



Interactions polymères-membranes: une approche locale

Thomas Bickel

► To cite this version:

Thomas Bickel. Interactions polymères-membranes: une approche locale. Biophysique [physics.bioph]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2001. Français. NNT: . tel-00002391v1

HAL Id: tel-00002391

<https://theses.hal.science/tel-00002391v1>

Submitted on 12 Feb 2003 (v1), last revised 12 Feb 2003 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat
de l'Université Louis PASTEUR
STRASBOURG I

présentée par
Thomas BICKEL

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université STRASBOURG I

Spécialité : Physique

**INTERACTIONS POLYMERES-MEMBRANES :
UNE APPROCHE LOCALE**

Thèse soutenue le 6 Juin 2001 devant le jury composé de :

M.	Jean-François JOANNY	Président
M.	Loïc AUVRAY	Rapporteur
M.	Bertrand FOURCADE	Rapporteur
Mme	Andrea LIU	Examineur
M.	Jean-Baptiste FOURNIER	Membre Invité
M.	Christian LIGOURE	Membre Invité
M.	Carlos MARQUES	Directeur de Thèse

Remerciements

Dernière touche au manuscrit, les remerciements n'en sont pas moins importants : en général, c'est par là que commence — voire s'achève ! — la lecture. Importants peut-être aussi parce qu'il s'agit de la seule partie non scientifique avant 150 pages de texte on ne peut plus neutre, déséquilibre flagrant quand on sait ce qu'impliquent ces trois années sur le plan humain.

Je ne sais pas s'il existe un ordre officiel, mais on commence en général par citer les membres du jury et en particulier les rapporteurs. En fait, c'est à eux qu'est revenu le rôle fastidieux de lecteur attentif puis de juge impartial, je tiens donc à les en remercier vivement.

Un membre un peu particulier du jury est le directeur de thèse, la soutenance étant peut-être la seule occasion où celui-ci ne pose pas de questions ! Je crois avoir appris énormément au cours de nos nombreuses discussions scientifiques, mais ce sont avant tout ses qualités humaines et sa façon de voir la science qui font que je vais garder un très bon souvenir de cette période.

Bien évidemment, une thèse implique un environnement, que l'on pourrait presque qualifier de microcosme : le laboratoire. Donc, un grand merci à toute l'équipe du LDFC, en particulier à son directeur pour m'avoir accueilli, aux personnes qui étaient là et qui sont parties, aux autres qui sont restés fidèles à la maison, sans oublier ceux qui viennent d'arriver.

Autour du laboratoire, il y a ... d'autres laboratoires. En particulier, l'ICS "ma seconde maison", avec sa bande de physiciens en herbe mais aussi les autres avec qui j'ai pu échanger des idées de toute nature. Et puis une petite pensée pour les physiciens mous ou durs que j'ai pu rencontrer en diverses occasions, qu'ils soient strasbourgeois ou autre, voire même chimistes ou encore biologistes.

Enfin, au-delà des laboratoires, il y a la vraie vie. Les connaissances, les amis, la famille, qui ont tous, sans en être nécessairement conscient, joué à leur échelle un rôle important et rendu cette période ma foi fort agréable. Mais je ne pouvais pas finir sans remercier les tartineurs(-euses) officiels, les déboucheurs de bouteilles, les apprentis patissiers(-ières), et bien sûr l'imprimeur-relieur ! Bref, encore un grand merci à tous ...

Table des matières

Introduction	1
1 Physique statistique des membranes fluides	5
1.1 Propriétés des membranes fluides	6
1.2 Mécanique statistique des membranes	9
1.2.1 Description thermodynamique	9
1.2.2 Hamiltonien de Canham-Helfrich	9
1.2.3 Spectre de fluctuations	12
2 Renormalisation des constantes élastiques	15
2.1 Evaluation des constantes effectives	16
2.2 Déplétion de particules mésoscopiques	18
2.2.1 Déplétion d'objets rigides	19
2.2.2 Déplétion de chaînes flexibles	22
2.3 Adsorption de polymères	23
2.4 Membrane décorée	26
2.4.1 Quelques mots concernant les brosses	26
2.4.2 Régime dilué : évaluation des fonctions de partition	27
2.4.3 Constantes élastiques effectives	32
2.4.4 Boucles : inversion de la courbure spontanée	34
2.4.5 Effet du volume exclu	38
2.4.6 Quelques résultats expérimentaux	38

3	Chaînes greffées : pression, déformation et interactions	41
3.1	Quelques idées simples	43
3.1.1	Polymère greffé comme inclusion rigide	43
3.1.2	Polymère greffé comme défaut ponctuel	45
3.2	Pression exercée par une chaîne Gaussienne greffée	46
3.2.1	Calcul perturbatif de la fonction de partition	46
3.2.2	Pression entropique	49
3.2.3	Expression en transformée de Fourier	51
3.2.4	Fonction de Green au premier ordre	52
3.3	Profils de déformation	53
3.3.1	Membrane librement suspendue	53
3.3.2	Membrane adsorbée	56
3.3.3	Membrane dans un potentiel harmonique	59
3.4	Potentiel d'interaction	62
3.4.1	Inclusions et interactions de Casimir	63
3.4.2	Potentiel d'interaction entre deux polymères greffés	64
3.4.3	Interactions à N corps	66
3.4.4	Comparaison inclusions-polymères	67
3.5	Résultats expérimentaux	68
4	Systèmes en interaction	73
4.1	Interactions électrostatiques	74
4.1.1	Charge image et pression électrostatique	74
4.1.2	Electrostatique des milieux diélectriques	75
4.1.3	Pression de Maxwell	76
4.1.4	Polymère chargé	76
4.1.5	Effet des contre-ions	78
4.1.6	Bicouche d'épaisseur finie	79
4.2	Effet du volume exclu	81
4.2.1	Relation entre pression et concentration	81
4.2.2	Arguments d'échelle	82
4.2.3	Comparaison aux simulations	83

4.2.4	Interactions revisitées	86
4.2.5	Agrégats en étoile	92
4.3	Chaîne dans un potentiel extérieur	95
4.4	Interactions hydrodynamiques	97
4.5	Effet du confinement	100
5	Spectre de fluctuations d'une membrane décorée	103
5.1	Fonction de partition au deuxième ordre	104
5.1.1	Développement perturbatif	104
5.1.2	Hamiltonien effectif	106
5.1.3	Comportement asymptotique de la fonction de corrélation	107
5.1.4	Quelques mots sur la dynamique du système	109
5.1.5	Propriétés élastiques des membranes décorées revisitées	111
5.2	Phase lamellaire de membranes	113
5.2.1	Interactions intermembranaires	114
5.2.2	Propriétés élastiques des phases lamellaires	117
5.2.3	Facteur de structure	118
5.3	Phase lamellaire décorée	120
5.3.1	Effet des inclusions	120
5.3.2	Effet des polymères	122
5.4	Quelques commentaires	124
	Conclusion	129
	Bibliographie	133

Introduction

Les propriétés interfaciales des solutions de polymères ont été étudiées de manière extensive, du point de vue théorique, expérimental et numérique, depuis les débuts de la physique des polymères. La raison de cet intérêt réside dans les nombreuses applications industrielles qui font largement appel aux processus d'adsorption ou de déplétion, ainsi qu'aux propriétés de mouillage induites par les macromolécules. Le problème des chaînes neutres greffées à une interface a donné lieu à une vaste littérature, et l'on peut considérer que leurs propriétés d'équilibre sont désormais bien connues.

D'un autre côté, les physiciens se sont intéressés depuis le début des années 1970 aux membranes fluides. Les caractéristiques de ces surfaces fluctuantes constituent en quelque sorte l'extension à deux dimensions des propriétés des polymères. On rencontre ces objets dans de nombreux domaines, allant de la cosmétique à l'industrie alimentaire ou des détergents. Les membranes fluides sont également utilisées comme modèle d'étude des membranes biologiques, mais aussi comme vecteurs potentiels de médicaments dans l'industrie pharmaceutique, sous forme de liposomes. Le problème qui se pose alors est de protéger les liposomes de l'éradication rapide par le système immunitaire. Ceci peut être réalisé en décorant leur surface de polymères, créant ainsi une barrière stérique qui repousse les anticorps.

Les interactions polymères-membranes ont été considérées plus récemment. L'insertion d'objets macromoléculaires (polymères, colloïdes, ...) dans les systèmes de membranes fluides mène souvent à des changements importants du comportement macroscopique des solutions : séparation de phase, augmentation ou diminution de la viscosité, ... Ces changements sont dus aux modifications que les macromolécules induisent aussi bien sur les propriétés élastiques de chaque membrane que sur les interactions intermembranaires. La compréhension de ces modifications, au niveau individuel et collectif, est l'élément indispensable à la description de ces systèmes. Les interactions polymères-membranes gouvernent également les propriétés des membranes biologiques. Celles-ci sont décorées de nombreux polymères, qui assurent la tenue mécanique des cellules ou qui interviennent dans les interactions avec le milieu environnant (adhésion cellulaire, intégration de protéines, ...). L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les effets entropiques lorsque l'on confine une chaîne polymère au voisinage d'une surface déformable.

Nous rappelons succinctement dans le premier chapitre les propriétés d'équilibre des membranes fluides. Nous résumons dans le chapitre suivant les résultats obtenus par différents groupes pour des systèmes de membranes en interaction avec des objets mésoscopiques, ce qui nous permet d'introduire au fur et à mesure les propriétés des polymères en solutions. L'approche classique de ce type de problème consiste à évaluer la contribution à l'énergie de surface, qui est interprétée en termes de renormalisation des constantes élastiques caractérisant la membrane. La dernière décennie a vu cette idée appliquée à l'adsorption ou la déplétion de polymères, à la déplétion de particules colloïdales (bâtonnets, billes), mais aussi au cas de polymères greffés.

Cependant, ces approches de type champ moyen ne tiennent pas du tout compte du caractère local de l'interaction polymère-membrane. Dans le cas d'une chaîne dont les deux extrémités sont ancrées sur la surface, nous montrons qu'il existe un couplage non trivial entre les conformations de la macromolécule et de la membrane. Nous reprenons ensuite au chapitre 3 le problème d'une chaîne greffée par l'une de ses extrémités, dans le régime "champignon" : l'effet du polymère n'est alors certainement pas le même aux échelles plus petites ou aux échelles plus grandes que le rayon de giration. Nous menons une étude plus fine du système grâce à un développement perturbatif de la fonction de partition du polymère. Quand une chaîne approche une paroi répulsive, certaines configurations permises en volume ne sont plus réalisables : l'idée centrale de ce travail est de noter que cette réduction d'entropie engendre une pression non homogène sur la paroi, dans une région comparable à la taille du polymère.

Nous calculons la pression entropique exercée par une chaîne Gaussienne, puis la déformation de la membrane qui en résulte : la surface adopte un profil déterminé par l'équilibre entre la contrainte appliquée par le polymère et les forces de rappel (tension de surface, rigidité de courbure, électrostatique, ...). Une conséquence directe de ces déformations est l'apparition d'un potentiel d'interaction entre les chaînes, transmis par le champ de courbure de la membrane.

Une question importante qui se pose alors est de savoir si l'on peut contrôler cette pression. Dans le chapitre 4, nous donnons quelques idées sur l'influence de la qualité du solvant, de l'architecture des molécules, ou des interactions Coulombiennes, hydrodynamiques, ... La dernière partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'influence des polymères greffés sur le spectre de fluctuations d'une bicouche, résultat que nous appliquons au calcul du paramètre de Caillé d'une phase lamellaire décorée. Enfin, nous donnons en conclusion quelques idées quant aux extensions possibles de ce travail.

Chapitre 1

Physique statistique des membranes fluides

Initialement, l'intérêt des physiciens pour les membranes fluides vient de la biologie. La membrane plasmique sépare le contenu de la cellule et son environnement extérieur, tout en maintenant des échanges sélectifs entre les deux milieux. L'appareil de Golgi et le réticulum endoplasmique divisent l'intérieur de la cellule en de nombreux compartiments. Ce partitionnement a pour effet de réduire le nombre d'espèces interagissant directement et d'autoriser la formation de gradients de concentration et de pH. Depuis les expériences fondatrices de Langmuir en 1905, puis de Gorter et Grendel en 1925, il est apparu que toutes les membranes biologiques présentent une structure commune [1] : elles sont constituées de molécules lipidiques et protéiques, en proportions très variables, assemblées par des interactions non covalentes. En 1972, Singer et Nicolson ont proposé le modèle définitif de "mosaïque fluide" [2] : ce modèle décrit les membranes biologiques comme des bicouches lipidiques fluides, constituant un solvant pour les protéines membranaires – voir la figure 1.1. Ces protéines jouent un rôle actif dans l'élaboration de gradients électrochimiques grâce aux canaux ioniques, ainsi que dans la réception et la conversion de signaux provenant de l'environnement de la cellule. Dans le même temps, les caractères fluide et bidimensionnel des membranes sont des attributs physiologiques importants car ils autorisent des processus biochimiques efficaces, en permettant aux protéines de diffuser et d'interagir en surface.

Les solutions de molécules tensioactives présentent une grande variété de structures [3, 4] : micelles, vésicules, structures ordonnées (cubique, hexagonale, ...), désordonnées (phase éponge) ... La phase lamellaire, consistant en un empilement périodique de bicouches, est très intéressante du point de vue

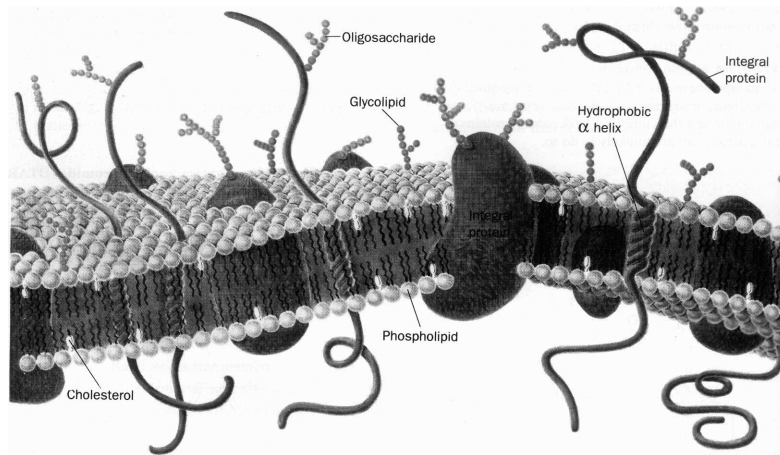


FIG. 1.1 – *Représentation schématique de la membrane plasmique : la bicouche lipidique constitue un solvant pour les protéines membranaires [5].*

industriel. Il est donc important de pouvoir contrôler la stabilité de cette phase, ainsi que ses propriétés mécaniques. A une époque où l'on cherche à minimiser la taille des récipients et à maximiser l'apport en tensioactifs ou autres molécules, il est important de pouvoir disposer d'une phase fluide qui puisse à la fois être facilement versée et pompée, mais aussi avec une région de stabilité importante dans le diagramme de phase, ce qui permet la dilution sans trop modifier le comportement rhéologique.

Dans cette partie, nous présentons les principales caractéristiques des membranes fluides, l'exemple des membranes biologiques nous permettant d'illustrer les propriétés de ces structures auto-assemblées. Nous introduisons ensuite la description thermodynamique des membranes en termes d'énergie de courbure.

1.1 Propriétés des membranes fluides

La nature amphiphile des constituants a été observée pour la première fois par Langmuir en 1905 : après dissolution d'une membrane de phospholipides, il a étudié l'arrangement en monocouche des molécules à l'interface eau-air. La technique de microbalance qu'il a alors mis au point a permis d'évaluer l'aire par tête polaire à environ $50\text{\AA}^2$ [1].

Les molécules tensioactives qui constituent les membranes possèdent une tête hydrophile et une ou deux queues hydrophobes. L'hydrophobicité est de nature principalement entropique : la partie non polaire modifie le réseau de molécules d'eau environnant, le coût énergétique étant de d'environ $k_B T$

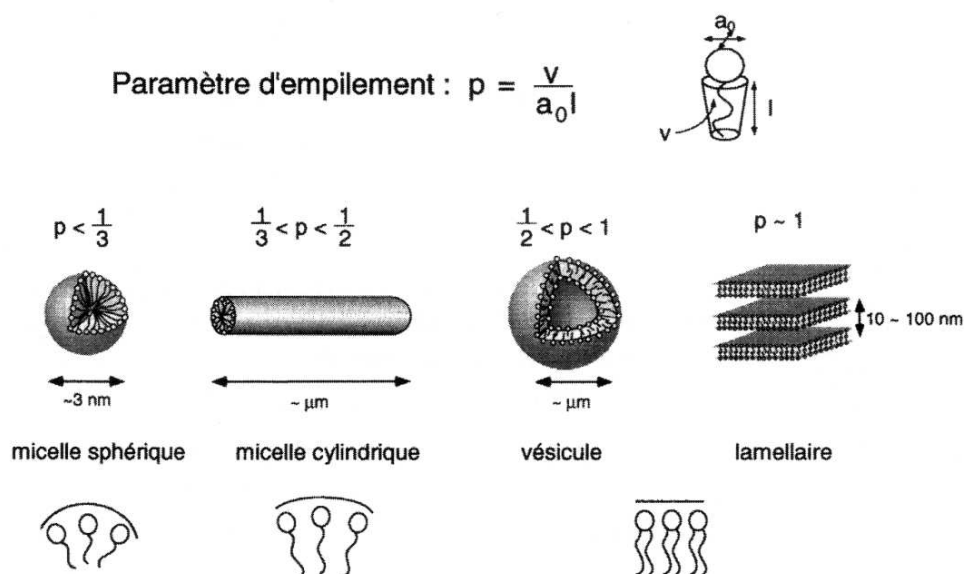


FIG. 1.2 – Structure d'auto-assemblage de molécules tensioactives, en fonction du paramètre d'empilement [6].

par atome de carbone. Les queues sont constituées de chaînes hydrocarbonées apolaires, de longueur variable, généralement de 12 à 24 atomes de carbones. En milieu aqueux, les molécules amphiphiles ont alors tendance à s'agréger soit sous forme des micelles, soit en s'arrangeant en double couche. Ce polymorphisme peut s'expliquer en termes géométriques, comme illustré sur la figure 1.2 [6].

Le caractère auto-assemblé des membranes fluides est à l'origine des propriétés physiques particulières des ces systèmes, que nous décrirons par la suite. L'organisation en bicouche des membranes biologiques a été mise en évidence en 1925 par une expérience de Gorter et Grendel dont le principe est étonnamment simple : les lipides de la membrane de globules rouges étaient extraits à l'acétone, puis déposés à la surface d'une cuve d'eau. Utilisant les techniques de Langmuir, ils ont alors établi que l'aire de la monocouche ainsi obtenue était environ deux fois supérieure à celle des globules rouges de départ [7].

Les membranes biologiques sont généralement dans une phase fluide : en particulier, une contrainte de cisaillement n'a aucun effet sur la membrane. Le coefficient de diffusion d'un lipide dans la bicouche est typiquement de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire qu'une molécule diffuse en une seconde sur une distance micrométrique [5]. Néanmoins, lorsque la température est abaissée sous une température de

transition T_m , la bicouche passe de l'état liquide à un état ordonné. Cette température de transition dépend de nombreux paramètres, comme la longueur des chaînes hydrocarbonées, le degré de saturation des chaînes ou la concentration en impuretés, comme le cholestérol. Les propriétés de cette phase gel sont complètement différentes de la phase fluide. Or il semble que la fluidité de la membrane soit importante du point de vue biologique : il a été montré dans certains cas que les processus de transport membranaire et les activités enzymatiques cessent lorsque la viscosité de la bicouche dépasse un certain seuil. Ceci est observable chez certains organismes hétérothermes, qui modifient la composition en acides gras de leur membrane plasmique en réponse aux variations de température [7].

Pour assurer le transport des macromolécules à travers les membranes, la cellule utilise le fait que la topologie des membranes fluides peut changer. Lors du processus d'endocytose, les doubles couches de deux membranes adhèrent puis fusionnent, alors que pour l'exocytose deux monocouches de la membrane adhèrent pour donner naissance à une vésicule. Par exemple, les cellules productrices d'insuline enferment les protéines dans des vésicules de sécrétion spécialisées ; en réponse à des signaux extracellulaires, ces vésicules fusionnent avec la membrane plasmique et libèrent l'insuline dans le milieu extérieur. Une caractéristique importante lors de ces processus est que les macromolécules sont enfermées dans des vésicules et ne se mélangent pas aux autres organites. De plus, les vésicules sont conçues pour ne fusionner qu'avec des membranes spécifiques, c'est-à-dire de façon très ciblée [7]. Les changements de topologie, présents dans les processus biologiques, sont aussi observés dans de nombreux systèmes de membranes artificielles.

De façon générale, les membranes fluides sont intéressantes pour le physicien à plusieurs titres [8] :

- ce sont des systèmes bidimensionnels montrant de nouvelles propriétés élastiques.
- elles présentent un véritable challenge dans la description de processus d'auto-organisation et de changement de topologie.
- il est possible de fabriquer des systèmes modèles composés d'un nombre restreint de lipides et protéines et d'étudier les fonctions spécifiques des membranes au niveau moléculaire.
- la gamme des applications concrètes impliquant des systèmes de membranes est très large : cosmétique, médicaments, ...

1.2 Mécanique statistique des membranes

Les molécules amphiphiles sont constituées d'une partie hydrophile et d'une queue hydrophobe. Par exemple, les chaînes lipidiques, formées d'une tête polaire liée à une queue hydrocarbonée, constituent une classe naturelle de ces molécules. De même, des copolymères diblocs constitués de deux chaînes de miscibilité différentes peuvent présenter un caractère tensioactif. En solution, ces molécules forment des structures moléculaires à l'échelle mésoscopique.

L'agrégation de ces molécules est un processus coopératif : le regroupement d'un nombre restreint de tensioactifs ne suffit pas à empêcher le contact des queues avec le milieu aqueux. De fait, il n'y a agrégation dans une solution diluée qu'à partir de la concentration micellaire critique (abrégée CMC). Au-delà de la CMC, la fraction volumique des petits objets en solution reste constante et la probabilité de trouver une molécule tensioactive dans un agrégat est très proche de l'unité. Pour la plupart des lipides, cette concentration est généralement inférieure à 10^{-6}M [5].

1.2.1 Description thermodynamique

Quels sont les paramètres pertinents dans la description des membranes fluides ? Du fait des fluctuations thermiques de la bicouche, il est impératif de dissocier son aire totale $\mathcal{A}_T$ de son aire projetée $\mathcal{A}_p$, qui sont deux variables thermodynamiques indépendantes [9]. L'aire totale ne peut être modifiée que par échange de molécules avec un réservoir ou par effet de dilatation. Des expériences d'aspiration par micropipette ont montré que les vésicules sont très résistantes aux déformations de compression et dilatation [10] : les membranes sont peu extensibles et peuvent donc être considérées comme incompressibles. La variable conjuguée à l'aire totale $\mathcal{A}_T$ est alors directement proportionnelle au potentiel chimique des tensioactifs. En revanche, l'aire projetée $\mathcal{A}_p$ dépend des contraintes appliquées : cisaillement, adhésion, ..., le paramètre conjugué étant une tension de surface. Une propriété primordiale des ces objets auto-assemblés est que, en l'absence de contraintes, l'aire projetée d'une membrane fluctuante s'adapte de façon à minimiser l'énergie et donc s'ajuste pour annuler la tension de surface. Notons que ce point n'est pas forcément vrai pour une surface fermée, comme par exemple une vésicule, où les fluctuations thermiques sont à l'origine de la tension [11, 12].

1.2.2 Hamiltonien de Canham-Helfrich

Au début des années 1970 a émergé l'idée selon laquelle les propriétés des membranes fluides sont gouvernées par l'énergie de courbure [13, 14, 15, 16]. La bicouche est décrite comme une surface

bidimensionnelle, définie par la donnée en tout point des deux courbures principales c_1 et c_2 . Canham propose en 1970 d'écrire la densité d'énergie locale sous la forme $c_1^2 + c_2^2$ [13]. Mais c'est Helfrich qui en 1973 suggère qu'aux faibles déformations, l'énergie de courbure s'exprime comme un développement à l'ordre quadratique en c_1 et c_2 [14]

$$\mathcal{H} = \int dS \left(\frac{\kappa}{2} (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right) . \quad (1.1)$$

Ce développement harmonique est valable tant que les rayons de courbure principaux sont beaucoup plus grands que l'épaisseur de la bicouche ou que la portée de interactions entre lipides. Les modules élastiques κ et $\bar{\kappa}$ ont la dimension d'une énergie. Les rôles de ces deux modules sont très distincts. La rigidité de courbure κ contrôle l'amplitude des fluctuations thermiques de la membrane. Les valeurs typiques de ce module varient de quelques $k_B T$ pour les membranes les plus souples à quelques dizaines de $k_B T$ pour les plus rigides, voir le tableau 1.3. La rigidité Gaussienne $\bar{\kappa}$ intervient dans les changements de topologie de la membrane, sa contribution à l'énergie est d'origine purement géométrique. En effet, d'après le théorème de Gauss-Bonnet, l'énergie associée à la courbure Gaussienne est une constante topologique : $\int dS c_1 c_2 = 4\pi(1-g)$, où g est le genre topologique de la surface ($g = 0$ pour une sphère et $g = 1$ pour un tore). $\bar{\kappa}$ peut donc être vu comme un potentiel chimique fixant la topologie de la membrane. La courbure spontanée c_0 reflète quant à elle une éventuelle asymétrie entre les deux monocouches.

