

Petite Classe n° 3
Mardi 7 Février 2017

Applications de l'ensemble canonique

1 Elasticité entropique d'une fibre

Dans cet exercice on se propose d'étudier les propriétés d'une fibre élastique. La fibre est constituée de chaînes qui sont elles-mêmes formées par une séquence de maillons identiques, liés les uns aux autres. Chacun des maillons peut être dans divers états, à chacun desquels correspond une longueur du maillon. Ce sont les transitions entre ces états qui modifient la longueur totale de la fibre, et qui sont donc à l'origine de son élasticité.

Pour étudier l'élasticité de la fibre, nous la schématisons par le modèle suivant. Elle comprend N éléments (N grand), dont chacun peut apparaître dans deux états, un état court de longueur $l - a$, et un état long de longueur $l + a$. On suppose pour simplifier que les énergies des deux états sont les mêmes, et que l'interaction d'accrochage entre maillons ne dépend pas de leur état. Moyennant un choix convenable pour l'origine des énergies, on peut donc supposer que l'énergie totale de la chaîne est nulle dans chacun de ses 2^N microétats possibles. La chaîne est placée dans un thermostat à température T . Sa longueur totale L est maintenue en appliquant une tension f à l'extrémité, par exemple en accrochant un poids au bout de la fibre.

1. On se place dans l'ensemble canonique pour l'ensemble fibre-poids. Calculer l'énergie du système pour une configuration de la chaîne.
2. Déterminer la fonction de partition dans l'ensemble canonique.
3. Déterminer la longueur moyenne de la fibre en fonction de la température et de la tension f . Ceci constitue l'équation d'état de la fibre.
4. Calculer l'entropie du système.
5. Etudier le comportement de la longueur en fonction de la tension à température donnée. Comment varie le module d'élasticité en fonction de la température ?
6. Que se passe-t-il si l'on réchauffe la fibre à tension donnée ? Si on la détend adiabatiquement (c'est à dire, sans contact avec le thermostat) ?
7. Remarquez-vous un lien avec le modèle de paramagnétisme étudié à la PC n° 1 ?

2 Dénaturation de l'ADN

La molécule d'ADN est formée de deux polymères ; chacun d'entre eux porte une séquence de bases, A,C,G,T, qui s'apparient pour former la célèbre double hélice. La structure est stabilisée par les liaisons hydrogène entre bases complémentaires : A-T et C-G, qui comportent deux et trois liaisons hydrogène, respectivement. Dans certaines conditions (fluctuations thermiques, présence de certaines enzymes associées par exemple à la réplication ou à la transcription) ces liaisons peuvent s'ouvrir et la molécule se transforme, partiellement ou entièrement, dans la forme simple-brins (voire Fig. 1). Cette ouverture s'appelle dénaturation.

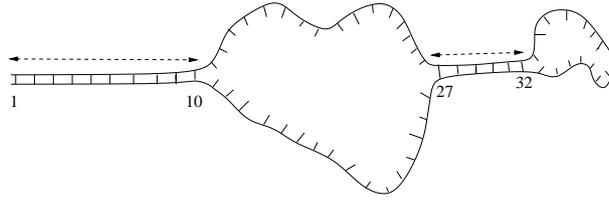


FIGURE 1 – Une représentation schématique de l’ouverture de la molécule d’ADN. Les deux parties contenant les paires de bases $[1,10]$ d’une part, et $[27,32]$ d’autre part, sont des portions fermées ; les autres paires de base sont dans l’état ouvert et forment deux ‘simples brins’. On a ici trois points de jonction entre parties ouvertes et fermées, entre les bases 10 et 11, entre 26 et 27, et entre 32 et 33. Dans l’espace, les portions fermées adoptent la structure en double hélice.

L’objet de ce problème est d’étudier le processus de dénaturation dû aux fluctuations thermiques, en considérant d’abord un modèle très simple et ensuite prenant en compte de manière plus fine la physique du problème. Dans la suite on négligera la nature des bases complémentaires et leurs différentes énergies de liaison.

2.1 Paires de bases indépendantes

Une paire de bases peut être dans deux états : ouvert, lorsqu’elle ne forme pas de liaisons hydrogène, ou fermé, dans le cas contraire. On considère chacune des N paires de bases qui se correspondent sur les deux brins d’ADN comme étant indépendante des autres paires. L’énergie de référence est choisie comme celle de l’état ouvert, qui a donc une énergie nulle. L’état fermé a une énergie $E(T)$ qui dépend de la température. Nous allons traiter cette énergie de manière phénoménologique, postulant pour sa dépendance fonctionnelle la forme suivante :

$$E(T) = 4k_B(T - T_*) \quad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Ce comportement est valable dans la région de températures comprise entre 330 et 370 K et la température d’inversion T_* est typiquement égale à 350 – 360K. Il sera commode d’utiliser la variable

$$s = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (2)$$

1. Quelle est l’expression de la fonction de partition z d’une paire de bases en fonction de s ?
2. Quelle est l’expression de la fonction de partition Z de la molécule en fonction de s ?
3. Soit θ la probabilité qu’une paire de bases donnée soit ouverte. Calculer θ en fonction de s .
4. On considère r paires de bases consécutives données. Quelle est la probabilité qu’elles soient toutes dans l’état ouvert ?
5. La figure 2 montre une mesure expérimentale de θ en fonction de T . Quelle valeur de T_* obtient-on ? A partir de cette courbe, donner une estimation de la pente $d\theta/dT$ à T_* et la comparer à celle prédite par le modèle.

