-\beta [D(e^{-a y_i} - 1)^2 + \frac{K}{2}(y_i - y_{i-1})^2]} \psi_k(y_{i-1}) \\ &= e^{-\beta D(e^{-a y_i} - 1)^2} \int dy_{i-1} e^{-\beta \frac{K}{2}(y_i - y_{i-1})^2} \psi_k(y_{i-1}) \\ &= e^{-\beta D(e^{-a y_i} - 1)^2} \int dy_{i-1} e^{-\beta \frac{K}{2}(y_i - y_{i-1})^2} \left[ \psi_k(y_i) + \frac{d\psi_k}{dy}(y_{i-1} - y_i) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{d^2\psi_k}{dy^2}(y_{i-1} - y_i)^2 + \cdots \right] \\ &= e^{-\beta D(e^{-a y_i} - 1)^2} \left[ \psi_k(y_i) \int dy_{i-1} e^{-\beta \frac{K}{2}(y_i - y_{i-1})^2} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{d\psi_k}{dy} \int dy_{i-1} (y_i - y_{i-1}) e^{-\beta \frac{K}{2} (y_i - y_{i-1})^2} \\
& + \frac{1}{2} \frac{d^2\psi_k}{dy^2} \int dy_{i-1} (y_i - y_{i-1})^2 e^{-\beta \frac{K}{2} (y_i - y_{i-1})^2} + \dots \Big] \\
= & e^{-\beta D(e^{-ay_i} - 1)^2} \left[ \psi_k(y_i) \sqrt{\frac{2\pi}{\beta K}} + 0 + \frac{1}{2} \frac{d^2\psi_k}{dy^2} \left( \frac{-2}{K} \right) \frac{\partial}{\partial \beta} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta K}} + \dots \right] \\
= & e^{-\beta D(e^{-ay_i} - 1)^2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta K}} \left[ 1 + \frac{1}{2\beta K} \frac{d^2}{dy^2} + \dots \right] \psi_k(y_i) \\
= & e^{-\beta D(e^{-ay_i} - 1)^2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta K}} \left( e^{\frac{1}{2\beta K} \frac{d^2}{dy^2}} \right) \psi_k(y_i) \quad ,
\end{aligned}$$

puisque l'on reconnaît le début du développement d'une exponentielle. En posant  $s_0 = \frac{1}{2\beta} \ln(\beta K/2\pi)$ , on obtient donc :

$$e^{-\beta \varepsilon_k} \psi_k(y_i) = e^{-\beta \left[ D(e^{-ay_i} - 1)^2 + s_0 - \frac{1}{2\beta^2 K} \frac{d^2}{dy^2} \right]} \psi_k(y_i)$$

et, par suite :

$$\left( D(e^{-ay_i} - 1)^2 + s_0 - \frac{1}{2\beta K} \frac{d^2}{dy^2} \right) \psi_k(y_i) = \varepsilon_k \psi_k(y_i) \quad ,$$

*i. e.*

$$\frac{d^2\psi_k(y_i)}{dy^2} + 2\beta^2 K [E - D e^{-2ay_i} + 2D e^{-ay_i}] \psi_k(y_i) = 0 \quad , \quad (\text{B.20})$$

où  $E = \varepsilon_k - s_0 - D$ . Cette équation est formellement identique à l'équation de Schrödinger<sup>[57]</sup> pour une particule dans un potentiel de Morse, et peut être résolue de la manière suivante :

utilisons le changement de variable  $Y = e^{-ay_i} \Rightarrow \frac{dY}{dy_i} = -aY$ . On a alors :

$$\frac{d^2\psi}{dy_i^2} = a^2 \left( Y \frac{d\psi}{dY} + Y^2 \frac{d^2\psi}{dY^2} \right) \quad ,$$

où  $\psi$  doit être finie et continue sur l'intervalle  $[0, +\infty[$ . On a donc :

$$\frac{d^2\psi}{dY^2} + \frac{1}{Y} \frac{d\psi}{dY} + \frac{2\beta^2 K}{a^2} \left[ \frac{E}{Y^2} + \frac{2D}{Y} - D \right] \psi = 0 \quad . \quad (\text{B.21})$$

En posant :

$$\psi(Y) = e^{-dY} (2dY)^{\frac{b}{2}} F(Y), \quad z = 2dY, \quad d = \sqrt{\frac{2\beta^2 K D}{a^2}} \quad \text{et} \quad E = \frac{-b^2 a^2}{8\beta^2 K} \quad ,$$

l'équation devient :

$$z \frac{d^2 F}{dz^2} + (b + 1 - z) \frac{dF}{dz} + \left( d - \frac{b}{2} - \frac{1}{2} \right) F = 0 \quad . \quad (\text{B.22})$$

$F$  correspond donc au polynôme de Laguerre généralisé, lorsque  $(d - (b + 1)/2)$  est un entier positif. En fait, les solutions positives de  $b$  sont les seules satisfaisant à la condition, que  $F$  soit fini sur  $[0, +\infty[$  (cette équation fut le premier exemple rencontré d'équation de Schrödinger possédant un nombre fini de niveaux discrets).

Comme nous l'avons vu, il nous suffit de connaître la fonction propre correspondant à la plus petite valeur propre, c'est à dire au cas  $n = 0 = d - (b + 1)/2 \Rightarrow b = 2d - 1$ . La solution est :

$$\begin{aligned} F_0(z) &= L_b^b(z) = \frac{d^b}{dz^b} \left( e^z \frac{d^b}{dz^b} (z^b e^{-z}) \right) \\ &= \frac{d^b}{dz^b} (e^z [z^b (-1)^b e^{-z} + bz^{b-1} (-1)^{b-1} e^{-z} + \dots + b! e^{-z}]) \\ &= \frac{d^b}{dz^b} [z^b (-1)^b + bz^{b-1} (-1)^{b-1} + \dots + b!] \\ &= b! (-1)^b = \Gamma(b + 1) e^{i\pi b} = \Gamma(2d) e^{i\pi(2d-1)} \quad . \end{aligned}$$

La solution<sup>[58]</sup> normalisée est donnée par :

$$\psi_0(y) = \left( \frac{a}{\Gamma(2d-1)} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-de^{-ay}} (2de^{-ay})^{d-\frac{1}{2}} e^{i\pi(2d-1)} \quad .$$

On peut donc réécrire l'équation (B.19) sous la forme suivante:

$$\langle y \rangle = \langle \psi_0 | y | \psi_0 \rangle = \frac{a(2d)^{d-\frac{1}{2}}}{\Gamma(2d-1)} \int_{-\infty}^{+\infty} y e^{-de^{-ay}} e^{-a(d-\frac{1}{2})y} dy \quad . \quad (\text{B.23})$$

Comme la solution n'est finie sur l'intervalle  $[0, +\infty[$  qu'à la condition  $b > 0$ , on doit avoir  $d - \frac{1}{2} - n > 0$ . Il y aura donc au moins une valeur propre discrète, correspondant à une solution localisée, si

$$d > \frac{1}{2} \quad i.e. \quad \frac{2\beta^2 KD}{a^2} > \frac{1}{4} \quad i.e. \quad T_d = \frac{2\sqrt{2KD}}{ak_B} > T \quad . \quad (\text{B.24})$$

En revanche, pour des températures supérieures à  $T_d$ , l'équation (B.20) n'a que des états propres délocalisés ; on peut donc considérer  $T_d$  comme la température de dénaturation, puisque  $\langle y \rangle$  devient infini.

L'expression de la valeur propre de l'état fondamental est donc :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2\beta} \ln \left( \frac{\beta K}{2\pi} \right) + \frac{a}{\beta} \sqrt{\frac{D}{2K}} - \frac{a^2}{8\beta^2 K} \quad . \quad (\text{B.25})$$

### B.2.4. Calcul numérique exact

Cependant les expériences<sup>[59]</sup> d'échanges de proton dans l'ADN ont mis en évidence que les échanges pouvaient se limiter à une seule paire de bases, ce qui suggère que les effets de discrétisation peuvent être extrêmement importants dans l'ADN. Les calculs ci-dessus doivent donc être complétés par une méthode capable de tenir compte du caractère discret du système. Les effets du réseau ne peuvent plus être considérés comme une simple perturbation<sup>[60]</sup> et nous avons donc résolu numériquement<sup>[61]</sup> l'équation aux valeurs propres de l'opérateur de transfert.

Pour trouver l'algorithme qui nous permettra de résoudre numériquement l'équation (B.17), nous utilisons la propriété d'orthonormalité des fonctions de l'opérateur de transfert :

$$\int \psi_k^*(y) \psi_\ell(y) dy = \delta_{k,\ell} \quad .$$

On obtient alors

$$\int \int dy_i dy_{i-1} \psi_k^*(y_i) e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \psi_k(y_{i-1}) = e^{-\beta \varepsilon_k} \quad . \quad (\text{B.26})$$

Cette expression a une structure similaire aux problèmes aux valeurs propres :

$$\sum_i \sum_j M_{i,j} b_i b_j = \lambda \quad .$$

En utilisant l'opérateur de transfert sous la forme suivante :

$$F(y_i, y_{i-1}) = \frac{K}{2}(y_i - y_{i-1})^2 + \frac{1}{2}[V(y_i) + V(y_{i-1})] \quad ,$$

on a une matrice de transfert symétrique,

L'analogie révèle que l'équation (B.26) peut être résolue numériquement en remplaçant les intégrales par des sommes d'incrémentes discrets  $\Delta y_i$ . L'équation (B.26) peut donc s'écrire :

$$\sum_i \sum_j \Delta y_i \Delta y_j \phi_k^*(y_i) e^{-\beta F(y_i, y_{i-1})} \phi_k(y_j) = e^{-\beta \varepsilon_k} \quad . \quad (\text{B.27})$$

En pratique, la sommation est réduite à  $i, j = 1, \dots, M$ , où  $M$  et l'incrément  $\Delta y$  sont choisis de telle manière que la détermination de la valeur propre  $\varepsilon_k$  soit la plus précise possible, compte tenu du temps de calcul.

Après avoir testé trois méthodes d'intégration (celle des trapèzes, celle de Simpson et celle de Bode d'ordre six), nous avons utilisé finalement la méthode de Bode d'ordre dix avec des matrices carrées de quatre-cent-un points de côté. Étant donnée la forte

partie répulsive du potentiel pour les valeurs négatives, nous avons pris comme intervalle  $[-5, 25]$ . Pour les températures les plus élevées, nous avons utilisé une matrice  $1441 * 1441$  et l'intervalle  $[-5, 145]$ . En effet, au dessus de la température de dénaturation, les positions sur le plateau du potentiel sont presque toutes équiprobables : il faut donc considérer l'intervalle le plus grand possible.

L'opérateur de transfert symétrique donne les mêmes valeurs propres que l'opérateur non symétrique, mais les fonctions propres sont modifiées. On a en effet :

$$\begin{aligned} e^{-\beta \varepsilon_k} \phi_k(y_i) &= \int dy_{i-1} e^{-\beta \left[ \frac{K}{2} (y_i - y_{i-1})^2 + \frac{1}{2} V(y_i) + \frac{1}{2} V(y_{i-1}) \right]} \phi_k(y_{i-1}) \\ &= e^{\frac{\beta}{2} V(y_i)} \int dy_{i-1} e^{-\beta \left[ \frac{K}{2} (y_i - y_{i-1})^2 + V(y_i) \right]} e^{-\frac{\beta}{2} V(y_{i-1})} \phi_k(y_{i-1}) \end{aligned}$$

et donc 
$$\int dy_{i-1} e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} e^{-\frac{\beta}{2} V(y_{i-1})} \phi_k(y_{i-1}) = \lambda e^{-\frac{\beta}{2} V(y_i)} \phi_k(y_i) \quad .$$

Ainsi, la relation entre les nouvelles et anciennes fonctions propres est :

$$\psi_k(y) = e^{-\frac{\beta}{2} V(y)} \phi_k(y) \quad .$$

### B.2.5. Résultats

La figure B.3 compare l'évolution thermique de  $\langle y_m \rangle$  obtenue dans la limite de l'approximation des milieux continus (*cf.* (B.23)) et les résultats numériques exacts (*cf.* (B.27)) pour les paramètres du modèle. Les deux méthodes montrent une divergence du degré de liberté  $y$ , correspondant à l'étirement des liaisons hydrogènes, à partir d'une certaine température ; mais la température de dénaturation donnée par la méthode numérique est nettement inférieure, ce qui confirme l'importance des effets de discrétisation dans la dynamique de ce modèle. La différence est telle que l'on pourrait penser à une erreur, c'est pourquoi, en gardant la même température de dénaturation théorique (*cf.* (B.24)), nous avons fait varier les paramètres pour bien mettre en valeur l'effet de la discrétisation ; les trois courbes avec un tiret et trois points ont le même produit  $KD$  mais des discrétisations différentes. On constate très bien que plus  $K$  est grand (*i.e.* plus la discrétisation est faible et plus l'approximation des milieux continus est valable), plus la courbe se rapproche des résultats de la limite displacive (*cf.* (B.23)).

**Fig. B.3 : Valeur moyenne du déplacement en fonction de la température**

*La ligne continue correspond aux calculs numériques exacts, la ligne pointillée aux résultats obtenus dans l'approximation des milieux continus et les trois courbes avec un tiret et trois points correspondent à la même valeur théorique de  $T_d$ , mais avec, successivement de la gauche vers la droite:  $K = 0.6$ ,  $K = 0.24$  et  $K = 0.12$ .*

La figure B.4 présente l'évolution des dix plus basses valeurs propres. A basse température, à cause de la forme du potentiel de Morse, le spectre de l'opérateur de transfert contient une partie discrète et un continuum : il y a deux valeurs propres discrètes avant le continuum qui se situe autour de  $D$ , la profondeur du puits de Morse. Pour  $T = 350$  K, il ne reste plus qu'une valeur propre discrète ; celle-ci s'est en outre rapprochée du spectre continu. Enfin, au niveau de la transition ( $T = 500$  K), il n'y a plus de valeur propre discrète. L'augmentation rapide de  $\langle y \rangle$  correspond donc à la disparition des états liés, comme c'est le cas dans la limite continue (l'intégrale de l'équation (B.23) ne converge que s'il existe au moins un état lié).

**Fig. B.4 : Présentation des 10 plus basses valeurs propres.**

*Les trois figures correspondent aux trois températures suivantes  $T = 100$  K,  $T = 350$  K,  $T = 500$  K.*

**Fig. B.5 : Présentation de la fonction propre  $\psi_0(y)$** 

*Les trois figures correspondent aux trois températures suivantes  $T = 350$  K,  $T = 500$  K,  $T = 600$  K (l'unité de l'axe des abscisses est l'angström).*

La visualisation de la fonction propre correspondant à la plus basse valeur propre (cf. figure B.5) montre bien la différence entre l'état fortement localisé dans le creux du potentiel de Morse à basse température et l'état délocalisé sur le plateau. Le calcul a été fait avec une matrice carrée de 401 points de côté et l'intervalle  $[-5,45]$ . Aux basses températures (ici  $T = 350$  K), la fonction propre est fortement localisée autour des faibles valeurs de  $y$  ; la probabilité de trouver les particules dans le creux du potentiel de Morse est donc très forte. Lorsque la température augmente ( $T = 500$  K), on distingue deux parties différentes. Le pic autour de zéro subsiste, mais il apparaît aussi une nouvelle zone



qui traduit que la probabilité pour une particule de s'extraire du puits n'est plus du tout négligeable. Cette figure traduit donc la cohabitation des deux états : localisé et délocalisé. Enfin, aux hautes températures ( $T = 600$  K), la quasi-totalité du pulse se trouve dans l'état délocalisé. La redescente du pulse aux grandes valeurs de  $y$  est fortement influencée par le choix de la borne supérieure de l'intervalle, mais qualitativement la transition de l'état localisé à l'état dénaturé est claire.

Les résultats numériques de la chaleur spécifique donnés par le calcul de l'intégrale de transfert sont montrés dans la Fig. B.6. On peut noter un large pic correspondant à une anomalie de Schottky<sup>[62]</sup> puisque l'allure de la courbe est identique à celle d'un modèle à deux états. Cette figure met bien en évidence que la dénaturation a lieu sur une large gamme de température et n'est donc pas soudaine, comme l'indique l'expérience ; nous reviendrons sur ce point très important au chapitre D.

**Fig. B.6 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température**

*La ligne continue correspond aux résultats de l'intégrale de transfert et les triangles aux résultats de dynamique moléculaire.*

## B.3. DYNAMIQUE MOLECULAIRE

### B.3.1. Simulation à température constante : méthode de Nosé

L'étude théorique de la thermodynamique de notre modèle d'ADN a montré que l'évolution thermique est *qualitativement* similaire à celle observée expérimentalement ; néanmoins, l'approche statistique ne donne aucune information sur le **mécanisme** de la dénaturation et, en particulier, elle n'indique pas si elle démarre bien localement par la formation de bulles de dénaturation, conformément aux expériences. Pour répondre à cette question, nous avons étudié la dynamique du modèle en contact avec un bain thermique au moyen de la dynamique moléculaire.

On peut classer en trois groupes les nombreuses propositions pour simuler la dynamique d'un système dans l'ensemble canonique où le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont fixés. La caractéristique du premier groupe<sup>[63,64,65,66]</sup> est d'utiliser des forces stochastiques comme celle de Langevin. L'idée de base du second groupe<sup>[67,68,69,70]</sup> est de modifier les équations de Hamilton de manière à satisfaire à la condition  $T=\text{cste}$ , tout en préservant le caractère déterministe du système. Les modifications consistent soit en l'introduction<sup>[68,69]</sup> d'une force supplémentaire dans les équations du mouvement, soit en un changement<sup>[63,67]</sup> de l'échelle des vitesses ou des quantités de mouvement des particules, ce qui a le désavantage de briser le caractère continu des trajectoires. La troisième classe<sup>[72]</sup> consiste en une approche hybride utilisant simultanément les deux classes précédentes. Pour les problèmes ergodiques, la deuxième classe est bien sûr la plus intéressante, et la méthode la plus satisfaisante est celle de Nosé<sup>[70]</sup>. En fait, toutes les autres dynamiques continues et déterministes, à température constante, peuvent être obtenues à partir de celle-ci, en imposant des conditions supplémentaires.

Les deux points essentiels de la méthode de Nosé sont les suivants :

- Changer l'échelle des moments conjugués du système **physique** en introduisant un degré de liberté supplémentaire pour représenter le bain thermique : on obtient alors des moments **virtuels**.
- Choisir une expression satisfaisante pour le nouvel Hamiltonien représentant le système physique et le bain, dont la dynamique génère une distribution canonique dans l'espace des phases du système physique, en assurant l'ergodicité de la dynamique du système virtuel étendu au sens microcanonique usuel.

A partir du Hamiltonien  $H_y$  et de l'espace des phases à  $2N$  dimensions d'une chaîne de  $N$  paires de bases avec conditions aux limites périodiques, l'ensemble canonique est simulé en introduisant une unique variable  $s$ , qui régule le flux d'énergie, et un

paramètre d'inertie thermique  $M$ , qui fixe l'échelle des fluctuations de température. Dans cet espace des phases étendu, le système externe (bain thermique) est supposé interagir de telle manière que les vitesses soient changées d'échelle :  $v_i = sy_i$ . Nosé interprète  $v_i$  comme la véritable vitesse résultant des échanges thermiques avec le système extérieur. On introduit<sup>[70,71]</sup> donc le nouveau Lagrangien suivant :

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} s^2 \dot{y}_i^2 - V(\{y_i\}) + \frac{M}{2} \dot{s}^2 - (N+1)k_B T \ln s \quad , \quad (\text{B.28})$$

où  $T$  est la température du système et  $k_B$  la constante de Boltzman. Le caractère logarithmique de l'énergie potentielle est introduit pour assurer l'équivalence avec l'ensemble canonique du premier système. Les moments conjugués dans cet espace sont :

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}_i} = ms^2 \dot{y}_i \quad , \quad p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = M\dot{s} \quad .$$

On obtient alors le Hamiltonien et les équations du mouvement présentés ci-dessous :

$$H' = H_y + \frac{p_s^2}{2M} + (N+1)k_B T \ln s \quad , \quad (\text{B.29})$$

$$\dot{y}_i = \frac{p_i}{ms^2} \quad ,$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial y_i} \quad , \quad (\text{B.30})$$

$$\dot{s} = \frac{p_s}{M} \quad ,$$

$$\dot{p}_s = M \left[ \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{ms^2} - (N+1)k_B T \right] \quad .$$

Nosé a démontré que dans l'espace des phases étendu, l'ensemble microcanonique pour  $H'$  est équivalent à l'ensemble canonique pour  $H_y$  à la température  $T$ . Pour démontrer cela, la fonction de partition de l'ensemble microcanonique est définie par :

$$\mathcal{Z} = \int dp_s ds \prod_i dp_i dy_i \delta(H' - E) \quad .$$

En changeant d'échelle ( $P_i = p_i/s$ ), on obtient :

$$\mathcal{Z} = \int dp_s ds s^N \prod_i dP_i dy_i \delta(H' - E) \quad .$$

On calcule alors facilement l'intégrale sur  $s$  en utilisant la propriété de la fonction  $\delta$  :

$$\delta(f(s)) = \delta(s - s_0)/|f'(s_0)| \quad , \quad \text{où } f(s_0) = 0 \quad \text{et } f'(s_0) \neq 0 \quad .$$

On déduit :

$$\begin{aligned} \int ds s^N \delta \left( H_y + \frac{p_s^2}{2M} + (N+1)k_B T \ln s - E \right) &= \int ds s^N \frac{s}{(N+1)k_B T} \delta \left( s - e^{-\frac{H_y + \frac{p_s^2}{2M} - E}{(N+1)k_B T}} \right) \\ &= \frac{1}{(N+1)k_B T} e^{-\frac{H_y + \frac{p_s^2}{2M} - E}{k_B T}} . \end{aligned}$$

La fonction de partition peut donc s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{Z} = \text{const} * \int \prod_i dP_i dy_i e^{-\frac{H_y}{k_B T}} .$$

C'est bien l'expression de la fonction de partition pour le Hamiltonien de départ  $H_y$  dans l'ensemble canonique. L'étape suivante consiste à faire l'hypothèse quasi-ergodique, *i.e.* que la moyenne sur le temps est équivalente à la moyenne dans l'ensemble microcanonique de l'espace des phases étendu et donc dans l'ensemble canonique de l'espace des phases de départ. Cette propriété n'est rigoureusement exacte qu'à l'équilibre, mais des travaux en cours<sup>[73]</sup> montrent que, si le temps caractéristique du thermostat de Nosé (contrôlé par  $M$ ) est choisi correctement, cette méthode donne des résultats satisfaisants pour les propriétés dynamiques hors équilibre.

Dans la reformulation de Hoover<sup>[74]</sup> de la méthode de Nosé, la variable  $s$  est omise, les équations pour  $s$  et  $\dot{s}$  sont remplacées par une équation unique et le facteur  $(N+1)$  est remplacé par  $N$ . En définissant alors un coefficient de friction dynamique  $\xi = p_s/M$  et en redéfinissant l'intervalle de temps  $dt \rightarrow dt/s$ , la formulation de Hoover des équations du mouvement donne :

$$m\ddot{y}_n = K(y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n) + 2aD(e^{-ay_n} - 1)e^{-ay_n} - \xi m\dot{y}_n \quad , \quad (\text{B.31})$$

où

$$\dot{\xi} = \frac{1}{M} \left( \sum_n m\dot{y}_n^2 - Nk_B T \right) .$$

Ces équations n'ont plus une structure Hamiltonienne puisque, dans l'espace des phases étendu, les variables  $y_i$ ,  $p_i$  et  $\xi$  ne sont plus canoniques. L'introduction du coefficient de friction permet de stabiliser la température moyenne autour de  $(\sum_i m\dot{y}_i^2)/Nk_B$ . La difficulté de cette méthode réside dans le choix du paramètre ajustable  $M$ . De trop grandes valeurs ne permettent qu'un faible transfert d'énergie entre le système et le réservoir ; dans le cas où  $M$  tend vers l'infini, on retrouve la dynamique moléculaire conventionnelle. En revanche, si  $M$  est trop faible, on obtient des oscillations de l'énergie de longue durée de vie et très faiblement amorties et par suite un mauvais état d'équilibre. Il est donc nécessaire de choisir  $M$  par essais successifs pour obtenir le meilleur compromis possible. Pour notre

système, nous avons choisi  $M = 1000$ . Très récemment, une version plus complexe<sup>[75]</sup> de la méthode de Nosé a été proposée ; en remplaçant l’unique thermostat par une succession de thermostats variables, les auteurs prétendent obtenir une dynamique plus correcte et pour laquelle le choix du paramètre  $M$  est nettement moins crucial. En outre, comme notre modèle possède deux limites intégrables, à très hautes et très basses températures, les résultats pour les moyennes statistiques obtenues à partir des simulations numériques seront sujets à caution dans ces deux cas extrêmes. En effet, l’ergodicité ne sera pas suffisante puisque le système n’explorera plus suffisamment l’espace des phases du système. Cette extension de la méthode de Nosé résout également cet écueil.

La majorité des simulations a été faite avec une chaîne de 256 paires de bases, mais, afin d’obtenir de meilleures moyennes statistiques, nous avons effectué des simulations sur une Connexion Machine-200 avec 16 384 paires de bases, les équations (B.31) étant intégrées par la méthode de Runge-Kutta d’ordre 4. Le pas de temps temporel est choisi de manière à assurer la conservation de l’énergie totale (ici  $H'$ ) avec une précision supérieure à  $10^{-4}$  en valeur relative pendant toute la durée de la résolution numérique. En effet, l’énergie totale du système étendu de Nosé constitue une quantité qui se conserve tout au long de l’évolution ; par conséquent, toute déviation de la valeur initiale de cette énergie est due à l’erreur du calcul numérique. Dans les calculs analytiques, nous avons supposé que la chaîne est infinie, alors que la molécule est un système fini (extraordinairement long, mais fini) ; cette hypothèse nous a permis d’éviter l’étude de l’évolution particulière des extrémités. Dans les simulations, nous laisserons de côté, également, les effets de bords et nous choisissons donc les conditions aux limites périodiques :  $u_{n+N}(t) = u_n(t)$  ; nous identifions ainsi l’évolution de la fin de la chaîne à l’évolution du début du système et réciproquement.

### B.3.2. Résultats

Une première indication sur la dynamique du modèle est obtenue en imposant une lente montée de température de 200K à 540K (la valeur de la température de dénaturation est manifestement trop élevée, mais nous verrons dans le chapitre D que, sans modifier les paramètres, on obtient une température satisfaisante en introduisant un couplage entre bases voisines, plus conforme à l’interaction réelle) qui donne des états approximativement en équilibre, utilisés par la suite comme états de départ pour les simulations à température constante. La figure B.7 montre un résumé du processus de dénaturation lorsque l’on “chauffe” lentement le système. Pour de faibles températures, des zones plus sombres apparaissent. En se déplaçant le long de la chaîne d’ADN (*i.e.* selon l’axe horizontal de la figure), on peut noter que l’amplitude de l’étirement subit de très fortes fluctuations ; les régions les plus sombres sont séparées par des domaines plus clairs où l’étirement est plus faible.

**Fig. B.7 : Evolution de  $y$  le long de la chaîne d'ADN pendant l'élévation de température**

*L'axe horizontal indique la position le long des 256 cellules de la molécule et l'axe vertical correspond à la température (ou le temps, puisque le temps  $t$  et la température  $T$  sont liés linéairement par la relation :  $T = T_0 + r t$ ). La température va de 200 K (bas) à 540 K (haut). L'échelle de gris va du blanc ( $y \leq 0 \text{ \AA}$ ) au noir ( $y \geq 2 \text{ \AA}$ ).*

C'est cohérent avec les ouvertures fluctuantes observées expérimentalement<sup>[24,76]</sup> et ceci signifie que, même pour d'assez basses températures, le système non linéaire est loin de l'équipartition. Lorsque la température est plus haute, la figure montre de larges zones

noires qui correspondent à des régions ouvertes de la molécule, identiques aux bulles de dénaturation observées expérimentalement. Elles apparaissent alternativement blanches et noires, ce qui met en évidence leur caractère oscillant. Aux plus hautes températures, l'ensemble de la chaîne est noir sur la figure, ce qui correspond à un état totalement dénaturé, pour lequel les étirements de chaque liaison correspondent à une valeur sur le plateau du potentiel de Morse.

(a) (b) (c)

**Fig. B.8 : Evolution en fonction du temps de l'étirement pour trois températures à l'équilibre**

*a)  $T = 150\text{ K}$ , b)  $T = 340\text{ K}$ , c)  $T = 450\text{ K}$ . L'échelle de gris va du blanc ( $y \leq -0.1\text{ \AA}$ ) au noir ( $y \geq 1\text{ \AA}$ ).*

Une figure plus satisfaisante est obtenue en utilisant correctement la méthode de Nosé, *i.e.* à température constante. Les figures B.8 montrent la dynamique pour trois températures différentes. Les régions sombres sont organisées selon des lignes, ce qui atteste de la longue durée de vie de certaines excitations dans le système. Cela met en évidence également que les excitations ne peuvent pas se déplacer facilement à cause des effets de discrétisation. Des simulations avec des paramètres moins discrets (un rapport  $D/K$  plus faible) montrent que les excitations sont toujours présentes, mais qu'elles peuvent se déplacer (nous étudierons plus en détail, dans le chapitre suivant, l'effet de la discrétisation sur la propagation des excitations le long de la chaîne). En suivant l'une des lignes verticales, on peut noter qu'elle est interrompue régulièrement et ressemble à une ligne en pointillé : cela est dû à la **respiration interne** de l'excitation localisée qui oscille de manière très régulière entre les grandes amplitudes (tirets noirs de la figure) et les faibles (tirets clairs).

A  $T = 150$  K, les excitations sont extrêmement localisées (quelques unités) mais, lorsque la température est fixée à  $T = 340$  K, leurs tailles augmentent. Certaines conservent leur mouvement oscillatoire, alors que d'autres restent dans l'état ouvert. A  $T = 450$  K, nous voyons que la figure est dominée par les régions noires : le système est sur le point d'être complètement dénaturé. Nous n'avons pas encore trouvé une expression analytique de ces bulles ouvertes ; une introduction explicite des fluctuations thermiques est en effet nécessaire pour stabiliser les états ouverts. Lorsque l'amplitude augmente, la pulsation de l'oscillation diminue jusqu'à atteindre zéro, valeur pour laquelle la bulle reste ouverte. Cette transition entre une bulle oscillante et une bulle ouverte est qualitativement similaire à un mode mou des modes de phonons ("soft mode") comme l'illustre la figure B.9. Sur la figure, la pulsation n'est pas nulle à très haute température, car les courbes ont été tracées pour  $q = \frac{\pi}{2}$ . On obtient un vrai mode mou uniquement pour le bas de la bande de phonons ( $q = 0$ ) qui correspond effectivement à une pulsation nulle à très haute température.

### B.3.3. Facteur de structure

Les fonctions spectrales dépendant du nombre d'onde  $q$ , obtenues à partir des résultats de dynamique moléculaire, sont présentées sur la figure B.9 pour  $q = \frac{\pi}{2}$ . On effectue la transformée de Fourier de la solution  $y_n(t)$  des équations du mouvement par rapport à l'espace et au temps. On obtient :

$$u(q, \omega) = \sum_i \int_0^{t_{\max}} dt u_j(t) e^{i(qj - \omega t)} \quad .$$

D'après le théorème de Wiener-Khinchin, la fonction spectrale est :

$$S(q, \omega) = \lim_{t_{\max} \rightarrow \infty} \frac{1}{2t_{\max}} \frac{1}{N} |u_{t_{\max}}(q, \omega)|^2 \quad . \quad (\text{B.32})$$



(a)

(b)

(c)

**Fig. B.9 : Facteur de structure dynamique (en coordonnées semi-logarithmiques) pour l'étirement  $y$  en fonction de la pulsation à  $q = \frac{\pi}{2}$**

*Les figures a,b,c correspondent respectivement aux simulations à  $T = 20$  K,  $T = 150$  K,  $T = 450$  K. Les lignes verticales de droite (pointillés) correspondent aux pulsations des phonons dans le creux du potentiel, alors que celle de gauche (un tiret- trois points) correspond à la pulsation sur le plateau du potentiel de Morse.*

Les spectres présentés ont été lissés par une convolution avec une gaussienne, tant pour les valeurs de  $q$  que pour celles de  $\omega$ . En pratique, on utilise la formule suivante :

$$S'(q, \omega) = \sum_{q'} S(q' - q, \omega) e^{-\left(\frac{q}{\sigma}\right)^2} , \quad (\text{B.33})$$

pour convoluer en vecteur d'onde, avant d'effectuer la même opération pour les pulsations. Pour  $\sigma$ , nous avons utilisé typiquement trois fois l'unité de mesure ; en l'occurrence,  $2\pi/N$  pour la convolution en vecteur d'onde et  $2\pi/t_{\max}$  pour celle en pulsation. Au moyen de cette pondération gaussienne, nous avons pu faire disparaître le "bruit" présent dans les courbes brutes de  $S(q, \omega)$ , résultant de la discrétisation temporelle et spatiale. Bien évidemment, il faut utiliser une valeur de  $\sigma$  adéquate pour ne pas faire disparaître les différentes structures.

Le facteur de structure dynamique à  $T = 20$  K montre trois caractéristiques :

- un pic bien défini autour de  $\omega = 0.75$ , correspondant au pic de phonons de basse température, dont la pulsation est régie par l'équation :

$$\omega^2 = \frac{2a^2 D + 4K \sin^2 \frac{q}{2}}{m} . \quad (\text{B.34})$$

- un pic central dû aux breathers et aux processus de différence de phonons.
- la première harmonique de la pulsation des phonons qui révèle que, même à cette température, la non linéarité est importante.

A  $T = 150$  K, le pic de phonons s'est considérablement élargi : le temps de vie des phonons est beaucoup plus faible et la pulsation des phonons a diminué assez fortement. Par ailleurs, le pic central a augmenté et est maintenant dominant, puisqu'il correspond à un ordre de grandeur de plus que celui des phonons. Cela est vraisemblablement dû à des excitations localisées de grande amplitude, similaires aux modes breathers. Ces modes consistent, en effet, en une oscillation interne dans le gap de phonons qui contribue au facteur de structure dynamique pour les faibles pulsations. Comme dans notre modèle il n'y a qu'un minimum de potentiel (même local), il ne peut y avoir de paroi de domaine (kinks) susceptible de contribuer au pic central. La contribution basse fréquence provient donc uniquement des breathers et des processus de combinaison de phonons.

Pour de hautes températures ( $T = 450$  K), un pic de phonons bien net et un petit pic central sont à nouveau présents. La pulsation du pic de phonons correspond à la pulsation des phonons à haute température. En rappelant que, dans la figure B.7, nous avons vu qu'à cette température, la plupart des particules sont sur le plateau de Morse, il est clair que ce pic résulte de la contribution des phonons sur le plateau :  $\omega^2 = (4K/m) \sin^2 (q/2)$ . C'est un softening complet, dans les sens où la pulsation du bas de la bande de phonons a atteint zéro ; le potentiel étant plat, il n'y a plus de pulsation de coupure (gap).

Dans la Figure B.10, nous traçons la pulsation des phonons en fonction de la température. Les barres d'erreurs sont définies par la largeur à mi-hauteur : elles sont grandes pour les températures intermédiaires, mais la décroissance de la pulsation en

fonction de  $T$  est claire. La figure montre l'évolution durant la transition de la pulsation, de sa valeur dans le creux du potentiel de Morse à sa valeur sur le plateau. C'est une transition d'un mode optique vers un mode acoustique, puisqu'il n'y a plus de gap sur le plateau.

**Fig. B.10 : Pulsation des phonons en fonction de la température pour  $q = \frac{\pi}{2}$**

*Les barres d'erreurs indiquent l'intervalle dans lequel se trouve la pulsation pour les températures où l'on ne peut pas indiquer un seul mode. Les lignes horizontales correspondent aux pulsations des phonons dans le creux du potentiel (pointillés) et sur le plateau de Morse ( un tiret-trois points).*

#### B.3.4. Etude de la dénaturation

Le paramètre d'ordre  $\eta = \langle y \rangle$  du système est la moyenne des déplacements de tous les sites :

$$\langle y \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_n y_n \right\rangle . \quad (\text{B.35})$$

Les résultats de dynamique moléculaire pour  $\langle y \rangle$  sont montrés dans la Fig. B.11, pour faire la comparaison avec les résultats donnés par la méthode de l'intégrale de transfert. De manière à obtenir une meilleure statistique et donc de tracer des courbes de dénaturation

correcte, les simulations ont été répétées avec 16 384 unités sur une Connection Machine-200 en utilisant un processeur par unité. A très basse température,  $\eta$  est situé au voisinage de l'unique minimum stable du potentiel de substrat  $y = 0$ . A haute température, il augmente. Lorsque la température est suffisamment haute, l'ensemble de la chaîne est sur le plateau de Morse et le système est dans un état délocalisé que nous appelons état dénaturé. Dans cette région, malgré le nombre important de paires de bases utilisé pour la simulation, les résultats révèlent d'importantes fluctuations près de la transition puisque  $\eta$  diverge.