Si la description d'une surface en termes des courbures principales est appropriée pour les géométries complexes, la représentation de Monge est plus naturelle pour une membrane presque plane. Un point de la surface est repéré par son altitude $z = h(x, y)$, où (x, y) sont les coordonnées de la projection sur le plan de référence. Dans cette représentation, la courbure moyenne est donnée par [4]

$$c_1 + c_2 = \frac{(1 + h_x^2)h_{yy} + (1 + h_y^2)h_{xx} - 2h_x h_y h_{xy}}{(1 + h_x^2 + h_y^2)^{3/2}} , \quad (1.2)$$

et la courbure Gaussienne s'écrit

$$c_1 c_2 = \frac{h_{xx} h_{yy} - 2h_{xy}^2}{(1 + h_x^2 + h_y^2)^2} , \quad (1.3)$$

où les dérivées partielles sont notées $h_x = \frac{\partial h}{\partial x}$ et $h_y = \frac{\partial h}{\partial y}$. Dans la limite des faibles gradients $|\nabla h| \ll 1$, ces expressions se simplifient en

$$c_1 + c_2 \approx \nabla^2 h \quad \text{et} \quad c_1 c_2 \approx h_{xx} h_{yy} - h_{xy}^2 . \quad (1.4)$$

Par exemple, une sphère de rayon R et tangente à l'origine peut être décrite localement par $h(x, y) = -(x^2 + y^2)/(2R)$, de tel sorte que, avec notre convention, sa courbure soit donnée par $\nabla^2 h = -2/R$.

Lipid	Temp. [°C]	κ [10^{-19} J]	Method
DMPC		1.15 ± 0.15	Flickering of quasi-spherical vesicles
DMPC	26	0.35–0.65	Flickering of quasi-spherical vesicles
DMPC	29	0.56 ± 0.06	Entropic tension, micropipet
G-DG		0.15–0.4	Flickering of quasi-spherical vesicles
DGDG		0.12–0.27	Fluctuations of planar pieces
DGDG	23	0.44 ± 0.03	Entropic tension, micropipet
DGDG		$0.1 \pm 20\%$	Entropic tension, electric field
SOPC	18	0.9 ± 0.06	Entropic tension, micropipet
SOPC	18	2.0	Tether formation, micropipet
DAPC	18	0.44 ± 0.05	Entropic tension, micropipet
DMPC		1.0–2.0	Flickering of tubular vesicles
EYPC		0.4–0.5	Flickering of quasi-spherical vesicles
EYPC		1.15 ± 0.15	Flickering of quasi-spherical vesicles
EYPC		0.8	Fluctuations of planar pieces
EYPC		$0.25 \pm 20\%$	Entropic tension, electric field
DLPC		$0.34 \pm 20\%$	Entropic tension, electric field
POPC		$0.25 \pm 20\%$	Entropic tension, electric field
DMPC:DPPC 1:1		0.38–0.49	Flickering of quasi-spherical vesicles
DMPC + 20% CHOL		2.1 ± 0.25	Flickering of quasi-spherical vesicles
DMPC + 30% CHOL		4.0 ± 0.8	Flickering of quasi-spherical vesicles
SOPC:CHOL	15	2.46 ± 0.39	Entropic tension, micropipet

FIG. 1.3 – Valeur du module de courbure pour différents type de lipides, ainsi que la technique expérimentale utilisée [17].

1.2.3 Spectre de fluctuations

L'amplitude des fluctuations de la membrane est entièrement gouvernée par la rigidité de courbure κ . En introduisant la représentation de Fourier à deux dimensions $\tilde{h}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})$, le terme de courbure Gaussienne n'intervient plus et l'énergie (1.1) s'écrit au deuxième ordre en h

$$\mathcal{H} = \frac{\kappa}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) q^4 . \quad (1.5)$$

Les fluctuations de hauteur sont alors données par le théorème d'équipartition de l'énergie

$$\langle \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) \rangle = \mathcal{S} \frac{k_B T}{\kappa q^4} , \quad (1.6)$$

où $\mathcal{S}$ est l'aire totale de la membrane. Il est justifié de négliger les termes d'ordre supérieur en h dans le développement de la courbure moyenne tant que $\langle (\nabla h)^2 \rangle \ll 1$. Avec la fonction de corrélation précédente, on trouve

$$\langle (\nabla h)^2 \rangle \propto \frac{k_B T}{\kappa} \ln \left(\frac{L}{a} \right) , \quad (1.7)$$

où L est l'extension latérale de la membrane et a une distance microscopique (ici la racine carrée de l'aire par tête polaire, typiquement quelques Å). Par conséquent, la notion de membrane presque plane n'a de sens que pour $L \ll \xi_p$, où la longueur de persistance $\xi_p = a \exp(-\frac{4\pi\kappa}{3k_B T})$ introduite par de Gennes et Taupin [18] est aussi la longueur caractéristique sur laquelle disparaissent les corrélations d'orientation de la membrane

$$\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{0}) \rangle \sim e^{-r/\xi_p} , \quad (1.8)$$

où le vecteur $\mathbf{n}$ définit localement la normale à la surface.

Les fluctuations thermiques influent également sur les propriétés élastiques de la membrane. Par exemple, des calculs de renormalisation montrent que, si la rigidité de courbure est indépendante de l'extension latérale L à $T = 0$, elle devient une fonction décroissante de L à température finie [1]

$$\kappa(L) = \kappa - \frac{3k_B T}{4\pi} \ln \left(\frac{L}{a} \right) \quad (1.9)$$

L'image physique qui émerge ici est celle d'une membrane lisse aux échelles inférieures à ξ_p et froissée aux échelles supérieures. Les valeurs typiques mesurées des rigidités de courbures, allant de 10 à 25 $k_B T$, impliquent des longueurs de corrélation astronomiques $\xi_p \simeq a \exp(60 - 150)$. Ceci montre que le concept de membrane presque plane a un sens pour ces bicouches. Néanmoins, étant donné la forte sensibilité par rapport aux petites variations de κ , la situation est moins claire pour les membranes très flexibles (κ de l'ordre de $k_B T$). Nous supposons toujours par la suite que les membranes sont courbées sur des échelles très inférieures à la longueur de persistance.

Chapitre 2

Renormalisation des constantes élastiques

Les conformations d'équilibre d'une membrane fluide sont gouvernées par les deux modules de courbure κ et $\bar{\kappa}$ [14]. Ces conformations minimisent l'énergie de Helfrich (1.1) tout en respectant certaines contraintes — conservation du volume ou de l'aire totale par exemple. Les approches développées pour déterminer les formes d'équilibre consistent alors soit à résoudre explicitement les équations d'Euler-Lagrange correspondantes, soit à utiliser des techniques variationnelles parmi des classes de solutions. Le succès de la théorie phénoménologique de Helfrich est d'avoir su expliquer et prédire la diversité des formes, parfois inattendues, observées expérimentalement. Pour une revue détaillée, on se rapportera à la référence [9].

Un problème majeur de la physico-chimie des tensioactifs est de contrôler la forme et la topologie des membranes. Les transitions entre différentes géométries sont gouvernées par un petit nombre de paramètres : température, pression osmotique, concentrations ioniques, $\dots$, mais ces paramètres ne sont pas toujours ajustables et il peut être plus intéressant d'agir directement sur les constantes élastiques. Dans cet esprit, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont porté récemment sur la contribution de solutions de polymères à l'énergie de surface des bicouches. Nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant i) la déplétion de polymères rigides et flexibles, et ii) l'adsorption de polymères. Nous considérons ensuite le cas qui nous intéresse plus particulièrement, celui des chaînes greffées, pour différentes architectures des molécules.

2.1 Evaluation des constantes effectives

Au voisinage d'une interface, les propriétés d'une solution de particules colloïdales sont modifiées sur une longueur caractéristique fixée typiquement par la taille des objets. L'approche que nous détaillons tout au long de ce chapitre suppose que l'excès d'énergie de surface, dû à la présence d'autres objets à proximité de la membrane, peut être développé en puissances de la courbure $R^{-1} \ll 1$. La renormalisation des constantes de rigidité s'obtient alors simplement par identification des différents termes du développement de Helfrich. Nous supposons la membrane initialement sans courbure spontanée : $c_0 = 0$.

Formellement, le développement analytique de la contribution des polymères à l'énergie de surface du système s'écrit, pour une géométrie sphérique (indice $i = s$) ou cylindrique (indice $i = c$)

$$\gamma_i(R) = \lambda_i + \frac{\mu_i}{R} + \frac{\nu_i}{R^2} . \quad (2.1)$$

Très généralement, on peut noter le résultat géométrique $\mu_s = 2\mu_c$: pour un rayon donné, la courbure d'une sphère est le double de celle d'un cylindre. En se rapportant au cas plan, la densité d'énergie libre effective d'une membrane, c'est-à-dire la densité d'énergie tenant compte des interactions polymères-membranes, s'écrit pour la sphère et pour le cylindre

$$\Delta f_s(R) = h_s(R) + \Delta \gamma_s(R) = -\frac{4\kappa \Delta c_0}{R} + \frac{2\kappa_{eff} + \bar{\kappa}_{eff}}{R^2} , \quad (2.2)$$

$$\Delta f_c(R) = h_c(R) + \Delta \gamma_c(R) = -\frac{2\kappa \Delta c_0}{R} + \frac{\kappa_{eff}}{2R^2} , \quad (2.3)$$

où h_i est l'énergie de la membrane seule et où l'on a supposé $(\kappa_{eff} - \kappa)/\kappa \ll 1$. La contribution aux constantes élastiques se déduit alors par identification des différents ordres. On tire du terme linéaire en $1/R$ la courbure spontanée induite

$$\Delta c_0 = \frac{\mu_s}{4\kappa} = \frac{\mu_c}{2\kappa} . \quad (2.4)$$

Une contribution positive signifie que la membrane préfère se courber *vers* la solution, une sphère ayant avec notre convention une courbure négative. Dans le cas où les deux côtés de la membrane sont exposés, l'excès d'énergie de surface s'écrit $\Delta \gamma_i = \Delta \gamma_i(R) + \Delta \gamma_i(-R)$. Ceci implique pour la contribution aux constantes élastiques

$$\Delta \kappa = \kappa_{eff} - \kappa = 4\nu_c , \quad (2.5)$$

$$\Delta \bar{\kappa} = \bar{\kappa}_{eff} - \bar{\kappa} = 2\nu_s - 8\nu_c . \quad (2.6)$$

Cette approche très générale a été appliquée dans de nombreux cas, et nous présentons maintenant les résultats obtenus par différents groupes sur la renormalisation des constantes élastiques de membranes causée par la déplétion et l'adsorption de polymères. Ceci nous permet au passage d'illustrer les méthodes classiques employées dans la description des macromolécules. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de référence sur le sujet pour un traitement plus détaillé [19, 20, 21, 22].

Avant d'appliquer cette approche aux différents systèmes, il est important de noter que les interactions avec la courbure locale peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la stabilité des membranes. Supposons en effet que les interactions entre les objets, que nous désignons sous le terme générique d'inclusions, et la bicouche soient telles que les inclusions préfèrent les zones de forte courbure. Il est alors naturel d'introduire un couplage linéaire entre la courbure locale $C = c_1 + c_2$ et la fraction surfacique de molécules ϕ . La bicouche décorée peut être décrite par la fonctionnelle d'énergie libre

$$\mathcal{F}[C, \phi] = \int dS \left(\frac{\kappa}{2} C^2 - \alpha \phi C + \frac{\beta}{2} (\phi - \phi_0)^2 \right) . \quad (2.7)$$

Le premier terme correspond à l'énergie de courbure de la membrane "nue". Le second terme vient du couplage entre courbure et concentration, le dernier terme correspondant quant à lui à l'énergie à payer lorsque l'on s'écarte de la concentration moyenne ϕ_0 (nous supposons $\beta > 0$). La concentration d'équilibre est donnée par la minimisation de $\mathcal{F}$

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \right|_{\phi=\phi_{eq}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \phi_{eq} = \phi_0 + \frac{\alpha}{\beta} C . \quad (2.8)$$

L'énergie libre correspondante est alors

$$\mathcal{F}[C, \phi_{eq}] = \int dS \left\{ \frac{1}{2} \left(\kappa - \frac{\alpha^2}{\beta} \right) C^2 - \alpha \phi_0 C \right\} \quad (2.9)$$

Le couplage entre les inclusions, libres de diffuser, et la courbure diminue la rigidité de la membrane : $\kappa_{eff} = \kappa - \alpha^2/\beta$. Cet argument thermodynamique simple va jusqu'à prédire une instabilité dans la limite où $\alpha^2 \rightarrow \beta\kappa$, dont l'étude est détaillée dans la référence [23].

Si cette notion d'instabilité de courbure est conceptuellement très importante, notons cependant ici une limitation essentielle : dans ce calcul, on évalue l'effet d'un terme linéaire sur le module de rigidité. Comme nous le verrons plus loin, les inclusions contribuent aussi à l'augmentation de la rigidité par un couplage quadratique en la courbure.

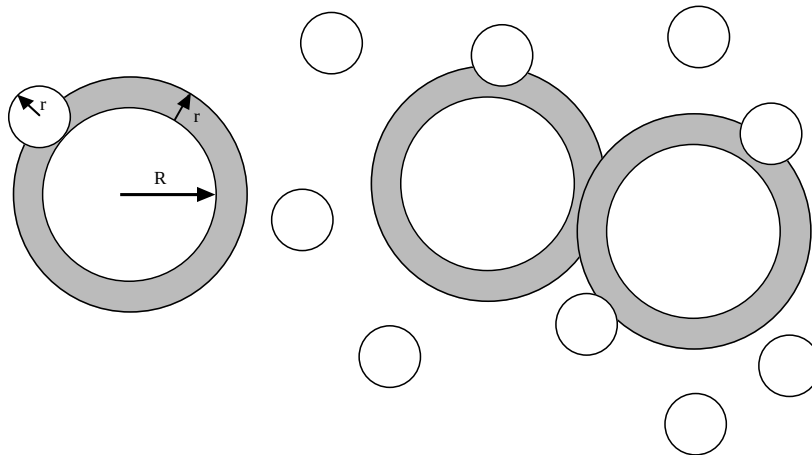


FIG. 2.1 – *Illustration du phénomène de déplétion : lorsque les zones d'exclusion (en gris) de deux grosses particules se recouvrent, l'entropie de la solution de petites particules augmente et entraîne l'agrégation des grosses particules.*

2.2 Déplétion de particules mésoscopiques

On trouve des mélanges de particules colloïdales dans de nombreuses applications industrielles [24] : peintures, colles, lubrifiants, industries pharmaceutique, alimentaire, ... De même, les solutions physiologiques sont des suspensions d'objets de taille et de forme différentes [7] : macromolécules, protéines, vésicules, ... Un sujet récurrent dans le domaine des colloïdes est la stabilité des solutions par rapport aux séparations de phases. Cette stabilité est par exemple recherchée dans la formulation des peintures, alors que d'autres applications comme le traitement des eaux nécessitent plutôt la floculation des particules en suspension.

Dans une solution de colloïdes, les interactions dominantes sont l'interaction électrostatique, l'attraction de van der Waals et la répulsion de contact des particules. Généralement, on conçoit les processus de séparation de phase comme une compétition entre les contributions enthalpique et entropique à l'énergie libre. Or il se trouve que les interactions électrostatiques peuvent être écrantées par ajout d'ions à la solution ; de même, l'adsorption d'une couche de polymères autour des particules les protège de l'attraction de van der Waals. Il est ainsi possible de réaliser un système où seules les interactions stériques entrent en jeu : il peut également y avoir séparation de phase, dont l'origine est purement entropique.

Pour comprendre le mécanisme de déplétion, considérons une solution contenant deux types de

particules sphériques de rayons très différents r et R , avec $r \ll R$ pour fixer les idées. La figure 2.1 illustre l'idée que, du fait de la répulsion de coeur dur, les petites particules ne peuvent pas pénétrer dans une coquille sphérique d'épaisseur r entourant les grandes particules. Lorsqu'il y a recouvrement de ces zones de déplétion, la pression osmotique n'est plus isotrope et les grandes sphères ressentent une attraction effective, d'origine purement entropique. L'amplitude des interactions dépend principalement de la concentration et de la taille relative des objets en solution : expérimentalement, il est donc possible d'ajuster cette amplitude. Notons que ce processus s'applique également à des objets plus "mous" comme des polymères : Asakura et Oosawa ont montré dans les années 1950 que la déplétion de macromolécules par une paroi augmente l'énergie interfaciale de la solution [25]. Ceci implique que deux surfaces amenées à une séparation inférieure à la taille des particules sentent une attraction effective. Dans cette partie, nous détaillons la généralisation de ces principes aux surfaces courbées.

2.2.1 Déplétion d'objets rigides

L'intérêt pour les solutions de macromolécules rigides remonte à la découverte du virus de la mosaïque du tabac, montré sur la figure 2.2, et à l'observation que celui-ci peut présenter une phase ordonnée nématique [26]. Onsager a expliqué théoriquement en 1949 l'existence de la transition d'une phase isotrope à une phase ordonnée pour une concentration critique $\rho_b^* = 4.2L^{-2}D^{-1}$, où L est la longueur des bâtonnets et D leur diamètre [27]. L'interaction de bâtonnets infiniment rigides avec une paroi courbée a été considérée en premier par Auvray [28], puis plus récemment par Yaman, Pincus et Marques [29, 30, 31]. En particulier, ces derniers ont évalué la contribution de la couche de déplétion aux constantes élastiques de la membrane.

On peut se persuader que la déplétion de bâtonnets apporte des corrections aux modules de courbure pertinentes en comparant les ordres de grandeur des variations générées d'une part par des bâtonnets, et d'autre part par des particules sphériques. Dans une solution de colloïdes sphériques de rayon r_0 et de concentration ρ_b , l'échelle typique de densité d'énergie est $k_B T \rho_b$. La correction à l'énergie interfaciale est alors de l'ordre de $\Delta\gamma \simeq k_B T \rho_b r_0$. Or dans un liquide, la tension interfaciale est donnée par $\gamma_0 \simeq k_B T / a^2$, où a est une taille microscopique. Pour une valeur typique de $a = 0.1$ nm, γ_0 vaut quelques dizaines de mN/m. Même pour une fraction volumique $\phi = \rho_b (4\pi/3) r_0^3$ proche de l'unité, la correction de la tension de surface due à la déplétion des particules sphériques est inférieure d'un facteur $(a/r_0)^2$ à γ_0 . La correction au module de courbure varie quant à elle comme $\Delta\kappa \simeq k_B T \rho_b r_0^3$ et est donc au plus d'ordre $k_B T$, à comparer aux valeurs typiques des rigidités des membranes fluides,

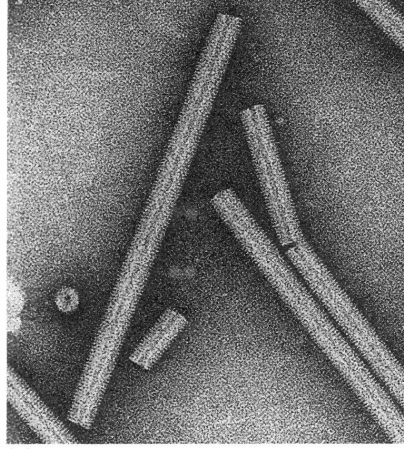


FIG. 2.2 – Image par microscopie électronique du virus de la mosaïque du tabac. Ce virus a la forme d'un bâtonnet d'environ 300nm de long pour un diamètre de 18nm [5].

de 5 à $20k_B T$.

Pour une solution de bâtonnets à la même concentration ρ_b , la correction à l'énergie de surface va comme $\Delta\gamma \simeq k_B T \rho_b L$, et est plus petite à la concentration d'Onsager et pour $D \simeq a$ d'un facteur a/L que la valeur typique γ_0 des liquides. Par contre, la contribution aux constantes élastiques est maintenant d'ordre $\Delta\kappa \simeq k_B T \rho_b L^3$, c'est-à-dire un facteur L/D plus grand que $k_B T$ pour $\rho_b = \rho_b^*$. La membrane peut donc voir sa rigidité varier de manière non négligeable même pour des faibles concentrations $\rho_b < \rho_b^*$.

De façon plus quantitative, Yaman *et al.* étudient un gaz parfait de bâtonnets infiniment fins, de longueur L , en contact avec une surface impénétrable [29, 30]. La configuration d'un bâtonnet est définie par la position de son centre de masse $\mathbf{r}$ et la donnée des deux angles repérant son orientation $\omega = (\theta, \phi)$. Le potentiel thermodynamique décrivant le système s'écrit

$$F[\rho(\mathbf{r}, \omega)] = \int d\mathbf{r} d\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) (\ln(v\rho/e) - (\mu_b - U_{ext})) , \quad (2.10)$$

où ρ est la concentration, v un volume de normalisation, μ_b le potentiel chimique de la solution et U_{ext} le potentiel de contact entre les bâtonnets et la paroi. Le profil de densité d'équilibre s'obtient en minimisant l'énergie libre. L'excès d'énergie de surface est alors donné par

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= \frac{1}{S} (F[\rho(z)] - F[\rho(z \rightarrow \infty)]) \\ &= \int dz [\rho_b - \rho(z)] J(z, R) , \end{aligned} \quad (2.11)$$

où z est la distance orthogonale à la surface. J est le Jacobien qui dépend de la géométrie considérée : $J(z, R) = 1$ pour une surface plane, $J(z, R) = 1 + z/R$ pour un cylindre et $J(z, R) = (1 + z/R)^2$ pour une sphère. L'expression (2.11) est tout à fait générale en ceci qu'elle ne dépend pas de la forme des particules déplétées : elle s'applique aussi bien pour des bâtonnets que pour des billes.

Billes sphériques : dans ce cas, il n'y a pas de couplage entre les configurations et la courbure de la surface. On obtient, au deuxième ordre en courbure, la correction à l'énergie interfaciale

$$\Delta\gamma_s = k_B T \rho_b r_0 \left(1 + \frac{r_0}{R} + \frac{r_0^2}{3R^2} \right) , \quad (2.12)$$

$$\Delta\gamma_c = k_B T \rho_b r_0 \left(1 + \frac{r_0}{2R} \right) . \quad (2.13)$$

Grâce à l'expression (2.5), on déduit la renormalisation des constantes élastiques due à la déplétion de particules sphériques

$$\Delta\kappa = 0 , \quad (2.14)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{2}{3} k_B T \rho_b r_0^3 . \quad (2.15)$$

Bien que les arguments d'échelle évoqués plus haut soient corrects, ils n'ont aucun caractère prédictif quant au signe des variations. La présente situation illustre parfaitement ce point, dans la mesure où la contribution à κ est même strictement nulle.

Bâtonnets : les contraintes géométriques sont différentes suivant la concavité de la surface. Nous donnons simplement les résultats obtenus par Yaman *et al.* pour la variation d'énergie de surface

$$\Delta\gamma_{ext} = k_B T \rho_b \frac{L}{4} \quad (2.16)$$

si les bâtonnets sont situés à l'extérieur, et

$$\Delta\gamma_{int} = k_B T \rho_b \frac{L}{4} \left(1 - \alpha \frac{L^2}{R^2} \right) \quad (2.17)$$

si les bâtonnets sont situés à l'intérieur de la sphère ($\alpha = 1/12$) ou du cylindre ($\alpha = 1/32$). L'asymétrie dans les expressions indique en particulier qu'une membrane exposée d'un seul côté à la solution de bâtonnets a tendance à se courber vers la solution, bien qu'il n'y ait pas de courbure spontanée au sens usuel d'une contribution linéaire en $1/R$. Pour une membrane exposée de manière symétrique à

la solution, on extrait les variations des constantes de rigidité

$$\Delta\kappa = -\frac{1}{64}k_B T \rho_b L^3 = -k_B T \frac{\rho_b}{\rho_b^*} \frac{1}{15.2} \frac{L}{D}, \quad (2.18)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{1}{96}k_B T \rho_b L^3 = k_B T \frac{\rho_b}{\rho_b^*} \frac{1}{22.9} \frac{L}{D}. \quad (2.19)$$

On trouve une diminution de κ et une augmentation de $\bar{\kappa}$, l'amplitude de la contribution étant L/D fois plus grande que $k_B T$: une solution de bâtonnets très longs pourrait théoriquement déstabiliser une membrane en abaissant son module de courbure. Ce résultat se trouve être assez contre-intuitif : en effet, on peut argumenter que l'augmentation de la pression osmotique due aux particules colloïdales doit avoir pour effet de diminuer l'amplitude des fluctuations de la membrane, *i.e.* d'augmenter κ .

Après avoir considéré les polymères rigides, nous décrivons maintenant la limite opposée des polymères complètement flexibles.