2.2 Modèle de dénaturation avec points de jonction

Dans cette partie, on considère comme dans le modèle précédent que chaque paire de bases peut être ouverte ou fermée, avec une énergie égale à 0 pour l’état ouvert, à $E(T)$ pour l’état fermé. On rajoute à ce modèle un nouvel élément : lorsque la chaîne possède un ‘point de jonction’ entre portions ouvertes

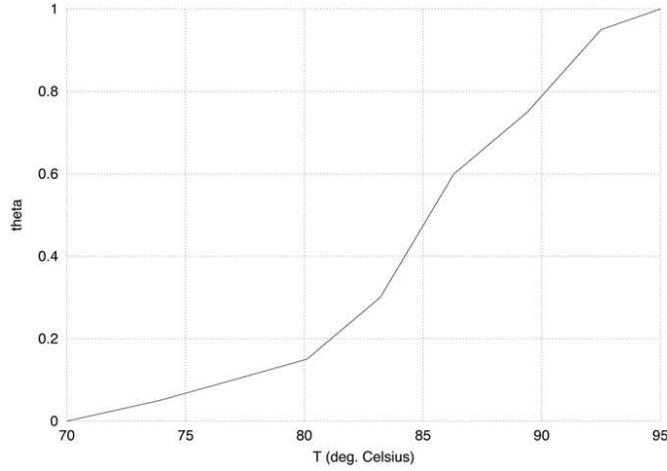


FIGURE 2 – L’absorption dans l’ultra-violet de l’ADN n’est pas la même pour des paires de bases ouvertes ou fermées. En utilisant cette différence, on peut mesurer expérimentalement la proportion θ de paires de bases ouvertes. La figure montre une mesure de θ en fonction de la température, pour un fragment d’ADN contenant 1630 paires de bases.

et fermées, c’est-à-dire lorsque deux paires de bases successives sont, l’une ouverte, l’autre fermée, ceci coûte une énergie effective $\epsilon > 0$ (qui peut dépendre de la température). On pose

$$\sqrt{\sigma} = \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Les deux paramètres caractérisant ce modèle sont donc s et σ , définis en (2,3); σ est toujours inférieur à 1.

On considère une molécule comportant k paires de bases, telle que la k -ième et dernière paire de bases est contrainte à être dans l’état ouvert. On appelle $Z_1^{(k)}$ la fonction de partition correspondante. Soit de même $Z_2^{(k)}$ la fonction de partition de cette molécule lorsque la k -ième paire de bases est contrainte à être dans l’état fermé.

1. Préliminaires :

- (a) Dans une configuration donnée, soit N_o le nombre de paires de bases dans l’état ‘ouvert’, N_f le nombre dans l’état ‘fermé’ (avec donc $N_o + N_f = N$), et N_j le nombre de points de jonction entre portions de la chaîne ouverte et fermée. Quelle est l’expression de l’énergie de cette configuration ? Montrer que la fonction de partition s’écrit comme

$$Z^{(N)} = \sum_C s^{N_o} \sigma^{N_f} \quad (4)$$

où C sont les différentes configurations de la chaîne.

- (b) Quelle est l’expression de la fonction de partition $Z^{(k)}$ d’une molécule comportant k paires de bases en termes de $Z_1^{(k)}$ et $Z_2^{(k)}$?
- (c) Calculer $Z_1^{(1)}$ et $Z_2^{(1)}$.
- (d) Calculer $Z_1^{(2)}$ et $Z_2^{(2)}$.

2. Récurrence et formules générales :

- (a) Montrer que $Z_1^{(k+1)}$ et $Z_2^{(k+1)}$ s'expriment comme combinaisons linéaires de $Z_1^{(k)}$ et $Z_2^{(k)}$, sous la forme :

$$\begin{pmatrix} Z_1^{(k+1)} \\ Z_2^{(k+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z_1^{(k)} \\ Z_2^{(k)} \end{pmatrix} \quad (5)$$

et calculer les éléments de matrice $M_{11}, M_{12}, M_{21}, M_{22}$ en fonction de s et σ .

- (b) On dénote par λ_{\pm} les valeurs propres de \mathbf{M} , ordonnées : $0 < \lambda_- < \lambda_+$ (le fait que les deux valeurs propres sont positives sera vérifié plus loin). On admettra ici que :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z^{(N)} = \log \lambda_+ . \quad (6)$$

On dénote par $\theta = \langle N_o \rangle / N$ la valeur moyenne de la fraction des paires de bases ouvertes à l'équilibre thermique. Montrer que

$$1 - \theta = (1/N) \partial \log Z^{(N)} / \partial \log s . \quad (7)$$

3. Résultats

- (a) Calculer λ_+ , en déduire l'énergie libre par paire de bases de la molécule dans la limite N grand.
 (b) Montrer que la fraction moyenne de paires de bases ouvertes est

$$\theta = 1 - s \frac{1 + (s - 1 + 2\sigma)/\sqrt{A}}{1 + s + \sqrt{A}} , \text{ où } A = (s - 1)^2 + 4s\sigma \quad (8)$$

- (c) Montrer que, pour $\sigma = 1$, on retrouve bien le résultat pour θ obtenu dans la première partie.
 (d) Quelle est la forme de la fonction $\theta(s)$ pour $\sigma = 0$? Commenter.
 (e) On suppose que $\sigma \ll 1$, et on s'intéresse à l'allure de la fonction $\theta(s)$. Que valent $\theta(0), \theta(1)$, et $\lim_{s \rightarrow \infty} \theta(s)$? Calculer $\left. \frac{d\theta}{ds} \right|_{s=1}$. Quelle est la différence qualitative entre la courbe $\theta(s)$ et celle que nous avons obtenue dans le modèle de la partie I?
 (f) On considère de nouveau la courbe expérimentale (2) donnant θ en fonction de T . En supposant toujours que la relation entre s et T est celle de (2), déduire quelle valeur approximative de σ , dans notre modèle, correspond aux données expérimentales.