**Fig. B.11 : Variation de  $\langle y \rangle$  en fonction de la température**

*La ligne continue correspond aux calculs numériques exacts, la ligne pointillée aux résultats obtenus dans l'approximation des milieux continus et les signes plus aux résultats de dynamique moléculaire.*

Dans les expériences pour étudier la dénaturation de l'ADN, la séparation des deux brins est suivie en considérant l'augmentation de l'absorbance UV due au changement de configuration électronique des bases lorsqu'elles se désolidarisent ; on trace alors la fraction de paires de bases en fonction de la température. La forme des courbes de dénaturation dépend fortement de la longueur de la molécule d'ADN étudiée. Pour les petites molécules, la dénaturation se produit de manière extrêmement coopérative et sur une région assez étroite. Au contraire, pour une molécule longue, la dénaturation peut s'étendre sur une dizaine de degrés et se produire en plusieurs étapes.

**Fig. B.12 : Courbes de dénaturation pour le modèle d'ADN**

*Le taux de dénaturation est calculé en comptant le nombre de paires de bases, ayant une ouverture supérieure à  $0.5 \text{ \AA}$  (courbe du haut) et  $1 \text{ \AA}$  (courbe du bas).*

Les résultats numériques du taux de dénaturation sont présentés dans la Fig. B.12 qui confirme bien l'importance de la taille de la chaîne puisque le bruit est encore décelable sur les courbes. Les fluctuations à haute température concernent en effet l'ouverture ou la fermeture de bulles larges. Si l'on compare ces courbes de dénaturation à celles, lisses, obtenues expérimentalement, on doit garder à l'esprit que le plus petit échantillon expérimental contient des millions de paires de bases. Les études expérimentales traduisent toujours des résultats obtenus à partir de solutions contenant énormément de chaînes identiques. Donc, même si ces chaînes sont courtes (quelques centaines de bases alors que l'ADN humain contient environ  $10^9$  paires de bases), l'étude statistique donne d'excellents résultats. Malgré la simplification du modèle et la capacité de calcul exceptionnelle de la Connexion Machine, c'est hors de portée des moyens numériques actuels : on ne peut donc pas espérer des résultats numériques suffisamment précis pour calculer la température de dénaturation.

Une analyse précise de l'état de la chaîne montre une évolution en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. En effet, la Fig. B.13 présente l'histogramme de la largeur des bulles qui dépassent un seuil de  $0.5 \text{ \AA}$ , pour trois températures. On peut noter deux

régimes différents : pour des températures basses ou intermédiaires, il y a une décroissance quasi-linéaire (en coordonnées semi-logarithmiques), alors qu'à haute température, il y a un plateau : lorsque la dénaturation intervient, il y a alors, à toutes les échelles, des bulles dont quelques unes très larges.

**Fig. B.13 : Histogramme de la largeur des bulles**

*Avec une ouverture dépassant  $0.5 \text{ \AA}$  (en coordonnées semi-logarithmiques). Les trois courbes correspondent aux trois cas suivant :  $T = 100 \text{ K}$ ,  $T = 200 \text{ K}$  et  $T = 450 \text{ K}$  (les largeurs de bulles dépassant 100 unités ne sont pas représentées).*

### B.3.5. Capacité calorifique

Nous avons obtenu une estimation de la température de dénaturation  $T_d$  en tenant compte de l'évolution de  $\eta$ , mais la chaleur spécifique est susceptible de donner plus de détails sur le type de la transition. Elle peut être obtenue<sup>[77]</sup> à partir des fluctuations d'énergies potentielle et cinétique dans l'ensemble microcanonique. L'expression est :

$$C_v = \left[ 2 - \frac{4 \langle \Delta\phi^2 \rangle}{N(k_B T)^2} \right]^{-1} , \quad (\text{B.36})$$

où  $\langle \Delta\phi^2 \rangle$  est le carré des fluctuations moyennes pour l'énergie cinétique ou potentielle (la détermination<sup>[78]</sup> de  $C_v$  dans l'ensemble canonique est bien sûr théoriquement possible, mais les résultats sont trop sensibles à la valeur du paramètre  $M$  de la méthode de Nosé.

Celui-ci n'intervient pas dans le calcul, mais la façon dont on échantillonne l'espace des phases en dépend de façon certaine : au lieu de faire des moyennes sur des temps très longs, nous avons préféré calculer  $C_v$  dans l'ensemble microcanonique). Nous avons donc fixé le paramètre de Nosé  $\xi$  à zéro pour faire une simulation à énergie constante. L'évaluation d'une quantité à partir de fluctuations est toujours plus difficile que l'évaluation d'une quantité utilisant la valeur moyenne d'une grandeur. Cependant, les résultats numériques de  $C_v$  indiquent clairement la région dans laquelle se situe la température de dénaturation  $T_d$ . Les équations du mouvement ont été intégrées pour un système de 512 particules, avec un pas de temps de  $0.25 u.t.$  Avec ce pas de temps, l'énergie est conservée avec une précision supérieure à  $10^{-6}$ , en valeur relative. La procédure pour chaque point est la suivante : une fois la température choisie, on laisse le système évoluer pendant 200 000 à 400 000 pas de temps afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les équations sont ensuite intégrées pendant 5 ns (*i.e.* 2 000 000 pas de temps) et les données sont enregistrées tous les 20 pas de temps pour obtenir des échantillons statistiquement indépendants. Les résultats de la capacité calorifique sont tracés sur la figure B.6 (*cf.* page 49). Le large maximum se situe vers  $T = 500 K$ . On note donc que la transition se situe sur une large région de température et à assez haute température.

Comme l'approximation de l'équation de Schrödinger pour la méthode de l'opérateur de transfert n'est pas utilisable à cause des effets de discrétisation, cette approche ne peut pas fournir une expression analytique pour les quantités thermodynamiques telles que l'énergie libre ou la chaleur spécifique. En outre, les calculs par dynamique moléculaire que nous venons de présenter mettent en évidence un softening des phonons qu'il serait important d'analyser : il pourrait en effet être comparé aux observations expérimentales. Enfin, nous avons noté, dans les résultats de dynamique moléculaire, la formation d'états ouverts qui pourrait s'expliquer par un potentiel effectif intégrant les fluctuations thermiques. C'est exactement ce que fournit la méthode des phonons self-consistent, et c'est la raison pour laquelle nous allons l'utiliser pour étudier les propriétés thermodynamiques de notre modèle d'ADN à l'équilibre thermique. Nous pourrions en outre calculer la correction au deuxième ordre, qui donne de très bons résultats dans la région extérieure à la transition elle-même.

## B.4. METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT

### B.4.1. Introduction

Le calcul de l'énergie totale d'un cristal à partir d'un Hamiltonien microscopique est un problème particulièrement important. Dans certains cas où la dynamique du réseau est essentiellement harmonique, le calcul se fait de manière directe. Les fréquences des phonons sont calculées en tronquant le Hamiltonien au deuxième ordre : l'énergie vibrationnelle peut alors être obtenue facilement. Quand il y a des termes anharmoniques, on utilise une méthode auto-cohérente où les fréquences deviennent dépendantes de la température ; cette technique variationnelle du premier ordre est connue sous le nom de la théorie des phonons self-consistent (SCP). Comme, d'une part, les systèmes subissant une transition brutale (du premier ordre par exemple) sont très fortement anharmoniques et que, d'autre part, notre système possède de fortes non linéarités, il est peu probable qu'une approche perturbative puisse donner des résultats satisfaisants. En outre, la méthode SCP au premier ordre a le grand désavantage que tous les termes anharmoniques de l'énergie potentielle ne contribuent absolument pas à l'énergie libre. Certaines techniques<sup>[79,80]</sup> variationnelles du deuxième ordre ont alors été proposées pour résoudre ce problème, mais elles nécessitent des calculs difficiles, au point d'être quasiment infaisables ; en outre, utiliser l'expression obtenue comme une expression variationnelle est sans fondement.

Une motivation supplémentaire pour tenter d'améliorer la SCP est que le terme cubique du développement du potentiel et, par analogie toute puissance impaire, n'a aucun effet sur la fréquence calculée par la SCP au premier ordre ; cependant, il intervient dans les corrections du deuxième ordre et fournit la contribution essentielle à la réduction du temps de vie des phonons. Les ordres impairs du potentiel sont donc susceptibles d'avoir un effet tout à fait significatif sur les quantités thermodynamiques.

En outre, pour un grand nombre de transitions dans lesquelles un softening des phonons est présent, la chaleur latente de la transition est principalement due aux changements d'entropie vibrationnelle, ce qui explique l'importance de la contribution du réseau à l'énergie libre. Morris et Gooding ont présenté tout récemment (Mars 1992) une nouvelle approche pour étudier la transition de phase dans un modèle  $\phi^6$  avec couplage anharmonique. Il est clair que le potentiel de Morse possédant une infinité de termes impairs sera encore plus sensible à cette extension. Nous allons donc dans un premier temps appliquer la théorie SCP au premier ordre, puis au deuxième ordre.



### B.4.2. Principe

Pour calculer l'énergie libre de  $N$  degrés de liberté d'un potentiel microscopique, il est nécessaire de calculer la fonction de partition configurationnelle :

$$\mathcal{Z} = \int dy_1 dy_2 \cdots dy_N e^{-\beta V(\{y_i\})} .$$

Considérant le potentiel comme la somme d'un potentiel d'essai et d'un potentiel perturbatif :

$$V(\{y_i\}) = V_0(\{y_i\}) + \lambda V_{\text{pert}}(\{y_i\}) ,$$

nous pouvons donc calculer la fonction de partition configurationnelle :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \prod_i dy_i e^{-\beta V} = \int \prod_i dy_i e^{-\beta(V_0 + \lambda V_{\text{pert}})} \\ &= \left( \int \prod_i dy_i e^{-\beta V_0} \right) \left( \frac{\int \prod_i dy_i e^{-\beta V_0} e^{-\beta \lambda V_{\text{pert}}}}{\int \prod_i dy_i e^{-\beta V_0}} \right) \\ &= \mathcal{Z}_0 \langle e^{-\beta \lambda V_{\text{pert}}} \rangle_0 , \end{aligned}$$

où  $\langle \rangle_0$  est une moyenne par rapport au potentiel d'essai  $V_0$ . La fonction de partition canonique s'exprime donc comme le produit d'une fonction de partition canonique non-perturbative  $\mathcal{Z}_0$  et du facteur de perturbation  $\mathcal{Z}_1$ . L'énergie libre configurationnelle peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= -k_B T \ln \mathcal{Z} \\ &= -k_B T \ln \mathcal{Z}_0 - k_B T \ln \langle e^{-\beta \lambda V_{\text{pert}}} \rangle_0 \\ &= \mathcal{F}_0 - k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta \lambda)^n}{n!} \langle V_{\text{pert}}^n \rangle_{0,c} \\ &= \mathcal{F}_0 + \lambda \langle V_{\text{pert}} \rangle_{0,c} - \frac{\lambda^2}{2k_B T} \langle V_{\text{pert}}^2 \rangle_{0,c} + \cdots \\ &= \mathcal{F}_0 + \lambda \langle V_{\text{pert}} \rangle_0 - \frac{\lambda^2}{2k_B T} \left( \langle V_{\text{pert}}^2 \rangle_0 - \langle V_{\text{pert}} \rangle_0^2 \right) + \cdots \\ &= \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + \cdots . \end{aligned}$$

Notons que  $\ln \langle e^{-\beta \lambda V_{\text{pert}}} \rangle_0$  a été calculé en développant en série l'exponentielle, puis le logarithme. Le coefficient de  $(-\beta \lambda)^n / n!$  est appelé le  $n^{\text{ième}}$  cumulant et est noté  $\langle V_{\text{pert}}^n \rangle_{0,c}$ .

En utilisant ce résultat, on peut montrer<sup>[81]</sup> que la courbure  $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda^2}$  est toujours négative et que l'on a l'inégalité suivante :

$$\mathcal{F} \leq \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1 . \quad (\text{B.37})$$

La méthode des phonons self-consistent est une application directe de cette formule, en prenant le potentiel d'essai simplement harmonique. La partie droite de l'équation est minimisée par rapport aux constantes de couplage de  $V_0$ , ce qui fournit un système d'équations auto-cohérentes pour les paramètres variationnels de  $V_0$ . On peut alors en déduire les fréquences, puis l'énergie libre vibrationnelle.

Dans le régime basse-température, en introduisant  $u_n = y_n - \langle y \rangle = y_n - \eta$  et deux paramètres variationnels  $\Omega^2$  et  $\phi$ , nous appliquons la SCP<sup>[82]</sup> en considérant le Hamiltonien d'essai :

$$H_o = \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 + \frac{\phi}{2} (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{\Omega^2}{2} u_n^2 \right] . \quad (\text{B.38})$$

### B.4.3. Calcul de $\mathcal{F}_0$

Le Hamiltonien  $H_o$  étant harmonique, on peut se ramener aisément (*cf.* annexe I) à son analogue en utilisant les modes normaux :

$$H_0 = \sum_p \left[ \frac{1}{2} m \dot{T}_p^2 + \frac{\omega_p^2}{2} T_p^2 \right] , \quad (\text{B.39})$$

où  $\omega_p^2 = \Omega^2 + 4\phi \sin^2(\pi p/N)$ . La partie configurationnelle de la fonction de partition est donc :

$$\mathcal{Z}_0 = \int e^{-\beta \sum_p \frac{\omega_p^2}{2} T_p^2} \prod_p dT_p = \prod_p \int dT_p e^{-\beta \frac{\omega_p^2}{2} T_p^2} = \prod_p \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \omega_p^2}}$$

On en déduit donc que la partie non perturbée (harmonique) de l'énergie libre peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\mathcal{F}_0 = -k_B T \ln \mathcal{Z}_0 = -k_B T \ln \prod_p \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \omega_p^2}} = -\frac{k_B T}{2} \sum_p \ln \frac{2\pi}{\beta \omega_p^2}$$

#### B.4.4. Premier ordre

Pour le calcul de la correction au premier ordre  $\mathcal{F}_1$ , introduisons les notations suivantes :

$$\forall k, \quad \langle u^2 \rangle = \langle u_k^2 \rangle \quad \text{et} \quad \langle v^2 \rangle = \langle u_k u_{k+1} \rangle \quad .$$

Comme nous le verrons dans le paragraphe B.4.5,  $\langle u_k^{2n+1} \rangle = 0$  et  $\langle u_k^{2n} \rangle = \frac{(2n)!}{2^n n!} \langle u^2 \rangle^n$ . En développant l'exponentielle en série, on peut alors calculer simplement la valeur moyenne de l'exponentielle :

$$\begin{aligned} \langle e^{-a u_k} \rangle &= \left\langle \sum_p \frac{(-a)^p}{p!} u_k^p \right\rangle = \sum_p \frac{(-a)^p}{p!} \langle u_k^p \rangle \\ &= \sum_p \frac{(-a)^{2p}}{(2p)!} \langle u_k^{2p} \rangle + \sum_p \frac{(-a)^{2p+1}}{(2p+1)!} \langle u_k^{2p+1} \rangle \\ &= \sum_p \frac{(-a)^{2p}}{(2p)!} \frac{(2p)!}{2^p p!} \langle u_k^2 \rangle^p + 0 = \sum_p \frac{\left(\frac{a^2}{2}\right)^p}{p!} \langle u^2 \rangle^p \end{aligned}$$

ce qui donne donc :

$$\langle e^{-a u_k} \rangle = e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \quad . \quad (\text{B.40})$$

Le calcul de la correction au premier ordre de l'énergie libre donne par suite :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_1 = \langle H - H_o \rangle &= \sum_n \left[ \frac{K - \phi}{2} \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle + \langle D(e^{-a(u_n + \eta)} - 1)^2 \rangle - \frac{\Omega^2}{2} \langle u_n^2 \rangle \right] \\ &= \sum_n \left[ \frac{K - \phi}{2} \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle + D(e^{-2a\eta} \langle e^{-2a u_n} \rangle - 2e^{-a\eta} \langle e^{-a u_n} \rangle - 1) - \frac{\Omega^2}{2} \langle u_n^2 \rangle \right] \\ &= N \left[ (K - \phi)(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) - \frac{\Omega^2}{2} \langle u^2 \rangle + D(1 + e^{-2a\eta + 2a^2 \langle u^2 \rangle} - 2e^{-a\eta + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle}) \right] \quad . \end{aligned}$$

La dernière partie de l'expression de  $\mathcal{F}_1$  a une structure similaire à celle d'un potentiel de Morse pour la variable  $\eta$ . Comme  $\langle u^2 \rangle$  est fonction de la température, on peut considérer ce terme comme un potentiel "effectif" conservant la forme d'un potentiel de Morse, mais avec un minimum qui dépend de la température, comme le montre la figure B.14 a.

(a)

(b)

**Fig. B.14 : Evolution du potentiel de substrat et de l'énergie libre  $\mathcal{F}_v$** 

- a) Potentiel de substrat dans l'approximation SCP pour une chaîne d'oscillateurs de Morse couplés par des ressorts harmoniques. Le potentiel est tracé pour les trois valeurs suivantes de  $\langle u^2 \rangle$  :  $0 \text{ \AA}^2$  (courbe continue),  $0.02 \text{ \AA}^2$  (pointillé),  $0.06 \text{ \AA}^2$  (pointillé-point) (ce qui correspond aux trois valeurs suivantes de la température  $T = 0 \text{ K}$ ,  $T = 275 \text{ K}$ ,  $T = 411 \text{ K}$ ).
- b) Energie libre  $\mathcal{F}_v$  en fonction de  $\eta$  pour différentes températures :  $T = 350 \text{ K}$  (pointillé),  $T = 380 \text{ K}$  (pointillé-point),  $T = 411 \text{ K}$  (continue),  $T = 430 \text{ K}$  (pointillé-3 points).

En considérant  $\eta$ ,  $\langle u^2 \rangle$  et  $\langle v^2 \rangle$  comme des paramètres variationnels, les conditions de stationnarité sur  $\mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_v$  donnent le système suivant :

$$\begin{aligned} \bullet \frac{\partial \langle H - H_o \rangle}{\partial \eta} &= N2aD \left[ -e^{-2a\eta + 2a^2 \langle u^2 \rangle} + e^{-a\eta + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right] \\ &= N2aDe^{-a\eta + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \left[ 1 - e^{-a\eta + \frac{3a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta = \frac{3a}{2} \langle u^2 \rangle} \quad , \end{aligned}$$

$$\bullet \frac{\partial \langle H - H_o \rangle}{\partial \langle v^2 \rangle} = -N(K - \phi) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{K = \phi} \quad ,$$

$$\bullet \frac{\partial \langle H - H_o \rangle}{\partial \langle u^2 \rangle} = N \left[ (K - \phi) - \frac{\Omega^2}{2} + Da^2(2e^{-2a\eta + 2a^2 \langle u^2 \rangle} - e^{-a\eta + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle}) \right]$$

$$= N \left[ -\frac{\Omega^2}{2} + a^2 D e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} (2e^{-a\eta + \frac{3a^2}{2}\langle u^2 \rangle} - 1) \right] = 0 \quad ,$$

ce qui conduit à :

$$\Omega^2 = 2a^2 D e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} (2e^{-a\eta + \frac{3a^2}{2}\langle u^2 \rangle} - 1) = \boxed{2a^2 D e^{-\frac{2a\eta}{3}}} \quad .$$

On peut remarquer que  $\Omega^2$  dépend de la température, mais pas  $\phi$ , ce qui signifie que la constante de couplage n'est pas renormalisée par la partie anharmonique du potentiel de substrat. La relation de dispersion est donc seulement translatée parallèlement à l'axe des fréquences lorsque la température change. Comme  $\eta$  est une fonction croissante de la température,  $\Omega^2$  décroît avec  $T$ , ce qui correspond au softening des phonons observé dans les simulations de dynamique moléculaire.

En utilisant les expressions des paramètres, on peut donc simplifier l'expression de la première correction à l'énergie libre. On obtient :

$$\mathcal{F}_1 = \langle H - H_o \rangle = N \left[ -\frac{2\eta}{3a} a^2 D e^{-\frac{2a\eta}{3}} + D (1 + e^{-2a\eta + \frac{4a\eta}{3}} - 2e^{-a\eta + \frac{a\eta}{3}}) \right] \quad ,$$

soit :

$$\boxed{\mathcal{F}_1 = ND \left[ 1 - \left( 1 + \frac{2a\eta}{3} \right) e^{-\frac{2a\eta}{3}} \right]} \quad .$$

Comme d'après le paragraphe B.4.5, on a :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{N\beta} \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{\omega_p^2}$$

et que  $\eta = 3a\langle u^2 \rangle/2$ , la minimisation de  $\mathcal{F}_1$  consiste simplement à résoudre l'équation :

$$\eta = \frac{3ak_B T}{2N} \sum_p \frac{1}{2a^2 D e^{-\frac{2a\eta}{3}} + 4K \sin^2\left(\frac{\pi p}{N}\right)} \quad . \quad (\text{B.41})$$

Cela se fait par une simple dichotomie et la figure B.14b visualise l'énergie libre  $\mathcal{F}_v$  en fonction de  $\eta$  pour différentes températures. Il est clair que la solution self-consistante qui correspond au minimum métastable des courbes en pointillés et pointillés-tirets disparaît à  $T_c = 411$  K pour donner une fonction de  $\eta$  strictement décroissante. Au delà de  $T_c$ , l'unique minimum est obtenu pour une valeur infinie de  $\eta$ . Par conséquent,  $T_c$  peut être identifiée comme la température de dénaturation donnée par la SCP. Il est à noter qu'à cette température, il y a toujours un petit puits dans le potentiel effectif de la Fig. B.14a, mais il n'est pas assez profond pour avoir un état lié, c'est-à-dire un état localisé.

La figure B.15 présente  $\mathcal{F}_v$  en fonction de la température. Alors que la méthode SCP est bonne pour de faibles températures, l'accord entre  $\mathcal{F}_v$  et  $\mathcal{F}$  est mauvais lorsque la température augmente. Comme  $H_o$  est pair, l'infinité de puissances impaires du potentiel de Morse n'apporte aucune contribution à  $\mathcal{F}_1$ . Une expression beaucoup plus satisfaisante peut alors être obtenue en calculant la correction au deuxième ordre.

**Fig. B.15 : Variation de l'énergie libre en fonction de la température**

*La courbe continue correspond au résultat obtenu avec la méthode de l'intégrale de transfert, la ligne en pointillés à la SCP au premier ordre, celle avec les tirets au deuxième ordre de la SCP et celle avec les points et les tirets à l'approximation harmonique des hautes températures. Il est à noter qu'alors que la méthode au premier ordre est une approximation par excès, ce n'est pas une contrainte pour le deuxième ordre.*

### B.4.5. Deuxième ordre

Les paramètres obtenus après minimisation de la formule au premier ordre sont utilisés directement pour le calcul. Cela permet une contribution directe des termes impairs, via le terme  $\langle V_{\text{pert}}^2 \rangle$ . Nous insistons sur le fait que nous n'avons pas minimisé l'expression du deuxième ordre, comme certains le suggèrent<sup>[79,80]</sup>. L'expression peut être en effet aussi petite que l'on veut en choisissant bien les paramètres ; on ne peut donc pas obtenir une approximation, par excès, correcte de l'énergie libre.

Soit  $H - H_o = V_{\text{pert}} + D$ , on a alors :

$$\begin{aligned} \langle (H - H_o)^2 \rangle - \langle H - H_o \rangle^2 &= \langle V_{\text{pert}}^2 + D^2 + 2DV_{\text{pert}} \rangle - \langle V_{\text{pert}} \rangle^2 - D^2 - 2D\langle V_{\text{pert}} \rangle \\ &= \langle V_{\text{pert}}^2 \rangle - \langle V_{\text{pert}} \rangle^2 \quad . \end{aligned}$$

Il faut donc calculer la valeur moyenne du carré et le carré de la valeur moyenne du potentiel perturbatif :

$$\begin{aligned} V_{\text{pert}} &= \sum_n \left[ D \left[ (e^{-ax_n} - 1)^2 - 1 \right] - \frac{\Omega^2}{2} u_n^2 \right] \\ &= \sum_n \left[ D \left[ e^{-2ax_n} - 2e^{-ax_n} \right] - \frac{2a^2 D e^{-\frac{2a\eta}{3}}}{2} u_n^2 \right] \\ &= \sum_n \left[ D \left[ e^{-2a\eta} e^{-2au_n} - 2e^{-a\eta} e^{-au_n} \right] - a^2 D e^{-\frac{2a\eta}{3}} u_n^2 \right] \\ &= \sum_n \left[ \lambda e^{-2au_n} - \delta e^{-au_n} - \sigma u_n^2 \right] \end{aligned}$$

où par souci de simplification, nous avons introduit les trois variables suivantes :

$$\lambda = D e^{-2a\eta}, \quad \delta = 2D e^{-a\eta} \quad \text{et} \quad \sigma = a^2 D e^{-\frac{2a\eta}{3}} \quad .$$

A partir de l'expression de  $V_{\text{pert}}$ , nous pouvons calculer le carré de sa valeur moyenne :

$$\begin{aligned} \langle V_{\text{pert}} \rangle^2 &= \left[ N \left( \lambda e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} - \delta e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} - \sigma \langle u^2 \rangle \right) \right]^2 \\ &= N^2 \left[ \lambda^2 e^{4a^2 \langle u^2 \rangle} + \delta^2 e^{a^2 \langle u^2 \rangle} + \sigma^2 \langle u^2 \rangle^2 - 2\lambda\delta e^{\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right. \\ &\quad \left. - 2\lambda\sigma e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} \langle u^2 \rangle + 2\delta\sigma e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \langle u^2 \rangle \right] \quad . \end{aligned}$$

La difficulté de la détermination de la correction au deuxième ordre réside dans le calcul de la valeur moyenne du carré du potentiel perturbatif. En utilisant les définitions de  $\lambda$ ,  $\delta$  et  $\sigma$ , celui-ci s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{aligned} V_{\text{pert}}^2 &= \sum_k \sum_\ell \left[ \lambda e^{-2au_k} - \delta e^{-au_k} - \sigma u_k^2 \right] \left[ \lambda e^{-2au_\ell} - \delta e^{-au_\ell} - \sigma u_\ell^2 \right] \\ &= \sum_{k,\ell} \left[ \lambda^2 e^{-2a(u_k+u_\ell)} + \delta^2 e^{-a(u_k+u_\ell)} + \sigma^2 u_k^2 u_\ell^2 - \lambda\delta(e^{-a(2u_k+u_\ell)} + e^{-a(2u_\ell+u_k)}) \right. \\ &\quad \left. - \lambda\sigma(u_\ell^2 e^{-2au_k} + u_k^2 e^{-2au_\ell}) + \delta\sigma(u_\ell^2 e^{-au_k} + u_k^2 e^{-au_\ell}) \right] . \end{aligned}$$

Pour calculer les différentes valeurs moyennes, considérons la forme quadratique suivante :

$$\begin{aligned} S &= \sum_i \frac{\Omega^2}{2} u_i^2 + \frac{\phi}{2} (u_i - u_{i+1})^2 \sum_i \frac{\Omega^2}{2} u_i^2 + \frac{\phi}{2} (u_i^2 + u_{i+1}^2 - 2u_i u_{i+1}) \\ &= \sum_i \left( \frac{\Omega^2}{2} + \phi \right) u_i^2 - \frac{\phi}{2} u_i (u_{i+1} + u_{i-1}) = \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j . \end{aligned}$$

En posant :

$$\mathbf{M}_{i,j} = \left( \frac{\Omega^2}{2} + \phi \right) \delta_{i,j} - \frac{\phi}{2} (\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}) ,$$

$\mathbf{M} = (\mathbf{M}_{i,j})$  est donc une matrice symétrique, ayant tous ses coefficients diagonaux égaux.

Nous allons maintenant déterminer les coefficients de la matrice inverse  $\mathbf{M}^{-1}$  qui nous permettront de calculer les différentes valeurs moyennes qui interviennent dans l'expression de  $\mathcal{F}_2$ .

Puisque  $\mathbf{M}\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{I}$ , on a donc :

$$\begin{aligned} \delta_{k,j} &= \sum_i \mathbf{M}_{k,i} \mathbf{M}_{i,j}^{-1} \\ &= \sum_i \left[ \left( \frac{\Omega^2}{2} + \phi \right) \delta_{k,i} - \frac{\phi}{2} (\delta_{k,i+1} + \delta_{k,i-1}) \right] \mathbf{M}_{i,j}^{-1} \\ &= \left( \frac{\Omega^2}{2} + \phi \right) \mathbf{M}_{k,j}^{-1} - \frac{\phi}{2} (\mathbf{M}_{k-1,j}^{-1} + \mathbf{M}_{k+1,j}^{-1}) . \end{aligned}$$

En notant  $\mathbf{M}_l^{-1}(p)$  les coefficients de la transformée de Fourier discrète des  $\mathbf{M}_{k,l}^{-1}$ , on obtient :

$$\mathbf{M}_{k,l}^{-1} = \sum_{p=0}^{N-1} e^{i2\pi pk} \mathbf{M}_l^{-1}(p) .$$



Il vient alors :

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{p=0}^{N-1} \left[ e^{i2\pi pk} \mathbf{M}_l^{-1}(p) \left( \left( \frac{\Omega^2}{2} + \phi \right) - \frac{\phi}{2} [e^{i2\pi p} + e^{-i2\pi p}] \right) - \frac{e^{i2\pi p(k-l)}}{N} \right] \\ &= \sum_{p=0}^{N-1} \left[ e^{i2\pi pk} \mathbf{M}_l^{-1}(p) \left( \frac{\Omega^2}{2} + 2\phi \sin^2(\pi p) \right) - \frac{e^{i2\pi p(k-l)}}{N} \right] \quad , \end{aligned}$$

d'où l'on déduit :

$$\mathbf{M}_l^{-1}(p) = \frac{2}{N} \frac{e^{-i2\pi pl}}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\pi p)}$$

et donc

$$\mathbf{M}_{k,l}^{-1} = \sum_{p=0}^{N-1} e^{i2\pi pk} \frac{2}{N} \frac{e^{-i2\pi pl}}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\pi p)} = \frac{2}{N} \sum_{p=0}^{N-1} \frac{\cos(i2\pi p(k-l))}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\pi p)} \quad .$$

On se propose de calculer  $\langle u_k^n u_\ell^p \rangle$ , pour  $n \geq p$  et  $(n+p)$  pair (car sinon le terme est nul par raison de parité). En considérant la forme quadratique :

$$Q = \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j - \sum_i h_i u_i$$

et en définissant

$$\mathcal{Z}(\mathbf{h}) = \int e^{-\beta Q} \prod_i du_i \quad ,$$

il vient :

$$\langle u_k^n u_\ell^p \rangle = \frac{\int u_k^n u_\ell^p e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i}{\int e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i} = \frac{1}{\beta^{n+p} \mathcal{Z}(\mathbf{0})} \frac{\partial^{n+p} \mathcal{Z}(\mathbf{h})}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \quad .$$

Utilisant alors le changement de variable  $v_i = u_i - a_i$ , où le vecteur  $\mathbf{a}$  sera déterminé plus loin, on obtient :

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} (v_i + a_i)(v_j + a_j) - \sum_i h_i (v_i + a_i) \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} (v_i v_j + a_i a_j) + \sum_i \left[ \sum_j \mathbf{M}_{i,j} (v_i a_j + v_j a_i) - h_i (v_i + a_i) \right] \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} v_i v_j + \sum_i v_i \left[ 2 \sum_j \mathbf{M}_{i,j} a_j - h_i \right] + \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j - \sum_i h_i a_i \\ &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad . \end{aligned}$$

Par commodité, on peut choisir  $\mathbf{a}$ , de manière à annuler  $Q_2$ . Il vient :

$$2 \sum_j \mathbf{M}_{i,j} a_j - h_i = 0 \quad , \quad (\text{B.42})$$

ce qui s'écrit matriciellement :

$$2\mathbf{M}\mathbf{a} = \mathbf{h}, \text{ soit encore } \mathbf{a} = \frac{1}{2}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{h} \quad .$$

Puisque  $\mathbf{M}^{-1}$  est symétrique à éléments diagonaux égaux, les coefficients de la matrice

$$\mathbf{R} = (R_{k,\ell}) = \frac{1}{4}\mathbf{M}^{-1}$$

vérifient pour chaque couple  $(k, \ell)$  :

$$R_{k,\ell} = R_{\ell,k} \quad \text{et} \quad R_{k,k} = R_{\ell,\ell} \quad .$$

En utilisant les relations (B.42), on a alors :

$$\begin{aligned} Q_3 &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j - \sum_i h_i a_i \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j - \sum_i (2 \sum_j \mathbf{M}_{i,j} a_j) a_i = - \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j \\ &= - {}^t \mathbf{a} \mathbf{M} \mathbf{a} = - {}^t \mathbf{h} \frac{1}{2} {}^t \mathbf{M}^{-1} \mathbf{M} \frac{1}{2} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{h} = - {}^t \mathbf{h} \mathbf{R} \mathbf{h} \quad , \end{aligned}$$

et, par suite :

$$\begin{aligned} \langle u_k^n u_\ell^p \rangle &= \frac{1}{\beta^{n+p} \mathcal{Z}(\mathbf{0})} \frac{\partial^{n+p} \mathcal{Z}(\mathbf{h})}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^{n+p} \mathcal{Z}(\mathbf{0})} \left[ \frac{\partial^{n+p}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} e^{-\beta Q_3} \int e^{-\beta(Q_1+0)} \prod_i dv_i \right] \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^{n+p}} \frac{\partial^{n+p} e^{-\beta Q_3}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} = \frac{1}{\beta^{n+p}} \frac{\partial^{n+p} e^{\beta {}^t \mathbf{h} \mathbf{R} \mathbf{h}}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^{n+p}} \left[ \frac{\partial^{n+p}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \sum_q \frac{(\beta {}^t \mathbf{h} \mathbf{R} \mathbf{h})^q}{q!} \right] \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^{n+p}} \left[ \frac{\partial^{n+p}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \sum_q \frac{\beta^q (\sum_{i,j} R_{i,j} h_i h_j)^q}{q!} \right] \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \end{aligned}$$

Comme on va prendre la dérivée  $(n+p)$ <sup>ième</sup>, il suffit de garder les termes dont la puissance de  $h$  est supérieure à  $(n+p)$  ; comme il y a 2  $h$  par terme, le premier terme à considérer

est  $q = (n + p)/2$ . En outre, comme on dérive ce terme par rapport à  $h_k$  et  $h_\ell$ , avant de faire  $\mathbf{h} = \mathbf{0}$ , il ne faut garder que les termes avec  $h_k$  et  $h_\ell$ , dont il en faut au maximum  $(n + p)$ . Le seul terme apportant une contribution est donc celui correspondant à  $(n + p)/2$  et il vient donc :

$$\begin{aligned} \langle u_k^n u_\ell^p \rangle &= \frac{1}{\beta^{n+p}} \left[ \frac{\partial^{n+p}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \frac{\beta^{\frac{n+p}{2}} (\sum_{i,j} R_{i,j} h_i h_j)^{\frac{n+p}{2}}}{(\frac{n+p}{2})!} \right]_{|\mathbf{h}=0} \\ &= \frac{1}{\beta^{\frac{n+p}{2}} (\frac{n+p}{2})!} \left[ \frac{\partial^{n+p}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} (\sum_{i,j} R_{i,j} h_i h_j)^{\frac{n+p}{2}} \right]_{|\mathbf{h}=0} . \end{aligned}$$