2.2.2 Déplétion de chaînes flexibles

L'application des méthodes statistiques à la physique des macromolécules remonte aux travaux de Kuhn dans les années 1930 : les polymères sont alors représentés comme des marches aléatoires [32]. En 1949, Flory va au-delà de la statistique Gaussienne et estime le gonflement des chaînes dû aux interactions de volume exclu entre les monomères [33]. Cette estimation du rayon de la chaîne est obtenue en faisant le bilan entre l'énergie d'étirement et l'énergie de volume exclu : pour une dimension de l'espace $d = 3$, ce rayon vaut $R^2 \propto N^{2\nu} a^2$ avec $\nu = 3/5$. Les années 1960 voient des progrès importants dans la description moderne des polymères en solution. Le développement des méthodes numériques permet de tester les différents modèles théoriques en tenant compte exactement du caractère auto-évitant des marches aléatoires. D'un autre côté, Edwards applique en 1965 le formalisme des champs auto-cohérents, emprunté à la physique de la matière condensée, à la physique des polymères, fournissant une méthode systématique pour traiter les interactions intra- et inter-chaînes [34]. Mais c'est en démontrant formellement l'analogie entre statistique des polymères et physique des phénomènes critiques que de Gennes introduit en 1972 la description moderne des macromolécules [35]. Plus précisément, il établit que la fonction de partition d'une chaîne en bon solvant est reliée par une transformation simple à la fonction de corrélation d'un modèle de spin particulier. Il est alors possible de mettre en correspondance les résultats connus pour les transitions de phase avec les propriétés statistiques des polymères. En particulier, pour une dimension d'espace d supérieure à 4,

les effets de corrélation à grande distance ne sont plus pertinents, la statistique étant essentiellement Gaussienne pour ces grandes dimensions. Il est alors possible d'appliquer les méthodes du groupe de renormalisation pour évaluer les exposants d'échelle caractérisant le système par un développement perturbatif en $\epsilon = 4 - d$. Ainsi l'exposant ν est calculé au deuxième ordre : $\nu = \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{8}\epsilon + \frac{15}{256}\epsilon^2)$, ce qui donne une valeur de $\nu = 0.592$ pour $\epsilon = 1$. Des méthodes de resommation de séries donnent une valeur plus précise $\nu = 0.588$ [36], résultat qui reste cependant très proche de l'exposant de Flory.

Cette analogie avec les phénomènes critiques a été appliquée par Hanke, Eisenriegler et Dietrich pour évaluer la contribution d'une solution diluée de polymères à l'énergie de surface d'une membrane [37]. L'esprit du calcul est le même que celui décrit plus haut, mais on se place dans un espace de dimension $d = 4$: il y a alors trois relations satisfaites par les deux inconnues $\Delta\kappa$ et $\Delta\bar{\kappa}$, ce qui permet de vérifier la validité du calcul. Nous donnons ici les résultats au premier ordre en ϵ . Pour la courbure spontanée

$$\Delta c_0 = 0.125 \frac{k_B T}{\kappa} \rho_b R^2 (1 - 0.131\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (2.20)$$

et pour les constantes de rigidité

$$\Delta\kappa = -0.133 k_B T \rho_b R^3 (1 - 0.0713\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^2) , \quad (2.21)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = 0.266 k_B T \rho_b R^3 (1 - 0.177\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^2) , \quad (2.22)$$

avec ρ_b la concentration en volume et $R^2 = N^{2\nu} a^2 / 3$. Le cas de chaînes Gaussiennes correspond à $\epsilon = 0$. On obtient le même type de relation d'échelle que pour la déplétion de billes : du point de vue de la membrane, les polymères se comportent de manière équivalente à des sphères dures de rayon R (à la nuance près que la contribution à la rigidité de courbure est strictement nulle dans le cas des sphères).

2.3 Adsorption de polymères

L'adsorption de polymères sur une membrane fluide a été considérée par plusieurs auteurs à partir du début des années 1990. deGennes a évalué la contribution aux constantes élastiques avec des arguments d'échelle [38], son approche ne donnant cependant aucune indication sur le signe de cette contribution. Une approche plus systématique est utilisée par Brooks, Marques et Cates [39] qui étudient l'adsorption dans le cadre d'une théorie de champ moyen.

L'adsorption réversible des macromolécules est décrite par une fonctionnelle du paramètre d'ordre ψ , qui est défini à partir de la fraction volumique locale ϕ par $\psi^2 = \phi$. La taille d'un monomère est

notée a , ρ est la concentration et $\phi = \rho a^3$. A potentiel chimique fixé, l'énergie dite de Cahn-de Gennes s'écrit [40]

$$F[\psi] = -k_B T \frac{\gamma}{a^2} \int dS \psi^2 + \frac{k_B T}{a^3} \int dV \left(\frac{a^2}{6} (\nabla \psi)^2 + \frac{1}{2} \tilde{v} (\psi^2 - \psi_b^2)^2 \right) . \quad (2.23)$$

La première intégrale correspond à l'interaction directe avec la surface, le paramètre adimensionné γ étant directement relié à l'énergie d'adsorption par monomère. Suivant le signe de γ , cette fonctionnelle décrit aussi bien l'adsorption que la déplétion. Le terme de gradient est relié à la connectivité de la chaîne, alors que le dernier terme décrit les interactions directes entre monomères. $\tilde{v} = v/a^3$ est le paramètre adimensionné de volume exclu, correspondant au deuxième coefficient du viriel de la solution ($v = (1 - 2\chi)a^3$ en notation de Flory), et ψ_b est à la valeur du paramètre d'ordre loin de la paroi.

Il est important de noter que les monomères adsorbés sont connectés aux autres monomères appartenant à la même chaîne, ces derniers s'accumulant près de la surface. Par conséquent, l'énergie interfaciale ne dépend pas uniquement de la concentration de surface mais de toute la couche d'adsorption. Les équations gouvernant le profil de concentration sont déterminées en minimisant l'énergie (2.23)

$$\frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi - \tilde{v} \psi^3 + \tilde{v} \psi_b^2 \psi = 0 , \quad (2.24)$$

avec la condition aux bords

$$\left. \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial n} \right|_{surf} = -\frac{1}{2D} , \quad (2.25)$$

où n indique la normale à la surface. Cette condition définit la longueur d'extrapolation $D = a/(12\gamma)$ qui caractérise l'intensité de l'adsorption ($\gamma > 0$) ou la déplétion ($\gamma < 0$). En principe, la longueur d'extrapolation est fonction de la courbure locale de la surface : cette dépendance est ignorée en supposant une interaction de portée infiniment courte entre les monomères et la paroi.

L'autre longueur caractéristique du problème est la longueur de corrélation de la solution $\xi_b = a/(3v\rho_b)^{1/2}$ introduite par Edwards [34]. Pour des solutions concentrées ou semi-diluées, ξ_b caractérise la décroissance exponentielle des corrélations. C'est aussi la taille des "blobs" : aux échelles supérieures à ξ_b les interactions de volume exclu sont écrantées et le comportement des chaînes est essentiellement Gaussien. En solution diluée, ξ_b est simplement donné par le rayon des chaînes.

Brooks *et al.* ont résolu l'équation d'Euler-Lagrange (2.24) dans la limite des faibles adsorptions $\xi_b \ll D$ pour des conditions aux limites correspondant à des géométries sphérique et cylindrique. A partir des variations d'énergie de surface, ils extraient la contribution à la courbure spontanée

$$\Delta c_0 = \frac{3}{8} \gamma^2 \frac{k_B T}{\kappa} \rho_b \xi_b^2 . \quad (2.26)$$

Au premier ordre en la courbure, l'énergie est abaissée si la surface est courbée *vers* la solution. En ce qui concerne les modules élastiques, l'adsorption de polymères diminue la rigidité de courbure et augmente la rigidité Gaussienne

$$\Delta\kappa = -\frac{9}{8}\gamma^2 k_B T \rho_b \xi_b^3, \quad (2.27)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{3}{4}\gamma^2 k_B T \rho_b \xi_b^3. \quad (2.28)$$

On peut noter que ces variations sont proportionnelles à γ^2 : l'adsorption et la déplétion conduisent toutes deux à une diminution de la rigidité de courbure pour les faibles γ .

Brooks *et al.* vont au-delà de la théorie de champ moyen en modifiant la fonctionnelle (2.23) suivant une forme d'échelle suggérée par de Gennes, qui prend en compte les corrélations de concentration dues aux interactions de volume exclu. La résolution numérique des équations non-linéaires qui s'en suivent donne qualitativement les mêmes comportements, seuls les préfacteurs étant affectés. Ils traitent également de manière numérique la limite des fortes adsorptions $\xi_b \gg D$, mais ce sont Clément et Joanny [41] qui ont résolu analytiquement le problème dans cette limite par un développement du paramètre d'ordre ψ en la courbure. Pour les fortes adsorptions, ces derniers obtiennent

$$\Delta\kappa = -\frac{8}{9}k_B T \rho_b a \xi_b^2 \quad (2.29)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{4}{3}k_B T \rho_b a \xi_b^2 \quad (2.30)$$

Dans les deux limites, les variations des constantes élastiques vont comme $\sim k_B T \rho_b [\text{longueur}]^3$, la longueur effective dépendant du régime d'adsorption. Pour les adsorptions faibles, où les effets de volume sont dominants, les variations sont proportionnelles à ξ_b^3 , alors que dans la limite des fortes adsorption, le problème est essentiellement de dimension 2 et ne dépend plus de γ : le préfacteur est $a\xi_b^2$. On peut noter que le signe des variations semble être indépendant du régime d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption irréversible, les effets sont du même ordre de grandeur, avec éventuellement une dépendance logarithmique en ξ_b/D [39].

En fait, la diminution de κ n'est pas triviale : la théorie de l'élasticité nous apprend que le module de courbure d'une plaque élastique mince va comme Eh^3 , où E est un module d'Young et h l'épaisseur de la membrane. Naïvement, on peut penser que l'adsorption des polymères augmente l'épaisseur effective de la membrane et donc augmente κ . De même, on peut légitimement se demander si les approximations sont bien contrôlées : l'approximation du fondamental dominant néglige complètement la structure de la couche adsorbée, en particulier la distribution de boucles et de queues. Il a été montré récemment

que ces distributions sont très sensibles à la géométrie [42, 43] : en particulier, la courbure spontanée induite semble dépendre du régime d’adsorption considéré [43].

2.4 Membrane décorée

Dans de nombreuses situations expérimentales, des polymères sont greffés sur des membranes fluides. On distingue généralement deux régimes suivant la densité de greffage σ , définie comme le nombre de chaînes par unité de surface. Si la distance entre points d’ancrage est plus grande que le rayon moyen des chaînes, les polymères interagissent peu et leur structure n’est pas perturbée. On utilise le terme imagé de “champignon” pour décrire ces configurations. Dans la cas où la distance moyenne entre chaînes est inférieure au rayon, les polymères interagissent fortement et les chaînes adoptent une configuration étirée : on parle alors de régime de “brosse”. Ces notions sont illustrées sur la figure 2.3.

Nous commençons par décrire succinctement le régime de brosse, puis nous détaillons plus particulièrement la configuration champignon qui nous a intéressé tout au long de cette thèse. Au passage, nous rappelons certains résultats des travaux originaux de Lipowsky (1995) [44], Hiergeist et Lipowsky (1996) [45], ainsi que Marques et Fournier (1996) [46].

2.4.1 Quelques mots concernant les brosses

Les approches classiques de Alexander et de Gennes font appel à des arguments d’équilibre d’énergie et de lois d’échelle, tout en supposant une concentration en monomères constante dans la brosse. Dans une approche “à la Flory”, la hauteur d’équilibre est obtenue en écrivant le bilan entre l’énergie d’étirement d’une chaîne et les interactions de volume exclu [47]. L’épaisseur de la brosse varie alors comme $h_{eq} \sim N\sigma^{1/3}$, et son énergie comme $F_{eq} \sim N\sigma^{5/3}$. En complément de cette approche de champ moyen, les propriétés physiques peuvent être estimées en lois d’échelle [48] : les chaînes sont décrites comme des colliers de blobs dont le rayon est fixé par la densité de greffage, $\xi \sim \sigma^{-1/2}$. Chaque blob contenant $g \sim \xi^{5/3}$ monomères, l’épaisseur de la brosse vérifie la même loi d’échelle $h_{eq} \sim (N/g)\xi \sim N\sigma^{1/3}$, mais la densité d’énergie est maintenant $F_{eq} \sim (N/g)k_B T \sigma \sim k_B T N \sigma^{11/6}$.

Ces descriptions sont néanmoins trop restrictives en ce qui concerne la concentration en monomères à l’intérieur de la brosse. Suivant une idée originale de Semenov pour des brosses en fondu [49], deux groupes [50, 51] ont déterminé par une méthode auto-consistante que le profil de concentration d’une brosse à l’équilibre en solvant suivait une forme parabolique, mais que cela ne changeait pas les

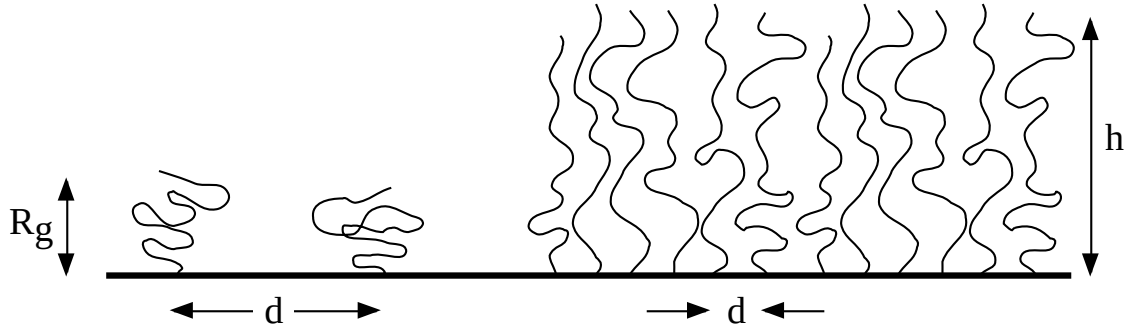


FIG. 2.3 – En régime champignon (à gauche), la distance moyenne entre les chaînes est inférieure au rayon de giration. En régime de brosse (à droite), les chaînes interagissent fortement et l’extension verticale est beaucoup plus grande que le rayon de giration.

dépendances d’échelle de l’épaisseur et de l’énergie. Dans ce cadre, Milner et Witten ont calculé la contribution d’une brosse à l’énergie interfaciale pour des géométries sphérique et cylindrique [52]. Ils en tirent la variation des constantes de rigidité en champ moyen

$$\Delta\kappa = k_B T \frac{9}{64} \left(\frac{12}{\pi} \right)^{1/3} N^3 (\sigma a^2)^{7/3}, \quad (2.31)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -k_B T \frac{3}{35} \left(\frac{12}{\pi} \right)^{1/3} N^3 (\sigma a^2)^{7/3}. \quad (2.32)$$

Ce calcul a été repris par Hiergeist et Lipowsky [45] avec des arguments d’échelle, et donne des exposants différents

$$\Delta\kappa = k_B T \frac{65}{72} N^3 (\sigma a^2)^{5/2}, \quad (2.33)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -k_B T \frac{5}{18} N^3 (\sigma a^2)^{5/2}. \quad (2.34)$$

Il a cependant été argumenté récemment que cette dernière approche n’est pas consistante dans le sens où l’équilibre mécanique des brosses n’est pas respecté pour une surface concave [53]. Nous ne discutons donc pas plus ce point, qui fait l’objet de travaux en cours. Nous pouvons toutefois noter qu’à la concentration de recouvrement $\sigma^* \sim N^{-6/5} a^{-2}$, les corrections varient comme $\Delta\kappa \sim \Delta\bar{\kappa} \sim k_B T$.

2.4.2 Régime dilué : évaluation des fonctions de partition

Dans le cas que nous considérons ici, $\mathcal{N}$ polymères sont greffés de chaque côté de la membrane d’aire totale $\mathcal{S}$, avec une densité moyenne $\sigma = \mathcal{N}/\mathcal{S}$. La densité de greffage est suffisamment faible

pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre chaînes, *i.e.* $\sigma < \sigma^* \simeq R_p^{-2}$ où R_p est la taille typique du polymère. Pour des chaînes Gaussiennes, R_p est proportionnel à la racine carrée de l'indice de polymérisation, $R_p = R_G = N^{1/2}a$, alors que pour des chaînes en bon solvant, les interactions de volume exclu gonflent la chaîne et augmentent l'exposant à la valeur de Flory : $R_p = R_F \sim N^{3/5}a$. Pour des polymères flexibles, la taille a des monomères vaut typiquement une fraction de nanomètre.

Dans la limite des faibles densités, l'excès d'énergie par unité de surface $\Delta\gamma$ est de l'ordre de $k_B T \sigma$, et on peut s'attendre à des corrections dues à la courbure de la forme $\Delta\gamma = k_B T \sigma (1 + c_1 R_p/R + c_2 R_p^2/R^2)$, avec R le rayon de courbure de la membrane et c_1, c_2 des constantes numériques. La correction aux modules élastiques doit donc varier comme $\Delta\kappa \sim \Delta\bar{\kappa} \sim k_B T \sigma R_p^2$, indépendamment de la qualité du solvant. On s'attend à ce que la contribution des chaînes en bon solvant soit plus grande que la contribution en solvant theta ($R_F \gg R_g$), mais à la densité de recouvrement $\sigma/\sigma^* \sim 1$ elle devraient toutes deux être d'ordre $k_B T$.

Les effets d'architecture et de qualité du solvant interviennent dans la valeur des préfacteurs des corrections, que nous évaluons maintenant. Nous considérons quatre architectures différentes, représentées sur la figure 2.4. Nous parlons de “cheveux” pour des chaînes accrochées par une extrémité (I), de molécules “siamoisées” pour des chaînes accrochées par leur milieu (II), de “boucles” dans le cas où les deux extrémités sont ancrées (III) et de “géméaux” pour les chaînes transmembranaires (IV). Nous supposons toujours que les polymères sont constitués de N monomères et calculons analytiquement les contributions aux constantes élastiques en solvant theta.

Polymère ancré par une extrémité

Dans un modèle de chaîne Gaussienne, un polymère est représenté par une ensemble de N monomères de taille a , reliés par des ressorts harmoniques, et dont la raideur $k = 3k_B T/a^2$ est d'origine purement entropique. Le poids statistique associé à une chaîne allant, dans un espace homogène, de $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}'$ à $\mathbf{r}_N = \mathbf{r}$ en N pas est donné par la distribution Gaussienne

$$G_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{2N a^2} \right). \quad (2.35)$$

Pour des polymères de grande masse $N \gg 1$, une simplification consiste à regarder l'indice de polymérisation comme une variable continue. Le propagateur d'une chaîne Gaussienne soumise à un potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ est alors solution de l'équation de Edwards [34]

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{v(\mathbf{r})}{k_B T} \right) G_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = 0 \quad (2.36)$$

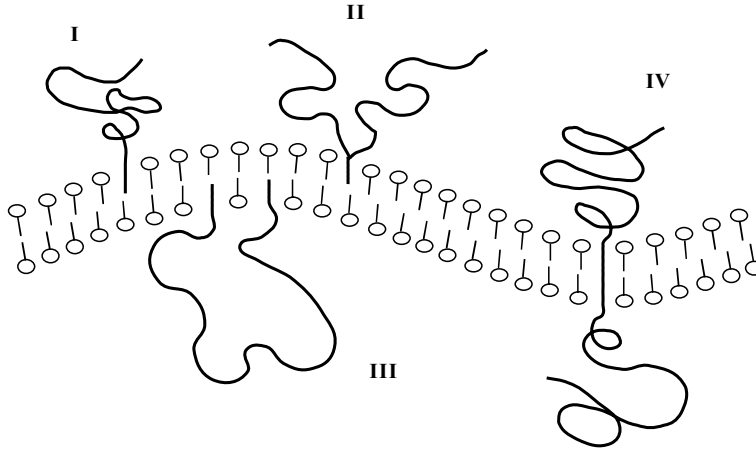


FIG. 2.4 – *Les différentes architectures des molécules que nous considérons : cheveu (I), molécule siamoise (II), boucle (III) et gémeau (IV).*

avec la condition initiale $G_{n \rightarrow 0}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Pour résoudre cette équation, les méthodes développées dans le cadre l'équation de Schrödinger sont directement transposables : développement de la solution sur une base de vecteurs propres, approximation de phase aléatoire, ... La principale différence entre les propagateurs quantique et Gaussien réside dans le fait que la fonction d'onde quantique est une densité de probabilité, alors que le propagateur Gaussien est un vrai poids statistique.

Le propagateur d'une chaîne Gaussienne au voisinage d'une surface infiniment répulsive est donné par la solution de l'équation de Edwards (3.4), avec la condition supplémentaire d'impénétrabilité

$$G_N(\mathbf{r}', (x, y, 0)) = 0 . \quad (2.37)$$

En fait, cette condition n'affecte que la direction orthogonale à la surface. Ce problème se résout alors en [54]

$$G_N^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3(x-x')^2}{2Na^2} \right\} \exp \left\{ -\frac{3(y-y')^2}{2Na^2} \right\} \\ \times \left(\exp \left\{ -\frac{3(z-z')^2}{2Na^2} \right\} - \exp \left\{ -\frac{3(z+z')^2}{2Na^2} \right\} \right) . \quad (2.38)$$

La fonction de partition d'une chaîne greffée en $\mathbf{r}_0 = (0, 0, z_0)$ est obtenue en intégrant sur les positions du bout libre

$$\mathcal{Z}_N^{(p)}(a) = \int d\mathbf{r}' G_N(\mathbf{a}, \mathbf{r}') = \text{erf} \left(\frac{a}{2R_g} \right) \simeq \frac{a}{\sqrt{\pi}R_g} \quad \text{pour } a \ll R_g , \quad (2.39)$$

où $R_g = (Na^2/6)^{1/2}$ est le rayon de giration de la chaîne et $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x du e^{-u^2}$ la fonction erreur [55]. Nous estimons maintenant la contribution entropique du polymère pour les géométries sphérique et cylindrique, dans la limite des faibles courbures. Trois échelles de longueur interviennent dans le problème : le rayon de courbure R de la surface, le rayon R_g du polymère et la taille a du monomère. Nous nous plaçons dans la limite des faibles courbures et des chaînes très longues, *i.e.* nous supposons toujours réalisée la hiérarchie suivante

$$a \ll R_g \ll R . \quad (2.40)$$

La fonction de partition $\mathcal{Z}_N(r)$ d'un polymère greffé est solution de l'équation de diffusion (3.4) avec les conditions aux limites $\mathcal{Z}_N(r = R) \equiv 0$ et $\mathcal{Z}_{N \rightarrow 0}(r) = 1$. Ce problème classique se résout en transformée de Laplace : $\tilde{\mathcal{Z}}_s(r) = \int_0^\infty dn e^{-sn} \mathcal{Z}_n(r)$, l'équation de Edwards s'écrivant alors

$$\nabla^2 \tilde{\mathcal{Z}}_s - \alpha^2 \tilde{\mathcal{Z}}_s = 1 , \quad (2.41)$$

où nous définissons $\alpha = \sqrt{6s/a^2}$. L'opérateur Laplacien ∇^2 dépend de la géométrie considéré.

– en coordonnées sphériques : la solution s'annulant à la surface est

$$\tilde{\mathcal{Z}}_s^{(s)}(r) = \frac{1}{s} \left(1 - \frac{R}{r} e^{-\alpha(r-R)} \right) , \quad (2.42)$$

ce qui s'inverse simplement en

$$\mathcal{Z}_N^{(s)}(a) = \left(\frac{a}{R} + \text{erf} \left(\frac{a}{2R_g} \right) \right) \left(1 + \frac{a}{R} \right)^{-1} . \quad (2.43)$$

– en coordonnées cylindriques : la transformée de Laplace de la fonction de partition est similaire

$$\tilde{\mathcal{Z}}_s^{(c)}(r) = \frac{1}{s} \left(1 - \frac{K_0(\alpha r)}{K_0(\alpha R)} \right) , \quad (2.44)$$

où $K_0(x)$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce [55]. Par contre, cette expression ne peut pas être inversée directement. Pour un polymère accroché en $r = R + a$, nous pouvons développer $\tilde{\mathcal{Z}}_s^{(c)}(r)$ par rapport au paramètre infinitésimal a/R . Au deuxième ordre en la courbure, on arrive à

$$\mathcal{Z}_N^{(c)}(a) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{R} + \frac{1}{2} \frac{a}{R} - \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{a R_g}{R^2} . \quad (2.45)$$

En factorisant la fonction de partition du cas plan $\mathcal{Z}_N^{(p)}(a) = a/(\sqrt{\pi}R_g)$, nous pouvons résumer les résultats qui précèdent

$$\mathcal{Z}_N^{(s)}(a) = \mathcal{Z}_N^{(p)}(a) \left(1 + \sqrt{\pi} \frac{R_g}{R} \right), \quad (2.46)$$

$$\mathcal{Z}_N^{(c)}(a) = \mathcal{Z}_N^{(p)}(a) \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{R_g}{R} - \frac{1}{4} \left(\frac{R_g}{R} \right)^2 \right), \quad (2.47)$$

en négligeant les puissances de a/R .

Polymère ancré par les deux extrémités

Le fait de rajouter une contrainte complique légèrement le problème. Nous pouvons noter que, les bouts étant libres de diffuser le long de la surface, la séparation entre les points d'ancrage vérifie la même statistique que dans l'espace infini : en effet, il n'y a pas de couplage entre les directions d'espace au niveau Gaussien. Intégrant sur tous les degrés de liberté, la fonction de partition s'écrit

$$\mathcal{Z}_N^{(i)}(r_\perp, r'_\perp) = \int d\mathbf{r}_\parallel d\mathbf{r}'_\parallel G_N^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.48)$$

où l'on définit $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_\parallel, r_\perp)$. Pour le cas plan, nous trouvons ($r_\perp = r'_\perp = a$)

$$\mathcal{Z}_N^{(p)}(a) = \frac{\mathcal{S}}{(4\pi R_g^2)^{1/2}} \left(1 - e^{-a^2/R_g^2} \right), \quad (2.49)$$

avec $\mathcal{S}$ la surface totale de la membrane. Dans les cas sphérique et cylindrique, il nous faut résoudre l'équation de Edwards (2.36), la condition aux limites quand $N \rightarrow 0$ ayant pour effet d'introduire une discontinuité à l'altitude $r_\perp = r'_\perp$ dans la dérivée de $\mathcal{Z}_N$.

– nous obtenons en transformée de Laplace pour une sphère de rayon R

$$\tilde{\mathcal{Z}}_s^{(s)}(a) = \frac{2\pi R^4}{(R+a)^2} \frac{\alpha}{s} (1 - e^{-2a\alpha}), \quad (2.50)$$

ce qui s'inverse immédiatement

$$\mathcal{Z}_N^{(s)}(a) = \frac{\mathcal{S}}{(4\pi R_g^2)^{1/2}} \left(1 - e^{-a^2/R_g^2} \right) \left(1 + \frac{a}{R} \right)^{-2}, \quad (2.51)$$

avec $\mathcal{S} = 4\pi R^2$ l'aire totale de la sphère.

– pour un cylindre de rayon R et de longueur $H \gg R_g$ le résultat est un peu plus compliqué. Dans la limite $a \ll R$, nous donnons directement le résultat au deuxième ordre en $1/R$

$$\tilde{\mathcal{Z}}_s^{(c)}(a) = (2\pi RH) \frac{\alpha}{2s} \left(1 - e^{-2a\alpha} - \frac{a}{4\alpha R^2} \frac{e^{-2a\alpha}}{s^{1/2}} + \frac{1 - e^{-2a\alpha}}{8\alpha^2 R^2 s} \right) \left(1 + \frac{a}{R} \right)^{-1}, \quad (2.52)$$

d'où la transformée de Laplace inverse

$$\mathcal{Z}_N^{(c)}(a) = \frac{\mathcal{S}}{(4\pi R_g^2)^{1/2}} \left(1 - e^{-a^2/R_g^2}\right) \left(1 + \frac{R_g^2}{4R^2}\right) \left(1 + \frac{a}{R}\right)^{-1}, \quad (2.53)$$

$\mathcal{S} = 2\pi RH$ étant l'aire totale du cylindre.

Finalement, pour des surfaces faiblement courbées et dans la limite des longues chaînes $a \ll R_g \ll R$, nous pouvons résumer les résultats sous la forme suivante

$$\mathcal{Z}_N^{(s)}(a) = Z_N^{(p)}(a), \quad (2.54)$$

$$\mathcal{Z}_N^{(c)}(a) = Z_N^{(p)}(a) \left(1 + \frac{1}{4} \left(\frac{R_g}{R}\right)^2\right). \quad (2.55)$$

toujours en négligeant les puissances de a/R .

2.4.3 Constantes élastiques effectives

Une fois que l'on a moyenné sur les configurations du polymère, l'excès d'énergie libre par unité de surface de la membrane décorée s'écrit pour une chaîne

$$\Delta\gamma^{(i)} = -\frac{k_B T}{\mathcal{S}} \ln(\mathcal{Z}_N^{(i)} / \mathcal{Z}_N^{(p)}). \quad (2.56)$$

Dans le cas plus réaliste de plusieurs chaînes mais avec un faible taux de greffage σ , les interactions peuvent être négligées et les contributions s'additionnent. Au niveau des chaînes Gaussiennes, nous obtenons les mêmes contributions aux modules élastiques pour les cheveux, les siamois et les gémeaux

$$\Delta\kappa = \frac{\pi + 2}{2} k_B T \sigma R_g^2, \quad (2.57)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -2k_B T \sigma R_g^2. \quad (2.58)$$

Ce résultat a été obtenu initialement par Hiergeist et Lipowsky [45]. Une membrane décorée est donc plus rigide que la membrane nue : on serait tenté d'interpréter ce résultat comme une augmentation de l'épaisseur effective de la bicouche, mais le cas de l'adsorption nous a montré qu'il fallait plutôt être prudent sur ce point.

De manière un peu surprenante, nous prédisons le signe contraire pour les boucles

$$\Delta\kappa = -k_B T \sigma R_g^2, \quad (2.59)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = 2k_B T \sigma R_g^2. \quad (2.60)$$

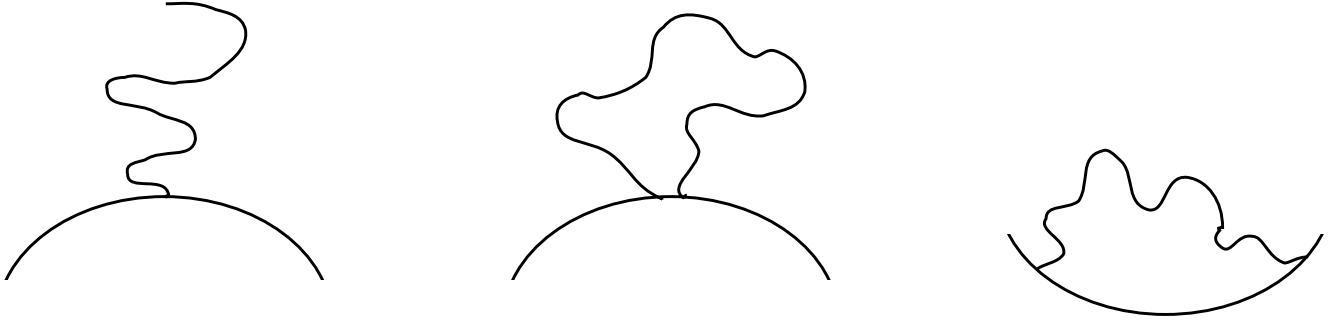


FIG. 2.5 – Une chaîne accrochée par une extrémité voit son entropie de conformation augmenter lorsque la surface adopte une courbure négative. Il en va de même pour une boucle dont les deux points d'ancrage sont proches l'un de l'autre. Par contre si la chaîne est dans une configuration étirée, une courbure positive de la surface est plus favorable.

L'augmentation de $\bar{\kappa}$ tend à générer des structures en col, qui sont favorables pour les boucles : la chaîne peut ainsi gagner en entropie dans la direction où la surface s'écarte, les points d'ancrage pouvant diffuser le long de l'autre direction. Par contre, la diminution de κ n'est *a priori* pas intuitive : en particulier, il n'est pas clair si cet effet est propre aux boucles ou s'il s'agit plutôt d'un artefact du modèle Gaussien.

Concernant la courbure spontanée, elle est nulle pour les gémeaux par raison de symétrie. Pour les cheveux et les siamois, la contribution à la courbure spontanée est négative : les polymères gagnent en entropie de conformation s'ils sont attachés sur une surface convexe

$$\Delta c_0 = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g \quad \text{pour les cheveux,} \quad (2.61)$$

$$\Delta c_0 = -\frac{\sqrt{2\pi}}{4} \frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g \quad \text{pour les siamois .} \quad (2.62)$$

Le cas des boucles est un peu plus subtil. Lorsque les ancrs sont proches l'une de l'autre, le polymère tend à repousser la surface. Par contre, lorsque les ancrs sont éloignées, le polymère gagne en entropie si la surface se courbe vers lui, comme l'illustre la figure 2.5. Il y a donc deux effets en compétition, qui se compensent exactement lorsqu'on laisse à la molécule explorer son espace des configurations : $\Delta c_0 = 0$. Nous nous concentrons sur ce point dans la section suivante.

2.4.4 Boucles : inversion de la courbure spontanée

Suivant la distance relative l entre les points d'ancrage, la courbure spontanée induite par une boucle change de signe, de telle sorte qu'elle s'annule en moyenne. Pour comprendre ce point plus en détail, nous développons une approche beaucoup plus générale que celle adoptée jusqu'ici : il peut être intéressant dans certains cas de connaître le propagateur d'un polymère en interaction avec une surface de géométrie quelconque, définit localement par ses deux rayons de courbures principaux R_1 et R_2 . Ce type de calcul a été introduit par Podgornik [56] en physique des macromolécules tout en reprenant les idées plus anciennes développées par Bloch et Balian pour des problèmes de charges de surface [57]. Nous suivons ici l'approche perturbative de Marques et Fournier pour évaluer le propagateur [46]. Comme précédemment, nous supposons que R_1 et R_2 sont beaucoup plus grands que toutes les autres longueurs caractéristiques du problème.

Calcul perturbatif

Localement, un point $(\mathbf{r}_\parallel, r_\perp = h(x, y))$ de la surface est repéré par

$$h(x, y) = -\frac{1}{2} \frac{x^2}{R_1} - \frac{1}{2} \frac{y^2}{R_2} . \quad (2.63)$$

Le propagateur peut être développé en la courbure

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) = G^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) + \frac{1}{R_1} G_1^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) + \frac{1}{R_2} G_2^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^2}\right) . \quad (2.64)$$

L'équation de Edwards (2.36) étant linéaire, chaque terme de la série perturbative satisfait indépendamment cette équation. Par contre, les différents ordres sont couplés par la condition aux limites sur la surface.

De manière symbolique

$$0 = G(r_\perp = h(\mathbf{r}_\parallel)) = G(r_\perp = 0) + h(\mathbf{r}_\parallel) \frac{\partial G}{\partial z}(r_\perp = 0) + \dots \quad (2.65)$$

A l'ordre zéro, nous retrouvons le propagateur d'une chaîne dans le demi-espace limité par un plan. En identifiant les ordres supérieurs, la condition aux limites s'écrit pour le terme linéaire

$$G_i^{(1)}(\mathbf{r}', (\mathbf{r}_\parallel, 0), N) = \frac{r_i^2}{2} \frac{\partial G^{(0)}}{\partial r_\perp}(\mathbf{r}', (\mathbf{r}_\parallel, 0), N) , \quad (2.66)$$

avec des notations évidentes. Etant donné cette condition aux limites, la solution à l'équation de diffusion peut s'exprimer en termes d'une intégrale sur la surface [58]. A ce niveau, il y a juste des

intégrales Gaussiennes à évaluer : le calcul étant plutôt fastidieux mais sans grande difficulté, nous donnons directement le résultat [59]

$$G_i^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, N) = \frac{1}{16\pi^2 R_g^4} \exp \left[-\frac{(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})^2}{4R_g^2} \right] \left\{ r_{\perp} r'_{\perp} \operatorname{erfc} \left(\frac{|r_{\perp}| + |r'_{\perp}|}{2R_g} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_i - r'_i}{R_g} \right) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{\pi^{1/2} R_g} (\epsilon r_i^2 r'_{\perp} + \epsilon' r_i'^2 r_{\perp}) \exp \left(\frac{(|r_{\perp}| + |r'_{\perp}|)^2}{4R_g^2} \right) \right\}, \quad (2.67)$$

où $\epsilon = z/|z|$, $\epsilon' = z'/|z'|$ et $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} du e^{-u^2}$ la fonction erreur complémentaire.

Calcul du déviatorique

Nous nous restreignons au cas où les deux extrémités sont attachées à une altitude a au-dessus de la surface, de manière symétrique par rapport à l'origine : $x' = -x$ et $y' = -y$. Nous appelons $l = \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|$ la distance entre les ancrages, et θ l'angle entre $\mathbf{l}$ et, par exemple, l'axe de courbure $1/R_1$. Explicitement, $r_{\perp} = r'_{\perp} = a - \frac{l^2}{4} \left(\frac{\cos^2 \theta}{R_1^2} + \frac{\sin^2 \theta}{R_2^2} \right)$: la dépendance en R de $r_{\perp}$ engendre des termes en $1/R$ même dans $G^{(0)}$, ce qui fait que notre développement n'est plus un développement perturbatif à proprement parler.

A l'ordre linéaire, la fonction de partition est donnée par

$$\mathcal{Z}_N(\mathbf{l}) = \frac{4a^2}{\pi^{3/2} R_{\parallel}^5} \exp(-l^2/R_{\parallel}^2) \left\{ 1 + \frac{\sqrt{\pi} R_{\parallel}}{4R_1} \left(1 - \frac{4l^2 \cos^2 \theta}{R_{\parallel}^2} \right) \right. \\ \left. \frac{\sqrt{\pi} R_{\parallel}}{4R_2} \left(1 - \frac{4l^2 \sin^2 \theta}{R_{\parallel}^2} \right) + \mathcal{O} \left(\frac{1}{R^2} \right) \right\}, \quad (2.68)$$

où nous avons rapporté les distances à l'écartement moyen des ancrs $R_{\parallel}^2 = 2Na^2/3$. La contribution à l'énergie libre $\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_N(\mathbf{l})$ s'écrit

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \lambda \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \mu \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \cos 2\theta, \quad (2.69)$$

les coefficients λ et μ étant donnés par

$$\lambda = -k_B T \frac{\sqrt{\pi} R_{\parallel}}{4} \left(1 - \frac{2l^2}{R_{\parallel}^2} \right) \quad \text{et} \quad \mu = k_B T \frac{\sqrt{\pi} l^2}{2R_{\parallel}}. \quad (2.70)$$

Pour l de l'ordre de la taille d'un monomère, l'anisotropie dans la courbure spontanée μ/λ est négligeable. Par contre, lorsque l devient comparable au rayon du polymère, la rapport μ/λ présente

une non-analyticité. Expérimentalement, on peut imaginer fixer la distance entre les ancrs par un espaceur, en utilisant par exemple des tensioactifs gémellaires [60].

Ce type d'inclusion anisotrope engendre des courbures spontanées différentes dans les directions parallèle et perpendiculaire à leur orientation. Fournier a étudié de manière tout à fait générale ce type de système [61]. Il a montré en particulier que, alors que la courbure spontanée de deux inclusions se compensent lorsqu'elles sont disposées symétriquement de part et d'autre de la membrane, l'effet correspondant pour des inclusions anisotropes s'additionne quand elles s'orientent suivant l'angle adéquat. Pour une densité d'inclusion σ et une contribution à l'énergie de la forme (2.69), le terme du premier ordre en la courbure renormalise les constantes de rigidités suivant

$$\Delta\kappa = -\frac{1}{2}\Delta\bar{\kappa} = -\frac{\sigma\mu^2}{k_B T} . \quad (2.71)$$

Pour les molécules siamoises considérées par Marques et Fournier, cette contribution vaut [46]

$$\Delta\kappa = -\frac{9\pi}{16}k_B T \sigma R_g^2 , \quad (2.72)$$

et nous trouvons pour les boucles

$$\Delta\kappa = -\frac{\pi}{4}k_B T \sigma \frac{l^4}{R_{\parallel}^2} , \quad (2.73)$$

où nous avons supposé $\mathcal{N}$ polymères ancrés de chaque côté de la membrane d'aire totale $\mathcal{S}$, avec la densité $\sigma = \mathcal{N}/\mathcal{S}$. Pour une distance l d'ordre $R_{\parallel}$ et à la concentration de recouvrement $\sigma^*/\sigma \sim 1$, les deux contributions sont sensiblement égales et de l'ordre de $k_B T$. Il faut cependant noter que les résultats dérivés ici ne sont que partiels : ils décrivent l'effet du terme linéaire en la courbure sur les constantes élastiques. Pour être complet, il faudrait évaluer la fonction de partition jusqu'au deuxième ordre.

Sans aller jusque là, ces inclusions anisotropes ouvrent la voie à des applications intéressantes : Fournier a en effet montré qu'une membrane plane pouvait être déstabilisée en une structure de type “boîte à oeufs”. De même, la forme sphérique doit être moins stable que le cylindre, celui-ci pouvant être à son tour déstabilisé et former des “perles”.

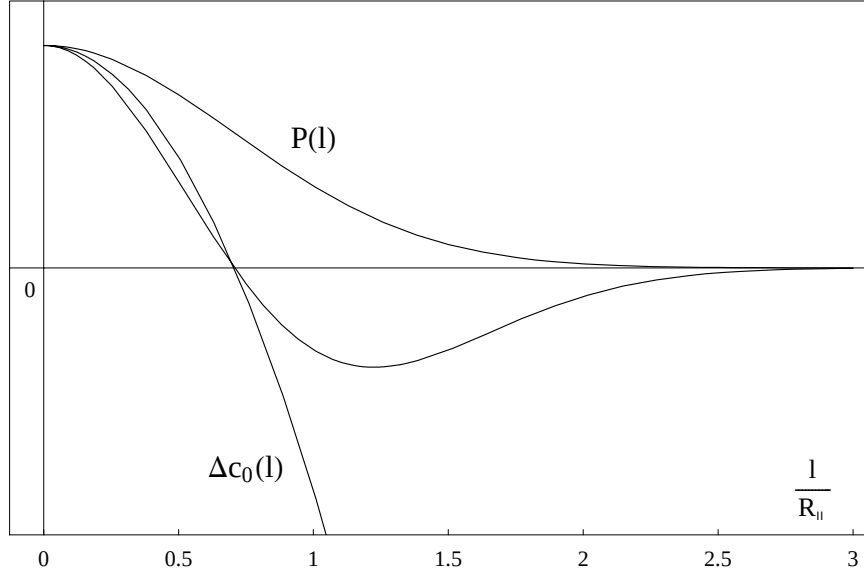


FIG. 2.6 – La courbure spontanée Δc_0 et la probabilité $\mathcal{P}(l)$ d’avoir un écartement l entre les points d’ancrage sont tels que l’intégrale du produit de ces deux fonctions est nulle.

Inversion de la courbure

Revenons au cas d’une boucle attachée sur une sphère : $R_1 = R_2 = R$. L’anisotropie ne joue aucun rôle dans cette géométrie, et la courbure spontanée est une fonction de l

$$\Delta c_0(l) = -\frac{\sqrt{\pi}}{8} \left(1 - \frac{2l^2}{R_{||}^2} \right) \frac{k_B T R_{||}}{\kappa \mathcal{S}}, \quad (2.74)$$

et s’annule donc pour un écartement relatif $l_0 = R_{||}/\sqrt{2}$. Il est remarquable que la moyenne sur l’écart entre les points d’ancrage soit strictement nulle

$$\begin{aligned} \langle \Delta c_0 \rangle &= \int_0^\infty dl \mathcal{P}(l) \Delta c_0(l) \\ &\propto \int_0^\infty dl \left(1 - \frac{2l^2}{R_{||}^2} \right) e^{-l^2/R_{||}^2} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.75)$$

L’interprétation géométrique de ce résultat est montré sur la figure 2.6.

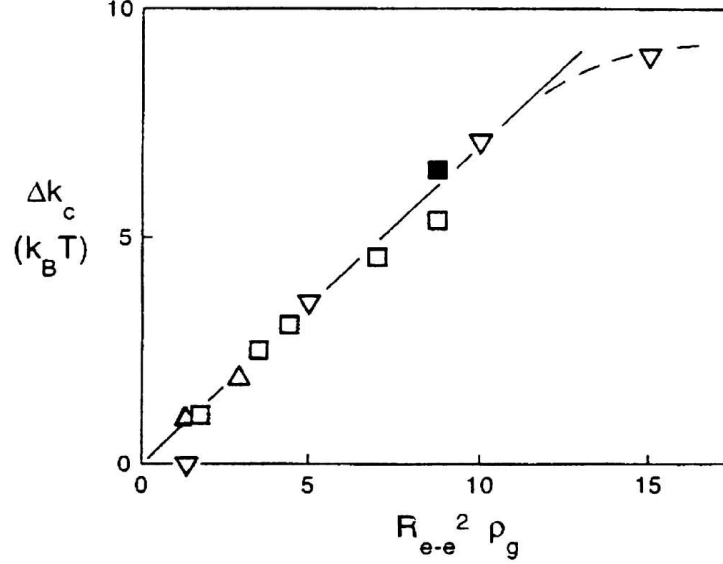


FIG. 2.7 – Variation du module de courbure d’une vésicule décorée, mesurée par des techniques de micropipette, en fonction de la densité adimensionnée [62].

2.4.5 Effet du volume exclu

Les corrections aux constantes élastiques doivent vérifier le même comportement d’échelle $\Delta\kappa \sim \Delta\bar{\kappa} \sim k_B T \sigma R^2$ en solvant theta mais aussi en bon solvant. Par contre, il se peut que le signe des contributions dépende de la qualité du solvant. En particulier, les effets de volume exclu peuvent très bien conduire à des résultats différents pour deux architectures comme les cheveux et les molécules siamoises. De même, le signe de la contribution de boucles pourrait dépendre de la qualité du solvant, ce qui laisserait envisager des applications intéressantes. Des simulations numériques de type Monte-Carlo sont actuellement en cours afin de déterminer l’effet de interactions de volume exclu.

2.4.6 Quelques résultats expérimentaux

Nous avons vu que les corrections à κ sont au plus d’ordre $k_B T$ à la concentration de recouvrement $\sigma R^2 \sim 1$, avec $R^2 \sim Na^2$ en solvant theta et $R^2 \sim N^{1.2}a^2$ en bon solvant. La vérification expérimentale de ces prédictions nécessite donc des méthodes de mesure extrêmement sensibles.

Utilisant des techniques de micropipette, Evans et Rawicz ont mesuré le module de courbure d’une

vésicule décorée [62]. La rigidité de la membrane de DGDG¹ “nue” est d’environ $10k_BT$, les polymères greffé étant des PEG-lipids² composés de $N = 45, 114,$ et 273 monomères. La figure 2.7 montre que dans le régime intermédiaire $1 < \sigma R^2 < 10$, la contribution au module de courbure est bien linéaire en σR^2 . Par contre pour les plus fortes densités, il ne semble pas que l’on atteigne le régime d’échelle prédit pour les brosses.

Ce type de comportement a également été mis en évidence par Endo *et al.* [63]. Les auteurs considèrent des copolymères diblocs dans un système amphiphile ternaire eau/huile/tensioactif : la partie PEO³ se solubilise dans l’eau, alors que le bloc PEP⁴ se solubilise dans l’huile. Ils montrent alors que l’effet des polymères sur la fraction volumique de membrane dans la phase bicontinue de la microémulsion est linéaire avec la densité adimensionnée σR^2 .

¹DGDG : digalactosyl diacylglycerol

²PEG : polyethylene glycol

³PEO : polyethylene oxyde

⁴PEP : polyethylene propylene

Chapitre 3

Chaînes greffées : pression, déformation et interactions

Lorsqu'un polymère flexible approche une paroi répulsive, certaines configurations permises en volume ne sont plus réalisables. Pour une chaîne greffée par l'une de ses extrémités, les conformations accessibles résultent du compromis entre la déplétion des monomères par la surface et la contrainte imposée par le bout fixé. Nous avons exprimé dans la partie précédente cette réduction d'entropie en termes de renormalisation des constantes élastiques, des expériences récentes venant corroborer ce point.

Or le sujet n'en est pas moins clos pour autant. En effet, si les interactions entre polymères et membranes fluides ont été étudiées en détail ces dernières années, il se trouve que les résultats pouvant être expliqués à partir de ces arguments simples constituent plutôt une exception.