Un calcul fastidieux montre facilement que :

$$\begin{aligned} (\sum_{i,j} R_{i,j} h_i h_j)^{\frac{n+p}{2}} &= (R_{k,\ell} h_k h_\ell + R_{\ell,k} h_\ell h_k + R_{k,k} h_k h_k + R_{\ell,\ell} h_\ell h_\ell + \dots)^{\frac{n+p}{2}} \\ &= \frac{(\frac{n+p}{2})!}{p! (\frac{n-p}{2})! 0!} (2R_{k,\ell} h_k h_\ell)^p (R_{k,k} h_k h_k)^{\frac{n-p}{2}} (R_{\ell,\ell} h_\ell h_\ell)^0 \\ &\quad + \frac{(\frac{n+p}{2})!}{(p-2)! (\frac{n-(p-2)}{2})! 1!} (2R_{k,\ell} h_k h_\ell)^{p-2} (R_{k,k} h_k h_k)^{\frac{n-(p-2)}{2}} (R_{\ell,\ell} h_\ell h_\ell)^1 \\ &\quad + \frac{(\frac{n+p}{2})!}{(p-4)! (\frac{n-(p-4)}{2})! 2!} (2R_{k,\ell} h_k h_\ell)^{p-4} (R_{k,k} h_k h_k)^{\frac{n-(p-4)}{2}} (R_{\ell,\ell} h_\ell h_\ell)^2 \\ &\quad + \dots \\ &\quad + \frac{(\frac{n+p}{2})!}{(p-2E(\frac{p}{2}))! (n - \frac{p-2E(\frac{p}{2})}{2})! E(\frac{p}{2})!} (2R_{k,\ell} h_k h_\ell)^{p-2E(\frac{p}{2})} \\ &\quad \quad \quad (R_{k,k} h_k h_k)^{\frac{n-(p-2E(\frac{p}{2}))}{2}} (R_{\ell,\ell} h_\ell h_\ell)^{E(\frac{p}{2})} \\ &\quad + \text{termes dépendants de } h_j \text{ avec } j \neq k, l \\ &= \sum_{q=0}^{E(\frac{p}{2})} \frac{(\frac{n+p}{2})!}{(p-2q)! (\frac{n-(p-2q)}{2})! q!} (2R_{k,\ell} h_k h_\ell)^{p-2q} (R_{k,k} h_k h_k)^{\frac{n-(p-2q)}{2}} (R_{\ell,\ell} h_\ell h_\ell)^q + \dots \\ &= \sum_{q=0}^{E(\frac{p}{2})} \frac{(\frac{n+p}{2})!}{(p-2q)! (\frac{n-(p-2q)}{2})! q!} (2R_{k,\ell})^{p-2q} R_{k,k}^{\frac{n-(p-2q)}{2}} R_{\ell,\ell}^q h_k^n h_\ell^p + \dots . \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \langle u_k^n u_\ell^p \rangle &= \frac{1}{\beta^{\frac{n+p}{2}} (\frac{n+p}{2})!} \left[ \frac{\partial^{n+p}}{\partial h_k^n \partial h_\ell^p} \sum_{q=0}^{E(\frac{p}{2})} \frac{(\frac{n+p}{2})!}{(p-2q)! (\frac{n-(p-2q)}{2})! q!} (2R_{k,\ell})^{p-2q} R_{k,k}^{\frac{n-(p-2q)}{2}} R_{\ell,\ell}^q h_k^n h_\ell^p \right] \\ &= \frac{1}{\beta^{\frac{n+p}{2}}} \left[ \sum_{q=0}^{E(\frac{p}{2})} \frac{1}{(p-2q)! (\frac{n-(p-2q)}{2})! q!} (2R_{k,\ell})^{p-2q} R_{k,k}^{\frac{n-(p-2q)}{2}} R_{\ell,\ell}^q n! p! \right] . \end{aligned}$$

Il vient en particulier :

$$\begin{aligned}\langle u^2 \rangle &= \langle u_k^2 \rangle = \frac{2R_{k,k}}{\beta} \\ &= \frac{1}{2\beta} \frac{2}{N} \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\pi p)} = \frac{1}{N\beta} \sum_{p=0}^{N-1} \frac{1}{\omega_p^2}\end{aligned}$$

et

$$\langle u_k u_\ell \rangle = \frac{2R_{k,\ell}}{\beta} .$$

Ces deux résultats nous permettent de simplifier l'expression :

$$\begin{aligned}\langle u_k^n u_\ell^p \rangle &= \sum_{q=0}^{E(\frac{p}{2})} \frac{n!p!}{(p-2q)! \left(\frac{n-(p-2q)}{2}\right)!q!} \frac{\left(\frac{2R_{k,\ell}}{\beta}\right)^{p-2q} \left(\frac{2R_{k,k}}{\beta}\right)^{\frac{n-(p-2q)}{2}} \left(\frac{2R_{\ell,\ell}}{\beta}\right)^q}{2^{\frac{n-(p-2q)}{2}+2q}} \\ &= \sum_{q=0}^{E(\frac{p}{2})} \frac{n!p!}{(p-2q)! \left(\frac{n-(p-2q)}{2}\right)!q!} \frac{\langle u_k u_\ell \rangle^{p-2q} \langle u^2 \rangle^{\frac{n-p}{2}+2q}}{2^{\frac{n-p}{2}+2q}} .\end{aligned}$$

On peut noter que l'on obtient en particulier :

$$\langle u_k^{2n} \rangle = \frac{(2n)!}{2^n n!} \langle u^2 \rangle^n \quad (\text{B.43})$$

et

$$\langle u_k^2 u_\ell^2 \rangle = 2\langle u_k u_\ell \rangle^2 + \langle u^2 \rangle^2 . \quad (\text{B.44})$$

En utilisant ces valeurs moyennes ainsi que celles présentées dans l'annexe II, on peut alors calculer  $\langle V_{\text{pert}}^2 \rangle$  :

$$\begin{aligned}\langle V_{\text{pert}}^2 \rangle &= \sum_{k,\ell} \left[ \lambda^2 \langle e^{-2a(u_k+u_\ell)} \rangle + \delta^2 \langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle + \sigma^2 \langle u_k^2 u_\ell^2 \rangle - 2\lambda\delta \langle e^{-a(2u_k+u_\ell)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - 2\lambda\sigma \langle u_\ell^2 e^{-2au_k} \rangle + 2\delta\sigma \langle u_\ell^2 e^{-au_k} \rangle \right] \\ &= \sum_{k,\ell} \left[ \lambda^2 e^{4a^2(\langle u^2 \rangle + \langle u_k u_\ell \rangle)} + \delta^2 e^{a^2(\langle u^2 \rangle + \langle u_k u_\ell \rangle)} + \sigma^2 (2\langle u_k u_\ell \rangle^2 + \langle u^2 \rangle^2) - 2\lambda\delta e^{a^2(\frac{5}{2}\langle u^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle)} \right. \\ &\quad \left. - 2\lambda\sigma \left( \langle u^2 \rangle + 4a^2 \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right) e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} + 2\delta\sigma \left( \langle u^2 \rangle + a^2 \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right) e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right] \\ &= N^2 \left[ \sigma^2 \langle u^2 \rangle^2 - 2\lambda\sigma \langle u^2 \rangle e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} + 2\delta\sigma \langle u^2 \rangle e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right] + N \left[ \lambda^2 e^{4a^2 \langle u^2 \rangle} \sum_k e^{4a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} \right. \\ &\quad \left. + \delta^2 e^{a^2 \langle u^2 \rangle} \sum_k e^{a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} + 2\sigma^2 \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 - 2\lambda\delta e^{\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \sum_k e^{2a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} \right. \\ &\quad \left. - 8\lambda\sigma a^2 e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 + 2\delta\sigma a^2 e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right] .\end{aligned}$$

En combinant cette expression avec celle du carré de la valeur moyenne, nous pouvons obtenir :

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_2 &= \frac{\langle V_{\text{pert}}^2 \rangle - \langle V_{\text{pert}} \rangle^2}{-2k_B T} \\
&= -\frac{N}{2k_B T} \left[ \lambda^2 e^{4a^2 \langle u^2 \rangle} \sum_k e^{4a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} + \delta^2 e^{a^2 \langle u^2 \rangle} \sum_k e^{a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} + 2\sigma^2 \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right. \\
&\quad \left. - 2\lambda\delta e^{\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \sum_k e^{2a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} - 8\lambda\sigma a^2 e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 + 2\delta\sigma a^2 e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right] \\
&\quad - \frac{N^2}{2k_B T} \left[ \lambda^2 e^{4a^2 \langle u^2 \rangle} + \delta^2 e^{a^2 \langle u^2 \rangle} - 2\lambda\delta e^{\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \langle u^2 \rangle \right] \\
&= -\frac{N^2}{2k_B T} \left[ \lambda^2 e^{4a^2 \langle u^2 \rangle} (\mathcal{T}_{2a} - 1) + \delta^2 e^{a^2 \langle u^2 \rangle} (\mathcal{T}_a - 1) - 2\lambda\delta e^{\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle} (\mathcal{T}_{\sqrt{2}a} - 1) \right. \\
&\quad \left. + \left( 2\sigma^2 - 8\lambda\sigma a^2 e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} + 2\delta\sigma a^2 e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right) \mathcal{S}_2 \right] \\
&= \frac{N^2 D^2}{k_B T} \left[ \frac{1}{2} e^{4(a^2 \langle u^2 \rangle - a\eta)} (1 - \mathcal{T}_{2a}) + 2e^{(a^2 \langle u^2 \rangle - 2a\eta)} (1 - \mathcal{T}_a) - 2e^{(\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle - 3a\eta)} (1 - \mathcal{T}_{\sqrt{2}a}) \right. \\
&\quad \left. - \left( e^{-\frac{4a\eta}{3}} - 4e^{-\frac{8a\eta}{3}} e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} + 2e^{-\frac{5a\eta}{3}} e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right) a^4 \mathcal{S}_2 \right] \\
&= \frac{N^2 D^2}{2k_B T} e^{-\frac{4}{3}a\eta} \left[ 4\mathcal{T}_{\sqrt{2}a} - 4\mathcal{T}_a + 1 - \mathcal{T}_{2a} + 2a^4 \mathcal{S}_2 \right] ,
\end{aligned}$$

où 
$$\mathcal{S}_2 = \frac{1}{N} \sum_k \langle u_k u_\ell \rangle^2 \quad \text{et} \quad \mathcal{T}_a = \frac{1}{N} \sum_k e^{a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} ,$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\mathcal{F}_2 = \frac{N D^2}{2k_B T} e^{-\frac{4}{3}a\eta} \sum_k \left[ (2e^{a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} - 1)^2 - e^{4a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} + 2a^4 \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right]} .$$

Cette méthode permet donc d'améliorer très nettement les résultats de l'énergie libre : alors que l'accord entre  $\mathcal{F}$  et  $(\mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1)$  était mauvais, la correction du deuxième ordre  $\mathcal{F}_2$  permet d'obtenir jusqu'à 300 K un accord tout à fait satisfaisant (*cf.* Fig. B.15). En revanche, elle ne modifie en aucun cas les expressions des deux paramètres  $\Omega$  et  $\phi$ , qui déterminent la relation de dispersion des phonons self-consistent. Pour des températures supérieures, l'approximation harmonique n'est manifestement plus valable, le désaccord

allant grandissant. Pour y remédier, il “suffirait” de calculer les contributions supplémentaires, mais bien entendu, cela impliquerait une suite sans fin de calculs fastidieux, dont l'utilité diminuerait à chaque fois.

Dans le régime haute température, on peut néanmoins obtenir aisément une expression pour l'énergie libre car l'ensemble de la chaîne est sur le plateau de Morse, avec une constante de couplage  $K$  : le modèle est donc équivalent à une chaîne harmonique sans potentiel de substrat. L'énergie libre est simplement :

$$\mathcal{F}_{\text{HT}} = -\frac{k_B T}{2} \sum_{p=1}^{N-1} \ln \frac{\pi k_B T}{2K \sin^2\left(\frac{\pi p}{N}\right)} \quad (\text{B.45})$$

et la chaleur spécifique en unité  $k_B$  est égale à 1. Les figures B.6 et B.15 montrent que cette approximation est tout à fait correcte après la transition.

En résumé, nous pouvons noter que la méthode des phonons self-consistent donne des résultats tout à fait satisfaisants si ce n'est au voisinage immédiat de la transition. Dans la mesure où la méthode revient à chercher à décrire la physique du système à partir d'un modèle linéaire dont on ajuste les paramètres à chaque température, son échec au voisinage de la transition montre clairement le rôle fondamental des effets non linéaires dans le processus de dénaturation. Par conséquent, la portée des travaux du groupe de Prohofsky à partir de tels modèles est fortement réduite. Tenant compte de tous les mouvements possibles de chaque atome de la molécule, ceux-ci ont développé une méthode<sup>[50–51]</sup> qui considère chaque contribution au Hamiltonien comme harmonique, mais avec un coefficient qui dépend de la température. Si ces travaux sont, il est vrai, à l'origine de notre étude, ils ne peuvent prétendre décrire correctement la transition. Comme il est désormais pleinement admis que de fortes non linéarités sont nécessairement responsables de la transition, notre modèle et notre approche par la méthode de l'intégrale de transfert fournissent une nouvelle étape vers la compréhension de la dénaturation thermique de l'ADN.

## B.5. CONCLUSION

A ce stade de notre étude, on peut déjà conclure que le modèle que nous avons présenté peut être considéré comme une extension des modèles de type Ising pour la dénaturation de l'ADN, puisqu'il fait intervenir un degré de liberté qui décrit la dynamique du mouvement des nucléotides. Il peut, par conséquent, représenter non seulement la dénaturation, mais aussi les effets précurseurs comme les ouvertures fluctuantes, guide potentiel vers le mécanisme de la dénaturation. Les simulations numériques ont montré que, malgré la simplicité du modèle par rapport à la structure de l'ADN réelle, le modèle procure une description qualitativement correcte de la dynamique. En accord avec les résultats expérimentaux, nous avons trouvé des ouvertures fluctuantes et la formation de bulles qui grossissent et se combinent pour conduire à une dénaturation complète de la molécule.

Deux méthodes complémentaires ont été utilisées pour étudier la mécanique statistique du modèle. L'intégrale de transfert a confirmé que le modèle présentait une dénaturation thermique et a mis en évidence que les effets de discrétisation étaient suffisamment importants pour changer de manière significative la température de dénaturation. Comme la dénaturation a lieu à partir d'une localisation de l'énergie qui peut être vue comme une conséquence de l'instabilité modulationnelle<sup>[32]</sup>, on peut s'attendre à ce que les effets de discrétisation augmentent cette instabilité<sup>[83]</sup>. En revanche, la discrétisation gêne la croissance des bulles en empêchant une propagation facile des bords de bulles. Le calcul de l'intégrale de transfert montre que, parmi ces deux effets opposés, le second domine. La méthode SCP a mis en évidence, près de la transition, les effets dominants de la non linéarité dans les effets précurseurs. L'utilisation de la correction au deuxième ordre donne une approche utile pour obtenir des expressions analytiques des fonctions thermodynamiques dans les régimes haute et basse températures, mais donne de mauvais résultats au voisinage immédiat de la dénaturation.

Enfin, bien que ce modèle permette une meilleure compréhension de la dénaturation que les modèles d'Ising, il ne peut décrire complètement sa dynamique, puisque la transition a lieu non seulement à trop haute température (ce qui peut être lié au choix des paramètres), mais aussi sur une trop grande région de température (limitation plus fondamentale). Cela suggère que le modèle ne possède pas un mécanisme suffisamment efficace pour localiser l'énergie. Dans le chapitre D, nous améliorerons le modèle pour éviter cet écueil.





## **CHAPITRE C.**

### **DESCRIPTION DES OUVERTURES**

<b>C. DESCRIPTION DES OUVERTURES.....</b>	<b>81</b>
C.1. DESCRIPTION DES ETATS OUVERTS .....	83
C.2. SOLUTIONS BREATHERS STATIQUES.....	87
C.2.1. Introduction : les breathers et la discrétisation.....	87
C.2.2. Modèle et excitations du système.....	89
C.2.2.a. Présentation du système.....	89
C.2.2.b. Solutions oscillantes du système.....	91
C.2.2.c. Solutions de grande amplitude .....	94
C.2.3. Dynamique d'un breather discret .....	98
C.2.4. La solution breather discrète.....	102
C.2.4.a. Le formalisme de la méthode des fonctions de Green.....	102
C.2.4.b. Résultats numériques .....	105
C.2.5. Application à l'ADN et conclusion.....	107
C.3. PROPAGATION, IMPURETES.....	108
C.3.1. Breather décentré .....	108
C.3.2. Expression analytique approchée .....	109
C.3.3. Barrière de Peierls-Nabarro .....	112
C.3.4. Impuretés .....	116
C.3.4.a. Mode linéaire.....	116
C.3.4.b. Interactions des breathers avec les impuretés.....	117

Dans la partie précédente, nous avons étudié la mécanique statistique du modèle et sa dynamique. En accord avec les résultats expérimentaux, nous avons trouvé des ouvertures fluctuantes et la formation de bulles qui grossissent et se combinent pour conduire à une dénaturation complète de la molécule. On peut distinguer deux catégories :

- A haute température, on observe des états ouverts dont nous allons essayer de déterminer l'expression analytique.
- A plus basse température, il existe des ouvertures localisées et oscillantes, caractérisées dans nos simulations par les lignes alternées blanches et noires des figures B.7 et B.8 ; nous avons retrouvé la signature de ces excitations dans le facteur de structure à basse température. L'étude de ces oscillations, outre son intérêt pour modéliser les fluctuational openings de l'ADN, nous permettra de préciser les effets de discrétisation sur l'existence et l'évolution de telles excitations.

Ces deux types d'excitations ne sont d'ailleurs pas indépendants puisque les breathers jouent le rôle de précurseurs d'ouverture comme le montrent les simulations numériques.

## C.1. DESCRIPTION DES ETATS OUVERTS

Nous avons tout d'abord essayé de trouver des solutions de grande amplitude se déplaçant sans se déformer le long de la chaîne et qui seraient susceptibles de simuler les états ouverts de la molécule. Pour la seule fois dans ce mémoire, nous allons recourir à l'approximation des milieux continus et négliger la discrétisation.

- Approximation des milieux continus

Cette approximation des milieux continus (ou limite des grandes longueurs d'ondes) consiste à considérer les variations entre les déplacements de deux particules voisines comme suffisamment faibles : on exprime alors le déplacement  $y_{n+1}(t)$  d'une particule sous la forme d'un développement de Taylor en fonction de  $y_n(t)$  et on remplace la variable discrète  $y_n(t)$  par une fonction continue  $y$  de  $z = n\ell$  et de  $t$ . Il est clair que le passage à la limite continue sera d'autant plus justifié que le couplage longitudinal sera important.

Pour les particules voisines, le développement de Taylor au deuxième ordre s'écrit alors :  $y_{n\pm 1}(t) = y \pm \ell y_z + \frac{1}{2} \ell^2 y_{zz}$ . Utilisons ce développement de Taylor à l'ordre deux pour les termes discrets de l'équation (B.5). On obtient alors :

$$y_{n+1} + y_{n-1} - 2y_n = \ell^2 y_{zz} \quad .$$

L'intérêt de la prise en compte de cette expression continue est de permettre le passage d'un ensemble d'équations différentielles couplées à une équation aux dérivées partielles dont la résolution analytique est possible. Les solutions déterminées dans le milieu continu seront traitées par la suite comme des solutions approchées des équations discrètes afin d'étudier numériquement le modèle discret. Nous obtenons alors l'équation continue :

$$m\ddot{y} = K\ell^2 y_{zz} + 2aD[\exp(-ay) - 1] \exp(-ay) \quad . \quad (\text{C.1})$$

• Solutions

Nous avons cherché des solutions se propageant à la vitesse  $v$  ( $< c$ ), sans déformation. Pour cela, nous avons introduit les variables :  $s = z - vt$ ,  $c^2 = K\ell^2/m$  et  $u = ay$ . On obtient alors :  $\frac{\partial}{\partial t} = -v\frac{\partial}{\partial s}$  et  $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial s}$  et l'équation s'écrit :

$$u_{ss} \frac{(mv^2 - K\ell^2)}{a} = 2aD[\exp(-u) - 1] \exp(-u) \quad , \quad (\text{C.2})$$

soit encore

$$u_{ss} = -\frac{2a^2D}{m(c^2 - v^2)}[\exp(-u) - 1] \exp(-u) \quad .$$

En posant  $\frac{1}{L^2} = \frac{2a^2D}{m(c^2 - v^2)}$ , on a maintenant :  $u_{ss} = -\frac{1}{L^2}[\exp(-u) - 1] \exp(-u)$ .

Multipliant par  $u_s$  et intégrant une première fois, on a :

$$\frac{1}{2}u_s^2 = \frac{1}{2L^2}[\exp(-u) - 1]^2 + C_0 \quad .$$

$C_0$  est une constante que l'on détermine en tenant compte des conditions aux limites en bout de chaîne. Comme on a  $\lim_{|z| \rightarrow \infty} y = 0$  et  $\lim_{|z| \rightarrow \infty} \frac{dy}{ds} = 0$  (*i.e.*  $\lim_{|s| \rightarrow \infty} u = 0$  et

$\lim_{|s| \rightarrow \infty} \frac{du}{ds} = 0$ ), la constante  $C_0$  est nulle et il vient donc :

$$u_s = \pm \frac{1}{L}[\exp(-u) - 1] \quad .$$

Un calcul facile conduit aux solutions :

$$\ln |1 - \exp(u)| = \pm \frac{1}{L}(s - s_0) \quad .$$

Comme on s'intéresse aux solutions correspondant aux valeurs positives de  $u$ , on peut s'affranchir de la valeur absolue et on obtient :

$$\exp(u) - 1 = A \exp\left(\pm \frac{s}{L}\right) \quad ,$$

où  $A$  est une constante strictement positive, soit encore :

$$u = \ln\left[1 + \varepsilon \exp\left(\pm \frac{s}{L}\right)\right] .$$

Revenant aux variables initiales, on en déduit :

$$y = \frac{1}{a} \ln\left[1 + A \exp\left[\pm \frac{(z - vt)}{L}\right]\right] ,$$

où l'on a posé :

$$L = \sqrt{\frac{m(c^2 - v^2)}{2a^2 D}} .$$

Etant donné que la solution est strictement monotone, une seule ne suffit pas pour simuler une bulle, d'où l'idée de relier deux de celles-ci par une troisième afin d'étudier le comportement de la solution complète ainsi obtenue. Les relier directement n'aurait pas de sens car cela provoquerait des discontinuités fâcheuses. Appelons  $u_1$  et  $u_2$  deux solutions de ce type et  $u_3$  la fonction qui les relie. Si on suppose l'élongation suffisamment haute sur le plateau du potentiel de Morse, on peut négliger la force non linéaire qui tend à la diminuer (un développement au premier ordre correspondrait à un développement au fond du puits).

L'équation dans la limite continue est alors l'équation d'onde classique dont il existe deux bases orthogonales de solutions : les ondes stationnaires et les ondes progressives. Les premières ne peuvent convenir que si la solution ne se propage pas ( $v = 0$ ). Cependant, même dans ce cas, un mouvement oscillatoire non prévu analytiquement va forcément intervenir : en effet, la solution ne tendra pas vers l'infini et le haut de la solution aura tendance inévitablement à redescendre du "plateau" du potentiel de Morse plus ou moins rapidement. Les solutions stationnaires ne peuvent donc pas convenir.

Les solutions du type onde progressive conviennent si la vitesse de propagation  $v$  est non nulle. Comme la bulle se propage en conservant son énergie propre, si elle s'étend (*i.e.* si les fronts de la bulle ont des vitesses dans des sens opposés), la nouvelle zone "conquise" aura gagné de l'énergie cédée par le milieu de la bulle (elle aura, par conséquent, tendance à s'effondrer). Avec ce type de solutions, on ne pourra donc pas expliquer l'ouverture des bulles (propagation des deux fronts dans des sens opposés) que l'on voit dans les simulations à température fixe et qui n'existe que parce que l'on "chauffe" et donc parce que l'on fournit de l'énergie à la bulle. L'unique solution susceptible de donner des résultats probants sera donc celle avec les deux vitesses égales mais non nulles car la solution  $u_3$  va se propager. De manière à minimiser les discontinuités, les conditions à remplir sont les suivantes :

$$u_3(0, 0) = u_3(d, 0) = u_1(0, 0) = u_2(d, 0) \text{ et } \dot{u}_3(0, 0) = \dot{u}_3(d, 0) = \dot{u}_1(0, 0) = \dot{u}_2(d, 0) = -qcA,$$

et on aura donc  $u_3(z, 0) = u_1(0, 0) - \frac{\dot{u}_1(0, 0)}{qc} \sin(qz)$  où  $q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{d}$  et  $d = \frac{\lambda}{2}$ .

Comme les deux fronts de bulle se propagent à la vitesse  $v$ , alors que le milieu se propage à la vitesse  $c$ , il y aura forcément une déformation de la condition initiale.

On obtient néanmoins une excitation localisée qui se propage, mais la bulle se déforme assez fortement et la solution de départ ne peut servir que de condition initiale pour des simulations numériques. Il est à noter que la propagation de la solution est plus lente que prévue : cela est dû à la discrétisation assez forte du réseau que nous avons négligée en utilisant l'approximation des milieux continus. Cependant, en faisant une simulation avec une véritable thermalisation du système, la propagation serait plus rapide grâce aux fluctuations introduites par le thermostat.

En conclusion, nous n'avons pas encore pu trouver à l'heure actuelle de description satisfaisante des excitations fortement étirées, c'est-à-dire susceptible de décrire les bulles de grande amplitude de la molécule d'ADN. Nous allons essayer maintenant de décrire les ouvertures localisées et oscillantes mises en évidence, dans les simulations, par les lignes alternées blanches et noires des figures B.7 et B.8.

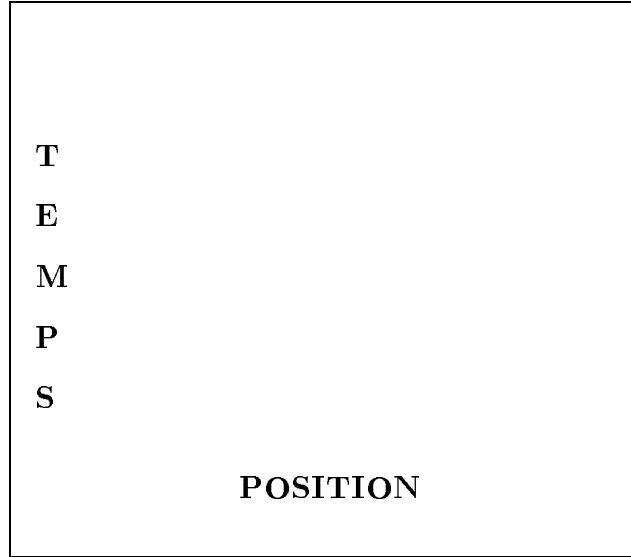
## C.2. SOLUTIONS BREATHERS STATIQUES

### C.2.1. Introduction : les breathers et la discrétisation

On appelle breather une fonction  $u$  de deux variables  $x$  et  $t$  vérifiant les conditions suivantes :

$$u(x, t + T) = u(x, t), \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} u = 0 \quad \text{et} \quad u_t \neq 0 \quad .$$

La figure C.1 présente l'évolution au cours du temps d'un exemple de solution breather.



**Fig. C.1 : Dynamique d'un breather**

Parmi les équations du type :

$$u_{tt} - u_{xx} + f(u) = 0 \quad , \quad (\text{C.3})$$

celle de sine-Gordon se distingue car elle possède une solution exacte du type breather. A partir d'un développement formel<sup>[84]</sup> de la solution breather et, en utilisant la méthode des développements asymptotiques, Segur et Kruskal<sup>[85]</sup> ont démontré, par exemple, qu'il n'existait pas de solution de faible amplitude dans le modèle à double puits communément appelé  $\phi^4$  ; ils ont trouvé une correction au développement, non localisée dans l'espace, quelque soit l'ordre de celui-ci. Par conséquent, bien que le développement soit valable à tous les ordres, le modèle  $\phi^4$  ne possède pas de solution breather exacte. Maslov<sup>[86]</sup> a par ailleurs démontré que, dans l'approximation continue, l'équation de Klein-Gordon avec une non linéarité logarithmique est la seule équation possédant des solutions pulsons exactes.

Néanmoins toutes les conclusions présentées ci-dessus sont remises en cause lorsque l'on tient compte de la discrétisation du réseau, souvent oubliée par souci de simplification. Il semble en effet que les ouvertures de paires de bases de l'ADN soient extrêmement localisées<sup>[20,59]</sup> (seules quelques paires de bases sont concernées) de telle sorte que les effets de discrétisation devraient être importants et pourraient être la raison fondamentale de la stabilité de certaines solutions localisées, conformément à ce qui est évoqué dans certaines études<sup>[32,87,88]</sup> et confirmé par les résultats que nous présentons ici. Les effets de discrétisation ont été essentiellement étudiés dans le modèle de Frenkel-Kontorova et plus généralement dans les systèmes ayant des solutions non linéaires topologiques. Récemment, en utilisant la théorie des variables collectives, Boesch et Peyrard<sup>[89]</sup> ont décrit la dynamique des breathers de sine-Gordon. Ils ont obtenu les expressions de l'énergie totale du système et du potentiel effectif pour la variable collective : la dynamique est alors une compétition entre le potentiel de Peierls et l'énergie d'interaction entre les deux kinks formant le breather. Ailleurs, Campbell et Peyrard<sup>[90]</sup> ont montré que, pour le modèle  $\phi^4$ , les conclusions du cas continu ne peuvent pas être étendues de manière simple au cas discret. Ils présentent des résultats numériques nouveaux qui montrent un mélange de solutions breathers stables et instables dans le système discret.

Une question simple se pose donc : comment trouver une solution breather localisée dans un réseau discret ? La première méthode, suggérée par le breather de sG, est de le considérer comme la somme d'un kink et d'un antikink. Une manière simple de générer des solutions oscillantes est donc d'étudier la collision entre un kink et un antikink<sup>[91,92]</sup> dans un système non intégrable. C'est assez facile à faire pour le modèle  $\phi^4$  par exemple, mais le modèle avec un potentiel de substrat que nous allons considérer ne possède qu'une position stable d'équilibre et est donc sans soliton topologique : les breathers ne peuvent donc pas être considérés comme un état lié de deux solitons topologiques. Par conséquent, nous devons trouver une méthode différente pour mettre en évidence des solutions breathers. Tout d'abord, par analogie avec le cas sG où le breather peut être considéré dans la limite des faibles amplitudes comme un développement en échelles multiples, nous allons considérer les solitons de Schrödinger non linéaire (SNL). Cependant, les expressions que nous pourrions obtenir ne sont pas valables dans le cas des grandes amplitudes susceptibles de modéliser les modes de respiration de l'ADN. Nous allons donc considérer ensuite le produit d'une solution pulse statique, obtenue dans l'approximation des milieux continus, et d'une fonction périodique : cette méthode nous fournit un solution breather approchée. Les simulations numériques montrent que, dans le régime des forts couplages entre sites, le couplage entre le breather et les modes de phonons induit un amortissement important des oscillations alors que, dans le régime plus discret, la solution est beaucoup plus stable ; cela suggère que, si la condition initiale était choisie correctement, on pourrait ainsi obtenir des breathers très stables quand le système est très discret.

L'idée que les effets de discrétisation pourraient stabiliser les breathers a été soulevée



récemment dans le cadre des modes de vibrations localisés par l'anharmonicité dans les cristaux. Takeno et ses collaborateurs<sup>[93]</sup> ont employé la méthode des fonctions de Green pour montrer l'existence de modes symétriques à cause d'une anharmonicité du quatrième ordre dans un système discret, en étroite analogie avec le cas des modes localisés à cause des défauts de constantes de force ou de masse dans les réseaux harmoniques. Le mode localisé obtenu est un nouveau type d'état lié stable qui n'existe pas dans le cas continu. C'est en effet un mode que l'on ne peut obtenir par les théories de perturbation ou les théories auto-cohérentes, puisque la fréquence de ce nouveau type de solution localisée se situe hors de la bande de phonons. Suivant la même idée, nous supposons que la discrétisation pourrait être une condition nécessaire pour que notre système possède des modes localisés et nous appliquons la théorie de Takeno *et al* aux réseaux harmoniques avec un potentiel de substrat non linéaire. En recherchant des solutions stationnaires sous une forme appropriée, suggérée par les simulations numériques et en utilisant le formalisme des fonctions de Green, nous obtenons des solutions qui sont en excellent accord avec les résultats numériques. Le rayonnement extrêmement faible émis par ces solutions approchées suggèrent que même si nous n'avons pas imposé la condition d'indestructibilité, en liaison avec le problème mathématique de l'intégrabilité du système, on peut espérer voir de tels breathers dans des applications physiques car leur durée de vie est suffisante.

Nous proposons alors ces modes de respiration comme un modèle pour les fluctuational openings suggéré par les expériences<sup>[21,22,23]</sup>. Les paramètres donnent lieu à un système très discret qui possède des excitations solitaires statiques qui sont physiquement pertinentes, étant donné le rapport entre l'énergie du breather et celle de l'énergie thermique. Nous expliquons pourquoi les breathers donnent la contribution principale à la dynamique de l'ADN, comme l'indiquent les expériences.

## C.2.2. Modèle et excitations du système

### C.2.2.a. Présentation du système

Comme nous l'avons déjà noté, la recherche de solutions est difficile à cause de la forme analytique du potentiel de Morse. Pour décrire les fluctuational openings, qui ont des amplitudes intermédiaires, nous allons utiliser dans cette partie et la suivante, le potentiel de substrat suivant :

$$V(y_n) = D \left( \frac{y_n^2}{2} - \alpha \frac{y_n^3}{3} \right) \quad , \quad (\text{C.4})$$

où  $D$  est la constante qui fixe le niveau énergétique de l'énergie potentielle,  $\alpha$  la largeur relative du puits et  $y_n$  le déplacement transversal de la  $n^{\text{ième}}$  particule par rapport à sa position d'équilibre (*cf.* Fig. C.2).

**Fig. C.2 : Potentiel de substrat  $V(a)$**

La forme du potentiel a été choisie ainsi car il possède une partie fortement répulsive et une partie attractive plus douce, comme dans la plupart des liaisons chimiques. Il diverge lorsque  $y_n$  tend vers l'infini, ce qui pourrait être un problème si l'on raisonnait en termes de mécanique statistique mais, comme nous sommes intéressés par les solutions localisées oscillantes, avec une amplitude en deçà de la rupture de la liaison chimique, nous allons nous limiter à la région située à l'intérieur de la cuvette de potentiel (*i.e.*  $\alpha y_n \in [-0.5, 1]$ ). En remplaçant la décroissance du potentiel  $\phi^3$  à partir du maximum local par un plateau, on obtient un potentiel qualitativement équivalent au potentiel de Morse.

Les particules voisines étant couplées harmoniquement, avec un coefficient élastique  $K$ , le Hamiltonien est donc :

$$H = \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{y}_n^2 + \frac{1}{2} K (y_n - y_{n-1})^2 + V(y_n) \right] , \quad (\text{C.5})$$

où le premier terme est l'énergie cinétique. Introduisons des variables sans dimension, en définissant  $u_n = \alpha y_n$  pour les déplacements transversaux,  $\xi = z/\ell$  pour la distance le long de la chaîne par et  $\tau = t \sqrt{K/m}$  pour l'échelle de temps ; le paramètre sans dimension

$$\omega_d^2 = \frac{D}{K}$$

détermine le rapport entre l'énergie par site et l'énergie de couplage. Avec ces coordonnées plus appropriées, nous obtenons la forme suivante pour le Hamiltonien :

$$H = \frac{K}{\alpha^2} \sum_n \left[ \frac{1}{2} \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} (u_n - u_{n-1})^2 + \omega_d^2 \left( \frac{1}{2} u_n^2 - \frac{1}{3} u_n^3 \right) \right] . \quad (\text{C.6})$$

L'équation du mouvement sans dimension correspondante est alors :

$$\ddot{u}_n - (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + \omega_d^2 (u_n - u_n^2) = 0 . \quad (\text{C.7})$$

Lorsque  $\omega_d \ll 1$ , on obtient le régime displacif de (C.7), ce qui signifie que le déplacement ne change pas fortement d'un site à l'autre. Sinon, nous sommes dans le régime discret où l'approximation des milieux continus n'est plus valable.

### C.2.2.b. Solutions oscillantes du système

Nous étudions tout d'abord les solutions de la limite harmonique : elles correspondent aux oscillations de faible amplitude (phonons) dans le creux du potentiel. En ne gardant que les termes linéaires dans l'équation (C.7), on obtient facilement les solutions linéaires en supposant qu'elles ont la forme d'ondes planes  $f(\tau) = A e^{i(qn - \omega\tau)}$ , où  $A$  est une constante (qui doit être infiniment petite),  $q$  le vecteur d'onde et  $\omega$  la pulsation. Dans la limite harmonique de l'équation (C.7), on a alors la relation de dispersion pour les vibrations linéaires :

$$\omega^2(q) = \omega_d^2 + 4 \sin^2\left(\frac{q}{2}\right) \quad (\text{C.8})$$

Cette relation de dispersion correspond à une branche optique, puisque l'on a  $\lim_{|q| \rightarrow 0} \omega_o \neq 0$ . La vitesse de groupe linéaire est  $V_g = \sin(q)/\omega(q)$ . Comme nous sommes intéressés par les solutions non linéaires et localisées, le problème considéré implique l'existence de deux échelles de temps :

- La vibration d'une particule autour de sa position d'équilibre.
- La propagation d'une structure collective cohérente le long de la chaîne.