Expérimentalement, l'ancrage est réalisé en jouant sur la structure chimique du polymère ou des tensioactifs. On peut par exemple greffer une extrémité hydrophobe au polymère [64], ou bien attacher par une liaison covalente le polymère sur la tête du lipide [65]. Parmi les nombreux systèmes considérés, nous pouvons citer les résultats suivants :

- Joannic *et al.* [66] ne mesurent aucune variation de rigidité pour des vésicules décorées de polymères à la concentration de recouvrement, malgré la faible valeur de la rigidité de la bicouche “nue” $\kappa \simeq 2.1k_B T$. Par contre, les auteurs observent un effet des polymères sur la stabilité et la dispersion en taille des vésicules.
- de nombreuses études ont porté sur l'ancrage de polymères dans des phases lamellaires de membranes [67, 68, 69, 70]. Les études par des techniques de diffusion de ces systèmes ne laissent

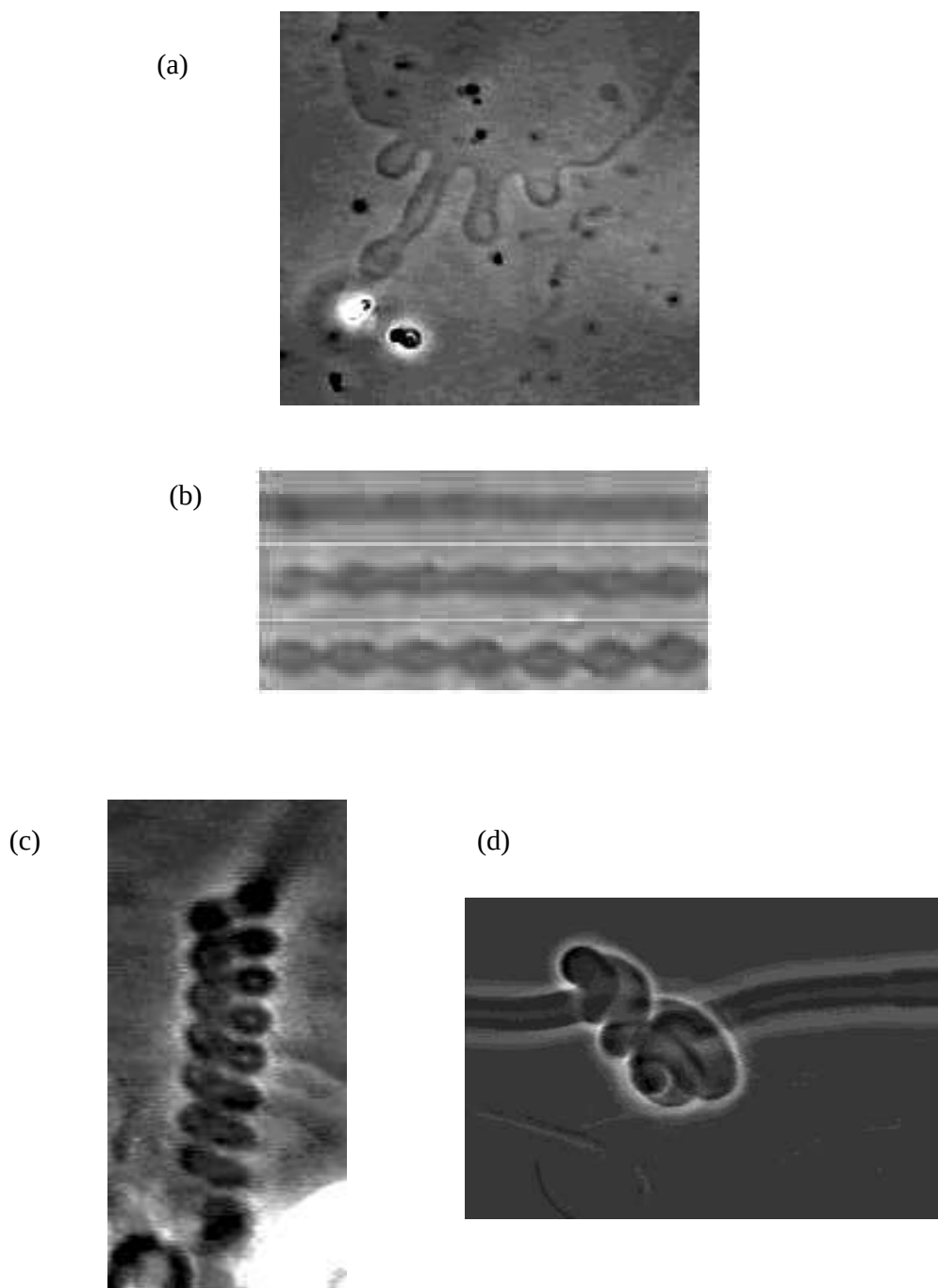


FIG. 3.1 – *Effet de greffage de polymères sur la forme de vésicules uni- et multilamellaires [75]. (a) Bourgeonnement. (b) Déstabilisation en “collier de perles”. (c) et (d) Enroulement.*

généralement pas apparaître de variation du module de courbure, hormis chez Yang *et al.* [69], mais montrent par contre un changement très important du module de compressibilité de la phase. De même, Warriner *et al.* [71] observent la prolifération de défauts au sein de la phase lamellaire, et une transition vers un comportement viscoélastique de type gel.

- enfin, plusieurs travaux ont montré que l’ancrage de macromolécules modifie de manière spectaculaire la forme de vésicules sphériques ou cylindriques [72, 73, 74, 75, 76] : formation de perles, apparition de bourgeonnements, enroulement des cylindres, voir la figure 3.1.

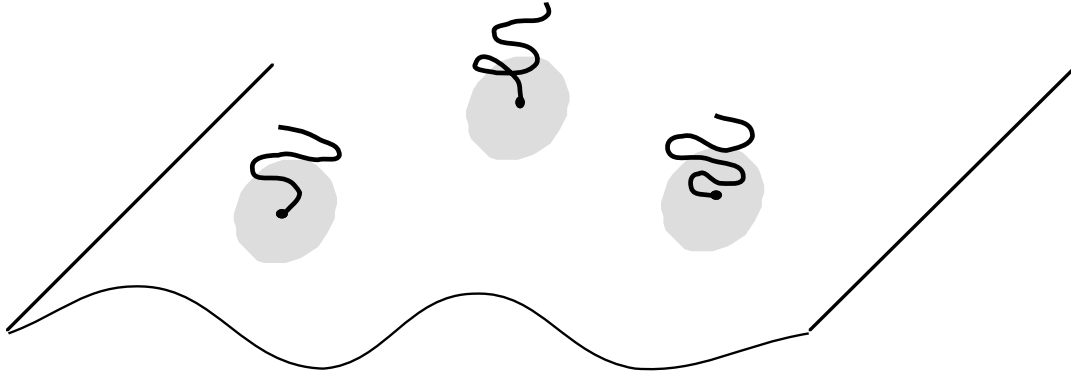
Il semble donc clair qu’une description complète des interactions polymères-membranes nécessite une approche plus précise que la théorie de champ moyen. Dans un régime de brosse, la surface est recouverte de manière homogène et cette approche semble tout à fait justifiée. Elle l’est beaucoup moins dans un régime dilué, où le caractère local de l’interaction polymère-membrane est totalement négligé : l’influence du polymère n’est certainement pas identique aux échelles supérieures et inférieures au rayon de giration de la chaîne.

Nous allons montrer dans ce chapitre qu’un polymère greffé agit comme un outil de pression mésoscopique, dans le sens où il exerce une force parfaitement définie sur la membrane [77, 78]. Nous calculons cette pression en appliquant le principe du travail virtuel, *i.e.* en évaluant le travail nécessaire pour créer une déformation arbitraire. Ceci nous permet ensuite de déduire le profil de la membrane qui minimise l’énergie libre, pour différentes conditions aux limites. Enfin, nous évaluons les interactions entre chaînes transmises par le champ de déformation de la membrane. Notons que certains des résultats décrits dans ce chapitre ont été obtenus simultanément et de manière indépendante par Breidenich, Netz et Lipowsky [79].

3.1 Quelques idées simples

3.1.1 Polymère greffé comme inclusion rigide

Dès lors, comment est-il possible de rendre compte du caractère inhomogène des interactions polymère-membrane ? A un niveau très simple, nous pouvons adapter les résultats précédents en supposant qu’une chaîne greffée ne rigidifie la membrane que sur un disque centré au point d’attache et de rayon R_g . Ceci revient à considérer une membrane de module de courbure initial κ_0 , décorée de “patches” de module $\kappa_0 + \delta\kappa$ et de courbure spontanée δc_0 , comme représenté sur la figure 3.2. D’après la relation (2.57), les corrections vont comme $\delta\kappa \propto k_B T$ et $\delta c_0 \propto (k_B T / \kappa) R_g^{-1}$. En négligeant

FIG. 3.2 – Membrane décorée de polymères comme patches de rigidité $\kappa_0 + \delta\kappa$.

les interactions entre inclusions, la rigidité moyenne de la membrane s'écrit alors

$$\kappa_m = (1 - \phi)\kappa_0 + \phi(\kappa_0 + \delta\kappa) = \kappa_0 + \phi\delta\kappa, \quad (3.1)$$

où ϕ est la fraction surfacique d'inclusions sur la membrane. Netz et Pincus sont allés au-delà du modèle de champ moyen en introduisant de façon perturbative les corrélations entre patches [80] : le couplage entre les fluctuations de la membrane et les fluctuations de concentration donne naissance à des interactions entre inclusions. Les auteurs dérivent un diagramme de phase qui prévoit l'existence de trois types de comportements :

- une phase désordonnée où les inclusions sont réparties aléatoirement.
- une phase condensée où les inclusions forment des agrégats.
- une phase ordonnée où les inclusions sont réparties suivant un réseau hexagonal.

Ce comportement de phase peut être expliqué par le fait que le couplage entre rigidité et fluctuations de la membrane entraîne une attraction, alors que le couplage de la courbure spontanée entraîne une répulsion.

Dans le cas d'une phase complètement désordonnée, la rigidité effective de la membrane est

$$\frac{1}{\kappa_{eff}} = \frac{1 - \phi}{\kappa_0} + \frac{\phi}{\kappa_0 + \delta\kappa}. \quad (3.2)$$

Cette rigidité est inférieure à celle que l'on peut déterminer en champ moyen : $\kappa_{eff} < \kappa_m$, l'effet du couplage entre inclusions est de "ramollir" la membrane.

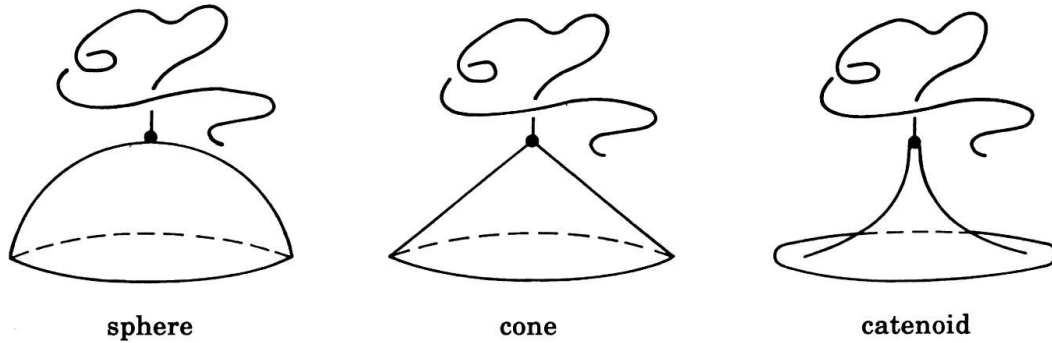


FIG. 3.3 – Différentes géométries singulières considérées dans la référence [44].

Cette expression reste valable pour la phase ordonnée. Dans le cas de la phase condensée, la rigidité effective est donnée par

$$\frac{1}{\kappa_{eff}} = \left[\frac{1-\phi}{\sqrt{\kappa_0}} + \frac{\phi}{\sqrt{\kappa_0 + \delta\kappa}} \right]^2 \quad (3.3)$$

Si à première vue ce modèle simple semble bien adapté à notre système, nous allons montrer tout au long de ce travail que cette image est un peu trop “naïve”, et qu’une description correcte nécessite une étude beaucoup plus détaillée.

3.1.2 Polymère greffé comme défaut ponctuel

Jusqu’ici, nous avons considéré un polymère greffé sur des surfaces régulières : plan, sphère ou cylindre. Cependant, Lipowsky argue que le point d’ancrage constitue localement un défaut dans la bicouche [44]. Il considère des déformations plus prononcées, représentées sur la figure 3.3, en étudiant une chaîne Gaussienne ancrée au sommet d’un cône et d’une catenoïde, la solution à l’équation de diffusion étant connue dans ces géométries simples [81]. La forme d’équilibre est alors donnée par l’équilibre *global* entre le gain d’entropie de conformation de la chaîne et l’énergie de courbure.

Néanmoins, cette approche suppose toujours une forme initiale donnée : il est donc nécessaire de trouver une approche plus systématique en partant d’une déformation *a priori* inconnue. Le profil moyen de la membrane est alors déterminé par l’équilibre *local* entre l’entropie du polymère et l’énergie de courbure de la membrane.

3.2 Pression exercée par une chaîne Gaussienne greffée

Nous considérons une chaîne Gaussienne de N monomères de taille a , accrochée de manière irréversible par une de ses extrémités sur une paroi impénétrable. Dans cette partie, les seules interactions que nous prenons en compte sont les répulsions stériques entre les monomères et la paroi. La surface est décrite dans la représentation de Monge par son altitude $z = h(x, y)$, où (x, y) repère la position dans le plan horizontal. Nous supposons que la surface est faiblement déformée par rapport à la configuration plane de référence, *i.e.* que h s'écrit $h(x, y) = \epsilon f(x, y)$ avec $\epsilon \ll 1$: nous verrons plus loin que c'est en fait le rapport $\epsilon = k_B T / \kappa$ qui joue le rôle de paramètre perturbatif du problème.

3.2.1 Calcul perturbatif de la fonction de partition

Les propriétés thermodynamiques d'une chaîne Gaussienne sont décrites par le propagateur $G_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ qui vérifie, dans la limite continue, l'équation de Edwards

$$\frac{\partial G_N(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 G_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) , \quad (3.4)$$

avec les conditions aux limites : $G_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv 0$ sur la surface et $\lim_{N \rightarrow 0} G_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Le poids statistique associé à une chaîne attachée au point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ est donné par

$$\mathcal{Z}_N(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') , \quad (3.5)$$

où l'intégrale s'étend à tout l'espace accessible pour l'extrémité libre. Notons que la fonction de partition d'une chaîne continue accrochée exactement sur la surface est strictement nulle : techniquement, nous sommes astreints à maintenir le bout à une distance microscopique au-dessus de la paroi. En pratique, nous choisirons de fixer le bout de la chaîne à une distance de la paroi de l'ordre de la taille du monomère.

Propagateur Gaussien : surface plane

Le problème aux limites se résout facilement pour un polymère accroché sur une surface plane $h(x, y) = 0$. Les propagateurs sont des fonctions Gaussiennes suivant les directions x et y , et seule la direction perpendiculaire à la surface est affectée par la condition aux limites. La solution à l'équation de Edwards suivant z se résout par la méthode des images : à la solution dans l'espace infini il faut

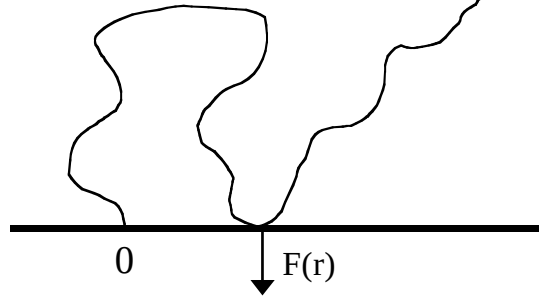


FIG. 3.4 – Les fluctuations du polymère entraînent une force de pression sur la surface, qui dépend de la distance au point d’ancrage.

soustraire toutes les conformations qui traversent la paroi. La fonction de Green s’écrit alors

$$G_N^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3(x-x')^2}{2Na^2} \right\} \exp \left\{ -\frac{3(y-y')^2}{2Na^2} \right\} \\ \times \left(\exp \left\{ -\frac{3(z-z')^2}{2Na^2} \right\} - \exp \left\{ -\frac{3(z+z')^2}{2Na^2} \right\} \right), \quad (3.6)$$

et la fonction de partition est donnée par

$$\mathcal{Z}_N^{(0)}(\mathbf{z}_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' \int_0^{+\infty} dz' G_N^{(0)}(\mathbf{z}_0, \mathbf{r}') = \text{erf} \left(\frac{z_0}{2R_g} \right), \quad (3.7)$$

avec $R_g = \sqrt{Na^2/6}$ le rayon de giration de la chaîne et erf la fonction erreur. Le coût entropique requis pour accrocher un polymère sur une surface impénétrable est donc

$$\mathcal{F}_0 = -k_B T \ln \left[\mathcal{Z}_N^{(0)}(a) \right] \simeq -k_B T \ln \left(\frac{a}{2R_g} \right). \quad (3.8)$$

Pour une chaîne composée de quelques centaines ou quelques milliers de monomères, $\mathcal{F}_0$ est de l’ordre de 3 ou $4k_B T$, à comparer aux $\sim 20k_B T$ gagnés par l’insertion d’un lipide dans la bicouche.

Principe du calcul perturbatif

Si la solution à l’équation de Edwards (3.4) ou, de manière équivalente, à l’équation de diffusion, est bien connue pour des conditions aux limites correspondant à des géométries simples — sphère, cylindre, cône —, il n’en est pas de même pour une forme quelconque. Podgornik a résolu l’équation de Edwards (3.4) dans le cas d’une surface générique $h(x, y) = -\frac{x^2}{2R_1} - \frac{y^2}{2R_2}$ [56] : il semble néanmoins que ces résultats soient erronés dans la mesure où il ne traite pas correctement certaines intégrales [82].

Pour notre propos, nous avons besoin d'une approche encore plus générale. Nous cherchons une solution perturbative de l'équation à Edwards (3.4) correspondant à un petit déplacement h de la surface par rapport à la configuration plane de référence. Nous écrivons la fonction de partition comme $\mathcal{Z}_N = \mathcal{Z}_N^{(0)} + \mathcal{Z}_N^{(1)} + \mathcal{Z}_N^{(2)} + \dots$, où $\mathcal{Z}_N^{(i)}$ est d'ordre $h(\mathbf{r})^i$ (ou, si l'on veut être plus rigoureux, d'ordre ϵ^i), et $\mathcal{Z}_N^{(0)}$ a été défini par l'équation (3.7). La linéarité de l'équation (3.4) implique que chaque terme du développement perturbatif vérifie une équation de Edwards

$$\frac{\partial \mathcal{Z}_N^{(i)}}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \Delta \mathcal{Z}_N^{(i)} \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

Les solutions aux différents ordres sont couplées par la condition aux limites sur la paroi

$$\begin{aligned} 0 &= \mathcal{Z}_N(x, y, h) \\ &= \mathcal{Z}_N(x, y, 0) + h(x, y) \frac{\partial \mathcal{Z}_N}{\partial z}(x, y, 0) \\ &\quad + \frac{h^2(x, y)}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_N}{\partial z^2}(x, y, 0) + \dots \end{aligned} \quad (3.10)$$

Nous nous concentrons dans ce qui suit sur le terme du premier ordre, qui est relié comme nous le verrons plus loin à la pression exercée par le polymère sur la surface. $\mathcal{Z}_N^{(1)}$ est solution de l'équation (3.9) avec la condition sur le plan horizontal

$$\mathcal{Z}_N^{(1)}(x, y, 0) = -h(x, y) \frac{\partial \mathcal{Z}_N^{(0)}}{\partial z}(x, y, 0) . \quad (3.11)$$

Ce type de problème aux limites est classique en théorie de la diffusion : connaissant le propagateur du problème et la valeur de la fonction sur la surface délimitant l'espace accessible, la solution s'exprime comme une intégrale sur cette surface [58]. Cette propriété s'écrit dans notre cas

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{a^2}{6} \int_0^N dn \int dS' \frac{\partial G_{N-n}^{(0)}}{\partial z'}(x', y', 0; \mathbf{r}) \mathcal{Z}_n^{(1)}(x', y', 0) \\ &= -\frac{a^2}{6} \int dS' h(x', y') \int_0^N dn \frac{\partial G_{N-n}^{(0)}}{\partial z'}(x', y', 0; \mathbf{r}) \frac{\partial \mathcal{Z}_n^{(0)}}{\partial z'}(x', y', 0) . \end{aligned} \quad (3.12)$$

L'intégrale est un produit de convolution sur l'indice de polymérisation n , et s'évalue en passant en transformée de Laplace. En posant $ka = 6^{1/2} \{(x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2\}^{1/2}$,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N^{(1)}(\mathbf{r}) &= -\frac{18}{\pi a^3} \int dS' h(x', y') \mathcal{L}_N^{-1} \left\{ \left(\frac{1}{k^3 \sqrt{s}} + \frac{1}{k^2} \right) e^{-k\sqrt{s}} \right\} \\ &= -\frac{18}{\pi^{3/2} a^3} \int dS' h(x', y') \left(\frac{1}{N^{1/2} k^3} + \frac{1}{2k} \right) e^{-k^2/4N} . \end{aligned} \quad (3.13)$$

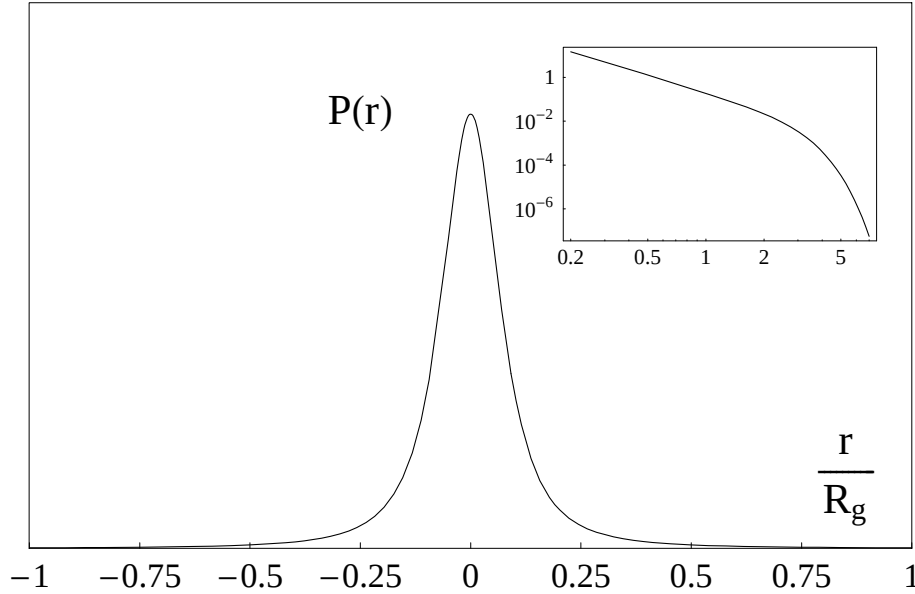


FIG. 3.5 – *Pression exercée par une chaîne Gaussienne sur une surface impénétrable, représentée en unités arbitraires, pour $a = 0.1R_g$. En insertion, la représentation en échelle logarithmique met en évidence le comportement d'échelle $p(r) \sim k_B T r^{-3}$.*

3.2.2 Pression entropique

Fixons maintenant le point d'ancrage à une distance microscopique a au-dessus de la paroi : $\mathbf{r} = (0, 0, a)$. A partir du résultat précédent, nous pouvons identifier l'expression de la pression en notant qu'à l'ordre linéaire en h , la fonction de partition du polymère s'écrit

$$\mathcal{Z}_N = \mathcal{Z}_N^{(0)} \left(1 - \frac{1}{k_B T} \int dS h(r) p(r) \right), \quad (3.14)$$

où $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ et la fonction $p(r)$ est donnée par

$$p(r) = \frac{k_B T}{2\pi(r^2 + a^2)^{3/2}} \left(1 + \frac{r^2 + a^2}{2R_g^2} \right) \exp \left\{ -\frac{r^2 + a^2}{4R_g^2} \right\}, \quad (3.15)$$

et est représentée sur la figure 3.5.

Comme le suggère notre écriture, $p(r)$ est la pression exercée par le polymère à une distance r du point d'ancrage sur la surface. En effet, en identifiant la variation d'énergie libre avec l'entropie de la

chaîne

$$\begin{aligned}
\Delta\mathcal{F} &= \mathcal{F}[h] - \mathcal{F}[0] \\
&= -k_B T \log \left[1 + \frac{\mathcal{Z}_N^{(1)}}{\mathcal{Z}_N^{(0)}} \right] \\
&= \int dS p(x, y) h(x, y) .
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Au point $\mathbf{r} = (x, y)$, le déplacement d'un volume infinitésimal $dV(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r})dS$ requiert le travail élémentaire $d\mathcal{F} = p(\mathbf{r})h(\mathbf{r})dS$: la fonction $p(\mathbf{r})$ est donc la pression appliquée par le polymère sur la surface au point $\mathbf{r}$. Cette fonction respecte bien entendu la symétrie cylindrique du problème. Elle est non homogène et décroît très rapidement depuis sa valeur maximum au point d'ancrage comme une loi de puissance

$$p(r) \simeq \frac{k_B T}{2\pi r^3} \quad \text{pour } a \ll r \ll R_g . \tag{3.17}$$

Cette expression est la forme naturelle pour les distances intermédiaires $a \ll r \ll R_g$, où la seule échelle pertinente est r . Dans cette région, les monomères qui contribuent à la pression sont principalement ceux situés près du point d'ancrage, le reste de la chaîne étant repoussé de la paroi. La pression disparaît rapidement pour les distances supérieures à la taille du polymère $r > R_g$. L'image que l'on peut avoir d'un polymère greffé est celle d'un “outil” mésoscopique, exerçant une pression très bien définie sur un disque de rayon $\sim 2R_g$ centré au point d'ancrage : nous parlerons dorénavant de “patch” de pression.

Forces exercées sur la paroi

La taille du monomère a joue le rôle de coupure microscopique dans le problème : elle empêche la divergence des expressions quand $r \rightarrow 0$. Au centre du patch, la pression est relativement forte puisqu'elle vaut $p(0) \simeq 2.4 \times 10^7 \text{Pa}$ pour une taille typique de monomère $a = 0.3 \text{nm}$ et à température ambiante $T = 25^\circ \text{C}$. La force totale qu'exerce le polymère sur la surface est donnée par

$$f = \int_0^\infty 2\pi r dr p(r) = \frac{k_B T}{a} \exp \left\{ -\frac{a^2}{4R_g^2} \right\} \simeq 13.3 \text{pN} , \tag{3.18}$$

en reprenant les valeurs précédentes. Au niveau du point d'attache s'applique une force ponctuelle $-f$ qui assure l'équilibre mécanique du système.