En ne considérant que les solutions faiblement non linéaires, on peut appliquer le développement classique en échelles multiples<sup>[94]</sup>. Pour tenir compte au mieux de la discrétisation, on utilise la version semi-discrète, en se limitant à l'ordre le plus bas pour le paramètre d'échelle et en développant  $u_n$  sous une forme localisée spatialement et périodique en temps :

$$u_n(\tau) = \varepsilon \left[ F_{1,n}(\varepsilon\tau) e^{i\theta_n} + cc \right] + \varepsilon^2 \left[ F_{0,n}(\varepsilon\tau) + F_{2,n}(\varepsilon\tau) e^{i2\theta_n} + cc \right] + O(\varepsilon^3) \quad (\text{C.9})$$

où nous avons posé  $\theta_n = qn - \omega\tau$  (*cc* fait référence au complexe conjugué). Les  $F_{i,n}$  sont des fonctions supposées lentement variables en temps et d'un site à l'autre : elles peuvent être déterminées dans la limite continue, alors que les oscillations rapides de la porteuse quasi-harmonique, à l'intérieur de l'enveloppe, sont traitées sans approximation. En suivant la méthode classique de perturbation (*cf.* annexe IV) et en utilisant les nouvelles variables  $T = \varepsilon^2\tau$  et  $S = \xi - V_g\varepsilon\tau$ , nous obtenons l'équation de Schrödinger non linéaire (SNL) :

$$iF_{1,T} + PF_{1,SS} + Q|F_1|^2F_1 = 0 \quad . \quad (\text{C.10})$$

Les paramètres  $Q$  et  $P$  de non linéarité et de dispersion sont donnés par les expressions suivantes :

$$Q = \frac{\omega_d^2}{\omega} \frac{5\omega_d^2 + 32 \sin^4(\frac{q}{2})}{3\omega_d^2 + 16 \sin^4(\frac{q}{2})} \quad \text{et} \quad P = \frac{\omega_d^2 \cos(q) - 4 \sin^4(\frac{q}{2})}{2\omega^3} \quad .$$

La nature des solutions de l'équation de SNL dépend du signe du produit  $PQ$ . Pour des valeurs négatives de  $PQ$ , (C.10) a une solution, appelée solution trou, qui n'a pas la forme correcte pour simuler un breather. Pour les valeurs positives, les ondes monochromatiques solutions de SNL seront instables au sens de Benjamin et Feir (instabilité modulationnelle), mais on peut obtenir des solutions de type soliton-enveloppe dont l'amplitude est nulle quand  $|Z| \rightarrow \infty$  et qui correspondent à des "breathers" de faible amplitude. En effet, lorsque la longueur d'onde des oscillations de la porteuse est comparable à la largeur de l'enveloppe, la solution est semblable à une respiration.

Pour simuler la bulle de dénaturation, il est logique de considérer de faibles valeurs de  $q$  car le breather (qui représente la bulle oscillante) doit être d'une largeur typique de 20 bases. On obtient donc une vitesse de groupe proche de 0.

Pour  $PQ > 0$ , l'expression de la solution enveloppe est la suivante (*cf.* annexe III) :

$$F_1(S, \tau) = A \operatorname{sech}\left[\frac{1}{L_e}(S - u_e\tau)\right] \exp\left[i\frac{u_e}{2P}(S - u_c\tau)\right] \quad , \quad (\text{C.11})$$

où  $u_e$  est la vitesse de l'enveloppe,  $u_c$  celle de la porteuse,  $A = \sqrt{u_e^2 - 2u_e u_c / 2PQ}$  l'amplitude et  $L_e = 2P / \sqrt{u_e^2 - 2u_e u_c}$  la largeur de l'enveloppe mesurant l'extension de l'onde. Dans la situation considérée,  $Q$  est toujours positif ; en revanche, si  $q_0$  est le point de dispersion nulle défini par :

$$\cos(q_0) = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4/\omega_d^2}} \quad ,$$

$P$  n'est positif que si  $q$  est entre 0 et  $q_0$ .

Le breather de faible amplitude, solution approchée de (C.7), est une onde plane dont la pulsation est corrigée par la non linéarité et dont l'amplitude est modulée par une enveloppe de type sech, sans oublier les modifications introduites par le terme constant et la deuxième harmonique. Son expression est la suivante :

$$u_n(\tau) = 2\varepsilon A \operatorname{sech}[\varepsilon(n\ell - V_e\tau)/L_e] \left[ \cos(\Theta n\ell - \omega_b\tau) + \varepsilon A \operatorname{sech}[\varepsilon(n\ell - V_e\tau)/L_e] \right. \\ \left. \times \left( 1 - \frac{1}{3 + 16/\omega_d^2 \sin^4(\frac{q}{2})} \cos[2(\Theta n\ell - \omega_b\tau)] \right) \right] + O(\varepsilon^3) \quad , \quad (C.12)$$

où  $V_e = V_g + \varepsilon u_e$ ,  $\Theta = q + \varepsilon u_e/2P$  et  $\omega_b = \omega + (V_g + u_c\varepsilon)\varepsilon u_e/2P$ . Nous allons considérer des breathers discrets dont le centre de masse est au repos dans le référentiel du laboratoire (il est possible de trouver une solution statique de l'équation de SNL<sup>[95]</sup>, mais la solution finale sera une solution mobile puisque le référentiel est mobile :  $V_g \neq 0$ ). Pour éviter la superposition des effets de discrétisation dus à la barrière de Peierls-Nabarro, nous devons donc avoir  $V_e = 0$ . En prenant  $u_c = 0$ , on obtient  $\omega_b = \omega - V_g^2/2P < \omega$ .

(a)

(b)

### Fig. C.3 : Caractéristiques du SNL breather

a) *Le maximum et le minimum de l'amplitude pour les solutions de faible amplitude en fonction du vecteur d'onde normalisé.*

b) *La pulsation  $\omega_b$  (courbe continue) et la relation de dispersion  $\omega(q)$  (courbe pointillée), en unités  $\omega_d$ , en fonction du vecteur d'onde normalisé ( $\omega_d^2 = 10$ ).*

La solution (C.12) décrit un paquet d'ondes localisé, oscillant, dont les oscillations ne sont pas symétriques à cause de l'asymétrie du potentiel de substrat. La figure (C.3)

visualise l'amplitude et la pulsation de la solution breather en fonction de  $q$ . Les solutions de grande amplitude ne peuvent être obtenues que lorsque la pulsation  $\omega_b$  est nettement inférieure à la pulsation  $\omega$  des modes phonons, mais c'est le domaine où le développement en échelles multiples n'est plus valable. C'est pourquoi, la méthode peut fournir des solutions analytiques qui tiennent compte de la discrétisation, mais elle n'est pas appropriée pour le type de solutions que nous cherchons.

### C.2.2.c. Solutions de grande amplitude

L'autre approche classique dans la recherche de modes breathers des équations non linéaires consiste à négliger la discrétisation mais à considérer en revanche les excitations non linéaires de grande amplitude. Nous supposons dans cette partie que le couplage est assez fort pour que les variations de  $u$  d'un site à l'autre soient suffisamment faibles. Sous cette hypothèse, on peut remplacer  $u_n(\tau)$  par une variable continue  $u$ , fonction de  $\xi$  et  $\tau$ . Cette approximation des milieux continus conduit à substituer le système d'équations discrètes (C.7) par l'équation aux dérivées partielles :

$$u_{\tau\tau} - u_{\xi\xi} + \omega_d^2 [u - u^2] = 0 \quad . \quad (\text{C.13})$$

Dans cette limite, le système est invariant par translation le long de l'axe  $\xi$ . Une solution pulse exacte de cette équation continue peut être obtenue directement par intégration de l'équation différentielle qui résulte de l'hypothèse d'une solution qui se propage sans se déformer à la vitesse  $\beta$ . Elle a la forme suivante :

$$u = \frac{3}{2} \operatorname{sech}^2 \left[ \frac{\omega_d}{2\sqrt{1-\beta^2}} (\xi - \beta\tau) \right] \quad .$$

Puisque la solution tend vers 0 quand  $|\xi|$  tend vers l'infini, elle décrit un pulse dans le champ  $u$ , localisé autour de  $\xi = \beta\tau$ . Notant  $u_0$  la solution statique de l'équation (C.13), les résultats sont tracés sur la figure (C.4), où  $u$  est représenté en fonction de  $\xi$  pour différentes valeurs de  $\omega_d$ .

(a)

(b)

**Fig. C.4 : Profil des solutions**

a) Profil de la solution analytique  $u_0$  en fonction de l'unité du réseau ( $\omega_d^2 = 10$ ,  $\omega_d^2 = 1$ ,  $\omega_d^2 = 0.5$ ).

b) Oscillations du breather dans le cas  $\omega_d = 1$  (noter l'asymétrie des oscillations).

Une fois déterminée l'expression de la solution, il est naturel de se demander comment elle évolue si l'amplitude est inférieure à  $3/2$ . Nous allons donc chercher des solutions sous la forme suivante :  $u = a(\tau) u_0(\xi)$ . En utilisant cette expression, (C.13) s'écrit :

$$\ddot{a} u_0 - a u_{0\xi\xi} + \omega_d^2(a u_0 - a^2 u_0^2) = 0 \quad ,$$

soit encore :

$$\ddot{a} u_0 + a(\tau) \left[ -u_{0\xi\xi} + \omega_d^2(u_0 - u_0^2) \right] + \omega_d^2 u_0^2 (a - a^2) = 0 \quad .$$

Comme le terme figurant dans le crochet est identiquement nul, on obtient par intégration sur la variable d'espace entre moins et plus l'infini :

$$\ddot{a} + \omega_d^2(a - a^2) = 0 \quad . \tag{C.14}$$

Enfin, en multipliant les deux membres de l'équation (C.14) par  $\dot{a}$  et en intégrant sur le temps, on obtient :

$$\frac{1}{2} \dot{a}^2 = \frac{\omega_d^2}{3} (a^3 - \frac{3}{2} a^2 + C) = \frac{\omega_d^2}{3} R(a) \quad , \tag{C.15}$$

où  $C$  est une constante d'intégration. Cette équation est le théorème du viriel pour une particule. Avec cette analogie mécanique, on peut considérer que la particule "voit" un potentiel  $U(a) = -\omega_d^2 R(a)/3$  ayant un maximum local en  $a = 1$  et un minimum local en  $a = 0$ . Comme nous sommes intéressés par les modes breathers localisés ayant une énergie finie et une densité d'énergie localisée,  $a$  doit, étant donnée la forme du potentiel, appartenir à l'intervalle  $] -0.5, 1[$ . Soit  $r_1 < r_2 < r_3$  les trois racines réelles du polynôme du troisième ordre  $R(a)$ , où  $0 < C < 1/2$  (cf. Fig. C.2). Une fois que la particule quitte la position  $a = r_1$ , elle glisse jusqu'à  $a = r_2$  et commence un mouvement périodique, sauf quand  $a = r_1 = -0.5$ , où la particule tend de manière asymptotique vers  $a = r_2 = r_3 = 1$ . L'analogie mécanique permet de conclure que la solution statique (qui correspond à  $a = 1$ ) est une solution soliton instable. Ces considérations générales étant précisées, on peut maintenant résoudre explicitement (C.15) par quadrature ; on a :

$$\frac{da}{d\tau} = \pm \omega_d \sqrt{\frac{2}{3} R(a)} \quad .$$

Si on suppose que  $a$  vaut  $r_1$  à l'instant  $\tau = 0$ , en posant  $a = r_1 + (r_2 - r_1) s^2$  pour simplifier l'intégration, on obtient :

$$\begin{aligned} \pm \omega_d \sqrt{\frac{2}{3}} \tau &= \int_{r_1}^a \frac{ds}{\sqrt{R(s)}} \\ &= \int_0^{s_a} \frac{2ds}{\sqrt{(r_3 - r_1)(1 - s^2)(1 - k^2 s^2)}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{r_3 - r_1}} \operatorname{sn}^{-1}(s_a, k) \quad , \end{aligned}$$

en posant  $k^2 = \frac{r_2 - r_1}{r_3 - r_1} \in [0, 1]$ ,  $s_a = \sqrt{\frac{a - r_1}{r_2 - r_1}}$  et en notant  $\operatorname{sn}$  la fonction sinus-elliptique<sup>[96]</sup>. La solution approchée de (C.13) est finalement :

$$u(\xi, \tau) = \frac{3}{2} \operatorname{sech}^2 \left[ \frac{\omega_d}{2} \xi \right] \left[ r_1 + (r_2 - r_1) \operatorname{sn}^2 \left( \omega_d \sqrt{\frac{r_3 - r_1}{6}} \tau, \sqrt{\frac{r_2 - r_1}{r_3 - r_1}} \right) \right] \quad . \quad (\text{C.16})$$

Avant de tester numériquement la solution, calculons deux quantités importantes : la pulsation et l'énergie de cette solution. Désignant par  $K$  l'intégrale elliptique complète de module  $k$  :

$$K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta}} = K(k) \quad ,$$



la fonction  $\text{sn}^2$  est périodique de période  $2K$  et, par suite,  $\text{sn}^2(\omega_d \sqrt{\frac{r_3 - r_1}{6}} u)$  a pour période  $\frac{2K}{\omega_d \sqrt{\frac{r_3 - r_1}{6}}}$  et donc pour pulsation

$$\omega_b = \frac{\pi \omega_d}{K} \sqrt{\frac{r_3 - r_1}{6}} . \quad (\text{C.17})$$

La comparaison de la solution de l'équation de Schrödinger non linéaire (courbe pointillée) et celle obtenue dans la limite continue (courbe continue) est illustrée par les graphes suivants (les points ont été obtenus en utilisant la méthode des fonctions de Green et correspondent comme nous le verrons par la suite à une solution pratiquement exacte).

(a)

(b)

### Fig. C.5 : Comparaison des solutions

a) Pulsation du breather en fonction de l'amplitude maximum de l'oscillation. La pulsation est en unités  $\omega_d$ , donc le bas de la bande de phonons correspond à 1.

b) Energie du breather en fonction de l'amplitude maximum de l'oscillation (l'énergie est en unité arbitraire).

Les courbes continues correspondent à l'approximation des milieux continus, celle en pointillé à la limite de SNL et les points aux résultats de la méthode des fonctions de Green.

Les deux valeurs limites pour la pulsation  $\omega_b$  sont les suivantes :

- $\omega_b = 0$ , obtenu lorsque  $r_3 = r_2$ ,
- $\omega_b = 0$ , lorsque  $r_2 = r_1 = 0$ .

Comme le montre la figure (C.5.a), le mode vibrationnel est caractérisé par une pulsation qui décroît très rapidement près de l'amplitude critique 1.5. Nous avons donc un comportement, similaire à un soft-mode, qui ne peut se coupler avec les phonons puisque sa fréquence se situe toujours dans le gap.

Lorsqu'une excitation de ce type est présente dans la chaîne, l'expression continue de le Hamiltonien (C.6) peut être calculée dans le cas où  $\tau = 0$ . On a alors :

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \frac{k}{\alpha^2} \left( \frac{1}{2} u_\tau^2 + \frac{1}{2} u_\xi^2 + \omega_d^2 \left[ \frac{u^2}{2} - \frac{u^3}{3} \right] \right) \\ &= \frac{12}{5} \sqrt{kD} \left( \frac{r_2}{\alpha} \right)^2 \left( \frac{3}{2} - r_2 \right) = \frac{12}{5} \sqrt{kD} \frac{C}{\alpha^2} \quad . \end{aligned}$$

La figure (C.5.b) illustre l'évolution de l'énergie en fonction du maximum de l'amplitude de la solution et fait la comparaison avec celle obtenue dans la limite des faibles amplitudes dans le paragraphe précédent.

### C.2.3. Dynamique d'un breather discret

Nous voulons étudier, dans cette section, les propriétés des solutions obtenues analytiquement dans la section précédente et en particulier leur stabilité. Nous avons donc développé un programme capable d'étudier le comportement de la solution breather dans le système. Pour permettre un traitement complet de la discrétisation, la simulation est effectuée sur le système discret. Les équations différentielles (C.7) avec les conditions aux limites périodiques et les conditions initiales proposées sont résolues au moyen de la méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre. Une telle expérience numérique ajoute à la discrétisation spatiale une discrétisation temporelle. Le critère pour choisir le pas de temps  $\Delta t$  et pour tester l'exactitude de la méthode d'intégration est d'imposer que l'énergie totale du système Hamiltonien soit conservée lors de l'intégration. Pour  $\Delta t$  variant de 0.1 à 0.0005, selon le choix de  $\omega_d$ , l'énergie est conservée avec un accord supérieur à  $4 \cdot 10^{-5}$  en valeur relative. Les conditions initiales pour les déplacements  $u_n(0)$  et les vitesses sont obtenues à partir de la solution analytique (C.16). Comme nous sommes intéressés par les solutions dont la largeur est de l'ordre de la distance entre atomes, la méthode utilisée pour obtenir les solutions ne peut fournir que des solutions approximatives. Nous avons considéré ici, pour éviter les effets dus au potentiel de Peierls-Nabarro, le cas des breathers qui sont au repos dans le référentiel du laboratoire. Notons que dans cette partie, nous nous intéresserons à l'oscillation du breather, et non au mouvement de son centre de masse.

La solution avec une amplitude de  $3/2$  est, comme attendu, clairement instable dans les simulations numériques. En se limitant aux solutions dont l'amplitude est inférieure à 1,

nous obtenons des solutions oscillant de manière asymétrique et dont l'extension spatiale est fonction du paramètre  $\omega_d$ . L'asymétrie est due au potentiel : la pente du potentiel (force) est plus faible pour les valeurs positives du déplacement que pour les valeurs négatives. La figure C.4b montre le profil de la solution à différents instants : elle semble **respirer**. L'évolution de la solution est montrée sur la figure C.6.

Les figures ci-dessous donnent les maxima d'amplitude de l'onde en fonction du temps. Dans la figure (a), on a les résultats correspondant à différentes amplitudes de départ – c'est-à-dire divers choix de  $C$ . Dans la figure (b), on fait varier  $\omega_d$ , en gardant la même valeur de  $C$ .

(a)

(b)

**Fig. C.6 : Les maxima de l'amplitude de l'onde en fonction du temps**

- a) De haut en bas, les courbes correspondent à  $C = 0.74$ ,  $C = 0.65$ ,  $C = 0.56$ ,  $C = 0.5$ .  
 b) Pour différentes valeurs de  $\omega_d$  mais la même valeur de  $C$ . De haut en bas, les courbes correspondent à  $\omega_d^2 = 15$ ,  $\omega_d^2 = 5$ ,  $\omega_d^2 = 1$  ( $C = 0.7$ ).

Au vu de ces graphiques, on constate que plus la chaîne est discrète, plus la solution obtenue dans la limite continue est stable (en fait, on peut noter que chaque solution atteint un état d'équilibre mais que, dans le cas les plus discrets, l'amplitude finale est plus large). On peut se demander si les effets de discrétisation peuvent stabiliser une solution dépendante du temps, comme un breather. La décroissance de l'amplitude du breather est due aux radiations d'énergie, cependant, dans un modèle discret, les ondes qui peuvent se propager ont des pulsations bien définies qui se situent dans une bande finie, dite bande de phonons ; une onde dont la pulsation se situe au-dessus de la bande de phonons décroît exponentiellement, alors qu'elle pourrait se propager sans difficulté dans le milieu continu.

Par ailleurs, en accord avec ce qui a été trouvé dans la section précédente et confirmé par nos résultats numériques, la pulsation des breathers se situe toujours dans le gap ; mais à cause de la non linéarité, toutes les harmoniques de la pulsation des breathers seront présentes et pourront être ou non dans la bande de phonons, provoquant ainsi un amortissement du mouvement du breather. En revanche, pour un système plus discret, la bande de dispersion est plus étroite, donc le nombre d’harmoniques qui peuvent être couplées aux phonons décroît, donnant une durée de vie du breather plus grande.

Considérons, par exemple, la solution dans le cas  $\omega_d^2 = 10$  et  $C = 0.7$ . Pendant un temps très court (correspondant à quelques oscillations), l’amplitude passe de 0.955 à une amplitude moyenne autour de 0.88. Cette chute est accompagnée par l’émission d’un paquet d’ondes d’assez grande amplitude (“prompt radiation”), uniquement parce que l’état initial n’est pas approprié pour la chaîne discrète. Après une relaxation rapide, l’excitation modifie son profil pour mieux correspondre au breather discret. L’onde résultante est fortement localisée et seulement cinq particules participent au mouvement du breather. Après cet état transitoire, des paquets d’ondes de faible amplitude (“decay radiation”) sont émis symétriquement, de part et d’autre du pulse, et provoquent un amortissement du breather, suffisamment faible, cependant, pour que le breather atteigne un état de quasi-équilibre ; on obtient un mouvement d’oscillation rapide à la pulsation  $\omega_b = \omega_d$  ( $0.836 \pm 0.006$ ) légèrement inférieure à la pulsation initiale, modulée par une pulsation plus petite  $\omega_m = \omega_d$  ( $0.152 \pm 0.006$ ) : le maximum de l’amplitude oscille donc avec le temps à la fréquence  $\omega_m$ .

Les maxima de l’amplitude au centre du breather sont visualisés dans la figure C.6.a, en fonction du temps, pour différentes valeurs de l’amplitude initiale. Les différences entre les amplitudes initiales et finales décroissent avec l’amplitude initiale, alors que  $\omega_m$  augmente. Une étude précise de  $\omega_m$  montre que  $\omega_b + \omega_m = \omega_d$  ( $0.99 \pm 0.01$ ). Cela suggère que le phénomène de modulation est uniquement une conséquence de l’inexactitude de la condition initiale. Nous faisons l’hypothèse que la différence entre la solution approchée et l’hypothétique solution exacte peut être décomposée en termes de phonons de grande longueur d’onde. Parmi ceux-ci, le mode situé exactement au bas de la bande de phonons ne peut être rayonné hors du breather puisque sa vitesse de groupe est nulle (comme le mouvement des particules est en phase, l’autre pulsation correspondant à des phonons statiques ( $\omega = \omega(\pi)$ ) est nettement plus petite et les combinaisons sont extrêmement faibles, et indiscernables dans le spectre de Fourier). Le mode reste donc statique et se combine avec la pulsation du breather à cause des parties non linéaires de l’équation pour générer les combinaisons  $\omega_d + \omega_b$  et  $\omega_d - \omega_b$  et, de manière générale, tous les modes de combinaison, à savoir ceux qui correspondent à  $(n\omega_d + m\omega_b)$  avec  $(n, m) \in \mathbf{Z}$ . Puisque nous visualisons l’enveloppe des oscillations du breather, les pulsations plus petites que  $\omega_b$  sont mises en valeur alors que les plus grandes semblent disparaître : c’est ce qui explique que le phénomène de modulation caractérisé par la fréquence  $(\omega_d - \omega_b)$  soit aussi nettement

mis en évidence. La présence de différents pics (*cf.* Fig C.7) révélée par la transformée de Fourier temporelle du mouvement du centre de l'excitation ( l'axe des pulsations est en unités  $\omega_d$ ) semble confirmer cette hypothèse. On peut noter en effet la composante continue à  $\omega = 0$ , la pulsation  $\omega_b$ , sa première harmonique, plus faiblement la deuxième harmonique, et enfin quelques unes des pulsations suivantes :  $(n\omega_d + m\omega_b)$ .

Il semble clair qu'en extrayant cette pulsation indésirable dans le spectre (de manière similaire au filtrage en électronique) et en laissant uniquement la pulsation  $\omega_b$  et ses harmoniques, on puisse trouver la solution exacte en calculant la transformée de Fourier inverse du spectre obtenu. Mais nous préférons obtenir la solution analytiquement.

**Fig. C.7 : Transformée de Fourier des oscillations du breather.**

## C.2.4. La solution breather discrète

### C.2.4.a. Le formalisme de la méthode des fonctions de Green

Les modes breathers considérés jusqu'ici sont des solutions très localisées, alors que les déplacements  $u_n$  ont été considérés comme variant doucement dans la section C.2.2.c ; il était donc possible d'utiliser directement l'approximation des milieux continus. Ce n'est pas le cas pour les excitations obtenues lorsque le paramètre de discrétisation  $\omega_d$  est suffisamment grand : on ne peut donc pas recourir à l'approximation des milieux continus. Une technique possible, pour résoudre (C.7), est la méthode des fonctions de Green. Récemment, Takeno *et al*<sup>[93,97,98]</sup> se sont intéressés aux modes de vibrations localisés induits par l'anharmonicité dans les cristaux sans inhomogénéité. En introduisant les fonctions de Green et en utilisant l'approximation de la "rotating wave", ils ont pu obtenir des expressions analytiques de certaines solutions. Le profil de ces modes localisés anharmoniques ressemble à celui d'un soliton-enveloppe du type SNL par exemple, mais il en est néanmoins différent, dans le sens où il n'existe pas dans la limite continue du réseau cristallin. Cette méthode est capable en outre de prouver l'existence d'un nouveau type de solution de pulsation se situant hors de la bande de phonons.

Dans la partie précédente, nous avons montré que le réseau cristallin harmonique avec un potentiel de substrat non linéaire peut avoir des modes localisés, sous la bande de phonons, que l'on ne pourrait pas obtenir par un développement en échelle multiple. Le but de ce paragraphe est donc d'appliquer la théorie des fonctions de Green pour un mode localisé symétrique, dans un réseau unidimensionnel (1D) avec un potentiel de site non linéaire. Cherchons des solutions statiques à l'équation (C.7) sous la forme suivante :

$$u_n = \sum_{i=0}^{\infty} \phi_n^i \cos(i\omega_b t) \quad , \quad (C.18)$$

où  $\omega_b$  est la pulsation propre du mode fondamental ( $i = 1$ ) et  $\phi_n^i$  l'amplitude dépendante du temps du  $i^{\text{ième}}$  mode (l'ansatz a une composante continue à cause de l'asymétrie du potentiel). En intégrant cet ansatz dans l'équation (C.7), en ne retenant que les trois premiers termes (nous montrerons plus loin que cette approximation est tout à fait justifiée) et en regroupant les termes ordre par ordre, on obtient :

$$\omega_d^2 \phi_n^0 - [\phi_{n+1}^0 + \phi_{n-1}^0 - 2\phi_n^0] = \omega_d^2 \left[ \phi_n^{0^2} + \frac{\phi_n^{1^2} + \phi_n^{2^2}}{2} \right] \quad , \quad (C.19)$$

$$(\omega_d^2 - \omega_b^2) \phi_n^1 - [\phi_{n+1}^1 + \phi_{n-1}^1 - 2\phi_n^1] = \omega_d^2 [2\phi_n^0 + \phi_n^2] \phi_n^1 \quad , \quad (C.20)$$

$$(\omega_d^2 - 4\omega_b^2) \phi_n^2 - [\phi_{n+1}^2 + \phi_{n-1}^2 - 2\phi_n^2] = \omega_d^2 \left[ 2\phi_n^0 \phi_n^2 + \frac{\phi_n^{1^2}}{2} \right] \quad , \quad (C.21)$$

L'utilisation des fonctions de Green permet de réécrire les équations en fonction des solutions normalisées des parties linéaires des équations ci-dessus. Il vient

$$G(n - m, \omega_b) = \omega_d^2 \frac{1}{N} \sum_q \frac{e^{iq(n-m)}}{\omega^2(q) - \omega_b^2} \quad , \quad (\text{C.22})$$

où  $q$  est le vecteur d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin et  $N$  le nombre d'atomes. Lorsque  $q = 0, \pm \frac{2\pi}{N}, \pm 2 \frac{2\pi}{N}, \dots, \pi$  (resp.  $q = 0, \pm \frac{2\pi}{N}, \pm 2 \frac{2\pi}{N}, \dots, \pm(N-1)\frac{2\pi}{N}$ ) si  $N$  est un entier pair (resp. impair), il est facile de vérifier que pour chaque  $N$ ,

$$\sum_q \sum_n e^{i(q-q')n} = N \quad .$$

Nous avons donc :

$$\phi_n^0 = \sum_m G(n - m, 0) \left[ \phi_m^0{}^2 + \frac{\phi_m^1{}^2 + \phi_m^2{}^2}{2} \right] \quad , \quad (\text{C.23})$$

$$\phi_n^1 = \sum_m G(n - m, \omega_b) \left[ 2\phi_m^0 + \phi_m^2 \right] \phi_m^1 \quad , \quad (\text{C.24})$$

$$\phi_n^2 = \sum_m G(n - m, 2\omega_b) \left[ 2\phi_m^0 \phi_m^2 + \frac{\phi_m^1{}^2}{2} \right] \quad . \quad (\text{C.25})$$

Ces équations constituent un système d'équations non linéaires aux valeurs propres déterminant la pulsation propre  $\omega_b$  et les fonctions propres  $\phi_n^i$ . En introduisant la variable  $y = 1 + \frac{\omega_d^2 - \omega_b^2}{2}$ , on obtient :

$$G(n, \omega_b) = \omega_d^2 \frac{1}{N} \sum_q \frac{e^{iqn}}{\omega_d^2 - \omega_b^2 + 2[1 - \cos(q)]} = \frac{\omega_d^2}{2N} \sum_q \frac{\cos(qn)}{y - \cos(q)} \quad .$$

Comme nous sommes intéressés par les modes localisés dont la fréquence se situe sous la bande de phonons ( $\omega_b < \omega_d$ ),  $y$  n'appartient pas à l'intervalle  $[-1, 1]$  : la fonction de Green n'a donc pas de pôle. Le calcul de  $G(n, 2\omega_b)$  est différent mais dans ce cas  $y < -1$ ,  $1/[y - \cos(q)]$  n'a pas non plus de pôle. L'absence de pôle correspond à l'absence d'harmonique, de la pulsation fondamentale  $\omega_b$ , dans la bande de phonons.

Dans le cas où  $N$  est grand, il est possible d'obtenir une forme simple en remplaçant la somme discrète par une intégrale (*cf.* annexe V). Les valeurs obtenues à partir de l'expression exacte de  $G(n, \omega_b)$  (quand  $N = 100$ ) et de l'expression dans la limite continue  $G^c(n, \omega_b)$  sont égales à  $10^{-4}$  près ; on obtient les résultats de la table 1 pour  $\omega_b = 0.837 \omega_d$ . La fonction de Green est une fonction très rapidement décroissante de  $|n|$  ; il suffit par suite de déterminer la position du centre du mode localisé et quelques uns de ses voisins,

en résolvant les équations (C.23), (C.24) et (C.25). Comme nous nous sommes limités au cas où il n'y a qu'un mode localisé à la fois, nous allons supposer qu'il se trouve centré à l'origine du réseau 1D, son amplitude s'étendant sur ses atomes voisins. La solution qui nous intéresse est le mode symétrique ayant la propriété :  $\phi_n^i = \phi_{-n}^i$  (nous étudierons dans la partie suivante le cas où le centre de l'excitation est situé juste entre deux particules).

Dans la table 1, il est possible de comparer, pour chaque composante du spectre de Fourier, les résultats obtenus à partir de la transformée de Fourier des résultats de simulation (S), de la série de Fourier de la solution continue (F) et de la théorie des fonctions de Green (G), pour le mouvement oscillant du centre du breather et de ses premiers voisins. Nous pouvons noter que la première méthode ne donne pas le signe des coefficients bien que nous puissions le déterminer grâce au théorème de Bayard et Bode.

	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$
$y(i\omega_b)$	6	2.50	-8.00
$G(0, i\omega_b)$	0.8452	2.1834	-0.6296
$G(1, i\omega_b)$	0.0709	0.4559	0.0395
$G(2, i\omega_b)$	0.0060	0.0952	-0.0025
$G(3, i\omega_b)$	0.0005	0.0199	0.0002
$\phi_0^i$ S	0.28	$\pm 0.5$	$\pm 0.11$
$\phi_0^i$ F	0.2794	0.8185	-0.1131
$\phi_0^i$ G	0.2794	0.7196	-0.1191
$\phi_1^i$ S	0.039	$\pm 0.114$	$\pm 0.0002$
$\phi_1^i$ F	0.0435	0.1276	-0.0176
$\phi_1^i$ G	0.0435	0.1786	-0.0024

**Table 1 : Comparaison des résultats**

*Résultats pour le cas  $\omega_d^2 = 10$  et  $\omega_b = 0.837 \omega_d$ . Valeurs de  $y$ , de la fonction de Green et de l'amplitude indépendante du temps des trois premiers modes (S, F, et G font référence respectivement à la transformée de Fourier (cf. Fig. C.7), les séries de Fourier de la solution (C.18) et au formalisme des fonctions de Green).*



### C.2.4.b. Résultats numériques

Nous devons résoudre les équations (C.23), (C.24) et (C.25) par itération à partir de conditions initiales convenablement choisies. En utilisant les résultats du spectre de Fourier (Fig C.7), on peut déterminer l'amplitude de chaque pulsation dans l'état de quasi-équilibre obtenu. La détermination directe des  $\phi_n^i$ , lorsqu'on ne connaît que la pulsation  $\omega_b$  est théoriquement possible, mais on ne trouve numériquement que l'autre solution triviale :  $u_n = 0, \forall n$ . Pour éviter ce problème, nous fixons le terme constant mais déterminons les deux autres systèmes de variable  $\phi_n^1$  et  $\phi_n^2$ , au moyen des équations (C.24) et (C.25). Quinze itérations suffisent pour déterminer les valeurs avec une précision supérieure à  $10^{-4}$  et, du fait de la localisation du pulse et de la symétrie par rapport à  $n = 0$ , il suffit de connaître quelques valeurs pour obtenir le résultat. Le cas présenté correspond à une pulsation  $\omega_b = \omega_d$  ( $0.836 \pm 0.006$ ). A partir d'une valeur de  $u_0^{max} = 0.88 \pm 0.04$ , on obtient  $u_0^{max} = 0.885$  comme résultat de cette méthode.

Pour résoudre, comme dans la section précédente, les équations du mouvement, nous avons choisi les conditions suivantes :

$$u_n(0) = \phi_n^0 + \phi_n^1 + \phi_n^2 \quad \text{et} \quad \dot{u}_n(0) = 0 \quad .$$

Dans la figure C.8, nous avons tracé les maxima et minima de l'amplitude de l'onde pour les trois premiers atomes ( $n = 0, 1, 2$ ).

(a)

(b)

**Fig. C.8 : Maxima et minima de l'amplitude d'oscillation pour différentes particules**

*Nous avons tracé les résultats de dynamique moléculaire pour le centre du breather et ses deux premiers voisins, obtenus à partir de la solution continue (a) et en utilisant la méthode des fonctions de Green (b).*

La Fig C.8.a (resp. Fig C.8.b ) donne l'évolution de la solution déterminée dans l'approximation continue (resp. avec la méthode des fonctions de Green). La comparaison montre clairement que, désormais, nous sommes extrêmement proches de la solution exacte d'un breather (dont l'existence est ainsi confirmée). La pulsation du breather est maintenant de  $\omega_b = (0.837 \pm 0.003)\omega_d$ . On peut noter que la différence de pulsation par rapport à la condition initiale est inférieure à 0.1 %, ce qui confirme que l'ansatz (C.18) est une excellente approximation du profil du breather discret. Il est bien sûr possible de tenir compte du troisième ordre dans le développement mais les modifications sont inférieures à  $10^{-4}$ .

Pour tester la solution, nous traçons, dans la figure C.9, l'amplitude de  $u_n$  à une distance de cinquante unités du centre du breather.

(a)

(b)

### Fig. C.9 : Etude des radiations

$u_n$  en fonction du temps pour une particule située à cinquante unités du centre du breather. Nous avons tracé les résultats de simulation de la solution continue (a) et ceux en utilisant la méthode des fonctions de Green (b).

Après la durée nécessaire à la propagation depuis le site du breather, la figure montre le passage d'un pic de rayonnement (correspondant à un phénomène d'adaptation de la condition initiale non parfaite) suivi d'une oscillation qui correspond au rayonnement émis par le breather. On peut voir que le rayonnement du début, dû à l'adaptation, est nettement plus faible dans le cas de la solution obtenue par les fonctions de Green ; on peut noter que l'amplitude est toujours 500 fois plus petite que le maximum de l'oscillation du centre ce qui veut dire que le breather ne rayonne pas d'énergie. Par conséquent, les modes obtenus ne sont pas des états propres du système, puisqu'on a tronqué les séries ; néanmoins nous avons obtenu des modes localisés non linéaires avec une durée de vie considérable.

### C.2.5. Application à l'ADN et conclusion

Essayons maintenant de déduire les implications de notre analyse, particulièrement en ce qui concerne la modélisation des modes de respiration de l'ADN. L'énergie nécessaire pour briser le couplage entre brins est de l'ordre de  $E_0 = 0.1$  eV, alors que l'étirement limite est d'environ  $\alpha^{-1} = 0.5$  Å. Nous avons choisi  $K = 0.3$  eV.Å<sup>-2</sup> pour tenir compte de l'importance des effets de discrétisation dans la macromolécule. Cette valeur donne un paramètre de discrétisation de  $\omega_d^2 = 6\alpha^2 E_0 / K = 8$ . Le comportement des oscillations sera donc analogue à celui des exemples des sections précédentes. Nous obtenons un pulse très localisé, avec une durée de vie quasi-infinie, dont la stabilisation est due à la discrétisation du réseau.

Il est essentiel de savoir si la dynamique de tels modes est importante, c'est-à-dire si elle aura un poids considérable dans la mécanique statistique de l'ADN ; le principal élément à connaître est le rapport de l'énergie d'un breather par rapport à  $k_B T$ . En prenant toujours le même exemple, on obtient  $E \simeq 0.2$  eV ; l'énergie du breather correspond donc à  $\simeq 6k_B T$ . En négligeant l'asymétrie de la chaîne d'ADN, nous avons montré que  $u_n$  pouvait représenter le mouvement du centre de masse d'une paire de nucléotides. En gardant à l'esprit que le mouvement en phase des deux masses semble extrêmement faible par rapport à l'étirement, on peut supposer que l'énergie par site est de l'ordre de  $k_B T$ . Par conséquent, sachant que le pulse est localisé sur quelques particules seulement, ce résultat explique pourquoi les breathers fournissent la contribution principale à la dynamique de l'ADN, comme l'indiquent les simulations thermalisées du modèle avec le potentiel de Morse.

Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés au modèle  $\phi^3$ , dans le cas où les effets de discrétisation sont importants. En étudiant les équations du mouvement du système dans la limite continue, nous avons obtenu des expressions approximatives des solutions breathers. Les simulations numériques ont montré que les modes de respiration sont assez stables dans les cas discrets, bien qu'un phénomène de modulation soit présent. D'après nos résultats, celui-ci est dû au caractère approché de la solution. Prenant en compte l'importance des modes de respiration dans de nombreuses applications physiques et en particulier dans l'ADN, nous avons développé la méthode des fonctions de Green pour tenir compte des effets de discrétisation en détail. Nous avons obtenu alors une expression dont l'accord avec les simulations, tant qualitativement que quantitativement, est une preuve de l'importance de ce formalisme lorsque la largeur du breather est de l'ordre de l'espacement entre atomes. La principale conclusion qui ressort des résultats est que la discrétisation de la chaîne peut être d'une grande importance lorsque des breathers sont mis en jeu. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle la discrétisation pourrait être la raison fondamentale de la stabilité de solutions localisées et, dans le cas de l'ADN, l'origine des fluctuations d'ouverture observées expérimentalement.

## C.3.PROPAGATION, IMPURETES

### C.3.1. Breather décentré

Après nous être intéressés aux excitations localisées, oscillantes et statiques, nous allons étudier celles qui se propagent. La propagation de modes breathers va impliquer trois échelles de temps définies par les trois pulsations suivantes : la pulsation d'oscillation du breather  $\omega_b$ , celle du bas de la bande de phonons  $\omega_d$  et celle liée à la rencontre d'un breather avec le réseau pendant sa propagation, la pulsation de Peierls Nabarro (PN). Pour que l'excitation puisse se propager le long du réseau, il faut qu'elle puisse franchir la barrière de potentiel introduite par la discrétisation ; si son énergie cinétique n'est pas suffisante, l'excitation est alors piégée sur un site. Ces effets sur un breather ont été analysés en détail dans le cas du modèle sine-Gordon<sup>[89]</sup>. Dans ce cas-là, la configuration stable du breather (centré ou pas sur une particule) dépend de la discrétisation. Des modifications analogues de stabilité ont été observées dans le cas du modèle  $\phi^4$  discret<sup>[90]</sup> et dans certains modèles possédant des solutions kinks<sup>[99]</sup>.

Comme, dans la partie précédente, nous avons déjà étudié le cas où le centre est sur une particule, nous allons maintenant étendre la méthode au cas où le centre est entre deux particules. La procédure est identique, mais le problème est un peu plus délicat à cause de l'instabilité de ce mode qui correspond au maximum du potentiel de PN. En effet, comme cette position au sommet de la barrière de PN est instable intrinsèquement, les résultats montrent que, si on démarre une simulation avec une solution parfaitement symétrique, dans tous les cas, le centre du breather se déplace pour se positionner dans le creux du potentiel, donc sur une particule. De manière à préserver la symétrie, nous n'avons donc considéré qu'une moitié de chaîne et les valeurs de la partie complémentaire sont connues par symétrie : la position du centre est donc fictivement fixée. En utilisant la méthode des fonctions de Green présentée dans la partie précédente, nous pouvons donc déterminer la solution en utilisant toujours la propriété  $\phi_n^i = \phi_{-n}^i$ , mais *sans* l'indice 0. Le pulse sera ainsi principalement défini par les sites voisins 1 et -1 qui correspondent aux étirements maximums. Dans la figure C.10a, nous avons tracé, à partir des résultats de cette méthode, la pulsation de l'oscillation en fonction de l'amplitude du mode ; celle-ci est définie comme l'amplitude maximale atteinte par l'une des particules concernées par l'excitation. Le breather est dit centré lorsque son centre est précisément sur cette particule et décentré lorsque le centre se situe exactement entre deux particules. Pour de faibles amplitudes, les deux cas donnent des résultats équivalents ; en revanche, lorsque l'amplitude augmente, pour deux modes de même fréquence, celui qui est centré a une amplitude nettement supérieure. La comparaison de l'énergie des solutions montre une différence encore plus significative (*cf.* figure C.10b) : la solution centrée a une énergie nettement plus faible. Comme les effets de discrétisation sont importants, l'énergie potentielle de substrat est

la contribution principale à l'énergie totale. Lorsque le breather est centré entre deux particules, celles-ci participent fortement à l'excitation, ce qui augmente significativement l'énergie par rapport au cas centré, où seule une particule a une grande amplitude.

### C.3.2. Expression analytique approchée

Nous nous proposons maintenant d'obtenir une expression analytique approchée de la fréquence du mode en fonction de son amplitude. Nous allons considérer tout d'abord le cas où le mode est centré sur une particule, le site  $n = 0$  en l'occurrence. Comme le mode est fortement localisé, nous supposons que l'on a  $|u_n| \ll |u_1|$  pour  $|n| > 1$ . Nous pouvons chercher une solution approchée de l'équation (C.7) de la forme suivante :

$$u_0 = A + B \cos(\omega_b t) \quad (C.26)$$

$$u_1 = C + D \cos(\omega_b t) \quad , \quad (C.27)$$

les parties continues de l'ansatz étant positives à cause de l'asymétrie du potentiel. En remplaçant l'ansatz dans l'équation (C.7) et en regroupant les puissances de  $\cos(\omega_b t)$ , nous obtenons pour  $n = 0$  :

$$0 = 2(C - A) - \omega_d^2 \left( A - \frac{B^2}{2} - A^2 \right) \quad (C.28)$$

$$-\omega_b^2 B = 2(D - B) - \omega_d^2 (B - 2AB) \quad . \quad (C.29)$$

Pour  $n = 1$ , on a :

$$0 = A - 2C - \omega_d^2 \left( C - \frac{D^2}{2} - C^2 \right) \quad (C.30)$$

$$-\omega_b^2 D = B - 2D - \omega_d^2 (D - 2CD) \quad . \quad (C.31)$$

Comme l'excitation est rapidement décroissante, on peut estimer que  $C$  est négligeable devant  $A$  ; l'équation (C.28) conduit alors à :

$$B = \sqrt{2A \left( \frac{2}{\omega_d^2} + 1 - A \right)} \quad , \quad (C.32)$$

alors que (C.29) et (C.31) donnent :

$$\omega_b^2 = 2 \left( 1 - \frac{D}{B} \right) + \omega_d^2 (1 - 2A) \quad (C.33)$$

$$= 2 - \frac{B}{D} + \omega_d^2 (1 - 2C) \quad . \quad (C.34)$$

En négligeant  $C$  dans (C.34), on obtient l'équation suivante :

$$\left( \frac{D}{B} \right)^2 + \omega_d^2 A \left( \frac{D}{B} \right) - \frac{1}{2} = 0 \quad ,$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{D}{B} = \frac{-A\omega_d^2 \pm \sqrt{(A\omega_d^2)^2 + 2}}{2} . \quad (\text{C.35})$$

Comme nous sommes intéressés par les modes breathers, les particules doivent être en phase : le rapport  $D/B$  devant être positif, nous ne gardons que le signe plus. L'équation (C.33) donne alors :

$$\frac{\omega^2}{\omega_d^2} = \frac{2}{\omega_d^2} + 1 - A - \sqrt{\frac{2}{\omega_d^4} + A^2} . \quad (\text{C.36})$$

Considérons maintenant le cas où le centre de l'excitation est entre deux particules (entre les sites (-1) et (0) en l'occurrence). En prenant le même ansatz que précédemment, on obtient maintenant pour le cas  $n = 0$ , les équations suivantes :

$$0 = (C + A - 2A) - \omega_d^2 \left( A - \frac{B^2}{2} - A^2 \right) \quad (\text{C.37})$$

$$-\omega_b^2 B = (B + D - 2B) - \omega_d^2 (B - 2AB) . \quad (\text{C.38})$$

Après une étude analogue à la précédente, on obtient alors :

$$\frac{D}{B} = \frac{-(1 + 2A\omega_d^2) + \sqrt{(1 + 2A\omega_d^2)^2 + 4}}{2} \quad (\text{C.39})$$

et

$$\frac{\omega^2}{\omega_d^2} = \frac{3}{2\omega_d^2} + 1 - A - \sqrt{\frac{1}{2\omega_d^4} + \left( \frac{1}{2\omega_d^2} + A \right)^2} . \quad (\text{C.40})$$

La comparaison des équations (C.36) et (C.40) avec les résultats de la méthode des fonctions de Green peut être faite sur la figure C.10a. Comme nous pouvions nous y attendre, la méthode met en évidence, pour les faibles amplitudes, un mauvais accord entre les résultats théoriques et numériques ; les excitations concernant plus de trois ou quatre particules, contrairement à ce que nous avons postulé au départ, la méthode n'est pas valable. En revanche, la figure confirme que l'équation limite fournie par l'équation de Schrödinger non linéaire (SNL) est tout à fait satisfaisante pour les amplitudes faibles. Dans le régime fortement localisé qui nous intéresse plus particulièrement, les deux expressions sont satisfaisantes et donnent de bons résultats. Nous pouvons noter que, pour une même amplitude, le mode centré correspond à une pulsation plus élevée que celle du mode décentré. Comme dans le cas décentré les sites (0) et (-1) ont la même amplitude, nous pouvons considérer que le vrai centre correspond à une amplitude plus élevée ; comme la pulsation est une fonction décroissante de l'amplitude, l'ensemble est tout à fait cohérent.

En utilisant ces résultats, on peut également obtenir l'énergie du mode. L'expression du cas centré entre les particules est :

$$E_c = u_1^2 + (u_1 - u_0)^2 + \omega_d^2 \left( \frac{u_0^2}{2} - \frac{u_0^3}{3} \right) + 2\omega_d^2 \left( \frac{u_1^2}{2} - \frac{u_1^3}{3} \right) , \quad (\text{C.41})$$

et

$$E_d = E_c + \omega_d^2 \left( \frac{u_0^2}{2} - \frac{u_0^3}{3} \right) \quad (\text{C.42})$$

dans l'autre cas. Les expressions de  $u_0$  et  $u_1$  sont faciles à déterminer puisque l'on connaît les quatre constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ . Les figures ci-dessous font une comparaison des breathers centrés et décentrés. Les résultats tracés sur la figure C.10b montrent que, malgré sa simplicité, ce calcul donne de bons résultats, notamment pour le deuxième cas.

(a)

(b)

**Fig. C.10 : Comparaison des breathers centré et décentré**

a) Pulsation du breather en fonction de l'amplitude. La ligne continue correspond à l'équation (C.36), celle en pointillés à l'équation (C.40) et celle en pointillé-trois points à l'approximation de Schrödinger non linéaire (C.12).

b) Energie totale en fonction de la pulsation. La ligne continue correspond à l'équation (C.41), celle en pointillés à l'équation (C.42).

Dans les deux figures, les points (respectivement les croix) correspondent à la solution obtenue avec la technique des fonctions de Green lorsque le breather est centré sur une particule (respectivement entre deux particules). Les pulsations sont en unités  $\omega_d$ .

### C.3.3. Barrière de Peierls-Nabarro

Alors que dans le cas des kinks la barrière de PN est seulement une fonction de la discrétisation, pour le breather elle est également fonction de l'amplitude. Comme nous n'avons pas d'expression exacte de la solution (même dans la limite continue), contrairement au modèle prototype de Frenkel-Kontorova, la barrière de PN ne peut pas être déterminée analytiquement par la méthode des coordonnées collectives<sup>[89]</sup>. Pour la déterminer, on ne pourra pas non plus, par définition, mettre en relation les cas de même énergie. Une voie possible serait de relier les solutions de même largeur, mais comment définir la largeur ? Les profils des deux solutions tracés sur la figure C.11 lorsque  $\omega_b = 0.873 \omega_d$ , montrent en effet que, bien qu'ayant des énergies très différentes, les deux solutions ont une largeur équivalente ; elles sont trop localisées pour définir de manière suffisamment précise leur largeur en l'absence de toute expression analytique *explicite*.

**Fig. C.11 : Profils des solutions centrée et décentrée**

La principale caractéristique du breather reste néanmoins sa pulsation, c'est pourquoi, nous allons l'utiliser pour définir la barrière de PN dans le cas de breathers. Nous appelons barrière de Peierls-Nabarro la différence énergétique entre un breather centré entre deux particules et le breather de même pulsation centré sur une particule.

La figure C.12 illustre une simulation avec une solution décentrée comme condition initiale. Au départ, le centre de l'excitation est située entre les sites 24 et 25 et correspond à



une pulsation  $\omega_b$  égale à  $0.93 \omega_d$  : les figures C.12a, C.12b et C.12c montrent respectivement l'enveloppe des oscillations des particules 24, 26, 25. Il est clair qu'après environ 70 oscillations du breather, l'excitation se déplace de manière à se centrer sur le site 25. Bien que nous ayons démarré avec une solution parfaitement symétrique et décentrée, à cause de son instabilité intrinsèque, d'infimes mais inévitables erreurs numériques ont provoqué le déplacement du breather dans le creux du potentiel de PN. En outre, comme la condition initiale décentrée n'est bien évidemment pas la solution exacte centrée, le phénomène de modulation apparaît comme combinaison de la pulsation du breather ( $0.88 \omega_d$  après le basculement) et de celle des phonons de pulsation  $\omega_d$  qui ne peuvent être rayonnés puisque leur vitesse de groupe est nulle.

(a)

(b)

(c)

**Fig. C.12 : Enveloppe des oscillations des particules 24 (a), 26 (b) et 25 (c)**

Les figures C.12a et C.12b correspondent aux oscillations des deux premiers voisins du centre. Il est clair qu'après le déplacement du centre du breather, les deux sites ont des évolutions quasiment identiques ; une modulation supplémentaire entre la première fréquence et celle du potentiel de PN apparaît. Les oscillations des deux particules sont néanmoins en opposition de phase ; en effet, puisque la dérivée du mode par rapport à la position de son centre est une fonction impaire de la position, le centre est donc statique mais les deux côtés vibrent en opposition de phase.

Comme, lors de la simulation, un breather décentré de pulsation  $\omega$  se transforme en un breather centré de pulsation inférieure, on ne pourra pas calculer directement la barrière de PN. Bien que l'énergie de l'ensemble du système soit conservée lors de l'intégration des équations du mouvement, elle n'est plus regroupée dans l'excitation, puisque le déplacement du breather provoque un rayonnement important de phonons. Pour calculer la différence énergétique, nous devons donc mesurer indépendamment, à partir des résultats que donne la méthode des fonctions de Green, les énergies des breathers centrés et décentrés. La figure C.10b montre que la barrière de PN est très importante ; par ailleurs, comme la pulsation est une fonction décroissante de l'amplitude (*cf.* C.10a), la barrière est une fonction croissante de l'amplitude du mode breather. Un breather de faible amplitude pourra donc se propager sans difficulté le long de la chaîne, alors que ceux de grande amplitude seront très vite piégés à cause du potentiel supplémentaire dû à la discrétisation.

Pour confirmer ces résultats sur la barrière de PN, nous avons étudié la propagation de breather de SNL le long de la chaîne. Comme nous avons vérifié la validité de la limite de Schrödinger non linéaire pour les faibles amplitudes, nous allons l'utiliser pour obtenir des solutions mobiles. Il suffit de reprendre l'expression (C.12) que nous avons obtenue dans la partie précédente, mais avec maintenant une vitesse  $V_e$  non nulle. La figure C.13 présente l'évolution de la position des breathers dans le cas d'amplitude faible (C.13a) ou moyenne (C.13b). Il est impossible de déterminer de manière précise le centre d'un pulse ; cependant, à l'aide d'une approximation parabolique du haut du pulse, on obtient une valeur approchée satisfaisante. Soit  $n$  l'indice correspondant au maximum du pulse et donc  $(n + 1)$  et  $(n - 1)$  ceux des points voisins. La position du centre du pulse dans l'approximation parabolique est

$$X_M = n + \frac{u_{n-1} - u_{n+1}}{2(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)} .$$

Cette expression permet de bien suivre la position du breather et de distinguer ici deux comportements particulièrement différents. Lorsque l'amplitude est très faible, l'excitation se propage sans difficulté ; elle ne semble pas ressentir l'effet du potentiel supplémentaire

qui doit être négligeable pour une telle amplitude. Une analyse précise de la forme de l'excitation met, bien sûr, en évidence que la solution, tout en se propageant, s'adapte au potentiel réel, puisque la solution obtenue grâce à la version semi-discrète de la méthode de perturbation réductive n'est pas exacte. En revanche, lorsque l'amplitude du breather est moyenne, nous notons que l'excitation se piège dans l'un des sites, plus ou moins rapidement selon la vitesse initiale du breather. La mise en parallèle des deux courbes confirme que la barrière de PN est une fonction croissante de l'amplitude du breather.

(a)

(b)

**Fig. C.13 : Position du centre du breather pour différentes vitesses**

*Nous avons représenté l'évolution d'un breather d'amplitude 0.33 sur la figure (a) et 0.58 sur la (b), dans les quatre cas suivants  $u_e = -0.3$  ;  $u_e = -0.2$  ;  $u_e = -0.1$  et  $u_e = 0$ .*

En résumé, nous avons vu que les breathers d'amplitude faible, déduits de l'équation de SNL, peuvent se propager sans problème le long de la chaîne. On peut également obtenir des breathers de grande amplitude, mais ceux-ci seront forcément statiques et centrés sur une particule. Ces résultats sont déduits de simulations à température nulle, *i.e.* sans thermalisation du système ; la propagation des breathers sera, de manière classique, favorisée par la présence de petites fluctuations locales dues à la température, susceptibles de fournir l'énergie suffisante pour franchir la barrière de PN. Par ailleurs, on peut admettre facilement que les breathers de faible amplitude, donc de faible énergie, peuvent être créés par des fluctuations thermiques. En revanche, comment créer les breathers d'énergie importante ? Dans la partie suivante, nous allons essayer de proposer un mécanisme qui permettrait de répondre à cette question. Celle-ci est primordiale, puisque la réponse expliquerait le phénomène de nucléation qui permet la transformation d'une ouverture fluctuante en une ouverture, signe précurseur de la dénaturation.

### C.3.4. Impuretés

Nous allons nous intéresser au rôle d'une impureté dans la chaîne vis à vis de la propagation d'une excitation oscillante. Ce défaut consistera en la présence d'une liaison cassée, *i.e.* d'un site sans potentiel de substrat. Les effets du solvant peuvent être à l'origine d'un tel défaut : des expériences sur les liaisons hydrogènes montrent que, dans l'eau, celles-ci peuvent se briser très facilement à des températures nettement inférieures à la température de dénaturation. Il semble que ce phénomène puisse subsister dans la macromolécule à cause de la présence de molécules d'eau autour du squelette ; comme le potentiel de substrat modélise principalement ces interactions, nous allons étudier les conséquences d'un tel défaut local sur la dynamique de l'ADN et, en particulier, sur la propagation de breathers dans notre modèle. Notre démarche est la suivante : tout d'abord, nous allons étudier la limite linéaire qui, comme nous le verrons, donnera d'excellents résultats. Ensuite, nous pourrons en déduire le comportement d'un breather vis à vis d'un défaut unique ; enfin, nous utiliserons ce résultat pour proposer un mécanisme de localisation de l'énergie.

#### C.3.4.a. Mode linéaire

Supposons que le site  $n = 0$  corresponde à la liaison cassée. Les équations du mouvement sont maintenant :

$$\ddot{u}_n - (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + \omega_d^2(1 - \delta_{0,n})(u_n - u_n^2) = 0 \quad . \quad (\text{C.43})$$

Dans l'approximation linéaire, nous allons utiliser la fonction de Green  $G(\omega)$  qui satisfait à l'équation matricielle suivante :

$$(\omega^2 - M)G = 1, \quad \text{où} \quad M = \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial u_n \partial u_m} \right] \quad .$$

Repérant par l'indice 0 le cas homogène, nous obtenons :

$$\begin{aligned} (\omega^2 - \omega_d^2 - 2)G_0(0) &= 1 - 2G_0(1) \\ (\omega^2 - \omega_d^2 - 2)G_0(1) &= -[G_0(0) + G_0(2)] \quad , \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

dont la solution<sup>[100]</sup> est  $G_0(n) = A y^{|n|}$ , avec

$$y = -x - \sqrt{x^2 - 1}, \quad A = \frac{-1}{2\sqrt{x^2 - 1}} \quad \text{et} \quad x = \frac{\omega^2 - \omega_d^2 - 2}{2} \quad .$$

Si l'on tient compte maintenant de l'impureté, en notant  $M = M_0 + \delta M$ , on a  $\delta M(0, 0) = -\omega_d^2$ . En utilisant alors l'équation de Dyson<sup>[101]</sup>, il vient :

$$G = G_0 + G_0 \delta M G$$

et nous pouvons obtenir l'expression de la fonction de Green pour la chaîne inhomogène :

$$G(0, 0) = \frac{G_0(0)}{1 - \delta M(0, 0)G_0(0)} \quad .$$

Comme les zéros du dénominateur donnent le spectre de la chaîne avec impureté, nous obtenons que le mode d'impureté linéaire aura comme pulsation :

$$\omega^2 = \omega_d^2 + 2 - \sqrt{4 + \omega_d^4} \quad . \quad (\text{C.44})$$

Le mode local se situe donc dans le gap et, avec nos paramètres, la fréquence se situe même dans la moitié inférieure du gap ( $\omega = 0.405 \omega_d$ ).

Les calculs pour obtenir la forme et la pulsation du mode ont été menés dans l'approximation linéaire mais, comme la fonction de Green est une fonction rapidement décroissante, le pulse est extrêmement localisé autour de l'impureté. Si le centre de l'excitation a une amplitude de 1, les premiers voisins auront une amplitude inférieure à 0.1, et l'approximation linéaire est pleinement justifiée. En outre, comme l'équation du mouvement du centre du mode est linéaire puisque, sur ce site, le potentiel de substrat non linéaire est supprimé, nous ne devons faire aucune correction pour ce site non plus : la limite linéaire est donc une approximation tout à fait justifiée. Les simulations numériques de la dynamique de ce mode ont effectivement confirmé que la forme et la pulsation théoriques de l'excitation donnaient des résultats très corrects.

### C.3.4.b. Interactions des breathers avec les impuretés

Ayant testé numériquement l'existence d'un mode d'impureté, essayons de comprendre par quel mécanisme cela pourrait localiser de l'énergie. Le mode breather de grande amplitude a une fréquence nettement plus importante que celle du mode d'impureté, mais se situe toujours dans le gap de phonons. Les breathers ne pourront donc pas traverser une impureté, si ce n'est à cause de processus extrêmement non linéaires qui pourraient créer, à partir de phonons différents, une excitation de même pulsation que le mode d'impureté. Par conséquent, si un mode oscillant est thermiquement excité entre deux impuretés, il sera piégé et son énergie ne pourra pas être rayonnée à l'extérieur. Effectivement, en plaçant une solution de type phonon entre deux défauts, on constate que l'excitation reste localisée dans la zone voulue, alors qu'elle serait rayonnée immédiatement en l'absence d'impureté. Si l'on place maintenant un breather mobile, il restera piégé pour la même raison. Son

mouvement est une succession de réflexions sur les impuretés comme le montre la figure C.14a : on observe un mouvement périodique entre les deux impuretés des sites 30 et 70.

**Fig. C.14 : Propagations de breathers en présence d'impuretés**

*L'énergie par site est tracée en courbe de niveau pour chaque maximum d'oscillation du breather (les deux figures présentent l'évolution pendant 15 000 unités de temps). Il y a deux impuretés (liaisons cassées) sur les sites 30 et 70 de la chaîne. Les breathers correspondent à la formule (C.12) avec les paramètres  $u_e = -0.13$  et  $q = 0.2$ .*

*(a) Propagation d'un breather avec  $A = 0.15$ .*

*(b) Propagation de deux breathers : le précédent, centré sur le site 40 au début de la simulation, ainsi qu'un plus petit ( $A = 0.11$ ) au niveau du site 60. Au fur et à mesure des collisions successives, l'écart entre les deux breathers augmentant, il ne reste plus à la fin qu'une seule excitation.*

Par ailleurs, il est assez facile de vérifier que deux breathers d'amplitude très faible se croisent quasiment sans interférer : cette propriété caractéristique des solitons résulte bien évidemment de ce que l'expression du breather dérive de l'équation de SNL qui possède des solutions solitons dans le sens le plus strict. Quand l'approximation qui mène à cette équation est vraiment justifiée, les solitons enveloppes que l'on obtient se croisent quasiment sans interaction mutuelle. En revanche, lorsque l'amplitude augmente, la limite est moins justifiée et les excitations se croisent de manière inélastique. S'il est difficile de préciser quantitativement les résultats, on peut affirmer que, qualitativement, la collision de deux breathers de tailles différentes accentue l'écart des amplitudes. Ce

processus (antidémocratique!) pourrait être un mécanisme de formation de breathers de grande amplitude.

En effet, comme un soliton d'amplitude moyenne grossit à chaque collision avec un breather d'amplitude faible, il suffit qu'il rencontre plusieurs excitations de ce type pour atteindre une grande amplitude. Le processus est accéléré lorsque l'excitation est bloquée entre deux impuretés : par suite des différentes réflexions, s'il y a plusieurs excitations dans la zone de piégeage, le phénomène de collision a lieu jusqu'à ce que l'excitation principale ait absorbé l'essentiel de l'énergie des autres excitations. La figure C.14b illustre ce phénomène. Nous avons commencé la simulation avec deux breathers de tailles différentes, placés entre deux impuretés. Au départ, le plus grand est sur le site 40. Il entre plusieurs fois en collision avec une autre excitation, partie du site 60. On note que l'amplitude du premier augmente progressivement, en absorbant l'essentiel de l'énergie du second, dont la taille diminue progressivement, avant de disparaître.

Ainsi, dans cette partie, nous avons présenté un mécanisme qui permettrait de créer les breathers de grande amplitude que nous avons étudiés dans la partie précédente et que nous avons utilisés pour décrire les fluctuational openings observés dans l'ADN. L'énergie des breathers de faible amplitude étant assez faible, il est tout à fait raisonnable de considérer que ceux-ci peuvent être facilement créés par l'énergie thermique du système. Nous rappelons que l'étude en termes de mécanique statistique avait révélé, dès les basses températures, la présence d'excitations localisées oscillantes de ce type. Une fois ces excitations créées et, parce que justement ce ne sont pas des solitons dans le sens le plus strict, leurs collisions donnent naissance à des excitations d'amplitude croissante. Si la présence des impuretés n'est pas indispensable, elle accélère le processus en multipliant le nombre de collisions entre les excitations. Finalement, on obtient donc des excitations localisées de grande amplitude, dont le centre est sur une particule et dont la stabilité est extrêmement importante au vu des résultats de la partie précédente.





## **CHAPITRE D.**

# **DENATURATION INDUITE PAR L'ENTROPIE (ENTROPY DRIVEN DNA DENATURATION)**

<b>D. DENATURATION INDUITE PAR L'ENTROPIE.....</b>	<b>121</b>
D.1. INTRODUCTION .....	123
D.2. EXTENSION DU MODELE .....	124
D.3. INTEGRALE DE TRANSFERT .....	125
D.4. DYNAMIQUE MOLECULAIRE .....	128
D.4.1. Taux de dénaturation .....	128
D.4.2. Breathers et nucléation .....	129
D.5. METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT .....	134
D.5.1. Régime haute température.....	134
D.5.2. Calcul au premier ordre .....	134
D.5.3. Calcul au deuxième ordre.....	137

## D.1. INTRODUCTION

L'étude des transitions de phase – un des principaux objectifs de la mécanique statistique – a été l'objet de nombreux progrès, notamment dans le cas des transitions de phase du deuxième ordre. Les succès ont commencé à partir de la solution exacte d'Onsager<sup>[102]</sup> pour le modèle d'Ising, puis ont continué par le développement des théories d'échelles des phénomènes critiques, l'idée d'universalité et les concepts et techniques des groupes de renormalisation. L'étude des transitions du premier ordre n'est en revanche pas terminée. Il a été établi qu'elles sont caractérisées<sup>[103]</sup> par une singularité de l'énergie libre. Deux modèles de transition du premier ordre ont pu être résolus exactement : le modèle de champ moyen et le “wetting model”<sup>[104]</sup>, mais ils ne possèdent pas cette singularité ; celle-ci n'apparaît que dans la limite thermodynamique. Pour un système de taille finie, en effet, la transition est “arrondie” de telle manière que l'énergie libre soit une fonction analytique ; cette caractéristique<sup>[105,106,107]</sup> disparaît lorsque la taille du système diverge. Comme un système subissant une transition du premier ordre est caractérisé par une singularité essentielle, on en déduit qu'à l'équilibre, le système n'aura pas de précurseurs à la transition, stables thermodynamiquement. La coexistence n'est possible qu'à la transition ; à toute autre température, la présence de précurseurs serait une indication que le système n'est pas à l'équilibre. Néanmoins, pour des systèmes finis, une forme de coexistence peut être observée sur une petite région près de la transition. On note alors la présence d'excitations non linéaires qui connectent les deux phases.

L'étude de la dénaturation thermique de l'ADN fait aussi référence aux transitions de phase du premier ordre. En effet, bien que le modèle non linéaire présenté au chapitre B ait montré un comportement vis à vis de la température en accord qualitatif avec les expériences, un élément essentiel était encore absent : malgré le caractère unidimensionnel (1D) de l'ADN, la dénaturation d'un homopolymère a lieu sur un intervalle de température extrêmement faible (quelques degrés)<sup>[13]</sup> ; cela semble mettre en doute l'assertion<sup>[108]</sup> selon laquelle les transitions de phase ne peuvent être du premier ordre dans les systèmes 1D lorsque les interactions sont de portée finie. Cette particularité, dont notre modèle ne rendait pas compte, a été étudié par Poland et Scheraga<sup>[109]</sup> en 1965 à propos des modèles d'Ising. Ils montrèrent qu'un changement extrêmement rapide dans la population des états fermés pouvait avoir lieu dans certains modèles où existent des interactions à plusieurs corps ou à longue portée. Dans le cas de l'ADN, les modèles d'Ising doivent inclure, pour rendre compte de la rapidité de la transition, des **effets coopératifs** ; c'est-à-dire qu'une paire de bases fermée, à la frontière d'une région ouverte, a une probabilité plus importante de s'ouvrir. En outre, comme l'a montré Azbel<sup>[110]</sup> en 1974, l'entropie de boucle, créée lorsque les deux brins se séparent, contribue à la dénaturation qui est donc une transition pilotée par l'entropie (le rôle important des changements d'entropie dans les transitions biophysiques a été mis en évidence dans les transitions de phase des membranes par Day

et Willis<sup>[111]</sup> : “entropy driven transition”). Cependant, ces concepts apparaissent dans les modèles d’Ising à travers certains paramètres phénoménologiques et n’ont pas été reliés à des propriétés physiques de la molécule. Dans ce chapitre, nous présentons puis étudions une extension du modèle simple 1D qui inclut des effets coopératifs sous la forme d’une contribution **non linéaire** à l’interaction de stacking. Cela modifie très fortement la courbe de dénaturation qui devient extrêmement étroite.

## D.2. EXTENSION DU MODELE

Dans le modèle que nous présentons, l’énergie cinétique et le potentiel de Morse ne sont pas modifiés. En revanche, l’énergie de stacking entre deux paires de bases voisines est désormais décrite par le potentiel anharmonique suivant :

$$W(y_n, y_{n-1}) = \frac{K}{2} \left( 1 + \rho e^{-\alpha(y_n + y_{n-1})} \right) (y_n - y_{n-1})^2 \quad . \quad (\text{D.1})$$

Ce nouveau couplage entre sites, qui remplace le couplage simplement harmonique de la première approche, est l’unique modification du modèle, mais elle entraîne un changement qualitatif des propriétés. Le choix d’un tel potentiel résulte de ce que l’énergie de stacking est une propriété<sup>[87]</sup> des paires de bases elles-mêmes et non une propriété des bases individuelles. Lorsque la liaison hydrogène liant les bases se casse, la distribution électronique des bases est modifiée et le recouvrement de deux bases adjacentes se réduit, ce qui a pour effet de diminuer l’interaction de stacking entre les bases adjacentes. Dans l’équation (D.1), cet effet est traduit par le préfacteur du terme harmonique habituel  $(y_n - y_{n-1})^2$ . Ce préfacteur dépend de la *somme* de l’étirement des deux paires de bases et décroît de  $\frac{1}{2}K(1 + \rho)$  à  $\frac{1}{2}K$  lorsque l’une (ou les deux) des deux paires de bases est étirée. Bien que sa forme ne soit pas justifiée par des calculs de chimie quantique sur les interactions d’empilement, les propriétés qualitatives du potentiel (D.1) sont en accord avec les propriétés des liaisons chimiques de l’ADN. L’expression du potentiel fournit également une explication des effets coopératifs qui ont été introduits de manière phénoménologique dans les modèles d’ADN. Une paire de bases qui se trouve dans le voisinage d’un état ouvert a une pulsation de vibration plus faible et donc une contribution réduite à l’énergie libre (l’énergie libre d’un oscillateur harmonique classique est :  $\mathcal{F} = -k_B T \ln \left[ 2\pi k_B T / \omega \right]$ ). Simultanément, un couplage plus faible le long des brins permet aux bases une liberté plus grande de se déplacer indépendamment l’une de l’autre, ce qui crée une augmentation d’entropie et provoque une transition rapide. Notre approche peut être comparée à des études récentes<sup>[112,113]</sup> des transitions de phase structurales dans les matériaux élastiques qui révèlent que la non linéarité est la principale composante de la physique de ces transformations et étendent la vision classique du mode mou. Il est important de noter que, bien que la non linéarité soit introduite par un couplage entre plus proches voisins, elle a un effet remarquable sur le type de la transition qui devient extrêmement proche d’une transition 1D.

### D.3. INTEGRALE DE TRANSFERT

Pour préciser notre étude, nous avons étudié la mécanique statistique du Hamiltonien

$$H_y = \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{y}_n^2 + \frac{K}{2} \left( 1 + \rho e^{-\alpha(y_n + y_{n-1})} \right) (y_n - y_{n-1})^2 + D(e^{-ay_n} - 1)^2 \right] \quad (\text{D.2})$$

au moyen de la méthode de l'intégrale de transfert qui permet de déterminer numériquement le spectre de l'opérateur de transfert. La valeur moyenne de  $y$  est tracée sur la figure D.1 pour deux cas harmoniques, avec les constantes de couplage  $K$  et  $K(1 + \rho)$ , ainsi que pour le cas anharmonique. La dénaturation est beaucoup plus étroite dans le cas anharmonique, et la température de dénaturation est diminuée de manière notable.

**Fig. D.1 : Variation de  $\langle y \rangle$  en fonction de la température** pour  $K = 0.04 \text{ eV}/\text{Å}$ ,  $D = 0.04 \text{ eV}$ ,  $a = 4.45 \text{ Å}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.35 \text{ Å}^{-1}$ ,  $m = 300 \text{ u.m.a}$  et  $\rho = 0.5$ . La ligne continue correspond au cas de l'énergie de stacking anharmonique, celle pointillée et celles avec les pointillés et les tirets correspondent aux deux cas harmoniques avec respectivement les constantes de couplage  $K' = 1.5K$  (*i.e.*  $\alpha = 0, \rho = 0.5$ ) et  $K'' = K$  (*i.e.*  $\alpha = 0, \rho = 0.0$ ). Les croix correspondent aux simulations de dynamique moléculaire avec l'interaction de stacking anharmonique et les triangles aux simulations avec le couplage harmonique  $K' = 1.5K$ .