Notons que cette force totale peut être dérivée beaucoup plus simplement : en effet, la fonction de partition d'un polymère dont une extrémité est maintenue à une altitude z au-dessus d'une surface

horizontale est $\mathcal{Z}_N^{(0)}(z) = \text{erf}(z/2R_g)$, de telle sorte que la force exercée par le polymère sur la surface est simplement donnée par

$$f = k_B T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_N^{(0)}}{\partial z} \right|_{z=a} \simeq \frac{k_B T}{a} . \quad (3.19)$$

Où l'on retrouve les résultats précédents

L'approche que nous développons vise à décrire le caractère local des interactions polymère-membrane. Bien entendu, elle englobe également les travaux antérieurs : en spécifiant le profil $h(\mathbf{r})$, l'intégrale (3.16) peut être calculée explicitement. Considérons la surface générale $h(x, y) = -\frac{x^2}{2R_1} - \frac{y^2}{2R_2}$: la contribution du polymère à l'énergie libre s'écrit

$$\Delta \mathcal{F} = \int dS p(x, y) h(x, y) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} k_B T R_g \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) . \quad (3.20)$$

Nous retrouvons naturellement les résultats déjà cités au Chapitre 2 pour la sphère ($R_1 = R_2 = R$) et le cylindre ($R_1 = R, R_2 = 0$). Il est intéressant de noter que pour une surface minimale ($R_1 = -R_2 = R$), il n'y a pas de contribution à l'énergie libre ($\Delta \mathcal{F} = 0$) : au premier ordre, le coût entropique nécessaire pour greffer un polymère Gaussien sur un plan ou sur une surface minimale est le même.

Avant de clore cette partie, notons encore que nous avons supposé dans notre développement que $h(0) = 0$, ce qui assure que le travail de la force ponctuelle au niveau du point d'ancrage est nulle. Si tel n'est pas le cas, la contribution à l'énergie libre se met sous la forme

$$\Delta \mathcal{F} = \int dS p(r) (h(r) - h(0)) , \quad (3.21)$$

la pression p se rapportant à la force appliquée à l'altitude du point d'ancrage.

3.2.3 Expression en transformée de Fourier

Dans certaines situations, il peut être utile de travailler en représentation de Fourier. Nous définissons la transformée à deux dimensions d'une fonction f de la manière suivante

$$\tilde{f}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) , \quad (3.22)$$

et sa transformée inverse

$$f(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \tilde{f}(\mathbf{q}) . \quad (3.23)$$

En reprenant les relations (3.12) et (3.21) pour une chaîne accrochée à une altitude z au-dessus de la surface, la fonction de partition au premier ordre s'exprime, avant intégration sur l'indice de polymérisation

$$\mathcal{Z}_N^{(1)}(z) = \frac{1}{\pi} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \frac{\partial}{\partial z} I(N, z) . \quad (3.24)$$

L'intégrale $I(N, z)$ peut être évaluée en passant par les transformées de Laplace

$$\begin{aligned} I(N, z) &= \int_0^N \frac{dn}{n^{1/2}} \frac{\exp\{-3z^2/(2a^2(N-n))\}}{(N-n)^{1/2}} \left\{ \exp\left(-\frac{q^2}{6}(N-n)a^2\right) - 1 \right\} \\ &= \pi \mathcal{L}_N^{-1} \left\{ \frac{e^{-z\sqrt{q^2+6s/a^2}}}{\sqrt{s}\sqrt{q^2+6s/a^2}} - \frac{e^{-z\sqrt{6s/a^2}}}{s} \right\} . \end{aligned} \quad (3.25)$$

En dérivant par rapport à z , et en se plaçant dans la limite où le polymère est accroché infiniment près de la paroi (*i.e.* $z \ll R_g$)

$$\frac{\partial}{\partial z} I(N, z) = \pi \frac{6z}{a^2} \mathcal{L}_N^{-1} \left\{ \frac{\sqrt{s+q^2a^2/6}}{\sqrt{s}} - 1 \right\} , \quad (3.26)$$

nous déduisons la transformée de Fourier de la pression

$$\tilde{p}(\mathbf{q}) = -\frac{R_g\sqrt{\pi}}{2} q^2 e^{-q^2 R_g^2/2} \left\{ I_0\left(\frac{q^2 R_g^2}{2}\right) + I_1\left(\frac{q^2 R_g^2}{2}\right) \right\} . \quad (3.27)$$

3.2.4 Fonction de Green au premier ordre

En fait, le formalisme que nous avons développé pour la fonction de partition peut tout aussi bien s'appliquer au propagateur Gaussien. Nous obtenons au premier ordre

$$G_N^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{2^4 \pi^{5/2}} \frac{zz'}{R_g^5} \int dx'' dy'' h(x'', y'') f(r_+, r_-) \quad (3.28)$$

où l'on a défini

$$\begin{cases} r_+ = \left\{ (x-x'')^2 + (y-y'')^2 + z^2 \right\}^{1/2} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}''| \\ r_- = \left\{ (x'-x'')^2 + (y'-y'')^2 + z'^2 \right\}^{1/2} = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \end{cases}$$

et la fonction f est donné par

$$f(r_+, r_-) = \left\{ \left(\frac{1}{r_+^3} + \frac{1}{r_-^3} \right) + \frac{1}{2R_g^2} \frac{(r_+ + r_-)^3}{r_+^2 r_-^2} \right\} \exp\left(-\frac{(r_+ + r_-)^2}{4R_g^2}\right) \quad (3.29)$$

Nous pouvons déduire l'expression de la pression dans certains cas particuliers :

- si les deux extrémités de la chaîne sont attachées au même endroit $\mathbf{r} = \mathbf{r}' = (0, 0, a)$, on obtient près du point d’ancrage le double de la pression exercée par une chaîne

$$p(r) = \frac{k_B T}{\pi r^3} e^{-r^2/R_g^2} \left(1 + \frac{2r^2}{R_g^2}\right) \quad (3.30)$$

- si l’extrémité libre de la chaîne est maintenue à une altitude $d = \alpha R_g$ au-dessus de la membrane, alors dans la limite $r \ll R_g$

$$p(r) \simeq \frac{k_B T}{2\pi r^3} \exp\left(-\frac{r^2}{4R_g^2}\right) \exp\left(-\frac{\alpha r}{2R_g}\right) \quad (3.31)$$

Le fait de maintenir le bout libre a donc pour conséquence de diminuer la taille du patch. Par contre, l’amplitude de la pression au voisinage du point d’ancrage n’est pas perturbée, ce qui est une indication supplémentaire que seuls les premiers monomères de la chaîne contribuent de façon significative à la pression.

3.3 Profils de déformation

Un polymère greffé exerce une force sur une région d’extension comparable à sa taille. Le champ de pression que nous venons d’évaluer ne dépend pas de la surface considérée, du moment qu’il est possible d’y ancrer le polymère. Si cette description locale n’est pas essentielle pour un substrat solide, la situation est par contre plus intéressante dans le cas d’une surface “molle”, comme une interface entre deux fluides ou une membrane. Afin de relaxer la contrainte exercée par le polymère, la surface adopte un profil d’équilibre caractéristique des forces de rappel : rigidité de courbure, tension de surface, électrostatique ...

Nous considérons dans cette partie la déformation induite par un polymère greffé sur une membrane fluide. Le cas, certes un peu académique, d’une membrane librement suspendue illustre simplement la façon dont les forces élastiques équilibrent la pression du polymère. Nous décrivons ensuite deux configurations plus réalistes : une membrane adsorbée sur un substrat et une membrane dans un potentiel harmonique.

3.3.1 Membrane librement suspendue

Les propriétés thermodynamiques d’une membrane fluide sont décrites par l’Hamiltonien de Helfrich (1.1), à condition que l’épaisseur δ de la bicouche soit petite comparée aux autres longueurs

caractéristiques du problème (*i.e.* $\delta \ll R_g$). Pour une topologie fixée, le théorème de Gauss-Bonnet implique que le terme de courbure Gaussienne est constant et ne participe donc pas à la physique du problème. Nous ne considérons donc pas ce terme dans la suite.

Déformation d'une membrane fluide

Pour une surface purement répulsive, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie de courbure de la membrane et du travail de la force entropique exercée par le polymère

$$\mathcal{F}[h] = \mathcal{F}[0] + \frac{\kappa}{2} \int dS (\nabla_r^2 h)^2 + \int dS p(r) h(r) , \quad (3.32)$$

où $\mathcal{F}[0]$ est le travail requis pour greffer le polymère sur une surface plane. La minimisation fonctionnelle de l'énergie libre (3.32) par rapport au profil $h(r)$ conduit à l'équation d'Euler-Lagrange pour la forme d'équilibre

$$\kappa \nabla_r^2 \nabla_r^2 h(r) + p(r) = 0 , \quad (3.33)$$

avec $\nabla_r^2 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr}$ la partie radiale de l'opérateur Laplacien.

Profil au voisinage du point d'ancrage

Avant de résoudre cette équation dans le cas général, concentrons-nous sur la région centrale, où la plupart de la contrainte est appliquée. Près du point d'ancrage ($r \ll R_g$), la pression se comporte comme $k_B T / (2\pi r^3)$ de telle sorte que

$$h(r) \underset{r \rightarrow 0}{\simeq} - \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right) \frac{r}{2\pi} , \quad (3.34)$$

i.e. la membrane admet localement une déformation conique, et ce *indépendamment des conditions aux limites*. La pente du cône est inversement proportionnelle au module de courbure, une membrane très rigide étant bien entendu moins déformée qu'une membrane flexible. Ce résultat est universel dans le sens où il est vrai pour toute surface dont les propriétés physiques sont décrites par l'Hamiltonien de Helfrich.

La courbure correspondant à cette déformation diverge aux courtes distances comme $\nabla_r^2 h \propto r^{-1}$. Physiquement, cette divergence est coupée soit par des termes non harmoniques dans l'énergie de courbure aux distances de l'ordre de l'épaisseur δ de la membrane, soit, pour des membranes infiniment minces, par la taille du monomère a pour laquelle la pression sature.

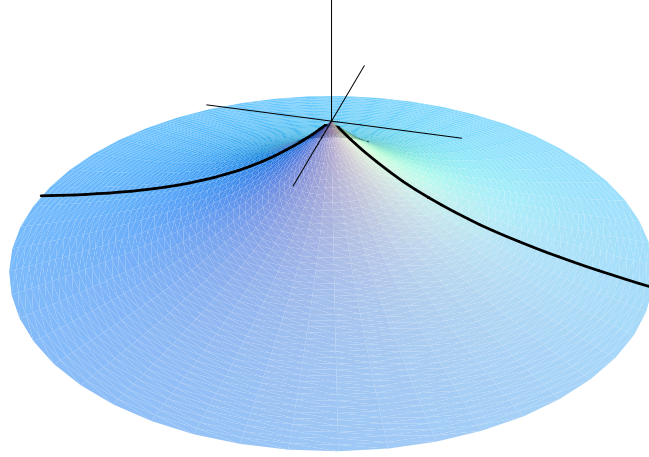


FIG. 3.6 – *Solution analytique pour le profil d’une membrane libre. Aux courtes distances, le polymère “pince” la membrane, lui conférant une forme conique caractéristique.*

Il est intéressant de comparer ce résultat avec celui d’un polymère greffé au sommet d’une déformation purement conique [44]. Lipowsky détermine la pente résultant de l’équilibre entre le gain *global* d’entropie du polymère et le coût élastique lié à la déformation de la membrane. De manière quelque peu inattendue, le résultat coïncide avec celui de l’expression (3.34) provenant de l’équilibre *local* décrit par l’équation d’Euler-Lagrange (3.33) : ceci signifie que toute la contrainte est concentrée au niveau de la région conique. Cependant, notre approche est beaucoup plus générale dans le sens où nous déterminons le profil qui minimise l’énergie : pour les distances supérieures à R_g , le polymère n’applique plus de contrainte et le profil peut relaxer vers une surface de courbure nulle.

Résolution complète

En négligeant la coupure microscopique, la solution analytique de l’équation (3.33) s’écrit comme $h(r) = h_p(r) + h_{bh}(r)$, où

$$h_{bh}(r) = \frac{k_B T}{2\pi\kappa} [c_1 + c_2 \ln r + c_3 r^2 + c_4 r^2 \ln r] \quad (3.35)$$

est le noyau de l’opérateur biharmonique, et

$$\begin{aligned} h_p(r) = & -\frac{k_B T}{2\pi\kappa} \left[\frac{1}{4} r \exp\left(-\frac{r^2}{4R_g^2}\right) - \frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{r^2}{R_g} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2R_g}\right) \right. \\ & \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{4} R_g \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2R_g}\right) + \frac{R_g \sqrt{\pi}}{2} \int_0^{\frac{r}{R_g}} \frac{du}{u} \operatorname{erf}\left(\frac{u}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

une solution particulière de l'équation (3.33). Les constantes c_1 , c_2 , c_3 et c_4 sont déterminées par les conditions aux limites. Dans le cas simple considéré ici, il n'y a pas d'autre contrainte imposée sur la membrane que la position de l'origine $h(0) = 0$. Etant donné qu'il n'y a pas de force agissant sur la membrane loin du point d'ancrage, la densité d'énergie doit s'annuler à l'infini : $\nabla_r^2 h(r \rightarrow \infty) = 0$. Ceci fixe les quatre constantes $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 0$. Aux distances supérieures à R_g , le profil adopte une forme de caténoïde, dont la courbure moyenne est nulle

$$h(r) \simeq -\frac{k_B T}{2\pi\kappa} R_g \ln\left(\frac{r}{R_g}\right) \quad \text{pour } r \gg R_g. \quad (3.37)$$

La déformation complète est représentée sur la figure 3.6. La divergence du profil à l'infini est liée à la nature non contrainte de la membrane considérée ici. Nous discutons maintenant la façon dont le profil est modifié par les conditions aux limites ou par un champ extérieur.

3.3.2 Membrane adsorbée

Si la situation précédente n'est en pratique pas très réaliste, le cas d'une membrane qui adhère à un substrat se rencontre fréquemment. Cette configuration est bien adaptée pour étudier la diffusion des lipides ou des protéines membranaires, ainsi que les interactions entre ces objets [83, 84]. De même, l'adhésion des vésicules joue un rôle fondamental dans les phénomènes biologiques d'endocytose et d'exocytose [7].

Nous considérons une membrane collée sur une surface plane, l'adhésion étant caractérisée par une énergie de contact par unité de surface $\Gamma/2$. L'effet combiné de la pression du polymère et de la force ponctuelle au niveau du point d'ancrage décolle une région circulaire de rayon L . La fonctionnelle d'énergie libre correspondant est

$$\mathcal{F}[h(r), L, h_0] = \mathcal{F}_0 - \frac{\Gamma}{2}\pi L^2 + \frac{\kappa}{2} \int_0^L dS (\nabla_r^2 h)^2 + \int_0^L dS p(r) (h(r) - h_0), \quad (3.38)$$

où l'on a posé $h_0 = h(r = 0)$ et $\mathcal{F}_0$ une constante. La minimisation de l'énergie (3.38) par rapport à h conduit à la même équation (3.33) que pour le cas libre, avec maintenant les conditions en $r = L$: $h(0) = h_0$, $h(L) = 0$ et $\frac{dh}{dr}(L) = 0$. La solution est donc de la forme

$$h(r) = h_p(r) + \frac{k_B T}{2\pi\kappa} [c_1 + c_2 \ln r + c_3 r^2 + c_4 r^2 \ln r]. \quad (3.39)$$

La valeur – finie – de la déformation à l'origine implique $c_2 = 0$ et $c_1 = 2\pi h_0 \kappa / k_B T$. Les deux autres conditions aux limites déterminent les valeurs de c_3 et c_4 .

Condition d'équilibre aux bords du disque

Le rayon de la déformation et la hauteur à l'origine sont donnés par la condition supplémentaire d'équilibre mécanique en $r = L$, où le couple exercé par la force de pression compense l'attraction du substrat. En d'autres termes, l'énergie libre doit également être stationnaire par rapport à une variation infinitésimale de L et h_0 . Afin de détailler ce point, nous considérons une variation du premier ordre

$$\begin{aligned} h(r) &= h_{eq}(r) + \delta h(r) , \\ L &= L_{eq} + \delta L , \\ h_0 &= h_{0eq} + \delta h_0 . \end{aligned} \tag{3.40}$$

Nous imposons $\delta h(0) = 0$ par raison de commodité, ce qui revient à supposer le point d'ancrage fixe et à déplacer légèrement la surface : $h(L) = -\delta h_0$. Nous pouvons alors développer h et dh/dr au voisinage de l'équilibre

$$h(L) = h(L_{eq} + \delta L) = h_{eq}(L_{eq}) + \delta L \left. \frac{\partial h_{eq}}{\partial r} \right|_{L_{eq}} + \delta h(L_{eq}) .$$

Par définition, $h_{eq}(L_{eq}) = \frac{\partial h_{eq}}{\partial r}(L_{eq}) = 0$, ce qui implique simplement

$$\delta h(L_{eq}) = -\delta h_0 . \tag{3.41}$$

De même, pour la dérivée de h au voisinage de L_{eq}

$$\left. \frac{\partial h}{\partial r} \right|_L = \left. \frac{\partial h_{eq}}{\partial r} \right|_{L_{eq}} + \delta L \left. \frac{\partial^2 h_{eq}}{\partial r^2} \right|_{L_{eq}} + \left. \frac{\partial \delta h}{\partial r} \right|_{L_{eq}} .$$

Le profil étant tangent à la surface en $r = L_{eq}$, nous obtenons la condition

$$\left. \frac{\partial \delta h}{\partial r} \right|_{L_{eq}} = -\delta L \left. \frac{\partial^2 h_{eq}}{\partial r^2} \right|_{L_{eq}} = -\delta L \nabla_r^2 h_{eq}(L_{eq}) . \tag{3.42}$$

Précisons que la dernière égalité n'est vraie que sur la ligne de contact $r = L_{eq}$, où $\frac{\partial h_{eq}}{\partial r}(L_{eq}) = 0$. Nous pouvons évaluer la variation infinitésimale d'énergie libre $\delta \mathcal{F}$

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} &= \mathcal{F}[h(r), L, h_0] - \mathcal{F}[h_{eq}(r), L_{eq}, h_{0eq}] \\ &= \int_0^{L_{eq}} dS \left\{ \kappa \nabla_r^2 \nabla_r^2 h_{eq} + p(r) \right\} \delta h + \pi L_{eq} \left(\Gamma - \kappa (\nabla_r^2 h_{eq}|_{L_{eq}})^2 \right) \delta L \\ &\quad + 2\pi \kappa L_{eq} \left(\frac{\partial}{\partial r} \nabla_r h_{eq}(L_{eq}) \right) \delta h_0 , \end{aligned} \tag{3.43}$$

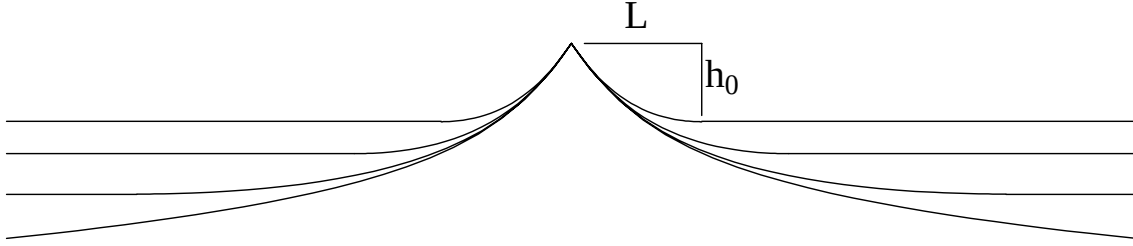


FIG. 3.7 – Profil de déformation d'une membrane adsorbée, pour différentes valeurs de l'énergie par unité de surface Γ . Les profils correspondent, du haut vers le bas, à des énergie d'adhésion décroissantes. Pour comparaison, la solution libre est également représentée. On notera que la hauteur de la déformation ainsi que l'extension de la zone décollée décroît quand Γ augmente, mais que la région centrale n'est pas perturbée par le processus d'adhésion.

où l'on a intégré par partie en tenant compte des conditions aux limites (3.41) et (3.42). En remarquant que la variation d'énergie peut s'écrire

$$\delta\mathcal{F} = \int_0^{L_{eq}} dS \left(\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta h} \right) \delta h + \left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial L} \right) \delta L + \left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial h_0} \right) \delta h_0 ,$$

la condition de stationnarité fournit deux conditions aux limites supplémentaires

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial L} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \nabla_r^2 h(r = L_{eq}) = \left(\frac{\Gamma}{\kappa} \right)^{1/2} \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial h_0} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{dr} \nabla_r^2 h(r = L_{eq}) = 0 \quad (3.45)$$

Avant d'aller plus loin et de résoudre entièrement le problème, notons que nous aurions pu utiliser une stratégie différentes : les conditions aux limites sur la fonction et sa dérivée à l'origine et en $r = L$ fixant les constantes d'intégration, la solution d'équilibre est complètement déterminée. On peut alors calculer l'énergie libre $\mathcal{F}$ correspondante, les valeurs de L et h_0 étant obtenues en minimisant $\mathcal{F}$.

Néanmoins, l'approche quelque peu formelle que nous avons suivie a l'avantage de fournir une interprétation physique de la condition de stationnarité. En effet, la relation (3.44) exprime l'équilibre entre le potentiel attractif et le moment des forces élastiques au niveau de la ligne de contact $r = L$: la discontinuité de la courbure est liée au couple appliqué pour coller la membrane [85, 86]. De même, la relation (3.45) traduit le fait que le travail de la force de pression associé au petit déplacement considéré est un infiniment petit d'ordre supérieur : $\delta^2 W = 2\pi L p(L) \delta h \delta L$ [86].

Caractéristiques du disque

Nous pouvons maintenant évaluer toutes les grandeurs du problème. L'extension de la partie décollée est donnée par l'équation implicite

$$\frac{1}{4} \exp\left(-\frac{L^2}{4R_g^2}\right) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{R_g}{L} \operatorname{erf}\left(\frac{L}{2R_g}\right) + \pi \frac{L}{R_g} \beta = 0 \quad (3.46)$$

où le paramètre adimensionné $\beta^2 = \kappa \Gamma R_g^2 / (k_B T)^2$ contrôle la valeur de L . Pour les faibles adhésions ou pour des membranes très flexibles, *i.e.* $\beta \ll 1$, le comportement de la déformation est similaire à celui d'une membrane libre

$$L = \left\{ \frac{(k_B T)^2 R_g^2}{4\pi \Gamma \kappa} \right\}^{1/4} = \frac{R_g}{(2\sqrt{\pi}\beta)^{1/2}}, \quad (3.47)$$

$$h_0 = \frac{k_B T}{4\sqrt{\pi}\kappa} R_g \ln(L/R_g). \quad (3.48)$$

Pour des énergies d'adhésion grandes ou des membranes rigides, $\beta \gg 1$, seule la déformation conique subsiste et la hauteur est proportionnelle au rayon

$$L = \left\{ \frac{(k_B T)^2}{4\pi^2 \Gamma \kappa} \right\}^{1/2} = \frac{R_g}{2\pi\beta}, \quad (3.49)$$

$$h_0 = \frac{3k_B T}{16\pi\kappa} L. \quad (3.50)$$

On peut être étonné que les quantités estimées ici ne dépendent pas du seul rapport λ_0/R_g , où l'on a défini $\lambda_0 = (\kappa/\Gamma)^{1/2}$. En effet, dans de nombreux problèmes mettant en jeu des énergies de courbure et d'adhésion (ou de tension de surface), cette longueur sépare deux régimes. Les effets de l'adhésion ou de tension sont dominants aux échelles supérieures à λ_0 , alors qu'aux échelles inférieures la déformation est gouvernée par la rigidité de courbure. Notre problème est un peu plus subtil dans le sens où les effets de courbure sont proportionnels à $k_B T/\kappa$, l'échelle d'énergie associée étant alors $(k_B T)^2/\kappa$ et non κ comme on aurait pu s'y attendre. La longueur caractéristique du problème est donc $\lambda'_0 = k_B T/(\kappa\Gamma)^{1/2}$.