Il est remarquable de constater que, bien que la constante de couplage “effective” du modèle à couplage anharmonique soit comprise entre  $K$  et  $K(1 + \rho)$ , la courbe anharmonique *ne se situe pas* entre les courbes harmoniques correspondantes. Cela montre que la modification de la thermodynamique statistique est bien plus fondamentale que celle que donnerait un changement de paramètre.

La différence de comportement entre les cas harmonique et anharmonique est encore plus nette sur la figure D.2 visualisant la capacité calorifique en fonction de la température. Alors que, dans le cas du couplage harmonique ( $\alpha = 0$ ), les courbes ont de larges pics dûs à l’anomalie de Schottky, celle relative au cas anharmonique possède en revanche un pic extrêmement étroit à  $T = 361.5$  K qui rappelle le comportement d’un système subissant une transition du premier ordre. Que la transition soit ou non du premier ordre (de toutes les façons, cela pourrait être détruit par le désordre, surtout dans un système unidimensionnel), les résultats de la méthode montrent qu’en utilisant des paramètres raisonnables pour le couplage anharmonique, la dénaturation thermique est extrêmement brutale dans ce modèle.

**Fig. D.2 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température**

*Le pic très étroit correspond au cas anharmonique ( $\alpha = 0.35, \rho = 0.5$ ), la courbe en pointillés et le large pic en trait continu aux cas harmoniques (respectivement  $K' = 1.5K$  et  $K'' = K$ ).*

Si l'on fait une comparaison précise entre les cas harmonique et anharmonique, on note que la différence essentielle est bien la rapidité de la transition. La disparition progressive des valeurs propres discrètes (Fig. D.3) et l'évolution de la fonction propre en fonction de la température (Fig. D.4) montrent en revanche que le processus de la dénaturation est similaire. La rapidité de la transition est différente parce que ce nouveau potentiel traduit des effets coopératifs ; contrairement au cas harmonique, lorsqu'une liaison est étirée, sa constante de couplage effective est diminuée, ce qui a pour effet de réduire la force de rappel et donc indirectement de favoriser l'ouverture. Cet effet de rétroaction positive permet d'obtenir un comportement vis à vis de la température du modèle en bien meilleur accord, avec les courbes de dénaturation expérimentales, que dans le cas harmonique.

**Fig. D.3 : Présentation des 10 plus basses valeurs propres.**

*Les trois figures correspondent aux trois températures suivantes  $T = 100\text{ K}$ ,  $T = 250\text{ K}$ ,  $T = 361.5\text{ K}$ .*

**Fig. D.4 : Présentation de la fonction propre  $\psi_0(y)$**

*Les trois figures correspondent aux trois températures suivantes  $T = 100\text{ K}$ ,  $T = 250\text{ K}$ ,  $T = 361.5\text{ K}$  (l'unité de l'axe des abscisses est l'angström).*

## D.4. DYNAMIQUE MOLECULAIRE

### D.4.1. Taux de dénaturation

En utilisant la méthode de Nosé, nous avons pu faire des simulations à température constante de ce modèle. La dynamique est qualitativement peu modifiée si ce n'est, bien sûr, que la transition est plus brutale ; néanmoins, l'étude des fonctions thermodynamiques nous a permis de confirmer les résultats théoriques calculés par la méthode de l'intégrale de transfert. Les points tracés sur la figure D.1 ont été obtenus à partir de simulations sur la Connexion Machine. Nous pouvons noter à nouveau que le système avec 16 384 paires de bases permet d'obtenir de très bonnes statistiques, puisqu'elles coïncident parfaitement avec la courbe théorique obtenue dans la limite thermodynamique.

La comparaison des courbes de dénaturation sur la figure D.5 met clairement en évidence la différence de comportement entre les deux cas harmonique et anharmonique. On voit que, désormais, la transition se fait de manière très brutale et le comportement est en bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

#### **Fig. D.5 : Comparaison des courbes de dénaturation**

*Le taux de dénaturation est calculé en comptant le nombre de paires de bases ayant une ouverture supérieure à 1.5 Å. La courbe du haut correspond au cas anharmonique et celle du bas au cas harmonique.*



### D.4.2. Breathers et nucléation

Pour préciser la dynamique de la dénaturation, nous avons étudié le facteur de structure dynamique du système ; on l'obtient en effectuant la transformée de Fourier spatio-temporelle des déplacements et en lissant le résultat conformément à la technique déjà présentée. Les figures D.6a, D.6b et D.6c, donnent les résultats sous la forme de courbes de niveau pour les trois températures  $T = 20$  K,  $T = 50$  K et  $T = 100$  K.

(a)

(b)

(c)

**Fig. D.6 : Evolution du facteur de structure en fonction de  $T$**

Les trois figures (a), (b) et (c) représentent le facteur de structure sous forme de lignes de niveau, pour les trois températures suivantes :  $T = 20$  K,  $T = 50$  K,  $T = 100$  K. La courbe en pointillé correspond à la relation de dispersion sur le plateau du potentiel de Morse, celle avec un tiret et trois points à celle dans le creux du potentiel.

On note toujours la présence d'une large bande de phonons qui se déplace en fonction de la température, le pic principal passant de sa valeur basse température (la pulsation des phonons dans le creux du potentiel) à sa valeur haute température (phonons sur le plateau du potentiel de Morse); on peut noter que la bande se situe toujours sous la courbe visualisant la relation de dispersion des phonons dans le creux du potentiel. Pour les températures intermédiaires, les résultats obtenus mettent en évidence des structures nouvelles entre les phonons et le pic central. Ainsi on retrouve dans le cas d'une simulation à  $T = 50$  K, les trois principaux pics (*cf.* Fig. D.7a) : le pic central, le pic des phonons situé autour de la valeur  $\omega = 0.068$  et la première harmonique autour de  $\omega = 0.128$ . On note aussi la présence de quelques pics de taille inférieure qui se distinguent clairement. Nous allons essayer de démontrer que leur présence est due à celle des breathers dans la dynamique de la chaîne.

(a)

(b)

**Fig. D.7 : Explication de  $S(q, \omega)$  avec les structures locales**

La figure (a), en représentation semi-logarithmique, correspond au facteur de structure à la température  $T = 50$  K pour  $q = \pi/8$ . La ligne pointillée verticale à droite (*resp.* gauche) correspond à la pulsation des phonons dans le creux (*resp.* sur le plateau) du potentiel de Morse.

La figure (b) correspond à la transformée de Fourier du mouvement de la particule 99 toujours pour la même simulation.

Pour confirmer cette hypothèse, étudions par exemple la simulation présentée sur la figure D.8a traçant l'évolution d'une chaîne de 256 particules à la température  $T = 50$  K.

En se déplaçant le long de la chaîne (*i.e.* selon l'axe horizontal de la figure), on note des fluctuations assez importantes au niveau de l'étirement. On distingue ainsi la présence d'une ligne verticale, alternativement noire et blanche : elle correspond à une excitation localisée autour du site 99 qui atteint des amplitudes nettement plus grandes que celles des sites extérieurs à cette zone. L'alternance blanche et noire révèle que cette excitation est en outre oscillante : c'est donc bien un breather.

(a)

(b)

**Fig. D.8 : Evolution de l'étirement pour  $T = 50$  K.**  
*L'échelle de gris va du blanc ( $y \leq 0\text{\AA}$ ) au noir ( $y \geq 0.2\text{\AA}$ ). La figure (a) représente la figure sans modification, alors que dans la (b) nous n'avons gardé que les fréquences comprises entre  $0.04$  et  $0.06$  t.u.<sup>-1</sup>.*

Si l'on calcule la transformée de Fourier du mouvement du site central, on obtient le spectre de la figure D.7b qui met en évidence un pic important autour de la valeur  $\omega = 0.45$ , constitué en fait de deux sous-pics : l'un est à 0.0475 et l'autre à 0.050. Il apparaît un autre pic autour de  $\omega = 0.095$  ; les deux sous-pics correspondent ici à 0.0945 et à 0.0995. Ces deux pulsations ainsi que leurs premières harmoniques coïncident justement avec les sous-pics du facteur de structure présenté sur la figure D.7a. Par conséquent, cet exemple montre que le facteur de structure permet de distinguer la contribution des phonons de celle des breathers. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons éliminé du facteur de structure de la figure D.6b, toutes les pulsations n'appartenant pas à l'intervalle  $[0.04, 0.06]$ . En effectuant alors la transformée de Fourier inverse, on obtient la figure D.8b qui indique clairement que la signature à basse fréquence correspond effectivement aux mouvements de type breather, en certains endroits de la chaîne et en particulier autour du site 99. Si l'on ne distingue pas la signature de breathers à très basses températures (Fig. D.6a), on peut noter que le pic situé autour de 0.05 en pulsation sur la figure D.6b, se retrouve autour de 0.03 sur la figure D.6c. Cela met clairement en évidence que la pulsation des phonons décroît avec la température.

En résumé, la dynamique de la chaîne regroupe plusieurs types d'excitations qui correspondent à différents régimes énergétiques et qui coexistent, même, à certaines températures. Aux basses températures, les phonons sont très fortement majoritaires mais, comme nous l'avons déjà souligné, la non linéarité joue déjà un rôle important puisque les harmoniques qui résultent des processus de combinaison de phonons (addition par exemple pour la première harmonique, ou différence dans le cas du pic central) sont présentes dès 20 K. Lorsque la température augmente, en plus du déplacement des pics de phonons vers les pulsations les plus basses, il apparaît des excitations localisées oscillantes de type breather ; celles-ci ont des pulsations caractéristiques inférieures à celles des phonons et peuvent donc être facilement mises en évidence aux températures intermédiaires à partir du facteur de structure dynamique. Ces breathers, dont l'amplitude est non négligeable par rapport à la largeur du potentiel de Morse (*i.e.* non négligeable par rapport à la rupture de la liaison entre deux nucléotides), servent ensuite de sites de nucléation en localisant de plus en plus d'énergie ; cela se termine par l'excursion d'une partie de la chaîne sur le plateau du potentiel de Morse et donc par la dénaturation locale d'une partie de la molécule. La figure D.9 met en évidence ces excitations. Elle représente l'évolution de l'étirement en fonction du temps lorsque l'on fait une simulation à  $T = 300$  K. On distingue parmi les ouvertures oscillantes représentées par des lignes alternées noires et blanches, des excitations statiques ainsi que des mobiles, peu visibles sur la figure car de faibles amplitudes ; conformément aux résultats présentés dans le chapitre C, les excitations de plus grande amplitude (sur la figure les plus noires) ne se propagent pas. On distingue également des bulles ouvertes qui elles aussi peuvent se déplacer le long de la chaîne. On remarque ainsi que leur vitesse de propagation est très proche de la vitesse du son dans le système. A cette température,

les bulles se referment toujours et les deux fronts des bulles se propagent généralement de façon parallèle. Enfin, cette figure révèle que la discrétisation joue un rôle important dans la dynamique, puisque les excitations sont d'une part étroites et d'autre part dans leur grande majorité statiques.

**Fig. D.9 : Evolution de l'étirement pour  $T = 300\text{K}$ .**

*L'échelle de gris va du blanc ( $y \leq 0\text{\AA}$ ) au noir ( $y \geq 1\text{\AA}$ ).*

On peut noter que qualitativement la dynamique de la chaîne n'est que faiblement modifiée par rapport au cas harmonique, pour les températures inférieures à celle de la dénaturation (*cf.* Fig. B.8). Le couplage anharmonique diminue fortement la température de dénaturation ainsi que la rapidité de la transition mais confirme en revanche les autres éléments présentés dans le chapitre B.

## D.5. METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT

### D.5.1. Régime haute température

Puisque les calculs par la méthode de l'intégrale de transfert ont mis en évidence une influence spectaculaire du terme anharmonique, il est intéressant d'aller plus loin que cette approche numérique pour obtenir des résultats analytiques, dans les régimes basse et haute températures.

Tout d'abord dans le régime haute température, l'ensemble du système est sur le plateau du potentiel de Morse avec une constante de couplage effective  $K$ . Le système est donc équivalent à une chaîne harmonique sans potentiel de substrat dont l'énergie libre est :

$$\mathcal{F}_y = -\frac{k_B T}{2} \sum_{p=1}^{N-1} \ln \frac{\pi k_B T}{2K \sin^2(\frac{\pi p}{N})} \quad . \quad (\text{D.3})$$

La chaleur spécifique par particule en unité de  $k_B$  est donc égale à 1. Les figures D.2 et D.10 montrent que cette approche est effectivement correcte après la transition, puisque les courbes sont tangentes aux résultats numériques exacts.

### D.5.2. Calcul au premier ordre

L'évolution de la pulsation des phonons en fonction de la température montre, dans ce cas-là également, une transition d'un mode optique vers un mode acoustique. Dans le régime basse température, nous allons donc utiliser à nouveau la méthode des phonons self-consistent. Utilisons le Hamiltonien d'essai suivant :

$$H_o = \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 + \frac{\phi}{2} (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{\Omega^2}{2} u_n^2 \right] \quad . \quad (\text{D.4})$$

Au premier ordre, l'énergie libre est approchée par excès par

$$\mathcal{F} \leq -k_B T \ln \mathcal{Z}_0 + \langle H - H_o \rangle = -\frac{k_B T}{2} \sum_{p=0}^{N-1} \ln \frac{2\pi k_B T}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\frac{\pi p}{N})} + \mathcal{F}_1 \quad , \quad (\text{D.5})$$

où  $\mathcal{Z}_0$  est la fonction de partition du Hamiltonien d'essai et où la valeur moyenne est calculée par rapport à cet Hamiltonien. On a :

$$\begin{aligned} \langle H - H_o \rangle = \sum_n \left[ \frac{K - \phi}{2} \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle + \frac{k\rho}{2} \langle (u_n - u_{n-1})^2 e^{-2\alpha\eta - \alpha(u_n + u_{n+1})} \rangle \right. \\ \left. + \langle D(e^{-a(u_n + \eta)} - 1)^2 \rangle - \frac{\Omega^2}{2} \langle u_n^2 \rangle \right] \end{aligned}$$

$$= N \left[ (K - \phi)(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + k\rho(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} + D(1 + e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} - 2e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle}) - \frac{\Omega^2}{2}\langle u^2 \rangle \right] .$$

En minimisant l'expression (D.5) par rapport à  $\eta$ ,  $\langle u^2 \rangle = \langle u_n^2 \rangle$  et  $\langle v^2 \rangle = \langle u_n u_{n-1} \rangle$ , nous obtenons le système suivant :

$$\bullet \frac{\partial \langle H - H_o \rangle}{\partial \eta} = N \left[ -2\alpha K\rho(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} + 2aD \left[ -e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} + e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \right] \right] = 0$$

$$\bullet \frac{\partial \langle H - H_o \rangle}{\partial \langle v^2 \rangle} = N \left[ -(K - \phi) + K\rho e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)}(-1 + \alpha^2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)) \right] = 0$$

$$\bullet \frac{\partial \langle H - H_o \rangle}{\partial \langle u^2 \rangle} = N \left[ (K - \phi) + K\rho e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)}(1 + \alpha^2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)) - \frac{\Omega^2}{2} + D a^2 (2e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} - e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle}) \right]$$

Il faut donc résoudre de manière self-consistante les équations suivantes :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{N} \sum_q \frac{1}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\frac{q}{2})} \quad \text{et} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{N} \sum_q \frac{\cos(q)}{\Omega^2 + 4\phi \sin^2(\frac{q}{2})}$$

$$\phi = K \left[ 1 + \rho e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)}(1 - \alpha^2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)) \right]$$

$$\Omega^2 = 2aD \left[ 2(a - \alpha)e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} + (2\alpha - a)e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \right]$$

$$0 = \alpha K\rho(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} - aD \left[ -e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} + e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \right] .$$

Ce système a une solution pour  $T$  inférieure à 400.9 K qui est donc la température de transition pour le calcul SCP. A partir de ce système et après quelques calculs faciles, nous pouvons simplifier l'expression de la correction du premier ordre à l'énergie libre.

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{F}_1}{N} &= \frac{\langle H - H_o \rangle}{N} = K\rho e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} (-1 + \alpha^2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle))(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \\
&\quad + K\rho(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} + D(1 + e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} - 2e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle}) \\
&\quad - 2aD \left[ 2(a - \alpha)e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} + (2\alpha - a)e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \right] \frac{\langle u^2 \rangle}{2} \\
&= \alpha^2 K\rho e^{-2\alpha\eta + \alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} (\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)^2 D(1 + e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} - 2e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle}) \\
&\quad - aD \left[ 2(a - \alpha)e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} + (2\alpha - a)e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \right] \langle u^2 \rangle \quad . \\
&= D + De^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \left[ \left[ (a^2 + a\alpha)\langle u^2 \rangle - a\alpha\langle v^2 \rangle - 2 \right] \right. \\
&\quad \left. + e^{-a\eta + \frac{3a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \left[ -(a\alpha + 2a^2)\langle u^2 \rangle + a\alpha\langle v^2 \rangle + 1 \right] \right] \quad .
\end{aligned}$$

**Fig. D.10 : Variation de l'énergie libre en fonction de la température pour le cas du couplage anharmonique.**

*La courbe continue correspond au cas calculé avec la méthode de l'intégrale de transfert, la ligne en pointillés à la SCP au premier ordre, celle avec les tirets au deuxième ordre de la SCP et celle avec les points et les tirets à l'approximation harmonique des hautes températures. Les paramètres sont :  $\alpha = 0.35$  et  $\rho = 0.5$ .*



D'après la figure D.10, l'accord avec les résultats exacts de l'intégrale de transfert n'est pas satisfaisant (si ce n'est à très basse température) ; en effet, étant donné la parité de  $H_o$ , toutes les moyennes des termes impairs donnent une contribution nulle à la correction au premier ordre de  $\mathcal{F}$ . Bien que le calcul soit particulièrement fastidieux, la correction au second ordre de l'énergie libre peut être calculée, permettant ainsi d'obtenir une expression analytique satisfaisante des principales fonctions thermodynamiques. Nous effectuons ce calcul dans le paragraphe suivant.

### D.5.3. Calcul au deuxième ordre

Pour alléger les notations, nous posons :

$$\mu = \frac{K - \phi}{2}, \quad \gamma = \frac{K\rho}{2}e^{-2\alpha\eta}, \quad \lambda = De^{-2a\eta}, \quad \delta = 2De^{-a\eta}$$

$$\text{et } \sigma = aD \left[ 2(a - \alpha)e^{-2a\eta + 2a^2\langle u^2 \rangle} + (2\alpha - a)e^{-a\eta + \frac{a^2}{2}\langle u^2 \rangle} \right].$$

L'expression du potentiel perturbatif est la suivante :

$$V_{\text{pert}} = \sum_n \left[ \frac{K}{2}(1 + \rho e^{-2\alpha\eta} e^{-\alpha(u_n + u_{n+1})})(u_n - u_{n+1})^2 - \frac{\phi}{2}(u_n - u_{n+1})^2 + D \left[ (e^{-ax_n} - 1)^2 - 1 \right] - \frac{\Omega^2}{2} u_n^2 \right]$$

$$= \sum_n \left[ \mu(u_n - u_{n+1})^2 + \gamma e^{-\alpha(u_n + u_{n+1})}(u_n - u_{n+1})^2 + \lambda e^{-2au_n} - \delta e^{-au_n} - \sigma u_n^2 \right].$$

La difficulté du calcul au deuxième ordre se situe dans l'expression du carré du potentiel perturbatif :

$$V_{\text{pert}}^2 = \sum_k \sum_\ell \left[ \mu(u_k - u_{k+1})^2 + \gamma e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})}(u_k - u_{k+1})^2 + \lambda e^{-2au_k} - \delta e^{-au_k} - \sigma u_k^2 \right]$$

$$\left[ \mu(u_\ell - u_{\ell+1})^2 + \gamma e^{-\alpha(u_\ell + u_{\ell+1})}(u_\ell - u_{\ell+1})^2 + \lambda e^{-2au_\ell} - \delta e^{-au_\ell} - \sigma u_\ell^2 \right]$$

$$= \sum_k \sum_\ell \left[ \mu^2(u_k - u_{k+1})^2(u_\ell - u_{\ell+1})^2 + \gamma^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1} + u_\ell + u_{\ell+1})}(u_k - u_{k+1})^2(u_\ell - u_{\ell+1})^2 \right.$$

$$\left. + \lambda^2 e^{-2a(u_k + u_\ell)} + \delta^2 e^{-a(u_k + u_\ell)} + \sigma^2 u_k^2 u_\ell^2 \right]$$

$$+ \sum_k \sum_\ell \left[ \left[ \mu\gamma(u_k - u_{k+1})^2(u_\ell - u_{\ell+1})^2 e^{-\alpha(u_\ell + u_{\ell+1})} \right. \right.$$

$$+ \mu\lambda(u_k - u_{k+1})^2 e^{-2au_\ell} - \mu\delta(u_k - u_{k+1})^2 e^{-au_\ell} - \mu\sigma(u_k - u_{k+1})^2 u_\ell^2$$

$$+ \gamma\lambda e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})}(u_k - u_{k+1})^2 e^{-2au_\ell} - \gamma\delta e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})}(u_k - u_{k+1})^2 e^{-au_\ell}$$

$$\left. - \gamma\sigma e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})}(u_k - u_{k+1})^2 u_\ell^2 - \lambda\delta e^{-2au_k} e^{-au_\ell} - \lambda\sigma e^{-2au_k} u_\ell^2 + \delta\sigma e^{-au_k} u_\ell^2 \right]$$

$$+ [k \rightarrow \ell] \Big].$$

En utilisant les résultats de l'annexe VI, nous pouvons alors déterminer la valeur moyenne du carré du potentiel perturbatif :

$$\begin{aligned}
\frac{\langle V_{\text{pert}}^2 \rangle}{N} = & N \left[ \sigma^2 \langle u^2 \rangle^2 - 2\lambda\sigma \langle u^2 \rangle e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} + 2\delta\sigma \langle u^2 \rangle e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \right] \\
& + \sum_k \left[ 2\mu^2 \left[ 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)^2 + (2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 \right] + \gamma^2 \left[ 2(2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle \right. \right. \\
& - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 - 4\alpha^2 (2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)(\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)^2 \\
& \left. \left. + \left( 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + \alpha^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)^2 \right)^2 \right] e^{\alpha^2 (2\langle u^2 \rangle + 2\langle v^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle + \langle u_{\ell+1} u_k \rangle)} \right. \\
& + \lambda^2 e^{4a^2 \langle u^2 \rangle} e^{4a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} + \delta^2 e^{a^2 \langle u^2 \rangle} e^{a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} + 2\sigma^2 \langle u_k u_\ell \rangle^2 - 2\lambda\delta e^{\frac{5a^2}{2} \langle u^2 \rangle} e^{2a^2 \langle u_k u_\ell \rangle} \\
& - 8\lambda\sigma a^2 e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} \langle u_k u_\ell \rangle^2 + 2\delta\sigma a^2 e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \langle u_k u_\ell \rangle^2 \\
& + 4\mu\gamma \left[ (2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 + 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} \\
& + 4\mu\lambda \left[ \langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle + a^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 + a^2 (\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} \\
& - \mu\delta \left[ 4(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + a^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 + a^2 (\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle} \\
& - 2\mu\sigma \left[ (\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_{k+1} u_\ell \rangle)^2 + (\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_{\ell+1} u_k \rangle)^2 + 2\langle u^2 \rangle (\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \right] \\
& + 2\gamma\lambda \left[ \langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle + 2a^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) + 2a^2 \langle u^2 \rangle + 4a\alpha (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle)} \\
& + 2\gamma\lambda \left[ \langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle + 2a^2 (\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) + 2a^2 \langle u^2 \rangle + 4a\alpha (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{\ell+1} u_k \rangle)} \\
& - \gamma\delta \left[ 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + a^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle + 2a\alpha (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle)} \\
& - \gamma\delta \left[ 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + a^2 (\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle + 2a\alpha (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{\ell+1} u_k \rangle)} \\
& - 2\gamma\sigma \left[ (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 + (\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 + (\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \left( 2\langle u^2 \rangle \right. \right. \\
& \left. \left. + \alpha^2 (\langle u_\ell u_k \rangle + \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 + \alpha^2 (\langle u_\ell u_k \rangle + \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)^2 \right) \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} .
\end{aligned}$$

A partir de cette expression, on peut donc calculer la correction au deuxième ordre :

$$\mathcal{F}_2 = \frac{\langle V_{\text{pert}}^2 \rangle - \langle V_{\text{pert}} \rangle^2}{-2k_B T} = \frac{(\mathcal{F}_1 - D)^2 - \langle V_{\text{pert}}^2 \rangle}{2k_B T} .$$

La figure D.10 montre que l'accord est maintenant nettement plus satisfaisant, jusqu'à 250K (avec notre jeu de paramètres). Il est à noter qu'alors que la méthode au premier ordre est une approximation par excès, ce n'est pas une contrainte pour le deuxième ordre. Cependant, les calculs de SCP ne sont pas bons au voisinage de la transition, ce qui montre bien le rôle fondamental des effets non linéaires dans la dénaturation : ceux-ci

ne peuvent pas être décrits, même de manière approximative, par un Hamiltonien d'essai harmonique avec des coefficients dépendant de la température.

En résumé, le modèle que nous avons présenté dans cette partie montre que les effets coopératifs, introduits phénoménologiquement dans les modèles d'Ising de l'ADN, peuvent être justifiés au niveau microscopique par un potentiel d'interaction de stacking approprié. Il reflète le changement de la distribution électronique autour des bases, lorsque les liaisons hydrogènes se brisent, et la réduction de leur recouvrement. Avec cette interaction, le système possède une transition très étroite à une température significativement réduite. Le calcul par la méthode des phonons self-consistent peut être mené analytiquement jusqu'au deuxième ordre malgré la présence de deux termes fortement non linéaires dans le Hamiltonien : il met en évidence le rôle essentiel des effets non linéaires au voisinage de la transition. Outre l'intérêt de cette étude comme une étape nouvelle pour comprendre la transcription de l'ADN, ce modèle montre qu'un simple système 1D, avec un potentiel non linéaire adéquat pour le couplage entre plus proches voisins, peut avoir une transition extrêmement étroite. Bien que cela ne contredise pas le résultat bien connu de la non-existence de transition du premier ordre dans les systèmes unidimensionnel avec des interactions à courte distance, cet exemple met en évidence qu'ils peuvent subir des transitions très brutales comme le prédisaient Morris et Gooding<sup>[114,115]</sup>. Par ailleurs, l'étude du facteur de structure dynamique a mis en évidence aux températures intermédiaires la présence d'excitations, oscillant à une fréquence située dans le gap des phonons. Ces excitations servent de site de nucléation, et donc de précurseurs à la dénaturation locale de la molécule.



## CONCLUSION

La motivation du travail présenté dans ce mémoire était double : nous voulions non seulement accomplir un pas supplémentaire pour mieux comprendre la transcription de l'ADN, mais aussi étudier avec précision les mécanismes physiques à la base de ce phénomène. La situation du problème, à l'interface entre deux disciplines traditionnellement disjointes, permet de souligner bien sûr l'importance et l'intérêt d'une telle étude, mais également sa difficulté. Le processus de la transcription étant trop complexe à modéliser à l'heure actuelle, nous nous sommes intéressés à la dénaturation thermique qui possède certaines ressemblances avec la transcription puisqu'elle démarre localement par la formation de "bulles de dénaturation". Nous avons présenté un modèle qui peut être considéré comme une extension des modèles de type Ising pour la dénaturation de l'ADN, puisqu'il fait intervenir un degré de liberté qui décrit la dynamique du mouvement des nucléotides. Nous avons montré que ce modèle, malgré sa très grande simplicité, permettait non seulement de rendre compte de manière très satisfaisante de la dynamique de la dénaturation, mais également de certains de ses effets précurseurs, tels que les ouvertures fluctuantes.

Ce travail est aussi une étude physique de la dynamique et de la thermodynamique du modèle, notre souci permanent étant d'étudier le rôle combiné de la non linéarité et de la discrétisation. Si ces deux aspects interviennent de manière évidente dans le problème que nous avons étudié, nous sommes également convaincus que ce sont deux éléments, essentiels pour la physique des systèmes cristallins ou moléculaires, qu'il est impossible de passer sous silence dans de nombreux problèmes. Dans l'étude physique du modèle, nous pouvons distinguer trois niveaux d'approche.

Les **simulations numériques** ont montré que, malgré sa simplicité par rapport à la structure de l'ADN réelle, le modèle procure une description satisfaisante de la dynamique.

En utilisant la méthode de Nosé-Hoover pour simuler un système à l'équilibre thermique, nous avons pu étudier ce système d'un point de vue tant dynamique que thermodynamique. Cela nous a permis de mettre en évidence des excitations localisées oscillantes qui jouent le rôle de sites de nucléation pour la dénaturation locale.

Deux méthodes complémentaires ont été utilisées pour étudier la **mécanique statistique** du problème. La méthode de l'intégrale de transfert a mis en évidence que le modèle présentait une dénaturation thermique, et que les effets de discrétisation étaient suffisamment importants pour augmenter de manière significative la température de dénaturation. Puisque la dénaturation est initialisée par une localisation de l'énergie qui peut être représentée comme une conséquence de l'instabilité modulationnelle, on peut s'attendre à ce que les effets de discrétisation augmentent cette instabilité. Cependant, la discrétisation gêne la croissance des bulles en empêchant une propagation aisée de leurs bords. La méthode des phonons self-consistent a mis en relief l'importance de la non linéarité dans les effets précurseurs, au voisinage de la transition. La correction au deuxième ordre permet d'obtenir des expressions analytiques des fonctions thermodynamiques dans les régimes basse et haute températures, mais cependant, les résultats obtenus au voisinage immédiat de la dénaturation ne sont pas satisfaisants. Néanmoins, la contribution principale à la mécanique statistique de cette étude est la démonstration que même un système unidimensionnel, avec un potentiel de substrat non linéaire et un couplage anharmonique entre plus proches voisins, peut subir une transition sous l'effet d'une augmentation d'entropie vibrationnelle, qui, même si ce n'est pas une véritable transition de phase du premier ordre, est extrêmement étroite.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la **dynamique non linéaire** des breathers. En accord avec les résultats expérimentaux, nous avons en effet trouvé des ouvertures fluctuantes et la formation de bulles qui grossissent et se combinent pour conduire à une dénaturation complète de la molécule. Compte tenu de l'importance des modes de respiration dans de nombreuses applications physiques et en particulier dans l'ADN, nous avons développé la méthode des fonctions de Green pour tenir compte en détail des effets de discrétisation. Nous avons obtenu analytiquement une solution approchée, dont l'accord avec les simulations, tant qualitativement que quantitativement, prouve l'importance de ce formalisme lorsque la largeur du breather est de l'ordre de l'espacement entre atomes. La conclusion majeure qui ressort de cette étude est que, si la non linéarité est responsable de la localisation des solutions, c'est la discrétisation de la chaîne qui, dans ce modèle, assure leur stabilité. Nous avons également présenté un mécanisme qui permettrait de créer des breathers de grande amplitude. Les breathers de faible amplitude étant d'assez basse énergie, ceux-ci sont générés spontanément par l'agitation thermique du système. Une fois ces excitations formées et parce que ce ne sont pas précisément des solitons dans le sens le plus strict, leurs collisions donne naissance à des excitations d'amplitude croissante. La présence d'impuretés accélère le processus en multipliant le nombre de

collisions. Finalement, on obtient des excitations localisées de grande amplitude dont la stabilité est extrêmement forte.

Bien que cette étude ait permis de distinguer les éléments moteurs dans la dynamique de la dénaturation, d'autres phénomènes pourraient être pris en compte :

- D'une part, la molécule d'ADN n'est pas homogène puisqu'elle contient deux types de paires de bases, A-T et G-C. La molécule qui porte le code génétique n'est certainement pas désordonnée, mais, compte tenu de la complication du code, on pourrait, dans une première approximation, traiter mathématiquement les inhomogénéités de la molécule comme un **désordre** aléatoire. Or, Anderson a montré le rôle du désordre dans la localisation des excitations et la localisation de l'énergie est un mécanisme fondamental dans les problèmes tels que la dénaturation locale ou la transcription, il semble important d'introduire ces inhomogénéités dans notre description. La compréhension des effets du désordre dans les systèmes linéaires a beaucoup progressé ces dernières années. On sait que le désordre provoque généralement la localisation dite d'Anderson<sup>[116]</sup>, c'est-à-dire que le coefficient de transmission d'une onde (phonons, ondes acoustiques ou électromagnétiques) décroît exponentiellement avec la longueur du système. Dans le cas non linéaire, les systèmes unidimensionnels totalement intégrables ont été largement étudiés. En revanche, la compréhension<sup>[117,118]</sup> des effets combinés du désordre et de la non linéarité ne fait que débuter. On sait que la non linéarité engendre la multistabilité lors de la transmission d'ondes à travers une zone désordonnée ; elle crée également le phénomène d'instabilité modulationnelle qui est d'ailleurs favorisé par le désordre. Le désordre et la non linéarité peuvent donc donner naissance à des excitations localisées : les paquets d'ondes localisés d'Anderson dans le premier cas et les solitons dans le deuxième. Il est donc naturel de poser la question suivante : comment ces effets peuvent-ils se renforcer, être complémentaires ou se gêner ? La non linéarité permettra-t-elle à l'excitation de préserver sa cohérence dans un système désordonné ? Comment interagissent les excitations en présence de désordre ? Ces questions sont, bien évidemment, très importantes pour la localisation des ouvertures fluctuantes (breathers) dans les biomolécules, mais aussi dans les problèmes d'optique non linéaire, pour la formation de polarons en physique du solide. . . .

- D'autre part, nous avons mis en évidence le rôle des breathers dans le processus de dénaturation : ce sont des sites de nucléation qui permettent l'ouverture locale de la structure. Dans la transcription, on retrouve ces ouvertures puisqu'elles permettent à l'enzyme d'avoir accès aux sites les plus réactifs enfouis à l'intérieur de l'hélice ; mais le choix du site où commence la transcription n'a pas encore été élucidé. Un simple mécanisme<sup>[24]</sup> de **résonance** a été envisagé : l'enzyme produirait une excitation à une fréquence déterminée, qui entrerait en résonance avec un site bien particulier : le promoteur. Ce mécanisme de base de la physique est une hypothèse fascinante, proposée par les

biologistes, pour expliquer un phénomène très important dans la vie de la cellule et donc dans celle de l'être humain. Cette étude est également essentielle pour comprendre la formation ou la stabilisation de breathers à partir d'une excitation extérieure oscillante ; par analogie avec le pendule paramétrique, on peut intuitivement admettre que l'excitation extérieure favorisera la création d'excitations oscillant à la fréquence moitié.

Enfin, pour conclure, nous parodierons Watson qui avait écrit à propos de la découverte de la géométrie de la molécule d'ADN, que "la structure de l'ADN était trop belle pour être fausse". Bien conscient de la difficulté mais aussi de l'importance du problème que nous avons étudié, nous dirons que la molécule d'ADN est trop fascinante pour ne pas essayer de mieux la comprendre.



## ANNEXES

ANNEXES.....	145
I– MODES NORMAUX .....	147
II– VALEURS MOYENNES POUR LA METHODE DES PHONONS SELF- ...	149
CONSISTENT	
II–1. Calcul de $\langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle$ .....	149
II–2. Calcul de $\langle e^{-a(2u_k+u_\ell)} \rangle$ .....	150
II–3. Calcul de $\langle u_\ell^2 e^{-au_k} \rangle$ .....	150
III– LA SOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER NON LI- ...	152
NEAIRE POUR $PQ > 0$	
IV– APPROXIMATION SEMI-DISCRETE .....	154
V– CALCUL DE LA FONCTION DE GREEN LORSQUE $N \rightarrow +\infty$ .....	156
VI– VALEURS MOYENNES DANS LE CAS DU COUPLAGE ANHAR- ...	157
MONIQUE	
VI–1. Calcul de $\Delta = \langle (u_l - u_{l+1})^2 (u_k - u_{k+1})^2 e^{-\alpha(u_k+u_{k+1}+u_l+u_{l+1})} \rangle$ .....	157
VI–2. Calcul de $\Gamma = \langle (u_k - u_{k+1})^2 (u_\ell - u_{\ell+1})^2 e^{-\alpha(u_k+u_{k+1})} \rangle$ .....	161
VI–3. Calcul de $\Theta = \langle (u_k - u_{k+1})^2 e^{-au_\ell} e^{-\alpha(u_k+u_{k+1})} \rangle$ .....	162
VI–4. Calcul de $\Xi = \langle (u_k - u_{k+1})^2 u_\ell^2 e^{-\alpha(u_k+u_{k+1})} \rangle$ .....	163

## Annexe I- MODES NORMAUX

Comme le Hamiltonien

$$H_o = \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 + \frac{\phi}{2} (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{\Omega^2}{2} u_n^2 \right]$$

est la somme de deux formes quadratiques, une correspondant aux quantités de mouvement et l'autre relative aux déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre, un théorème d'algèbre linéaire assure qu'il est possible de trouver une transformation qui diagonalise simultanément les termes cinétiques et potentiels du Hamiltonien, à la condition que les formes quadratiques des énergies cinétique et potentielle soient définies positives. Nous supposons que  $N$  est un entier pair pour ne pas alourdir les écritures ; le cas  $N$  impair engendre des calculs différents mais le résultat final est le même. Pour obtenir cette diagonalisation, introduisons la transformée discrète des  $u_n$  :

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[ Q_0 + \sum_{p=0}^{\frac{N}{2}-1} e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_p + Q_{\frac{N}{2}} + \sum_{p=\frac{N}{2}+1}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_p \right] .$$

Comme  $u_n$  est réel, il vient :

$$\begin{aligned} u_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_p = \bar{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{-i \frac{2\pi n p}{N}} Q_p^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n (N-p)}{N}} Q_p^* \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=N}^1 e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_{N-p}^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_{N-p}^* \quad (\text{car } Q_N = Q_0) . \end{aligned}$$

On en déduit  $Q_p = Q_{N-p}^*$  et, en tenant compte des conditions périodiques,  $Q_{-p} = Q_{N+p}^* = Q_p^*$ . En décomposant, pour chaque  $p$ ,  $Q_p$  en sa partie réelle et sa partie imaginaire, on a alors :

$$\begin{aligned} Q_0 &= R_0 , \quad Q_{\frac{N}{2}} = R_{\frac{N}{2}} , \\ \text{pour } p \in [0, \frac{N}{2} - 1], \quad Q_p &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_p + i I_p) , \\ \text{pour } p \in [\frac{N}{2} + 1, N - 1], \quad Q_p &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{N-p} - i I_{N-p}) . \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\sum_n u_n^2 = \sum_{n=1}^N \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n p}{N}} Q_p \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\dot{p}=0}^{N-1} e^{i \frac{2\pi n \dot{p}}{N}} Q_{\dot{p}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N} \sum_p \sum_{\dot{p}} Q_p Q_{\dot{p}} \underbrace{\sum_n e^{i \frac{2\pi n(p+\dot{p})}{N}}}_{N\delta(p+\dot{p})} = \sum_p Q_p Q_{-p} = \sum_p Q_p Q_p^* \\
&= R_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}-1} (R_p^2 + I_p^2) + R_{\frac{N}{2}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=\frac{N}{2}+1}^{N-1} (R_{N-p}^2 + I_{N-p}^2) \\
&= R_0^2 + \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}-1} (R_p^2 + I_p^2) + R_{\frac{N}{2}}^2 = \sum_{p=0}^{N-1} T_p^2 \quad ,
\end{aligned}$$

où  $T_p = R_p$ , lorsque  $p$  est entre 0 et  $N/2$  et  $T_p = I_{N+1-p}$ , pour  $p$  compris entre  $(N/2 + 1)$  et  $N$ . De façon analogue, il vient :

$$\begin{aligned}
\sum_n u_n u_{n+1} &= \sum_n \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p Q_p e^{i \frac{2\pi n p}{N}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\dot{p}} Q_{\dot{p}} e^{i \frac{2\pi(n+1)\dot{p}}{N}} \\
&= \frac{1}{N} \sum_p \sum_{\dot{p}} e^{i \frac{2\pi \dot{p}}{N}} \sum_n e^{i \frac{2\pi n(p+\dot{p})}{N}} \\
&= \sum_{p=0}^{N-1} Q_p Q_{-p} e^{-i \frac{2\pi p}{N}} = \sum_{p=0}^{N-1} Q_p Q_{-p} e^{i \frac{2\pi p}{N}} = \sum_{p=0}^{N-1} Q_p Q_p^* e^{i \frac{2\pi p}{N}} \\
&= R_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}-1} (R_p^2 + I_p^2) e^{i \frac{2\pi p}{N}} + R_{\frac{N}{2}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=\frac{N}{2}+1}^{N-1} (R_{N-p}^2 + I_{N-p}^2) e^{i \frac{2\pi p}{N}} \\
&= R_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}-1} (R_p^2 + I_p^2) (e^{i \frac{2\pi p}{N}} + e^{i \frac{2\pi(N-p)}{N}}) + R_{\frac{N}{2}}^2 \\
&= \sum_{p=0}^{\frac{N}{2}} R_p^2 \cos\left(\frac{2\pi p}{N}\right) + \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}-1} I_p^2 \cos\left(\frac{2\pi p}{N}\right) = \sum_{p=0}^{N-1} T_p^2 \cos\left(\frac{2\pi p}{N}\right) \quad .
\end{aligned}$$

Il en résulte que l'on a :

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^N (u_n - u_{n+1})^2 &= \sum_n u_n^2 + \sum_n u_{n+1}^2 - 2 \sum_n u_n u_{n+1} \\
&= \sum_{p=0}^{N-1} T_p^2 [1 + 1 - 2 \cos\left(\frac{2\pi p}{N}\right)] = 4 \sum_{p=0}^{N-1} T_p^2 \sin^2\left(\frac{\pi p}{N}\right) \quad ,
\end{aligned}$$

et, par conséquent, en posant  $\omega_p^2 = \Omega^2 + 4\phi \sin^2\left(\frac{\pi p}{N}\right)$  :

$$\begin{aligned}
H_o &= \sum_n \left[ \frac{1}{2} m \dot{u}_n^2 + \frac{\phi}{2} (u_n - u_{n+1})^2 + \frac{\Omega^2}{2} u_n^2 \right] \\
&= \sum_{p=0}^{N-1} \left[ \frac{1}{2} m \dot{T}_p^2 + \left( \frac{\phi}{2} 4 \sin^2\left(\frac{\pi p}{N}\right) + \frac{\Omega^2}{2} \right) T_p^2 \right] = \sum_{p=0}^{N-1} \left[ \frac{1}{2} m \dot{T}_p^2 + \frac{\omega_p^2}{2} T_p^2 \right] \quad .
\end{aligned}$$

## Annexe II – VALEURS MOYENNES POUR LA METHODE DES PHONONS SELF-CONSISTENT

### II-1. Calcul de $\langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle$

$$\langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle = \frac{\int e^{-a(u_k+u_\ell)} e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i}{\int e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} * \int e^{-\beta \left[ \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j + \frac{a}{\beta} (u_k+u_\ell) \right]} \prod_i du_i .$$

Posant  $h_k = h_\ell = -a/\beta$  et  $h_i = 0$  sinon, on peut écrire :

$$\langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} * \int e^{-\beta \left[ \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j - \sum_i h_i u_i \right]} \prod_i du_i .$$

Utilisant toujours le même changement de variable  $v_i = u_i - a_i$ , on obtient :

$$Q = \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j - \sum_i h_i u_i = \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} v_i v_j - {}^t \mathbf{hR} \mathbf{h}$$

et donc

$$\langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} * \int e^{-\beta \left[ \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} v_i v_j - {}^t \mathbf{hR} \mathbf{h} \right]} \prod_i du_i = e^{\beta {}^t \mathbf{hR} \mathbf{h}} .$$

Comme l'on a :

$$\begin{aligned} {}^t \mathbf{hR} \mathbf{h} &= \sum_{i,j} R_{i,j} h_i h_j = \sum_j (R_{k,j} h_k + R_{\ell,j} h_\ell) h_j \\ &= R_{k,k} h_k^2 + R_{\ell,k} h_\ell h_k + R_{k,\ell} h_k h_\ell + R_{\ell,\ell} h_\ell^2 = 2(R_{k,k} + R_{\ell,k}) \left( \frac{-a}{\beta} \right)^2 \\ &= \frac{a^2}{\beta} \left( \frac{2R_{k,k}}{\beta} + \frac{2R_{\ell,k}}{\beta} \right) = \frac{a^2}{\beta} (\langle u^2 \rangle + \langle u_k u_\ell \rangle) , \end{aligned}$$

il vient finalement

$$\boxed{\langle e^{-a(u_k+u_\ell)} \rangle = e^{a^2 (\langle u^2 \rangle + \langle u_k u_\ell \rangle)}} . \quad (\text{II-1})$$

On peut remarquer que cette expression est valable même si  $k$  et  $\ell$  sont égaux puisque l'on a alors :

$$\begin{aligned} \langle e^{-2au_k} \rangle &= e^{2a^2 \langle u^2 \rangle} && \text{d'après (B.40)} \\ &= e^{a^2 (\langle u^2 \rangle + \langle u^2 \rangle)} . \end{aligned}$$

## II-2. Calcul de $\langle e^{-a(2u_k+u_\ell)} \rangle$

Le calcul est identique au cas précédent,  $h_\ell$  conservant la même valeur mais avec maintenant  $h_k = -2a/\beta$ . La forme quadratique  ${}^t\mathbf{hR}\mathbf{h}$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} {}^t\mathbf{hR}\mathbf{h} &= R_{k,k}h_k^2 + R_{\ell,k}h_\ell h_k + R_{k,\ell}h_k h_\ell + R_{\ell,\ell}h_\ell^2 \\ &= R_{k,k} \left(-\frac{2a}{\beta}\right)^2 + (R_{\ell,k} + R_{k,\ell}) \left(-\frac{2a}{\beta}\right) \left(-\frac{a}{\beta}\right) + R_{\ell,\ell} \left(-\frac{a}{\beta}\right)^2 \\ &= \frac{a^2}{\beta^2} (5R_{k,k} + 4R_{\ell,k}) = \frac{a^2}{\beta} \left( \frac{5}{2}\langle u^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle \right) . \end{aligned}$$

Ce qui conduit à :

$$\boxed{\langle e^{-a(2u_k+u_\ell)} \rangle = e^{a^2 \left( \frac{5}{2}\langle u^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle \right)}} . \quad (\text{II-2})$$

## II-3. Calcul de $\langle u_\ell^2 e^{-au_k} \rangle$

On a :

$$\langle u_\ell^2 e^{-au_k} \rangle = \frac{\int u_\ell^2 e^{-au_k} e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i}{\int e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} * \int u_\ell^2 e^{-\beta \left[ \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j + \frac{a}{\beta} u_k \right]} \prod_i du_i ,$$

soit encore en posant  $h_k = -\frac{a}{\beta}$  et  $h_i = 0$  sinon :

$$\langle u_\ell^2 e^{-au_k} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} * \int \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial h_\ell^2} e^{-\beta \left[ \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j + \sum_i h_i u_i \right]} \prod_i du_i .$$

L'égalité précédente s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle u_\ell^2 e^{-au_k} \rangle &= \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}} \frac{\partial^2 e^{-\beta(Q_1+0+Q_3)}}{\partial h_\ell^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 e^{\beta {}^t\mathbf{hR}\mathbf{h}}}{\partial h_\ell^2} \\ &= \left[ \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t\mathbf{hR}\mathbf{h}}{\partial h_\ell^2} + \left( \frac{\partial {}^t\mathbf{hR}\mathbf{h}}{\partial h_\ell} \right)^2 \right] e^{\beta {}^t\mathbf{hR}\mathbf{h}} . \end{aligned}$$

Comme il vient facilement :

$${}^t \mathbf{hR} \mathbf{h} = \sum_{i,j} (R_{i,j} h_i h_j) = R_{\ell,\ell} h_\ell^2 + 2h_\ell \sum_{i \neq \ell} R_{\ell,i} h_i + \sum_{i,j \neq \ell} R_{i,j} h_i h_j$$

$$\frac{\partial {}^t \mathbf{hR} \mathbf{h}}{\partial h_\ell} = 2R_{\ell,\ell} h_\ell + 2 \sum_{i \neq \ell} R_{\ell,i} h_i = 0 + 2R_{\ell,k} h_k = 2R_{\ell,k} \left( \frac{-a}{\beta} \right)$$

$$\frac{\partial^2 {}^t \mathbf{hR} \mathbf{h}}{\partial h_\ell^2} = 2R_{\ell,\ell} \quad ,$$

on a :

$$\langle u_\ell^2 e^{-a u_k} \rangle = \left[ \frac{1}{\beta} * 2R_{\ell,\ell} + \left( \frac{-2a}{\beta} R_{\ell,k} \right)^2 \right] e^{\beta R_{k,k} \left( \frac{-a}{\beta} \right)^2} = \left[ \frac{2R_{\ell,\ell}}{\beta} + a^2 \left( \frac{2R_{\ell,k}}{\beta} \right)^2 \right] e^{a^2 \left( \frac{R_{k,k}}{\beta} \right)} \quad ,$$

ce qui donne :

$$\boxed{\langle u_\ell^2 e^{-a u_k} \rangle = \left[ \langle u^2 \rangle + a^2 \langle u_k u_\ell \rangle^2 \right] e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle}} \quad . \quad (\text{II-3})$$

## Annexe III– LA SOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER NON LINEAIRE POUR $PQ > 0$

Considérons l'équation de Schrödinger non linéaire :

$$iF_{1\tau} + PF_{1SS} + Q|F_1|^2F_1 = 0$$

et cherchons des solutions de la forme :

$$F_1(S, \tau) = a(S, \tau) \exp[i\theta(S, \tau)] \quad ,$$

où  $a$  et  $\theta$  sont deux fonctions réelles. On obtient alors, après simplification par  $\exp[i\theta(S, \tau)]$  et après séparation des parties réelle et imaginaire :

$$\begin{cases} -a\theta_\tau + P(a_{SS} - a\theta_S^2) + Qa^3 = 0 \\ a_\tau + P(2a_S\theta_S + a\theta_{SS}) = 0 \end{cases} .$$

Si l'on cherche des solutions du type :

$$\begin{cases} a = a(S - u_e\tau) \\ \theta = \theta(S - u_c\tau) \end{cases} \quad ,$$

où  $u_e$  et  $u_c$  sont respectivement la vitesse de l'enveloppe et de la porteuse, on obtient alors :

$$\begin{cases} a_{SS} - a\theta_S^2 + \frac{u_c}{P}a\theta_S + \frac{Q}{P}a^3 = 0 \\ a\theta_{SS} + 2a_S\theta_S - \frac{u_e}{P}a_S = 0 \end{cases} .$$

Posant :  $u'_e = \frac{u_e}{P}$ ,  $u'_c = \frac{u_c}{P}$  et  $Q' = \frac{Q}{P}$ ,

on a alors :

$$\begin{cases} a_{SS} - a\theta_S^2 + a\theta_S u'_c + Q' a^3 = 0 \\ a\theta_{SS} + 2a_S\theta_S - u'_e a_S = 0 \end{cases}$$

L'intégration de la deuxième équation conduit à  $a^2(2\theta_S - u'_e) = C$ . Si on cherche une solution du type pulse localisé, comme on doit avoir  $\lim_{|S| \rightarrow \infty} a = 0$ , donc  $C = 0$ , la solution

cherchée est  $\theta_S = \frac{u'_e}{2}$ .

En remplaçant dans la première équation,  $\theta_S$  par la solution trouvée, on obtient :

$$a_{SS} - a \frac{u_e'^2}{4} + a \frac{u'_e u'_c}{2} + Q' a^3 = 0 \quad ,$$

Soit encore, après multiplication par  $2a_S$  et intégration :

$$a_S^2 - a^2 \frac{u_e'^2}{4} + a^2 \frac{u'_e u'_c}{2} + Q' \frac{a^4}{2} = C' \quad .$$



Comme on cherche une solution du type pulse localisé, on doit imposer à la constante  $C'$  d'être nulle et on a :

$$a_S^2 = \frac{a^2}{4}(u_e'^2 - 2u_e' u_c') - Q' \frac{a^4}{2} .$$

Posant :

$$V(a) = -\frac{Q'}{2}a^4 + \frac{a^2}{4}(u_e'^2 - 2u_e' u_c') ,$$

on a :

$$\int_{a(0,0)}^{a(S,\tau)} \frac{da}{\sqrt{V(a)}} = S - u_e \tau$$

et on obtient alors comme solution, en posant  $a_0 = \sqrt{\frac{u_e'^2 - 2u_e' u_c'}{2Q'}}$  :

$$F_1(S, \tau) = a_0 \operatorname{sech} \left[ \sqrt{\frac{Q'}{2}} a_0 (S - u_e \tau) \right] \exp \left[ i \frac{u_e'}{2} (S - u_c \tau) \right] .$$

En revenant aux quantités initiales et en posant :

$$A = \sqrt{\frac{u_e^2 - 2u_e u_c}{2PQ}} \text{ et } L_e = \frac{2P}{\sqrt{u_e^2 - 2u_e u_c}} ,$$

la solution s'explique donc :

$$\boxed{F_1(S, \tau) = A \operatorname{sech} \left[ \frac{1}{L_e} (S - u_e \tau) \right] \exp \left[ i \frac{u_e}{2P} (S - u_c \tau) \right]} .$$

## Annexe IV – APPROXIMATION SEMI-DISCRETE

Il s'agit de résoudre l'équation suivante :

$$\ddot{\phi}_n = C_1(\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - 2\phi_n) - \omega_g^2(\phi_n + \alpha\phi_n^2\varepsilon + \beta\phi_n^3\varepsilon^2) \quad .$$

En posant  $\theta_n = qn\ell - \omega t$  ( $\omega$  étant la pulsation de la relation de dispersion linéaire) et  $\phi_n(t) = (F_{1,n}(t)e^{i\theta_n} + cc) + \varepsilon(F_{0,n}(t) + F_{2,n}(t)e^{i2\theta_n} + cc)$ , on obtient :

$$\begin{aligned} (\ddot{F}_{1,n} - 2i\omega\dot{F}_{1,n} - \omega^2 F_{1,n})e^{i\theta_n} + \varepsilon\ddot{F}_{0,n} + \varepsilon(\ddot{F}_{2,n} - 4i\omega\dot{F}_{2,n} - 4\omega^2 F_{2,n})e^{i2\theta_n} = \\ C_1 \left[ (F_{1,n+1}e^{iq\ell} + F_{1,n-1}e^{-iq\ell} - 2F_{1,n})e^{i\theta_n} + \varepsilon(F_{0,n+1} + F_{0,n-1} - 2F_{0,n}) \right. \\ \left. + \varepsilon(F_{2,n+1}e^{i2q\ell} + F_{2,n-1}e^{-i2q\ell} - 2F_{2,n})e^{i2\theta_n} \right] \\ - \omega_g^2 \left[ F_{1,n}e^{i\theta_n} + \varepsilon \left[ F_{0,n} + F_{2,n}e^{i2\theta_n} + \alpha(F_{1,n}^2 e^{i2\theta_n} + 2|F_{1,n}|^2) \right] \right. \\ \left. + \varepsilon^2 \left[ 2\alpha(F_{1,n}F_{0,n} + F_{1,n}^* F_{2,n})e^{i\theta_n} + 3\beta|F_{1,n}|^2 F_{1,n}e^{i\theta_n} \right] \right] \quad . \end{aligned}$$

Puisque l'enveloppe varie lentement, utilisons l'approximation des milieux continus pour  $F$  en introduisant les variables lentes  $Z = \varepsilon z$  et  $T = \varepsilon t$  et étudions les coefficients du terme constant, de celui en  $e^{i\theta_n}$  et de celui en  $e^{i2\theta_n}$ .

- Le terme constant est :

$$\varepsilon^3 F_{0,TT} = \varepsilon C_1(\ell^2 \varepsilon^2 F_{0,ZZ}) - \omega_g^2 \varepsilon (F_0 + 2\alpha|F_1|^2) \quad ,$$

soit encore à l'ordre 1 en  $\varepsilon$  :

$$F_0 = -2\alpha|F_1|^2$$

- Le terme en  $e^{i2\theta_n}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\varepsilon^2 F_{2,TT} - 4i\omega\varepsilon F_{2,T} - 4\omega^2 F_2) = -\omega_g^2 \varepsilon (F_2 + \alpha F_1^2) + \varepsilon C_1 \left[ F_2(e^{i2q\ell} + e^{-i2q\ell} - 2) \right. \\ \left. + \varepsilon\ell F_{2,Z}(e^{i2q\ell} - e^{-i2q\ell}) + \frac{\varepsilon^2 \ell^2}{2} F_{2,ZZ}(e^{i2q\ell} + e^{-i2q\ell}) \right] \quad , \end{aligned}$$

soit à l'ordre 1 en  $\varepsilon$  :

$$-4\omega^2 F_2 = C_1 F_2 [-4 \sin^2(q\ell)] - \omega_g^2 [F_2 + \alpha F_1^2] \quad ,$$

ce qui conduit à :

$$F_2 = \frac{\alpha F_1^2}{3 + 16C_1/\omega_g^2 \sin^4(q\ell/2)} = \delta F_1^2 \quad .$$

• Le terme en  $e^{i\theta_n}$  est :

$$(\varepsilon^2 F_{1,TT} - 2i\omega\varepsilon F_{1,T} - \omega^2 F_1) = -\omega_g^2 \left[ F_1 + \varepsilon^2 [2\alpha(F_1 F_0 + F_1^* F_2) + 3\beta |F_1|^2 F_1] \right]$$

$$C_1 \left[ F_1 (e^{iq\ell} + e^{-iq\ell} - 2) + \varepsilon \ell F_{1,Z} (e^{iq\ell} - e^{-iq\ell}) + \frac{\varepsilon^2 \ell^2}{2} F_{1,ZZ} (e^{iq\ell} + e^{-iq\ell}) \right] .$$

En utilisant la relation de dispersion, les termes d'ordre 0 en  $\varepsilon$  s'annulent car ils correspondent aux termes linéaires et on a donc :

$$\frac{\varepsilon^2}{2\omega} F_{1,TT} - i\varepsilon F_{1,T} - \frac{\ell\varepsilon}{2\omega} i F_{1,Z} C_1 2 \sin(q\ell) - \frac{\ell^2 \varepsilon^2}{2\omega} F_{1,ZZ} C_1 \cos(q\ell)$$

$$+ \frac{\omega_g^2 \varepsilon^2}{2\omega} [2\alpha(-2\alpha + \delta) + 3\beta] |F_1|^2 F_1 = 0 .$$

En posant :  $Q = -\omega_g^2/2\omega[2\alpha(-2\alpha + \delta) + 3\beta]$ ,  $S = Z - V_g T$  et  $\tau = \varepsilon T$ , il vient alors, après avoir négligé les termes d'ordre supérieur à 2 en  $\varepsilon$  :

$$\frac{\varepsilon^2}{2\omega} V_g^2 F_{1,SS} - i\varepsilon(\varepsilon F_{1,\tau} - V_g F_{1,S}) - \frac{\ell\varepsilon}{\omega} i F_{1,S} C_1 \sin(q\ell) - \frac{\ell^2 \varepsilon^2}{2\omega} F_{1,SS} C_1 \cos(q\ell) - \varepsilon^2 Q |F_1|^2 F_1 = 0$$

Si  $V_g$  est la vitesse de groupe de la porteuse et si l'on pose

$$P = \frac{\ell^2 C_1 \cos(q\ell) - V_g^2}{2\omega} ,$$

on obtient par conséquent :

$$iF_{1,\tau} + P F_{1,SS} + Q |F_1|^2 F_1 = 0 .$$

D'après l'annexe III, la solution de SNL est :

$$F_1(S, \tau) = A \operatorname{sech}\left[\frac{1}{L_e}(S - u_e \tau)\right] \exp\left[i\frac{u_e}{2P}(S - u_e \tau)\right] ,$$

où  $u_e$  est la vitesse,  $A = \sqrt{(u_e^2 - 2u_e u_c)/2PQ}$  l'amplitude,  $L_e = 2P/\sqrt{u_e^2 - 2u_e u_c}$  la largeur de l'enveloppe et  $u_c$  la vitesse de l'onde porteuse.

Revenant à  $y_n(t) = \phi_n(t)$ , on obtient :

$$y_n(t) = [F_{1,n} e^{i\theta_n} + \varepsilon(F_{0,n} + F_{2,n} e^{i2\theta_n}) + cc]$$

$$= [F_1 e^{i\theta_n} + \varepsilon(\mu |F_1|^2 + \delta F_1^2 e^{i2\theta_n}) + cc]$$

$$= 2\varepsilon A \operatorname{sech}[\varepsilon(z - V_e t)/L_e] * \left[ \cos(\Theta z - \Omega t) + \varepsilon A \operatorname{sech}[\varepsilon(z - V_e t)/L_e] \right.$$

$$\left. * \left( -\alpha + \delta \cos[2(\Theta z - \Omega t)] \right) \right] + O(\varepsilon^3) ,$$

en posant  $V_e = V_g + \varepsilon u_e$ ,  $\Theta = q + \varepsilon u_e/2P$  et  $\Omega = \omega + (V_g + u_e \varepsilon)\varepsilon u_e/2P$ .

## Annexe V – CALCUL DE LA FONCTION DE GREEN LORSQUE $N \rightarrow +\infty$

En remplaçant la somme sur  $q$  par une intégrale sur la première zone de Brillouin, dans la limite  $N \rightarrow +\infty$ , et en notant  $G^c(n, \omega_b)$  l'expression de la fonction de Green, obtenue dans la limite continue, on a :

$$G^c(n, \omega_b) = \frac{\omega_d^2}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dq}{2\pi} \frac{\cos(nq)}{y - \cos(q)} = \frac{\omega_d^2}{2} \int_0^{\pi} \frac{dq}{\pi} \frac{\cos(nq)}{y - \cos(q)} . \quad (V-1)$$

### • Pulsation dans le gap

L'intégrande dans l'équation (V-1) n'a pas de pôle et  $G^c$  peut être facilement évaluée en utilisant l'égalité  $\frac{1}{X} = \int_0^{+\infty} dt e^{-Xt}$ . On a en effet :

$$G^c(n, \omega_b) = \frac{\omega_d^2}{2} \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dq \cos(nq) \int_0^{+\infty} dt e^{-t[y - \cos(q)]} = \frac{\omega_d^2}{2} \int_0^{+\infty} dt e^{-yt} I_n(t) . \quad (V-2)$$

C'est<sup>[119]</sup> la transformée de Laplace de la fonction de Bessel d'argument imaginaire  $I_n$ , *i.e.* :

$$G^c(n, \omega_b) = \frac{\omega_d^2}{2} \frac{1}{\sqrt{y^2 - 1}} (y - \sqrt{y^2 - 1})^{|n|} . \quad (V-3)$$

L'intérêt de cette méthode est clair puisque l'on obtient une solution explicite de  $G^c(n, \omega_b)$ .

### • Cas de la première harmonique

Le calcul de  $G^c(n, 2\omega_b)$  est différent puisque, dans ce cas,  $y$  est strictement inférieure à 1. Toutefois pour  $(2\omega_b)^2 > \omega_b^2(\pi) = \omega_d^2 + 4$ , nous avons :  $y < -1$ ;  $1/[y - \cos(q)]$  n'a donc pas de pôle. Il vient :

$$\begin{aligned} G^c(n, 2\omega_b) &= \frac{\omega_d^2}{2} \int_0^{\pi} \frac{dq}{\pi} \frac{\cos(nq)}{y - \cos(q)} = (-1)^n \frac{\omega_d^2}{2} \int_0^{\pi} \frac{d\theta}{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{y + \cos(\theta)} \\ &= -\frac{\omega_d^2}{2} \frac{1}{\sqrt{y^2 - 1}} (y + \sqrt{y^2 - 1})^{|n|} . \end{aligned} \quad (V-4)$$

## Annexe VI- VALEURS MOYENNES DANS LE CAS DU COUPLAGE ANHARMONIQUE

**VI-1. Calcul de**  $\Delta = \langle (u_l - u_{l+1})^2 (u_k - u_{k+1})^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1} + u_l + u_{l+1})} \rangle$

Soit  $Q$  la forme quadratique définie par :

$$Q = \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j - \sum_i h_i (u_i - u_{i+1}) + \sum_i c_i u_i$$

où  $c_i = \alpha/\beta$  pour  $i = k, k+1, \ell, \ell+1$  et  $c_i = 0$  sinon.

On a :

$$\Delta = \frac{\int (u_l - u_{l+1})^2 (u_k - u_{k+1})^2 e^{-\beta \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j - \alpha(u_k + u_{k+1} + u_l + u_{l+1})} \prod_i du_i}{\int e^{-\beta \sum_i \mathbf{M}_{i,j} u_i u_j} \prod_i du_i},$$

soit en posant

$$\mathcal{Z}(\mathbf{h}, \mathbf{c}) = \int e^{-\beta Q} \prod_i du_i \quad :$$

$$\Delta = \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}(\mathbf{0}, \mathbf{0})} * \frac{\partial^4 \mathcal{Z}(\mathbf{h}, \mathbf{c})}{\partial h_k^2 \partial h_l^2} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}}.$$

Introduisant le changement de variable  $v_i = u_i - a_i$ , où  $\mathbf{a}$  est un vecteur qui sera précisé ultérieurement, on peut écrire :

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} (v_i + a_i)(v_j + a_j) - \sum_i h_i (v_i + a_i - v_{i+1} - a_{i+1}) + \sum_i c_i (v_i + a_i) \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} (v_i v_j + a_i a_j) + \sum_i \left[ \sum_j \mathbf{M}_{i,j} (v_i a_j + v_j a_i) - h_i (v_i + a_i - v_{i+1} - a_{i+1}) + c_i (v_i + a_i) \right] \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} v_i v_j + \sum_i v_i \left[ 2 \sum_j \mathbf{M}_{i,j} a_j - h_i + h_{i-1} + c_i \right] + \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j - \sum_i h_i (a_i - a_{i+1}) + c_i a_i \\ &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad . \end{aligned}$$

Par commodité, on peut choisir  $\mathbf{a}$  de manière à annuler  $Q_2$  ; ce qui conduit à :

$$2 \sum_j \mathbf{M}_{i,j} a_j - h_i + h_{i-1} + c_i = 0 \quad , \text{ pour chaque } i, \quad (\text{VI-1})$$

soit encore en notation matricielle :

$$2\mathbf{M}\mathbf{a} - \mathbf{h} + \mathbf{S}\mathbf{h} + \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad .$$

Il vient donc :

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2}\mathbf{M}^{-1}[(\mathbf{I} - \mathbf{S})\mathbf{h} - \mathbf{c}] \quad .$$

Avec un tel choix, on a alors :

$$\begin{aligned} Q_3 &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j + \sum_i [h_i(-a_i + a_{i+1}) + c_i a_i] \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j + \sum_i a_i(-h_i + h_{i-1} + c_i) \\ &= \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j + \sum_i a_i(-2 \sum_j \mathbf{M}_{i,j} a_j) = - \sum_{i,j} \mathbf{M}_{i,j} a_i a_j = -{}^t \mathbf{a} \mathbf{M} \mathbf{a} \end{aligned}$$

et par suite :

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}(\mathbf{0}, \mathbf{0})} * \frac{\partial^4 \mathcal{Z}(\mathbf{h}, \mathbf{c})}{\partial h_k^2 \partial h_l^2} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}(\mathbf{0}, \mathbf{0})} * \frac{\partial^4}{\partial h_k^2 \partial h_l^2} \int e^{-\beta(Q_1 + 0 + Q_3)} \prod_i dv_i \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}(\mathbf{0}, \mathbf{0})} * \frac{\partial^4}{\partial h_k^2 \partial h_l^2} e^{-\beta Q_3} \int e^{-\beta Q_1} \prod_i dv_i \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \\ &= \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial^4 e^{-\beta Q_3}}{\partial h_k^2 \partial h_l^2} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} = \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial^4 e^{\beta {}^t \mathbf{a} \mathbf{M} \mathbf{a}}}{\partial h_k^2 \partial h_l^2} \Big|_{\mathbf{h}=\mathbf{0}} \quad . \end{aligned}$$

Un calcul sans difficulté montre que :

$$\begin{aligned} {}^t \mathbf{a} \mathbf{M} \mathbf{a} &= \sum_{i,j} (h_i - h_{i-1} - c_i) R_{i,j} (h_j - h_{j-1} - c_j) \\ &= \sum_{i,j} R_{i,j} c_i c_j + \sum_{i,j} R_{i,j} (h_i - h_{i-1})(h_j - h_{j-1}) - \sum_{i,j} R_{i,j} [c_i (h_j - h_{j-1}) + c_j (h_i - h_{i-1})] \\ &= \sum_{i,j} R_{i,j} c_i c_j + \sum_{i,j} R_{i,j} (h_i - h_{i-1})(h_j - h_{j-1}) - 2 \sum_{i,j} R_{i,j} c_j (h_i - h_{i-1}) \\ &= A_1 + A_2 + A_3 \quad . \end{aligned}$$

Il est clair que les dérivées de  $A_1$ , la dérivée première de  $A_2$  en  $\mathbf{h} = \mathbf{0}$  et la dérivée seconde de  $A_3$  sont nulles. Explicitons  $A_2$  et  $A_3$ . Il vient :

$$\bullet A_2 = \sum_{i,j} R_{i,j} (h_i - h_{i-1})(h_j - h_{j-1})$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i,j} R_{i,j}(h_i h_j - h_i h_{j-1} - h_{i-1} h_j + h_{i-1} h_{j-1}) \\
&= 2 \sum_{j \neq k, k+1} \left[ R_{k,j}(h_k h_j - h_k h_{j-1}) + R_{k+1,j}(-h_k h_j + h_k h_{j-1}) \right] \\
&\quad + R_{k,k}(h_k h_k - h_k h_{k-1} - h_{k-1} h_k + h_{k-1} h_{k-1}) \\
&\quad + R_{k,k+1}(h_k h_{k+1} - h_k h_k - h_{k-1} h_{k+1} + h_{k-1} h_k) \\
&\quad + R_{k+1,k}(h_{k+1} h_k - h_{k+1} h_{k-1} - h_k h_k + h_k h_{k-1}) \\
&\quad + R_{k+1,k+1}(h_{k+1} h_{k+1} - h_{k+1} h_k - h_k h_{k+1} + h_k h_k) \\
&\quad + \sum_{i \neq k, k+1} \sum_{j \neq k, k+1} R_{i,j}(h_i h_j - h_i h_{j-1} - h_{i-1} h_j + h_{i-1} h_{j-1}) \\
&= h_k^2 (R_{k,k} - R_{k,k+1} - R_{k+1,k} + R_{k+1,k+1}) \\
&\quad + h_k \left[ 2 \sum_{j \neq k, k+1} (R_{k,j} - R_{k+1,j})(h_j - h_{j-1}) \right. \\
&\quad - R_{k,k} 2h_{k-1} + R_{k,k+1}(h_{k+1} + h_{k-1}) \\
&\quad \left. + R_{k+1,k}(h_{k+1} + h_{k-1}) - R_{k+1,k+1} 2h_{k+1} \right] \\
&\quad + h_{k-1}^2 R_{k,k} - h_k h_{k-1} (R_{k,k-1} + R_{k+1,k}) + h_{k+1}^2 R_{k+1,k+1} \\
&\quad + \sum_{i \neq k, k+1} \sum_{j \neq k, k+1} R_{i,j}(h_i h_j - h_i h_{j-1} - h_{i-1} h_j + h_{i-1} h_{j-1}) \quad .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \frac{-A_3}{2} &= \sum_{i,j} R_{i,j} c_j (h_i - h_{i-1}) = \sum_{i,j} (R_{i,j} - R_{i+1,j}) c_j h_i \\
&= h_k \sum_j (R_{k,j} - R_{k+1,j}) c_j + \dots \quad .
\end{aligned}$$

Ces explicitations permettent alors le calcul des dérivées qui nous intéressent :

$$\begin{aligned}
\bullet \frac{\partial^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \Big|_{\mathbf{h}=0} &= 0 + 0 - 2 \sum_j (R_{k,j} - R_{k+1,j}) c_j + 0 \\
&= -2 \frac{\alpha}{\beta} (R_{k,k} - R_{k+1,k} + R_{k,k+1} - R_{k+1,k+1} \\
&\quad + R_{k,\ell} - R_{k+1,\ell} + R_{k,\ell+1} - R_{k+1,\ell+1}) \\
&= -2 \frac{\alpha}{\beta} (-R_{k+1,\ell} + R_{k,\ell+1}) = \alpha (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)
\end{aligned}$$

$$\bullet \frac{\partial^{2t} \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} \Big|_{\mathbf{h}=0} = \frac{\partial^2 (A_1 + A_2 + A_3)}{\partial h_k^2} \Big|_{\mathbf{h}=0}$$

$$\begin{aligned}
&= 0 + 2(R_{k,k} - R_{k,k+1} - R_{k+1,k} + R_{k+1,k+1}) + 0 \\
&= 4(R_{k,k} - R_{k,k+1}) = 2\beta(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \frac{\partial^{2t} \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial h_\ell} \Big|_{\mathbf{h}=0} &= \frac{\partial^2}{\partial h_k \partial h_\ell} \left[ \sum_{i,j} R_{i,j} (h_i h_j - h_i h_{j-1} - h_{i-1} h_j + h_{i-1} h_{j-1}) \right] \Big|_{\mathbf{h}=0} \\
&= \frac{\partial^2}{\partial h_k \partial h_\ell} \left[ h_k h_\ell 2(R_{k,\ell} - R_{k,\ell+1} - R_{k+1,\ell} + R_{k+1,\ell+1}) \right] \\
&= 2(2R_{k,\ell} - R_{k,\ell+1} - R_{k+1,\ell}) = \beta(2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)
\end{aligned}$$