3.3.3 Membrane dans un potentiel harmonique

Dans cette section, nous nous concentrons sur l'effet d'un patch de pression appliqué à une membrane confinée dans un potentiel harmonique. Ceci décrit par exemple une membrane dans la phase

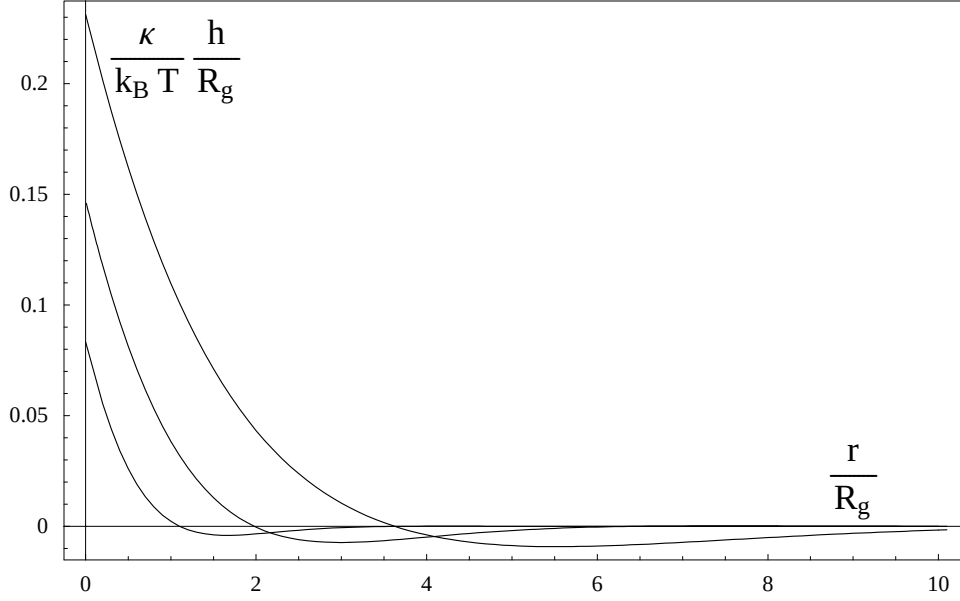


FIG. 3.8 – Profil de déformation d'une membrane pincée, pour différentes valeurs du potentiel harmonique. Les courbes sont tracées pour $\alpha = 0.5, 1$ et 2 , la déformation de plus grande amplitude correspondant au potentiel le plus faible.

smectique L_α , mais on peut considérer cette configuration comme un paradigme pour les autres situations où la membrane est contrainte par un potentiel extérieur.

La fonctionnelle d'énergie libre pour une bicouche s'écrit

$$\mathcal{F}[h(r)] = \mathcal{F}[0] + \frac{\kappa}{2} \int_0^\infty dS (\nabla_r^2 h)^2 + \int_0^\infty dS p(r) (h(r) - h_0) + \frac{B}{2} \int_0^\infty dS h(r)^2, \quad (3.51)$$

où h_0 est la valeur de la déformation à l'origine. Dans le cas d'une phase lamellaire, l'amplitude B du potentiel harmonique correspond au module de compression du système.

La longueur naturelle qui intervient dans le problème est donnée par $l_0 = (\kappa/B)^{1/4}$: aux échelles supérieures à l_0 la déformation est contrôlée par le potentiel harmonique, alors qu'aux échelles plus petites le comportement est gouverné par les effets de courbure. En particulier, en l'absence d'interactions électrostatiques, la stabilité d'une phase lamellaire est assurée par les répulsion stériques de Helfrich entre les bicouches et il est possible de montrer que la longueur l_0 est proportionnelle à la distance interlamellaire d [87]

$$l_0 = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/2} \left(\frac{\kappa}{k_B T}\right)^{1/2} d. \quad (3.52)$$

Fonction de Green

Afin de déterminer le profil de déformation, nous minimisons l'énergie libre (3.51) par rapport à la nouvelle fonction $u(r) = h(r) - h_0$, qui satisfait alors

$$\kappa \nabla_r^2 \nabla_r^2 u(r) + Bu(r) = -p(r) - Bh_0, \quad (3.53)$$

avec les conditions aux limites $u(0) = 0$ et $u(\infty) = -h_0$.

Pour résoudre l'équation (3.53), nous évaluons d'abord la fonction de Green $g(r, r')$ définie par

$$\kappa \nabla_r^2 \nabla_r^2 g(r, r') + Bg(r, r') = \delta(r - r'), \quad (3.54)$$

de telle sorte que le champ de déformation u soit donné par l'intégrale

$$u(r) = - \int_0^\infty dr' g(r, r') (p(r) + Bh_0). \quad (3.55)$$

Nous obtenons pour la fonction de Green les expressions suivantes :

– pour $r > r'$

$$g_+(r, r') = -\frac{k_B T}{\kappa} l_0^2 r' \left\{ \text{Bei}_0(r'/l_0) \text{Ker}_0(r/l_0) + \text{Ber}_0(r'/l_0) \text{Kei}_0(r/l_0) + \frac{4}{\pi} \text{Kei}_0(r'/l_0) \text{Kei}_0(r/l_0) \right\}, \quad (3.56)$$

– et pour $r < r'$

$$g_-(r, r') = -\frac{k_B T}{\kappa} l_0^2 r' \left\{ \text{Bei}_0(r/l_0) \text{Ker}_0(r'/l_0) + \text{Ber}_0(r/l_0) \text{Kei}_0(r'/l_0) + \frac{4}{\pi} \text{Kei}_0(r/l_0) \text{Kei}_0(r'/l_0) \right\}, \quad (3.57)$$

où les fonctions de Kelvin $\text{Ber}_0(x)$, $\text{Bei}_0(x)$, $\text{Ker}_0(x)$ et $\text{Kei}_0(x)$ sont les parties réelles et imaginaires des fonctions de Bessel modifiées $I_0(xe^{i\pi/4})$ et $K_0(xe^{i\pi/4})$ [55]. Le profil de déformation est alors donné par l'expression (3.55), et est montré sur la figure 3.8 pour différentes valeurs du paramètre $\alpha = R_g/l_0$. En particulier, on voit que la déformation présente de légères oscillations.

L'amplitude de la déformation s'obtient en minimisant l'énergie libre par rapport à h_0 , ce qui mène à la relation

$$h_0 = l_0 \frac{k_B T}{8\kappa} \int_0^\infty \frac{dx}{x^2} \left(1 + \frac{4}{\pi} \text{Kei}_0(x) \right) \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha^2}\right) \left(1 + \frac{x^2}{2\alpha^2} \right) \quad (3.58)$$

Pour $\alpha = R_g/l_0 \ll 1$, c'est-à-dire pour les forts potentiels, l'amplitude à l'origine se comporte comme $h_0 \sim R_g \ln \alpha$, et décroît avec une loi de puissance pour $\alpha \gg 1$: $h_0 \sim R_g \alpha^{-2}$ – voir figure 3.9. Pour

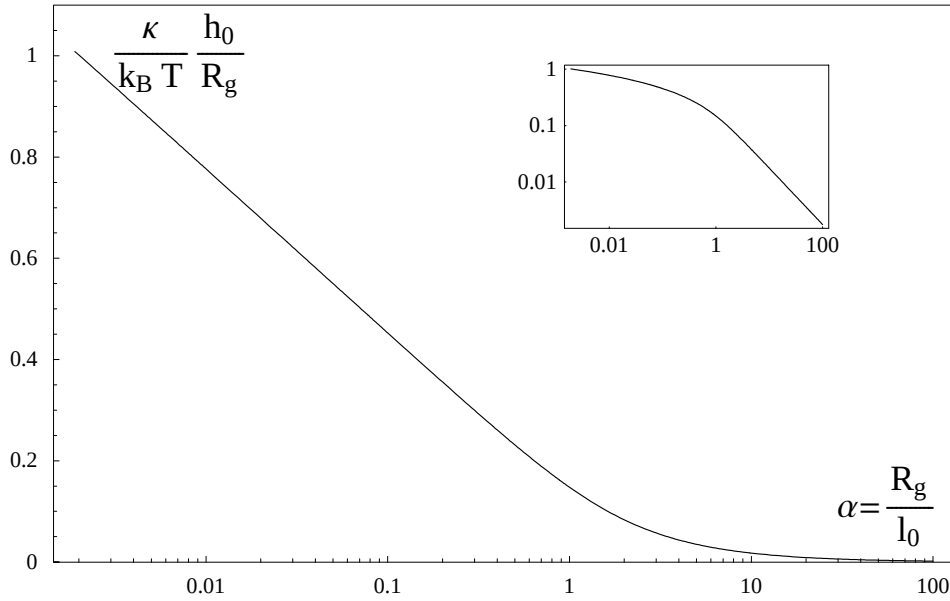


FIG. 3.9 – Amplitude de la déformation à l'origine. Pour les faibles potentiels, i.e. pour α petit, h_0 varie comme $h_0 \sim \ln \alpha$. En insertion, l'échelle logarithmique montre le comportement d'échelle $h_0 \sim \alpha^{-2}$ pour les forts potentiels.

les systèmes de type Helfrich (où la longueur l_0 est proportionnelle à l'écartement moyen entre les bicouches) et des rigidités relativement faibles $\kappa \sim k_B T$, on peut induire une déformation d'amplitude $0.1d$ en utilisant des polymères dont le rayon de giration vaut $R_g \sim 0.5d$. Pour des polymères encore plus petits, ou, de manière équivalente, des distances interlamellaires plus grandes, l'amplitude de la déformation devient comparable à la taille des chaînes. Par contre, dans la limite où la taille des chaînes devient beaucoup plus grande que d , notre approche demande à être complétée en prenant également en compte la pression exercée par le polymère sur la membrane voisine.

3.4 Potentiel d'interaction

Jusqu'ici, nous avons considéré le cas peu réaliste d'une unique chaîne greffée sur une membrane fluide. En pratique, la concentration de polymères sur la bicouche est finie et chaque polymère exerce localement un patch de pression. Les points d'ancrage étant libres de diffuser, la superposition des profils de déformation conduit à des interactions entre chaînes, autres que les interactions usuelles de van der Waals ou stériques. Cette classe d'interactions, transmises par le champ de courbure de

la membrane, a déjà été mise en évidence pour les inclusions membranaires. Nous commençons par rappeler les principaux résultats relatifs aux inclusions, dans le but de comprendre les analogies et les différences avec le cas des polymères, que nous détaillons ensuite.

3.4.1 Inclusions et interactions de Casimir

Les protéines intégrées dans la bicouche modifient localement l'arrangement des lipides. Goulian, Bruinsma et Pincus [88] modélisent ce couplage en décrivant les inclusions par des cônes rigides qui imposent un angle de contact à la bicouche : l'alignement des lipides avec les inclusions peut alors créer une déformation d'équilibre de la membrane. Dans un modèle de membrane sans épaisseur, les inclusions sont considérées comme des disques de rayon a imposant une condition aux bords sur l'angle de contact. La déformation élastique de la membrane est à l'origine des interactions entre inclusions, car l'énergie de courbure dépend de la distance l séparant les inclusions. Le principe du calcul de Goulian *et al.* est de déterminer la forme qui minimise l'énergie de courbure tout en satisfaisant les conditions aux bords. En calculant l'énergie correspondant à ce profil d'équilibre, ils trouvent l'interaction

$$V(l) = 4\pi\kappa(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \left(\frac{a}{l}\right)^4 \quad (3.59)$$

où α_i est l'angle de contact imposé par l'inclusion i . Ce potentiel est toujours répulsif, et n'est pas affecté par le signe de l'angle de contact. Pour des membranes rigides et un angle de contact assez grand, cette interaction peut être forte puisqu'elle peut dépasser l'interaction de van der Waals, qui relaxe comme $1/l^6$.

L'effet des corrélations dues aux fluctuations de la membrane est d'ajouter à ce potentiel de champ moyen une partie attractive

$$V_{att}(l) \propto -k_B T \left(\frac{a}{l}\right)^4 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{l^6}\right) \quad (3.60)$$

Cette attraction est dénommée “interaction de Casimir” par analogie avec les interactions dues au couplage entre les fluctuations quantiques du champ électromagnétique et les conditions aux bords. Pour la séparation minimale $l = 2a$, l'attraction de Casimir vaut une fraction de $k_B T$ et est négligeable devant le terme de champ moyen. Néanmoins, ces calculs ont été prolongés par Dommersnes et Fournier [89] au cas d'inclusions anisotropes. Les auteurs ont alors montré que si la partie Casimir n'était pas modifiée, l'interaction de champ moyen dépend elle de l'orientation relative des inclusions. En particulier, cette interaction peut varier en $1/l^2$ et donc être de beaucoup plus longue portée, et est attractive ou répulsive suivant le type d'anisotropie. Des simulations Monte-Carlo viennent confirmer ce scénario en démontrant qu'il peut y avoir aggrégation des inclusions [90].

3.4.2 Potentiel d'interaction entre deux polymères greffés

Contrairement au cas des inclusions, les chaînes greffées n'imposent pas une courbure locale mais une force sur la membrane. En général, un nombre fini de polymères est ancré sur la bicouche. Chaque chaîne exerce un patch de pression et la superposition des différents pincements conduit à des interactions entre polymères. L'énergie libre de deux patches de pression appliqués aux positions $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$, du même côté de la membrane, s'écrit

$$\mathcal{F}[h, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = \mathcal{F}_0 + \frac{\kappa}{2} \int dS (\nabla^2 h(\mathbf{r}))^2 + \int dS \{p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) + p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)\} h(\mathbf{r}) \quad (3.61)$$

où $\mathcal{F}_0$ est une constante. En écrivant ceci, nous supposons que les conformations de chaque polymère ne sont pas perturbées par la présence de son voisin, *i.e.* nous supposons des chaînes “fantômes” : nous reviendrons au problème important du volume exclu dans le chapitre suivant. Le champ de déformation est alors solution d'une équation d'Euler-Lagrange

$$\kappa \nabla^2 \nabla^2 h(\mathbf{r}) + p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) + p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|) = 0 \quad (3.62)$$

avec $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$ l'opérateur Laplacien en coordonnées cylindriques. Nous pouvons noter que le problème n'est maintenant plus à symétrie radiale. Une solution particulière de cette équation est $h_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) + h_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)$, la fonction h_p étant donnée par (3.36). La résolution de l'équation biharmonique $\nabla^2 \nabla^2 h = 0$ passe par un développement multipolaire assez lourd à mettre en oeuvre dans sa forme générale [90]. Le problème se simplifie considérablement si l'on impose à la solution la condition $\lim_{r \rightarrow \infty} \nabla^2 h = 0$, tout en gardant une valeur finie à l'origine : dans ce cas, la solution générale se réduit à une constante. Si l'on exige de plus que $h(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_2) = 0$, nous sommes amenés à la solution suivante de l'équation différentielle (3.62)

$$h(\mathbf{r}) = h_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) + h_p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|) - h_p(l) \quad (3.63)$$

avec $l = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ la distance séparant les deux polymères. Sans perte de généralité, nous pouvons fixer un des polymère à l'origine : par exemple $\mathbf{r}_1 = (0, 0)$ et $\mathbf{r}_2 = (l, 0)$.

Nous connaissons maintenant la forme $h_{min}(x, y)$ qui minimise l'énergie (3.61). On trouve alors le potentiel d'interaction en calculant l'énergie totale $\mathcal{F}[h_{min}, l] = \text{const} + V(l)$. Une intégration par

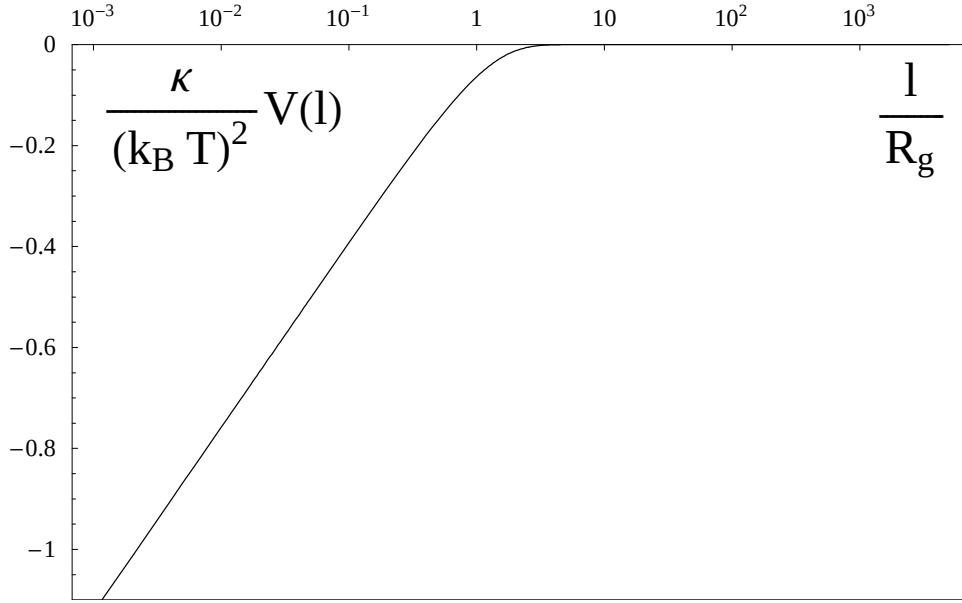


FIG. 3.10 – *Potentiel d'interaction entre deux chaînes Gaussiennes, transmis par le champ de courbure de la membrane. Aux courtes distances, $V(l) \sim \ln(l/R_g)$.*

partie de (3.61) et l'utilisation de l'équation (3.62) donnent

$$\begin{aligned}
 V(l) &= \kappa \int dS \nabla^2 h_p(\mathbf{r}) \nabla^2 h_p(\mathbf{r} - \mathbf{l}) + 2 \int dS p(\mathbf{r}) \{h_p(\mathbf{r} - \mathbf{l}) - h_p(\mathbf{l})\} \\
 &= -\kappa \int dS \nabla^2 h_p(\mathbf{r}) \nabla^2 h_p(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \\
 &= \int dS p(\mathbf{r}) \{h_p(\mathbf{r} - \mathbf{l}) - h_p(\mathbf{l})\}
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

Le signe des intégrandes est constant, les interactions transmises par le champ de courbure entre deux polymères attachés du même côté de la membrane sont toujours attractives : $V(l) \leq 0$. Au contraire, deux polymères greffés de part et d'autre de la membrane se repoussent, le potentiel d'interaction ayant la même forme fonctionnelle mais avec le signe opposé. Le potentiel $V(l)$ est tracé sur la figure 3.10.

Le mécanisme responsable de cette attraction ou répulsion s'explique de la manière suivante : lorsque deux polymères sont ancrés du même côté de la membrane, chacun peut profiter du champ de déformation du second, ce qui est plus favorable énergétiquement que de créer deux profils distincts. Par contre, les polymères ancrés du côté opposé ne peuvent développer pleinement leur profil de déformation que lorsqu'ils sont loin l'un de l'autre.

On peut déterminer le comportement du potentiel pour les faibles écartements : en développant (3.64) à l petit, nous obtenons

$$V(l) \sim \frac{(k_B T)^2}{2\pi\kappa} \ln(l/R_g) \quad \text{pour } l \rightarrow 0 \quad (3.65)$$

Aux très courtes distances, la taille des tensioactifs joue le rôle de coupure microscopique, qui est généralement du même ordre de grandeur que la taille a des monomères. Pour des membranes très flexibles, $\kappa \simeq k_B T$, et des valeurs typiques $a \simeq 10^{-2} R_g$, la profondeur du puits de potentiel est de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T$.

Le potentiel s'annule aux distances supérieures au rayon de giration. Pour comprendre ce point, considérons la déformation créée par une chaîne unique : aux distances $\geq 2R_g$, la courbure correspondante est nulle. Approchons maintenant un second polymère : nous avons vu qu'au premier ordre en h , l'entropie d'une chaîne ancrée sur une surface minimale ou sur un plan étaient égales. Par conséquent, tout se passe comme si le second polymère était accroché sur une surface non déformée, le potentiel d'interaction entre les chaînes étant alors nul.

Le potentiel que nous avons déterminé est donc à courte portée, dans le sens où celle-ci correspond à la taille typique des objets en interaction. Le rayon de giration des polymères pouvant toutefois atteindre plusieurs dizaines de nanomètres, la portée des interactions est grande devant l'épaisseur de la bicouche.

3.4.3 Interactions à N corps

En raison de la nature linéaire de la contribution de la pression à l'énergie libre du système, le potentiel à N corps se trouve réduit à la somme des potentiels à 2 corps, à condition que les valeurs aux limites n'imposent pas de couplages non-linéaires dans le problème. Ce que nous allons dire maintenant n'est par exemple pas vrai dans notre description de la membrane adsorbée.

On peut se convaincre que seules les interactions de paires sont pertinentes en écrivant l'énergie libre en représentation de Fourier

$$\mathcal{F}[h, \{\mathbf{r}_i\}] = \mathcal{F}_0 + \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \left\{ \frac{\kappa}{2} q^4 \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) + \left(\sum_{i=1}^N \epsilon_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \right) \tilde{p}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) \right\} \quad (3.66)$$

où $\epsilon_i = \pm 1$ suivant que le polymère soit greffé d'un côté ou de l'autre de la membrane, et $\tilde{p}(\mathbf{q})$ est donné par (3.27). En réitérant la procédure décrite dans la section précédente, nous trouvons le potentiel

d'interaction

$$\begin{aligned} V_N(\{\mathbf{r}_i\}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \epsilon_i \epsilon_j \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{\tilde{p}(\mathbf{q})\tilde{p}(-\mathbf{q})}{\kappa q^4} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\ &= \sum_{i \neq j} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (3.67)$$

avec le potentiel d'interaction à 2 corps donné par (3.64) et qui s'exprime en représentation de Fourier

$$V_2(l) = -\epsilon_1 \epsilon_2 \frac{(k_B T)^2}{8\kappa} R_g^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} e^{-q^2 R_g^2} \left\{ I_0 \left(\frac{q^2 R_g^2}{2} \right) + I_1 \left(\frac{q^2 R_g^2}{2} \right) \right\}^2 \quad (3.68)$$

La relation (3.67) montre qu'au niveau linéaire, seules les interactions à 2 corps interviennent dans le problème. Il faut noter cependant que les termes d'ordres supérieurs dans la série perturbative engendrent quant à eux des interactions à N corps.

Arrêtons-nous un instant sur ces résultats et notons la similitude entre notre système et un gaz de Coulomb en dimension 2. En effet, chaque point d'ancrage $\mathbf{r}_i$ peut être vu comme une particule de “charge” ϵ_i interagissant avec ses voisines à travers un potentiel $V(l) \propto \ln l$, transmis par le champ de courbure de la membrane. Il s'agit néanmoins d'un gaz de Coulomb un peu particulier, dans la mesure où :

- les interactions sont écrantées pour les distances supérieures à $2R_g$.
- la nature “biharmonique” des équations fait que les particules de même charge s'attirent alors que les particules de charge opposée se repoussent.

Bien que ce système doive certainement avoir un comportement de phase très intéressant à étudier en soi, nous n'allons pas plus loin dans cette direction : le potentiel que nous venons de calculer ne tient compte que des interactions transmises par le champ de courbure et néglige complètement la contribution venant de la répulsion inter-chaînes. Or ces effets entropiques sont proportionnels à $k_B T$ et ont eux aussi une portée comparable à la taille des polymères [91] : il est primordial de les inclure dans le problème, ce que nous verrons dans le chapitre suivant.

3.4.4 Comparaison inclusions-polymères

En résumé, nous avons vu que le profil de déformation d'équilibre est la cause d'interactions entre les objets insérés dans la bicouche. Pour les inclusions imposant un angle α au bord du disque, le potentiel correspondant est répulsif et vaut

$$V(l) = 8\pi\kappa\alpha^2 \left(\frac{a}{l} \right)^4 \quad (3.69)$$

Pour les chaînes polymères, le potentiel est très bien approximé par

$$V(l) = \frac{(k_B T)^2}{2\pi\kappa} \ln \left[\operatorname{erf} \left(\frac{3l}{2R_g} \right) \right] \quad (3.70)$$

Comme nous l'avons déjà souligné, l'échelle d'énergie associée aux effets de courbure dans les interactions polymères-membranes est donnée par $(k_B T)^2/\kappa$. Contrairement aux inclusions, ce potentiel de champ moyen dépend de la température car il reflète l'entropie du polymère. Le mécanisme d'interaction est très différent dans les deux cas. L'angle au bord des inclusions est une contrainte interne et ne peut relaxer, alors que la pente de la déformation conique engendrée par le polymère peut s'adapter lorsque les deux chaînes se rapprochent, afin de minimiser l'énergie du système.

A ce niveau, on peut légitimement se demander ce qu'il en est des interactions de type Casimir. Dans le cas des inclusions, les interactions directes sont proportionnelles à la rigidité de courbure alors que les interactions de Casimir sont d'ordre $k_B T$. Dans les cas des polymères, les interactions directes sont déjà d'ordre $(k_B T)^2/\kappa$. Si la même hiérarchie est respectée, il est probable que les interactions de Casimir, si elles existent, soient d'ordre $(k_B T)^3/\kappa^2$.

Notons encore que nous n'avons pas tenu compte d'éventuelles interactions pouvant exister entre les lipides de la bicouche et les ancras des polymères [92].

3.5 Résultats expérimentaux

Suivant une approche locale, nous avons montré qu'un polymère greffé sur une surface agit comme un outil de pression mésoscopique. Nous avons calculé le profil de déformation pour une membrane fluide dans différentes configurations, ainsi que le potentiel d'interaction entre chaînes qui en résulte.

Comment nos résultats se comparent-ils alors aux observations expérimentales ? Tout d'abord, nous pouvons noter que la portée de la pression et des interactions est typiquement de l'ordre de la taille des chaînes. Pour observer optiquement ces effets, on peut imaginer greffer de longues molécules d'ADN, marquées en fluorescence, sur des vésicules. Bien que l'ADN soit relativement rigide, on peut considérer que pour les grands nombres de paires de bases¹, la molécule soit composée d'un nombre suffisant de longueurs de persistance afin de développer un champ de pression. De plus, on s'affranchit des effets d'épaisseur finie δ de la bicouche, ce qui n'est pas toujours le cas dans les expériences avec les chaînes flexibles : pour des polymères constitués de quelques centaines de monomères, le rayon de giration vaut quelques nanomètres, *i.e.* est du même ordre de grandeur que δ .