Enfin, la valeur en  $\mathbf{h} = 0$  de la forme quadratique  ${}^t \mathbf{aMa}$ :

$$\begin{aligned}
({}^t \mathbf{aMa}) \Big|_{\mathbf{h}=0} &= \sum_{i,j} R_{i,j} c_i c_j = \sum_j (R_{k,j} c_k + R_{k+1,j} c_{k+1} + R_{\ell,j} c_\ell + R_{\ell+1,j} c_{\ell+1}) c_j \\
&= (R_{k,k} + R_{k+1,k} + R_{k,k+1} + R_{k+1,k+1} + R_{k,\ell} + R_{k+1,\ell} + R_{k,\ell+1} + R_{k+1,\ell+1} \\
&\quad + R_{\ell,k} + R_{\ell+1,k} + R_{\ell,k+1} + R_{\ell+1,k+1} + R_{\ell,\ell} + R_{\ell+1,\ell} + R_{\ell,\ell+1} + R_{\ell+1,\ell+1}) \frac{\alpha^2}{\beta^2} \\
&= \frac{\alpha^2}{\beta^2} (4R_{k,k} + 4R_{k+1,k} + 4R_{k,\ell} + 2R_{k+1,\ell} + 2R_{k,\ell+1}) \\
&= \frac{\alpha^2}{\beta} (2\langle u^2 \rangle + 2\langle v^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle + \langle u_{\ell+1} u_k \rangle) \quad .
\end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant poursuivre le calcul de  $\Delta$ . Il vient :

$$\begin{aligned}
\Delta &= \frac{1}{\beta^4} * \frac{\partial^4 e^\beta {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial h_\ell^2} = \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial^2}{\partial h_\ell^2} \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \right] \Big|_{\mathbf{h}=0} \\
&= \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial}{\partial h_\ell} \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^3 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial h_\ell} + \frac{\partial}{\partial h_\ell} \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \right] \Big|_{\mathbf{h}=0} \\
&= \frac{1}{\beta^2} \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^4 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial h_\ell^2} + \frac{\partial^2}{\partial h_\ell^2} \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \right. \\
&\quad + 2 \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^3 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial h_\ell} + \frac{\partial}{\partial h_\ell} \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \\
&\quad \left. + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \left( \beta \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell^2} + \beta^2 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} \right)^2 \right) e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \right] \Big|_{\mathbf{h}=0} \\
&= \frac{1}{\beta^2} \left[ 0 + \frac{\partial}{\partial h_\ell} \left( 2 \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial h_\ell} \right) e^\beta {}^t \mathbf{aMa} + 0 + 4 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial h_\ell} \right) \beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} e^\beta {}^t \mathbf{aMa} \right.
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \left( \beta \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell^2} + \beta^2 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \Bigg]_{|\mathbf{h}=0} \\
= & \frac{1}{\beta^2} \left[ 2 \left( \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k h_\ell} \right)^2 + 0 + 4\beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k h_\ell} \right. \\
& \left. + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \left( \beta \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell^2} + \beta^2 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} \right)^2 \right) \right]_{|\mathbf{h}=0} e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \Big|_{\mathbf{h}=0}
\end{aligned}$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned}
\Delta = & \left[ 2(2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 + 4\alpha^2(2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle) \right. \\
& (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)(\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle) + \left( 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \right. \\
& \left. \left. + \alpha^2(\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)^2 \right) \left( (2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + \alpha^2(\langle u_{\ell+1} u_k \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2) \right) \right] \\
& e^{\alpha^2(2\langle u^2 \rangle + 2\langle v^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle + \langle u_{\ell+1} u_k \rangle)}
\end{aligned}$$

soit encore :

$$\begin{aligned}
\Delta = & \left[ 2(2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 \left( 1 - 2\alpha^2(\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)^2 \right) \right. \\
& \left. + \left( 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + \alpha^2(\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle)^2 \right)^2 \right] e^{\alpha^2(2\langle u^2 \rangle + 2\langle v^2 \rangle + 2\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle + \langle u_{\ell+1} u_k \rangle)}
\end{aligned}$$

Nous obtenons en particulier pour  $\alpha = 0$  :

$$\boxed{\langle (u_k - u_{k+1})^2 (u_\ell - u_{\ell+1})^2 \rangle = 2 \left[ 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)^2 + (2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 \right]} .$$

## VI-2. Calcul de $\Gamma = \langle (u_k - u_{k+1})^2 (u_\ell - u_{\ell+1})^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle$

Utilisant la même forme quadratique qu'au V-1, mais avec ici  $c_k = c_{k+1} = \frac{\alpha}{\beta}$  et  $c_i = 0$  sinon, on a :

$$\begin{aligned}
\Gamma = & \frac{1}{\beta^4} \frac{\partial^4 e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}}}{\partial h_k^2 \partial h_\ell^2} \\
= & \frac{1}{\beta^2} \left[ 2 \left( \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k h_\ell} \right)^2 + 4\beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k h_\ell} + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \right. \\
& \left. \left( \beta \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell^2} + \beta^2 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_\ell} \right)^2 \right) \right]_{|\mathbf{h}=0} e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \Big|_{\mathbf{h}=0} .
\end{aligned}$$

On obtient par ailleurs :

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} R_{i,j} c_j (h_i - h_{i-1}) &= \sum_{i,j} (R_{i,j} - R_{i+1,j}) c_j h_i \\ &= h_k \sum_j (R_{k,j} - R_{k+1,j}) c_j + \dots \quad , \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \Big|_{\mathbf{h}=0} &= 0 + 0 - 2 \sum_j (R_{k,j} - R_{k+1,j}) c_j + 0 \\ &= -2 \frac{\alpha}{\beta} (R_{k,k} - R_{k+1,k} + R_{k,k+1} - R_{k+1,k+1}) = 0 \quad . \end{aligned}$$

On a toujours :

$$\frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} \Big|_{\mathbf{h}=0} = 2\beta(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial h_\ell} \Big|_{\mathbf{h}=0} = \beta(2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle) \quad .$$

$$\begin{aligned} ({}^t \mathbf{aMa}) \Big|_{\mathbf{h}=0} &= \sum_{i,j} R_{i,j} c_i c_j = \sum_j (R_{k,j} c_k + R_{k+1,j} c_{k+1}) c_j \\ &= (R_{k,k} + R_{k+1,k} + R_{k,k+1} + R_{k+1,k+1}) \frac{\alpha^2}{\beta^2} = \frac{\alpha^2}{\beta} (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) \end{aligned}$$

On aboutit donc au résultat final :

$$\begin{aligned} &\langle e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} (u_k - u_{k+1})^2 (u_\ell - u_{\ell+1})^2 \rangle \\ &= 2 \left[ (2\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_k u_{\ell+1} \rangle - \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 + 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2(\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} \end{aligned}$$

### VI-3. Calcul de $\Theta = \langle (u_k - u_{k+1})^2 e^{-a u_\ell} e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle$

Les coefficients de la forme quadratique considérée sont ici  $c_k = c_{k+1} = \frac{\alpha}{\beta}$ ,  $c_\ell = \frac{a}{\beta}$  et  $c_i = 0$  sinon. On a :

$$\Theta = \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial^2 e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}}}{\partial h_k^2} = \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right] \Big|_{\mathbf{h}=0} \quad .$$

On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \Big|_{\mathbf{h}=0} &= 0 + 0 - 2 \sum_j (R_{k,j} - R_{k+1,j}) c_j \\ &= -2 \frac{\alpha}{\beta} (R_{k,k} - R_{k+1,k} + R_{k,k+1} - R_{k+1,k+1}) - 2 \frac{a}{\beta} (R_{k,\ell} - R_{k+1,\ell}) \\ &= a(\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle) \quad . \end{aligned}$$

la valeur de la dérivée seconde  $(\partial^2 {}^t \mathbf{aMa} / \partial h_k^2)_{|\mathbf{h}=0}$  est inchangée.

Enfin, on a :

$$\begin{aligned} ({}^t \mathbf{aMa})_{|\mathbf{h}=0} &= \sum_{i,j} R_{i,j} c_i c_j = \sum_j (R_{k,j} c_k + R_{k+1,j} c_{k+1} + R_{\ell,j} c_\ell) c_j \\ &= (R_{k,k} + R_{k+1,k} + R_{k,k+1} + R_{k+1,k+1}) \frac{\alpha^2}{\beta^2} + R_{\ell,\ell} \frac{a^2}{\beta^2} + 2 \frac{a\alpha}{\beta^2} (R_{k,\ell} + R_{k+1,\ell} + R_{\ell,k} + R_{\ell,k+1}) \\ &= \frac{\alpha^2}{\beta} (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) + \frac{a^2}{2\beta} \langle u^2 \rangle + 2 \frac{a\alpha}{\beta} (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle) \quad . \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\Theta = \left[ 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + a^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle) + \frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle + 2a\alpha (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_{k+1} u_\ell \rangle)} \quad .$$

On obtient en particulier dans le cas où  $\alpha$  est nul :

$$\boxed{\langle (u_k - u_{k+1})^2 e^{-a u_\ell} \rangle = \left[ 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) + a^2 (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 \right] e^{\frac{a^2}{2} \langle u^2 \rangle}}$$

et dans le cas où  $a$  est nul :

$$\boxed{\langle (u_k - u_{k+1})^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle = 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)}} \quad . \quad (\text{VI-2})$$

On peut remarquer que, lorsque  $a$  et  $\alpha$  sont nuls, on a bien :  $\langle (u_k - u_{k+1})^2 \rangle = 2(\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)$ .

#### VI-4. Calcul de $\Xi = \langle (u_k - u_{k+1})^2 u_\ell^2 e^{-\alpha(u_k + u_{k+1})} \rangle$

Les seuls coefficients non nuls sont maintenant ceux d'indice  $k$  et  $\ell$  et ils valent  $\frac{\alpha}{\beta}$ .

$$\begin{aligned} \Xi &= \frac{1}{\beta^4} * \frac{\partial^4 e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}}}{\partial h_k^2 \partial c_\ell^2} = \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial^2}{\partial c_\ell^2} \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right]_{|\mathbf{h}=0} \\ &= \frac{1}{\beta^2} * \frac{\partial}{\partial c_\ell} \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^3 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial c_\ell} + 2 \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \left( \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right]_{|\mathbf{h}=0} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left[ \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^4 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial c_\ell^2} + 2 \left( \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell} \right)^2 + 2 \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^3 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell^2} \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^3 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2 \partial c_\ell} + \frac{\partial}{\partial c_\ell} \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \\
& + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \left( \beta \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell^2} + \beta^2 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \Big]_{|\mathbf{h}=0} \\
= & \frac{1}{\beta^2} \left[ \left( 0 + 2 \left( \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell} \right)^2 + 2 \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^3 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell^2} \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} + 0 + 4\beta \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell} \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right. \\
& \left. + \left( \frac{1}{\beta} * \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \right)^2 \right) \left( \beta \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell^2} + \beta^2 \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right]_{|\mathbf{h}=0} \\
= & \left[ 2 \left( \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell} \right)^2 e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} + 0 + 0 + \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} + 0 \right) \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell^2} + \left( \frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} \right)^2 \right) e^{\beta {}^t \mathbf{aMa}} \right]_{|\mathbf{h}=0}
\end{aligned}$$

Il suffit alors de calculer les divers termes :

$$\begin{aligned}
{}^t \mathbf{aMa} & = \sum_{i,j} (h_i - h_{i-1} - c_i) R_{i,j} (h_j - h_{j-1} - c_j) \\
& = c_\ell^2 R_{\ell,\ell} - c_\ell \sum_{j \neq \ell} (R_{\ell,j} + R_{j,\ell}) (h_j - h_{j-1} - c_j) + \dots \quad ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell} \Big|_{\mathbf{h}} & = 2c_\ell R_{\ell,\ell} - \sum_{j \neq \ell} (R_{\ell,j} + R_{j,\ell}) (h_j - h_{j-1} - c_j) + \dots \\
& = 2c_\ell R_{\ell,\ell} + \sum_{j \neq \ell} (R_{\ell,j} + R_{j,\ell}) c_j + \dots \\
& = \frac{\alpha}{\beta} (R_{\ell,k} + R_{k,\ell} + R_{\ell,k+1} + R_{k+1,\ell}) = \alpha (\langle u_k u_\ell \rangle + \langle u_\ell u_{k+1} \rangle) \quad ,
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial c_\ell^2} = 2R_{\ell,\ell} = \beta \langle u^2 \rangle \quad ,$$

$$\frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k \partial c_\ell} = 0 - (R_{\ell,k} + R_{k,\ell}) + (R_{\ell,k+1} + R_{k+1,\ell}) = \beta (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)$$

et on a toujours :  $\frac{\partial {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k} \Big|_{\mathbf{h}} = 0$  et  $\frac{\partial^2 {}^t \mathbf{aMa}}{\partial h_k^2} = 2\beta (\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle)$  .

Il en résulte :

$$\Xi = 2 \left[ (\langle u_{k+1} u_\ell \rangle - \langle u_k u_\ell \rangle)^2 + (\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \left( \langle u^2 \rangle + \alpha^2 (\langle u_\ell u_k \rangle + \langle u_\ell u_{k+1} \rangle)^2 \right) \right] e^{\alpha^2 (\langle u^2 \rangle + \langle v^2 \rangle)} \quad ,$$

ce qui, dans le cas particulier où  $\alpha$  est nul, donne :

$$\boxed{\langle (u_k - u_{k+1})^2 u_\ell^2 \rangle = 2 \left[ (\langle u_k u_\ell \rangle - \langle u_{k+1} u_\ell \rangle)^2 + \langle u^2 \rangle (\langle u^2 \rangle - \langle v^2 \rangle) \right]} \quad .$$

Fig. A.1	: Représentation de l'ADN .....	17
Fig. A.2	: Schéma de la dénaturation thermique de l'ADN .....	20
Fig. A.3	: Absorption de la longueur d'onde 260 nm en fonction de la température .	21
Fig. A.4	: Diagramme d'un segment d'ADN décrit par un modèle d'Ising .....	27
Fig. B.1	: Schéma du modèle.....	36
Fig. B.2	: Allure du potentiel de Morse.....	37
Fig. B.3	: Valeur moyenne du déplacement en fonction de la température .....	47
Fig. B.4	: Présentation des 10 plus basses valeurs propres.....	48
Fig. B.5	: Présentation de la fonction propre $\psi_0(y)$ .....	48
Fig. B.6	: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température .....	49
Fig. B.7	: Evolution de $y$ le long de la chaîne d'ADN pendant l'élévation .....	54
	de température .....	
Fig. B.8	: Evolution en fonction du temps de l'étirement pour trois températures ..	55
	à l'équilibre .....	
Fig. B.9	: Facteur de structure dynamique (en coordonnées semi-logarithmiques)...	57
	pour l'étirement $y$ en fonction de la pulsation à $q = \frac{\pi}{2}$ .....	
Fig. B.10	: Pulsation des phonons en fonction de la température pour $q = \frac{\pi}{2}$ .....	59
Fig. B.11	: Variation de $\langle y \rangle$ en fonction de la température .....	60
Fig. B.12	: Courbes de dénaturation pour le modèle d'ADN .....	61
Fig. B.13	: Histogramme de la largeur des bulles.....	62
Fig. B.14	: Evolution du potentiel de substrat et de l'énergie libre $\mathcal{F}_v$ .....	68
Fig. B.15	: Variation de l'énergie libre en fonction de la température .....	70
Fig. C.1	: Dynamique d'un breather.....	87
Fig. C.2	: Potentiel de substrat $V(a)$ .....	90
Fig. C.3	: Caractéristiques du SNL breather.....	93
Fig. C.4	: Profil des solutions .....	95
Fig. C.5	: Comparaison des solutions.....	97
Fig. C.6	: Les maxima de l'amplitude de l'onde en fonction du temps .....	99
Fig. C.7	: Transformée de Fourier des oscillations du breather .....	101
Fig. C.8	: Maxima et minima de l'amplitude d'oscillation pour différentes particules	105
Fig. C.9	: Etude des radiations.....	106
Fig. C.10	: Comparaison des breathers centré et décentré.....	111
Fig. C.11	: Profils des solutions centrée et décentrée .....	112
Fig. C.12	: Enveloppe des oscillations des particules 24 (a), 26 (b) et 25 (c) .....	113
Fig. C.13	: Position du centre du breather pour différentes vitesses.....	115
Fig. C.14	: Propagations de breathers en présence d'impuretés.....	118
Fig. D.1	: Variation de $\langle y \rangle$ en fonction de la température .....	125
Fig. D.2	: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température .....	126
Fig. D.3	: Présentation des 10 plus basses valeurs propres.....	127
Fig. D.4	: Présentation de la fonction propre $\psi_0(y)$ .....	127
Fig. D.5	: Comparaison des courbes de dénaturation.....	128
Fig. D.6	: Evolution du facteur de structure dynamique en fonction de $T$ .....	129
Fig. D.7	: Explication de $S(q, \omega)$ avec les structures locales .....	130
Fig. D.8	: Evolution de l'étirement pour $T = 50$ K.....	131
Fig. D.9	: Evolution de l'étirement pour $T = 300$ K.....	133
Fig. D.10	: Variation de l'énergie libre pour le cas du couplage anharmonique .....	136

1. M. Karplus, G. A. Petsko, *Nature* **347**, 631 (1990)
2. M. Karplus, J. A. McCammon, *Scientific American* **254**, 30 (1986)
3. R. M. Wartell, A. S. Benight, *Physics Reports* **126**, 67 (1985)
4. S. M. Englander *et al*, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **777**, 7222 (1980)
5. V. Muto, A. C. Scott, P. L. Christiansen, *Phys. Lett. A* **136**, 33 (1989)
6. M. Techera, L. L. Daemen, E. W. Prohofsky, *Phys. Rev. A* **40**, 6636 (1989)
7. G. Z. Zhou, C. T. Zhang, *Physica Scripta* **43**, 347 (1991)
8. J. Ladik, J. Cizek, *Int. J. of Quantum Chemistry* **XXVI**, 955 (1984)
9. M. Toda, Springer Series in Solid-State Sciences, **20** (1981), Eds Cardona, Fulde, Queisser
10. S. Takeno *et al*, *Prog. of Theor. Phys. Suppl.* **94**, 242 (1988)
11. J. Pouget, M. Remoissenet, J. M. Tamga, soumis à *Phys. Rev. B* (Mai 1992)
12. S. Aubry, communication privée
13. W. Saenger, in *Principles of Nucleic Acid Structure*, Eds Springer Verlag, Berlin (1984)
14. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953)
15. R. E. Franklin, R. G. Gosling, *Acta Crystallografica* **6**, 673 (1953)
16. S. Arnott *et al*, *Col. Spring Harbor Symp. Quant. Biol* **47**, 53 (1983)
17. J. M. Rosenberg *et al*, *Nature* **243**, 150 (1973)
18. C. Reiss, F. Michel, J. Gabarro-Arpa, *Anal. Biochem.* **62**, 515 (1974)
19. J. A. Mac Cammon, S. C. Harvey, in *Dynamics of proteins and nucleic acids*, Eds Cambridge University Press, Cambridge (1988)
20. J. L. Leroy, *Regards sur la biochimie* **5**, 57 (1990)
21. P. H. Bolton, T. L. James, *J. of the American Chemical Society* **102**, 25 (1980)
22. M. E. Hogan, O. Jardetzky, *Biochemistry* **19**, 3460 (1980)
23. D. P. Millar, R. J. Robbins, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **77**, 5593 (1980)
24. E. W. Prohofsky *et al*, *Phys. Lett. A* **70**, 492 (1979)
25. B. F. Putnam *et al*, *Biophysical Journal* **35**, 271 (1981)
26. P. C. Painter, L. Mosher, C. Rhoads, *Biopolymers* **20**, 243 (1981)
27. H. Urabe, Y. Tominoga, *Biopolymers* **21**, 2477 (1982)
28. J. A. Krumhansl, D. M. Alexander, in *Nucleic Acids and Proteins*, Eds Clementi, Sarma, Academic Press (1983)
29. S. Takeno, S. Homma, *Prog. Theor. Phys.* **77**, 548 (1987)

31. Y. Gao, E. W. Prohofsky, *J. Chem. Phys.* **80**, 2242 (1984)
32. M. Peyrard, A. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2755 (1989)
33. S. Yomosa, *Phys. Rev. A* **27**, 2120 (1983)
34. S. Yomosa, *Phys. Rev. A* **30**, 4740 (1984)
35. L. V. Yakushevich, *Phys. Lett. A* **136**, 413 (1989)
36. L. V. Yakushevich, *Studia Biophysica* **140**, 163 (1991)
37. G. Gaeta, *Phys. Lett. A* **143**, 227 (1990)
38. G. Gaeta, non publié
39. A. C. Scott, J. H. Jensen, *Phys. Lett. A* **109**, 243 (1985)
40. A. C. Scott, *Physica Scripta* **32**, 617 (1985)
41. M. Techera, L. L. Daemen, E. W. Prohofsky, *Phys. Rev. A* **41**, 4543 (1990)
42. M. Techera, L. L. Daemen, E. W. Prohofsky, *Phys. Rev. A* **42**, 1008 (1990)
43. K. Forinash, A. R. Bishop, P. S. Lomdahl, *Phys. Rev. B* **43**, 10743 (1991)
44. S. Yomosa, *Phys. Rev. A* **32**, 1752, (1985)
45. W. G. Han, C. T. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 27 (1991)
46. C. T. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 8259 (1990)
47. J. Maddox, *Nature* **324**, 11 (1986)
48. M. Frank-Kamenetskii, *Nature* **328**, 108 (1987)
49. J. Maddox, *Nature* **339**, 577 (1989)
50. Y. Gao, E. W. Prohofsky, *J. Chem. Phys.* **80**, 2242 (1984)
51. K. Awati, PhD thesis, Perdue University (1989)
52. A. E. Garcia, PhD thesis, Cornell University (1988)
53. L.L. Van Zandt, *Phys. Rev. A* **40**, 6134 (1989)
54. M. Techera, L. L. Daemen, E. W. Prohofsky, *Phys. Rev. A* **42**, 5033 (1990)
55. L.L. Van Zandt, *Phys. Rev. A* **42**, 5036 (1990)
56. J. A. Krumhansl, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B* **11**, 3535 (1975)
57. P. M. Morse, *Phys. Rev* **34**, 57 (1929)
58. G. Dana Brabson, *J. Chemical Education* **50**, 397 (1973)
59. M. Gueron, M. Kochoyan, J. L. Leroy, *Nature* **328**, 89 (1987)
60. S.E. Trullinger, K. Sasaki, *Physica D* **28**, 181 (1988)
61. T. Schneider, E. Stoll, *Phys. Rev. B* **22**, 5317 (1980)

63. D. M. Heyes, *Chem. Phys.* **82**, 285 (1983)
64. T. Schneider, E. Stoll, *Phys. Rev. B* **17**, 1302 (1978)
65. T. Schneider, E. Stoll, *Phys. Rev. B* **18**, 6468 (1978)
66. H. J. C. Berendsen *et al*, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984)
67. L. V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257 (1971)
68. W. G. Hoover *et al*, *Phys. Rev. B* **28**, 1756 (1983)
69. D. Brown, J. H. R. Clarke, *Mol. Phys.* **51**, 1243 (1984)
70. S. Nose, *Molecular Physics* **52**, 255 (1984)
71. S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984)
72. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980)
73. N. Theodorakopoulos, M. Peyrard, non publié.
74. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985)
75. G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992)
76. H. Teitelbaum, E. Englander, *J. Mol. Bio.* **92**, 55 (1975)
77. J.L. Lebowitz, J.K. Percus, L. Verlet, *Phys Rev* **153**, 250 (1967)
78. M. P. Allen, D. J. Tildesley in *Computer Simulations of Liquids*, Eds Clarendon Press, Oxford (1987)
79. N. R. Werthamer, *Phys. Rev. B* **1**, 572 (1970), *Am. J. Phys.* **37**, 763 (1969)
80. S. Doniach dans *Lattice Dynamics*, Eds. Wallis, Pergamon 1963,p305
81. R. P. Feynman, in *Statistical Mechanics*, W. A. Benjamin, Inc (1972)
82. N. Bocarra, G. Sarma, *Physics (Long Island City)* **1**, 219 (1965)
83. Y. S. Kivshar, M. Peyrard, *Phys. Rev. A* **46**, 3198 (1992)
84. R. F. Dashen, B. Hasslacher, A. Neveu, *Phys. Rev. D* **11**, 3424 (1975)
85. H. Segur, M. D. Kruskal, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 747 (1987)
86. E. M. Maslov, *Phys. Lett. A* **151**, 47 (1990)
87. C. Reiss, communication privée
88. M. Peyrard, T. Dauxois, H. Hoyet, *Nanobiology* **1**, 313 (1992)
89. R. Boesch, M. Peyrard, *Phys. Rev. B* **43**, 8491 (1991)
90. D. K. Campbell, M. Peyrard dans *Chaos*, Eds Campbell, Am. Inst. of Phys. (N-Y) (1990)
91. M. J. Ablowitz, M. D. Kruskal, J. F. Ladik, *SIAM J. Appl. Math.* **36**, 428 (1979)
92. V. G. Makhankov, *Physics Reports* **35**, 1 (1978)



94. M. Remoissenet, *Phys. Rev. B* **33**, 2386 (1986)
95. J-M. Bilbault, C. Tatuam Kamga, M. Remoissenet, soumis à *Phys. Rev. B* (Mai 1992)
96. P. F. Byrd, in *Handbook of elliptic integrals for enginers and scientists*, 130.02 p. 30
97. S. Takeno, K. Hori, *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 947 (1991)
98. S. Takeno, *J. Phys. Soc. Japan* **59**, 3861 (1990)
99. M. Peyrard, M. Remoissenet, *Phys. Rev. B* **26**, 2886 (1982)
100. O. M. Braun, Y. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **43**, 1060 (1991)
101. A. A. Maradudin *et al*, in *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Eds. Academic press (1971)
102. L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944)
103. M. E. Fisher, *Physics* **3**, 255 (1967)
104. G. Forgacs, N. M. Svrakic, V. Privman, *Phys. Rev. B* **37**, 3818 (1988), *Phys. Rev. B* **38**, 8996 (1988)
105. M. E. Fisher, A. N. Berker, *Phys. Rev. B* **26**, 2507 (1982)
106. V. Privman, M. E. Fisher, *J. Stat. Phys.* **33**, 385 (1983)
107. V. Privman, in *Finite-Size scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*, Eds World Scientific, Singapore (1990)
108. L. Van Hove, *Physica* **16**, 137 (1950)
109. D. Poland, H. Scheraga, *J. Chem. Phys* **45**, 1456 (1966)
110. M. Ya. Azbel, *J. Chem. Phys.* **62**, 3635 (1975)
111. J. Day, C. Willis, *J. Theor. Biol.* **88**, 693 (1981)
112. J. A. Krumhansl, R. J. Gooding, *Phys. Rev. B* **39**, 3047 (1989)
113. W. C. Kerr *et al*, *Phys. Rev. B* **45**, 7036 (1992)
114. J. R. Morris, R. J. Gooding, *Phys. Rev. B* **46**, 8733 (1992)
115. J. R. Morris, R. J. Gooding, *J. Stat. Phys.* **67**, 471 (1992)
116. I. M. Lifshitz, S. A. Gredeskul, L. A. Pastur, in *Introduction to the Theory of Disordered Systems*, Wiley, New York (1988)
117. Disorder and Nonlinearity, eds. A. R. Bishop, D. K. Campbell, S. Pnevmatikos, Springer Proceedings in Physics no. 39, Springer, Berlin-Heidelberg (1989)
118. Nonlinearity with Disorder, eds. F. Abdullaev, A. R. Bishop, S. Pnevmatikos, Springer Proceedings in Physics no. 67, Springer, Berlin-Heidelberg (1992)
119. M. Abramovitz, I. A. Stegun, dans *Handbook of mathematical functions* (New-York) Dover, 9.6.19

Nous étudions la dynamique et la mécanique statistique de la dénaturation thermique de l'ADN, à partir d'un modèle qui peut être considéré comme une extension des modèles d'Ising. Les simulations numériques à l'équilibre thermique, avec la méthode de Nosé, montrent que, malgré sa simplicité, le modèle procure une description satisfaisante de la dynamique puisque nous avons trouvé des ouvertures fluctuantes et la formation de bulles qui grossissent et se combinent pour conduire à une dénaturation complète de la molécule. Nous avons développé la méthode des fonctions de Green pour tenir compte en détail des effets de discrétisation sur la dynamique non linéaire des breathers. La principale conclusion qui ressort des résultats est que la discrétisation de la chaîne peut être la raison fondamentale de la stabilité des solutions localisées en général et des breathers en particulier. Nous présentons également un mécanisme qui permettrait de créer des breathers de grande amplitude à partir de ceux de faible amplitude, facilement créés par l'énergie thermique du système. Deux méthodes complémentaires sont utilisées pour étudier la mécanique statistique du modèle. La méthode de l'intégrale de transfert met en évidence que le système présente une dénaturation thermique et que les effets de discrétisation sont suffisamment importants pour élever de manière significative la température de dénaturation. La méthode des phonons self-consistent, en tenant compte de la correction au deuxième ordre, met en relief les effets dominants de la non linéarité dans les effets précurseurs au voisinage de la transition. De plus, une contribution importante de cette étude à la mécanique statistique est la démonstration qu'un simple système unidimensionnel, avec un potentiel non linéaire de substrat et un couplage anharmonique entre plus proches voisins, peut subir une transition extrêmement étroite induite par l'entropie.

## Mots clés

- Dénaturation thermique de l'ADN
- Breathers
- Non linéarité
- Discrétisation
- Fonctions de Green
- Phonons self-consistent
- Intégrale de transfert
- Transition de phase

We study the dynamics and statistical mechanics of DNA thermal denaturation with a model which can be considered as an extension of the Ising model. Numerical simulations at constrained temperature with the Nosé scheme, show that, despite its simplicity, the model provides a good qualitative description of the dynamics since we find fluctuational openings and the emergence of denaturation bubbles which can grow and combine into bigger bubbles until the molecule is completely denaturated. We develop the Green's functions method to take into account the discreteness effects on the nonlinear dynamics of breathers. The main conclusion which emerges from our results is that discreteness of the chain could be the fundamental reason for the stability of localized solutions generally and particularly of breathers. We present a mechanism which could generate large amplitude breathers from small amplitude ones, easily created by the thermal energy of the system. Two complementary methods are used to study the statistical mechanics of the model. The transfer integral method show that the system presents a thermal denaturation and that discreteness effects are large enough to increase significantly the denaturation temperature. The self-consistent phonons method, including a second order correction, emphasizes the dominant effects of the nonlinearity in the precursor effects in the vicinity of the denaturation. Moreover, an important contribution of this study to statistical mechanics is the demonstration that a simple unidimensional system with a nonlinear substrate potential and an anharmonic coupling between nearest neighbors, can support a very sharp entropy driven transition.

## Keywords

- DNA thermal denaturation
- Breathers
- Nonlinearity
- Discreteness
- Green's functions
- Self-consistent phonons
- Transfert integral
- Phase-transition

## PUBLICATIONS DE LA THESE

### • Articles

1. T. Dauxois, M. Peyrard, C. R. Willis, *Physica D* **57**, 267-282 (1992)  
*Localized breather-like solution in a discrete Klein-Gordon model and application to DNA.*
2. T. Dauxois, M. Peyrard, A. R. Bishop, *Phys. Rev. E* **47**, 684-695 (1993)  
*Dynamics and thermodynamics of a nonlinear model for DNA denaturation.*
3. T. Dauxois, M. Peyrard, A. R. Bishop, *Phys. Rev. E* **47**, R44-R47 (1993)  
*Entropy driven DNA denaturation.*
4. M. Peyrard, T. Dauxois, H. Hoyet, *Nanobiology* **1**, 313-324 (1992)  
*Dynamics of DNA "melting".*
5. T. Dauxois, *Phys. Lett. A* **159**, 390-395 (1991)  
*Dynamics of breather modes in a nonlinear "helicoidal" model of DNA.*
6. T. Dauxois, M. Peyrard, C. R. Willis, *Phys. Rev. E* **48**, 4768-4778 (1993)  
*Discreteness effects on the formation and propagation of breathers in nonlinear Klein-Gordon equations.*

### • Proceedings de conférences

1. M. Peyrard, T. Dauxois, A. R. Bishop, in *Vol. 2. Continuum Models and Discrete Systems*, Eds Maugin, Longman (1991), p. 329-338  
*Dynamics of the thermal denaturation of DNA.*
2. T. Dauxois, M. Peyrard, in "Nonlinear coherent structure in physics and biology", Eds Remoissenet, Peyrard, Springer (1992), p. 79-86  
*Dynamics of breather modes in a nonlinear "helicoidal" model of DNA.*
3. T. Dauxois, M. Peyrard, A. R. Bishop, in "Nonlinearity in Material Science", Eds Bishop, Ecke, Gubernatis, Krumhansl, *Physica D* (1992)  
*Thermodynamics of a nonlinear model for DNA denaturation.*
4. M. Peyrard, T. Dauxois, H. Hoyet, C. R. Willis, in "Nonlinear dynamics in physical and biological system", Eds Christiansen, Eilbeck, Parmentier, Scott, Plenum press (1993)  
*Biomolecular dynamics of DNA: statistical mechanics and dynamical models.*

Nous étudions la dynamique et la mécanique statistique de la dénaturation thermique de l'ADN, à partir d'un modèle qui peut être considéré comme une extension des modèles d'Ising. Les simulations numériques à l'équilibre thermique, avec la méthode de Nosé, montrent que, malgré sa simplicité, le modèle procure une description satisfaisante de la dynamique puisque nous avons trouvé des ouvertures fluctuantes et la formation de bulles qui grossissent et se combinent pour conduire à une dénaturation complète de la molécule. Nous avons développé la méthode des fonctions de Green pour tenir compte en détail des effets de discrétisation sur la dynamique non linéaire des breathers. La principale conclusion qui ressort des résultats est que la discrétisation de la chaîne peut être la raison fondamentale de la stabilité des solutions localisées en général et des breathers en particulier. Nous présentons également un mécanisme qui permettrait de créer des breathers de grande amplitude à partir de ceux de faible amplitude, facilement créés par l'énergie thermique du système. Deux méthodes complémentaires sont utilisées pour étudier la mécanique statistique du modèle. La méthode de l'intégrale de transfert met en évidence que le système présente une dénaturation thermique et que les effets de discrétisation sont suffisamment importants pour élever de manière significative la température de dénaturation. La méthode des phonons self-consistent, en tenant compte de la correction au deuxième ordre, met en relief les effets dominants de la non linéarité dans les effets précurseurs au voisinage de la transition. De plus, une contribution importante de cette étude à la mécanique statistique est la démonstration qu'un simple système unidimensionnel, avec un potentiel non linéaire de substrat et un couplage anharmonique entre plus proches voisins, peut subir une transition extrêmement étroite induite par l'entropie.

## ABSTRACT

We study the dynamics and statistical mechanics of DNA thermal denaturation with a model which can be considered as an extension of the Ising model. Numerical simulations at constrained temperature with the Nosé scheme, show that, despite its simplicity, the model provides a good qualitative description of the dynamics since we find fluctuational openings and the emergence of denaturation bubbles which can grow and combine into bigger bubbles until the molecule is completely denaturated. We develop the Green's functions method to take into account the discreteness effects on the nonlinear dynamics of breathers. The main conclusion which emerges from our results is that discreteness of the chain could be the fundamental reason for the stability of localized solutions generally and particularly of breathers. We present a mechanism which could generate large amplitude breathers from small amplitude ones, easily created by the thermal energy of the system. Two complementary methods are used to study the statistical mechanics of the model. The transfer integral method show that the system presents a thermal denaturation and that discreteness effects are large enough to increase significantly the denaturation temperature. The self-consistent phonons method, including a second order correction, emphasizes the dominant effects of the nonlinearity in the precursor effects in the vicinity of the denaturation. Moreover, an important contribution of this study to statistical mechanics is the demonstration that a simple unidimensional system with a nonlinear substrate potential and an anharmonic coupling between nearest neighbors, can support a very sharp entropy driven transition.