¹Par exemple l'ADN du virus macrophage Lambda est composé d'environ 44000 paires de bases et a un rayon de giration de l'ordre du micron [93].

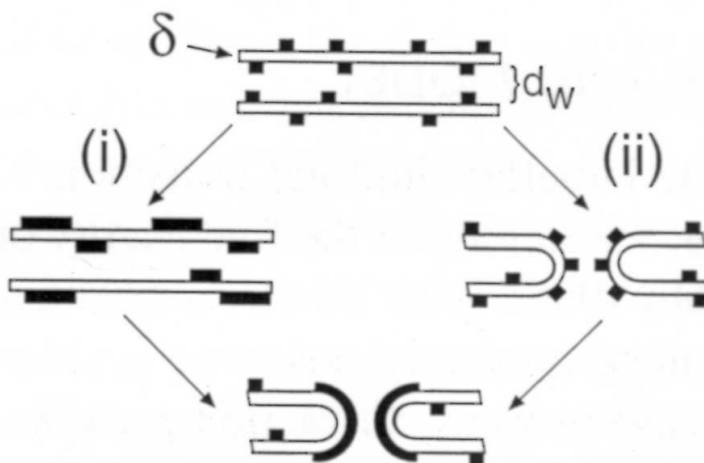


FIG. 3.11 – Mécanisme de prolifération de défauts dans une phase lamellaire décorée, proposé dans la référence [68] : les polymères engendrent puis stabilisent les régions de forte courbure.

Bien qu'il n'y ait pas à l'heure actuelle de preuve directe, nous pouvons néanmoins faire appel à nos prédictions pour (ré)interpréter certains résultats expérimentaux.

Prolifération de défauts dans les phases lamellaires

Warriner *et al.* ont étudié une phase lamellaire de membranes décorée de PEG-lipides [67, 68]. Les auteurs observent dans un premier temps l'apparition d'un grand nombre de défauts dans la structure, suivie d'un changement des propriétés dynamiques : à partir d'une concentration seuil, inférieure à la concentration de recouvrement, le système adopte un comportement viscoélastique de type gel. Par contre, l'ordre lamellaire est conservé.

Les auteurs comprennent ce changement des propriétés viscoélastique en termes d'interconnexion des défauts, qui peut présenter une résistance au cisaillement. Il donnent également une interprétation de la prolifération des défauts, représentée sur le schéma 3.11 : les polymères préférant les régions de forte courbure, ils sont "attirés" vers les défauts. Par contre, il semble également évident que les défauts sont *eux-mêmes* créés par les polymères, ce qui peut se comprendre en termes de contraintes mécaniques appliquées par les chaînes. Bien qu'il n'y ait pas de comparaison quantitative, les prédictions vont dans le même sens que ces observations expérimentales.

Accordéon moléculaire

Rinsdorf et collaborateurs ont étudié les changements de formes induits par des polymères sur des vésicules [73, 94]. Le polymère est composé d'un squelette relativement rigide, le long duquel ont été greffées des chaînes alkyles marquées en fluorescence. Ces parties hydrophobes venant s'ancrer dans la bicouche, le polymère fait plusieurs boucles à la surface du liposome. Une augmentation de la température conduit à une agrégation des points d'ancrage, détecté par la variation du signal de fluorescence. Les auteurs expliquent ce processus parfaitement réversible en invoquant l'effondrement du polymère en condition de mauvais solvant. Il se trouve que ce comportement intéressant peut également s'interpréter comme une compétition entre les forces attractives décrites précédemment et la répulsion de volume exclu entre les boucles, problème sur lequel nous reviendrons dans la chapitre suivant.

Membrane adsorbée : déplacement du plan de charge

Robelin et Richetti ont étudié les propriétés de bicouches chargées, adsorbées sur une surface de mica et décorées de PEO, qui sont des polymères neutres, solubles dans l'eau [95]. En utilisant des techniques de mesures de forces de surface (surface force apparatus, ou SFA), les auteurs observent un "ventre" dans les profils force/déplacement, représenté sur la figure 3.12. Ceci correspond à une variation de l'altitude moyenne des plans charges, et est assez bien expliqué en invoquant un décollement de la membrane induit par les polymères, comme montré sur le schéma 3.13.

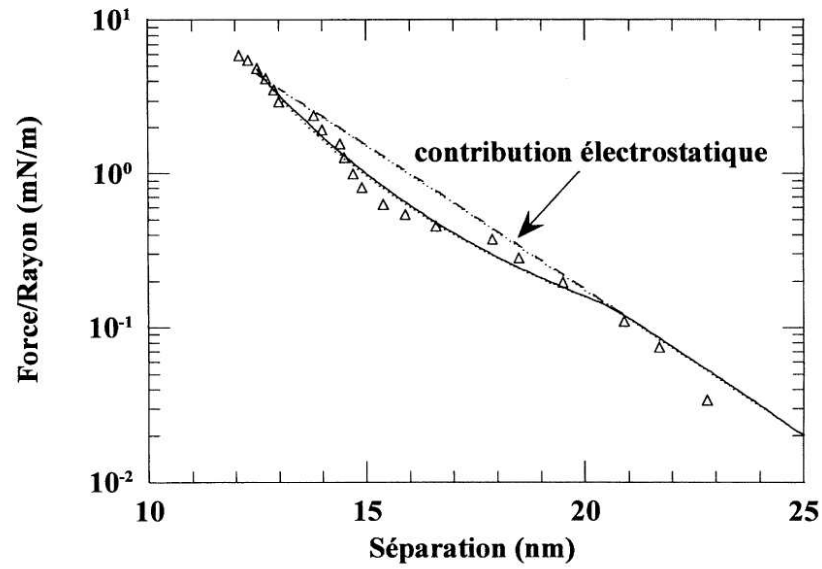


FIG. 3.12 – Profil de force entre deux bicouches chargées, décorées de polymères neutres. Le “ventre” observé expérimentalement correspond à une variation de l’altitude moyenne du plan de charge [95].

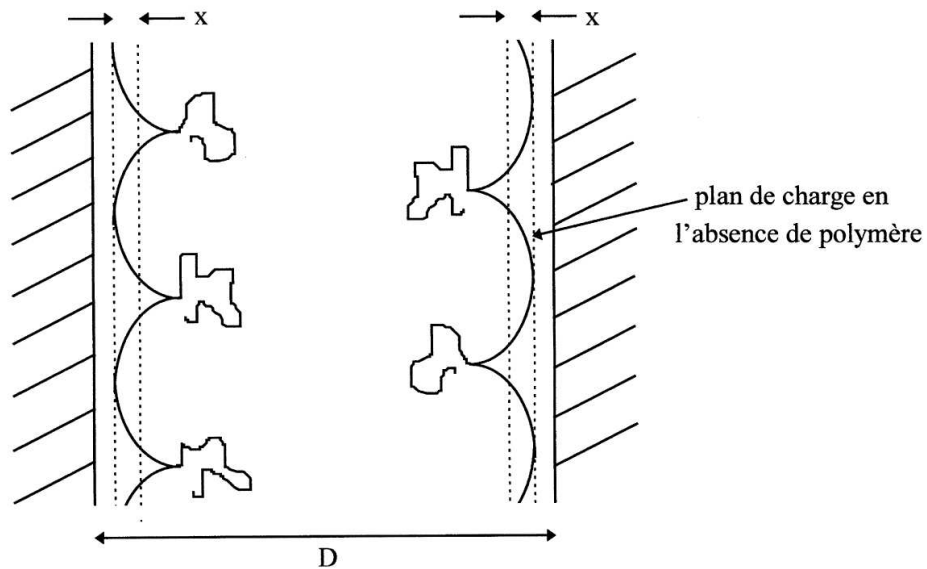


FIG. 3.13 – Le déplacement du plan de charge observé expérimentalement est expliqué par les auteurs en invoquant le décollement de la bicouche en raison du pincement des polymères [95].

Chapitre 4

Systèmes en interaction

Nous avons montré lors du chapitre précédent qu'un polymère greffé sur une paroi exerce une pression non homogène : le polymère se comporte comme un “outil” mésoscopique qui applique à l'échelle du nanomètre des forces de l'ordre du piconewton. Dès lors, la question qui se pose naturellement est de savoir si l'on peut contrôler cette pression, afin d'agir sur la forme et la topologie des membranes fluides. Nous proposons dans cette partie d'étudier de façon plus ou moins détaillée l'influence de certains paramètres sur la pression entropique du polymère : qualité du solvant, architecture des macromolécules, effet du confinement, interactions électrostatiques, hydrodynamiques, ...

4.1 Interactions électrostatiques

Dans de nombreuses situations expérimentales, les chaînes ne sont pas neutres mais peuvent porter des charges électriques [96]. Par exemple, un polymère biologique comme l'ADN comporte $(1.7)^{-1}$ charges négatives par Angström [93]. En solution, ces charges sont écrantées par les contre-ions pour les distances supérieures à la longueur de Debye κ^{-1} , déterminée par

$$\kappa^2 = 4\pi l_B I, \quad (4.1)$$

où I est la force ionique de la solution définit comme $I = \sum Z_i^2 c_i$, Z_i étant la valence et c_i la concentration de l'espèce i . La longueur de Bjerrum l_B caractérise l'intensité des interactions électrostatiques dans le solvant et est donnée par

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}, \quad (4.2)$$

avec e la charge électronique et ϵ la constante diélectrique du milieu. Pour l'eau à température ambiante $T = 300\text{K}$, la longueur de Bjerrum vaut $l_B \simeq 0.7\text{nm}$. Aux distances plus grandes que la longueur de Bjerrum, les interactions électrostatiques entre deux charges sont plus petites que $k_B T$. Dans les conditions physiologiques, les concentrations ioniques sont de l'ordre de 100mM et la longueur de Debye est de l'ordre de $\kappa^{-1} \simeq 1\text{nm}$.

L'objectif de cette partie est de donner quelques idées simples quant à l'influence d'effets électrostatiques dans notre problème. Nous commençons par rappeler qu'une charge électrique au voisinage d'une surface séparant deux milieux diélectriques exerce, au même titre qu'une chaîne greffée, une pression bien définie sur la surface. Nous convoluons ensuite les deux effets en considérant un polymère dont une des extrémités est chargée, l'autre étant attachée sur une membrane fluide. Finalement, nous dérivons un diagramme résumant les différents régimes relatifs à la pression d'une charge sur une bicouche d'épaisseur finie.

4.1.1 Charge image et pression électrostatique

Considérons une charge électrique au voisinage d'une interface séparant deux milieux de constante diélectrique différente. La déformation des lignes de champs par l'interface entraîne une répulsion de la charge par sa charge image. Ceci revient à dire que la charge électrique exerce une force de pression d'origine électrostatique sur la surface, appelée pression de Maxwell. Pour évaluer cette force, il suffit de déterminer le champ électrique $\mathbf{E}$: le tenseur des contraintes en tout point de l'espace est alors

donné par [97]

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = -\epsilon \left(\frac{1}{2} E^2 \delta_{ij} - E_i E_j \right), \quad (4.3)$$

la pression correspondant à la force normale par unité de surface $-\sigma_{zz}(z=0)$.

4.1.2 Electrostatique des milieux diélectriques

Nous considérons une charge e placée à une altitude d au-dessus de la surface $z=0$ séparant deux milieux diélectriques indicés 1 ($z > 0$) et 2 ($z < 0$), de constante ϵ_1 et ϵ_2 . Le champ électrique est solution des équations de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (4.4)$$

$$\nabla(\epsilon \mathbf{E}) = 0 \quad (4.5)$$

avec les conditions aux limites pour les composantes tangentielles et normales à la surface $E_{t_1} = E_{t_2}$ et $\epsilon_1 E_{n_1} = \epsilon_2 E_{n_2}$. Ces équations se résolvent classiquement en introduisant le potentiel ϕ défini par $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ et qui vérifie alors le problème aux limites

$$\nabla(\epsilon \nabla\phi) = 0 \quad (4.6)$$

$$\phi_1(z=0) = \phi_2(z=0) \quad (4.7)$$

$$\epsilon_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial z} \Big|_{z=0} = \epsilon_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (4.8)$$

La solution à ce problème s'obtient simplement par la méthode des images : en tout point, le potentiel est écrit comme le potentiel qui serait créé par la charge dans un espace homogène, auquel on ajoute le potentiel dû à la charge image située en $(0,0,-d)$ et qui assure les bonnes conditions aux limites. Explicitement

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_1 r_1} + \frac{e'}{4\pi\epsilon_1 r_2} \quad (4.9)$$

$$\phi_2(\mathbf{r}) = \frac{e''}{4\pi\epsilon_2 r_1} \quad (4.10)$$

avec $\mathbf{r}_1 = (x, y, z-d)$ et $\mathbf{r}_2 = (x, y, z+d)$. Les charges fictives e' et e'' sont déterminées par les conditions (4.7) et (4.8), et sont donc données par

$$e' = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} e \quad (4.11)$$

$$e'' = \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} e \quad (4.12)$$

4.1.3 Pression de Maxwell

Dans le cas qui nous intéresse, la charge électrique est en milieu aqueux, la bicouche étant constituée de molécules lipidiques faiblement polarisables : $\epsilon_r = \epsilon(\text{huile})/\epsilon(\text{eau}) \simeq 0.025$. Connaissant le potentiel et donc le champ électrique, nous tirons le tenseur des contraintes, donné par la relation (4.3), dans les milieux 1 et 2. La force par unité de surface exercée par la charge sur l'interface est alors $\sigma_{zz}(z \rightarrow 0^-) - \sigma_{zz}(z \rightarrow 0^+)$: la particule est repoussée par le milieu de faible polarisabilité, la distorsion des lignes de champ augmentant l'énergie du système.

Le travail de la force de pression associé à un déplacement de l'interface $z = h(\mathbf{r})$ s'écrit $\Delta\mathcal{F} = \int dS p(r)h(r)$, avec la pression p donnée par [98]

$$p(r) = \frac{l_B}{2\pi} k_B T \frac{1 - \epsilon_r}{(1 + \epsilon_r)^2} \frac{r^2 + \epsilon_r d^2}{(r^2 + d^2)^3}, \quad (4.13)$$

où $\mathbf{r} = (x, y)$. La force totale exercée par la charge est donc

$$F = \int p(r) dS = \frac{ee'}{4\pi\epsilon(\text{eau})(2d)^2}, \quad (4.14)$$

et correspond à la force qu'exerce la charge e sur sa charge image $e' = e(1 - \epsilon_r)/(1 + \epsilon_r)$. Nous pouvons noter que contrairement au cas entropique du polymère, l'intensité de la pression électrostatique n'est pas maximale à l'origine.

Dans la limite où $\epsilon_r \ll 1$, l'expression (4.13) se simplifie en $p(r) \simeq \frac{l_B}{2\pi} k_B T r^2 (r^2 + d^2)^{-3}$, l'amplitude maximale dépendant fortement de la hauteur d

$$p_{max} = p(r = d/\sqrt{2}) = \frac{2}{27\pi} \frac{k_B T}{l_B^3} \left(\frac{l_B}{d} \right)^4. \quad (4.15)$$

4.1.4 Polymère chargé

Nous considérons un polymère greffé par une extrémité sur une membrane fluide, l'extrémité libre portant une charge électrique Ze [77]. Il serait nécessaire, dans une étude plus détaillée du problème électrostatique, d'inclure l'écrantage des charges aux distances supérieures à κ^{-1} , mais aussi l'épaisseur finie de la bicouche : dans ce dernier cas, la résolution de l'équation (4.6) pour le potentiel nécessite l'introduction d'une infinité de charges images. De plus, le diagramme de phase est assez complexe du fait du nombre d'échelles de longueur : en effet, les propriétés du système dépendent des longueurs de Bjerrum et de Debye, mais aussi de l'épaisseur de la bicouche ainsi que du rayon de giration de la chaîne.

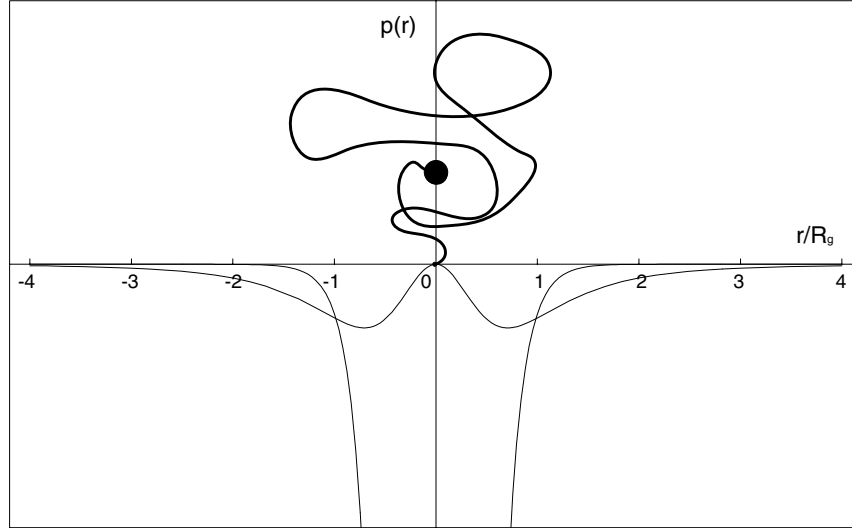


FIG. 4.1 – Comparaison des effets entropique et électrostatique pour une chaîne dont l'extrémité libre est chargée. Les échelles étant identiques, on voit que la pression entropique domine largement la pression de Maxwell ($Z = 1$, $d = R_g$).

Nous nous restreignons donc au cas d'un polymère ancré sur une interface unique. L'extrémité chargée de la chaîne est soumise à deux forces :

- la répulsion Coulombienne causée par la charge image ($\epsilon_r \simeq 0.025$)

$$F_{es} = \left(\frac{1 - \epsilon_r}{1 + \epsilon_r} \right) Z^2 k_B T \frac{l_B}{(2d)^2} \simeq Z^2 k_B T \frac{l_B}{(2d)^2} . \quad (4.16)$$

- la force de rappel élastique due à l'entropie de la chaîne

$$F_{ent} = k_B T \frac{2d}{R_z^2} , \quad (4.17)$$

où $R_z^2 = 2Na^2/3$ est la distance d'équilibre du bout libre en l'absence d'interactions. La comparaison entre les deux effets est représentée sur la figure 4.1. En écrivant l'équilibre des forces, nous obtenons l'altitude moyenne de l'extrémité de la chaîne

$$d_Z = R_g \left(\frac{Z}{Z^*} \right)^{2/3} , \quad (4.18)$$

avec $Z^* = (8R_z/l_B)^{1/2}$ le nombre minimum de charges nécessaire pour éloigner de manière significative le bout libre de sa position d'équilibre. Pour $l_B = 0.7\text{nm}$ et une chaîne composée de 100 monomères de taille $a = 0.3\text{nm}$, nous trouvons $Z^* \simeq 5$ charges.

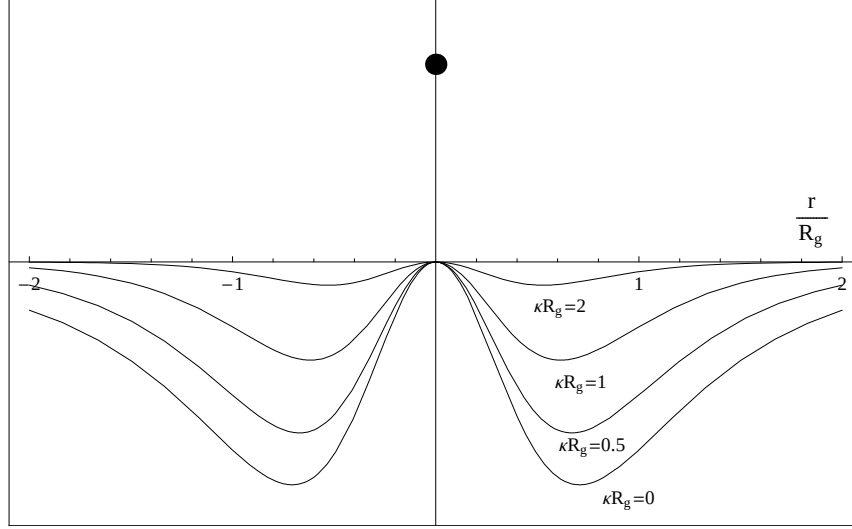


FIG. 4.2 – Diminution de la pression de Maxwell due à l'écrantage de la charge ($Z = 1$, $d = R_g$).

4.1.5 Effet des contre-ions

En solution, l'interaction Coulombienne est écrantée par la présence des contre-ions aux échelles supérieures à la longueur de Debye κ^{-1} . En utilisant l'approche linéaire de Debye-Hückel, les potentiels se réécrivent simplement comme

$$\phi_1(\mathbf{r}) = k_B T \frac{l_B}{e} \left\{ \frac{e^{-\kappa r_1}}{r_1} + \left(\frac{1 - \epsilon_r}{1 + \epsilon_r} \right) \frac{e^{-\kappa r_2}}{r_2} \right\}, \quad (4.19)$$

$$\phi_2(\mathbf{r}) = k_B T \frac{l_B}{e} \left(\frac{2}{1 + \epsilon_r} \right) \frac{e^{-\kappa r_1}}{r_1}, \quad (4.20)$$

avec $\mathbf{r}_1 = (x, y, z - d)$ et $\mathbf{r}_2 = (x, y, z + d)$. A partir de là, nous déduisons directement la modification de la pression due à la présence de sel

$$p(r, \kappa) = p(r, 0) \left(1 + \kappa \sqrt{r^2 + d^2} \right)^2 e^{-2\kappa \sqrt{r^2 + d^2}}, \quad (4.21)$$

où $p(r, 0)$ correspond à l'expression (4.13). La figure 4.2 représente la pression écrantée pour différentes valeurs de κ .

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la force ionique du solvant augmente également la portée de la pression entropique du polymère sur la paroi. En effet, en maintenant l'extrémité de la chaîne à une hauteur $z = \alpha R_g$, nous montrons en (3.31) que la taille du patch de pression est réduite

de R_g à R_g/α , l'intensité au voisinage du point d'ancrage gardant le même comportement d'échelle

$$p(r) \simeq \frac{1}{2\pi} \frac{k_B T}{r^3} \exp \left\{ -\frac{r^2}{4R_g^2} \right\} \exp \left\{ -\frac{\alpha r}{2R_g} \right\} . \quad (4.22)$$

Par conséquent, la présence de contre-ions dans la solution réduit la répulsion électrostatique et donc augmente la portée de la pression du polymère.

4.1.6 Bicouche d'épaisseur finie

Venons maintenant à la configuration qui nous intéresse d'une charge e au voisinage d'une membrane. La bicouche lipidique, d'épaisseur δ et de constante diélectrique $\epsilon_2 = \epsilon(\text{huile})$, sépare deux milieux aqueux caractérisés par $\epsilon_1 = \epsilon(\text{eau})$. Très près de la membrane ($d \ll \delta$), la charge ne voit pas la deuxième interface et la pression est donnée par l'expression (4.13). Dans la limite opposée d'une membrane très mince ($\delta \ll d$), il faut tenir compte des contraintes exercées sur chaque interface.

Nous considérons une charge e non écrantée, placée à l'origine. La constante diélectrique varie suivant les régions de l'espace

$$\epsilon(z) = \epsilon_1 \quad \text{pour} \quad z < d \quad (\text{région 1}) \quad \text{et} \quad z > d + \delta \quad (\text{région 3}) \quad (4.23)$$

$$\epsilon(z) = \epsilon_2 \quad \text{pour} \quad d < z < d + \delta \quad (\text{région 2}) \quad (4.24)$$

de telle sorte que le potentiel est donné par une représentation intégrale [99]

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_1} \int_0^\infty ds J_0(sr) \left\{ e^{-s|z|} + k e^{-2sd} \frac{1 - e^{-2s\delta}}{1 - k^2 e^{-2s\delta}} e^{sz} \right\} \quad (4.25)$$

$$\phi_2(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_1} \int_0^\infty ds J_0(sr) \left\{ \frac{1 + k}{1 - k^2 e^{-2s\delta}} e^{-sz} - k e^{-2s(d+\delta)} \frac{1 + k}{1 - k^2 e^{-2s\delta}} e^{sz} \right\} \quad (4.26)$$

$$\phi_3(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_1} \int_0^\infty ds J_0(sr) \left\{ \frac{1 - k^2}{1 - k^2 e^{-2s\delta}} e^{-sz} \right\} \quad (4.27)$$

où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce, $\epsilon_r = \epsilon_2/\epsilon_1$ et $k = (1 - \epsilon_r)/(1 + \epsilon_r)$. Dans la limite $\delta \rightarrow 0$, la pression totale est la somme des contraintes s'appliquant sur chaque interface. Nous donnons simplement l'intensité maximale exercée sur la bicouche

$$p_{max} \sim k_B T \frac{l_B \delta}{d^5} . \quad (4.28)$$

Les différents régimes sont résumés sur la figure 4.3.

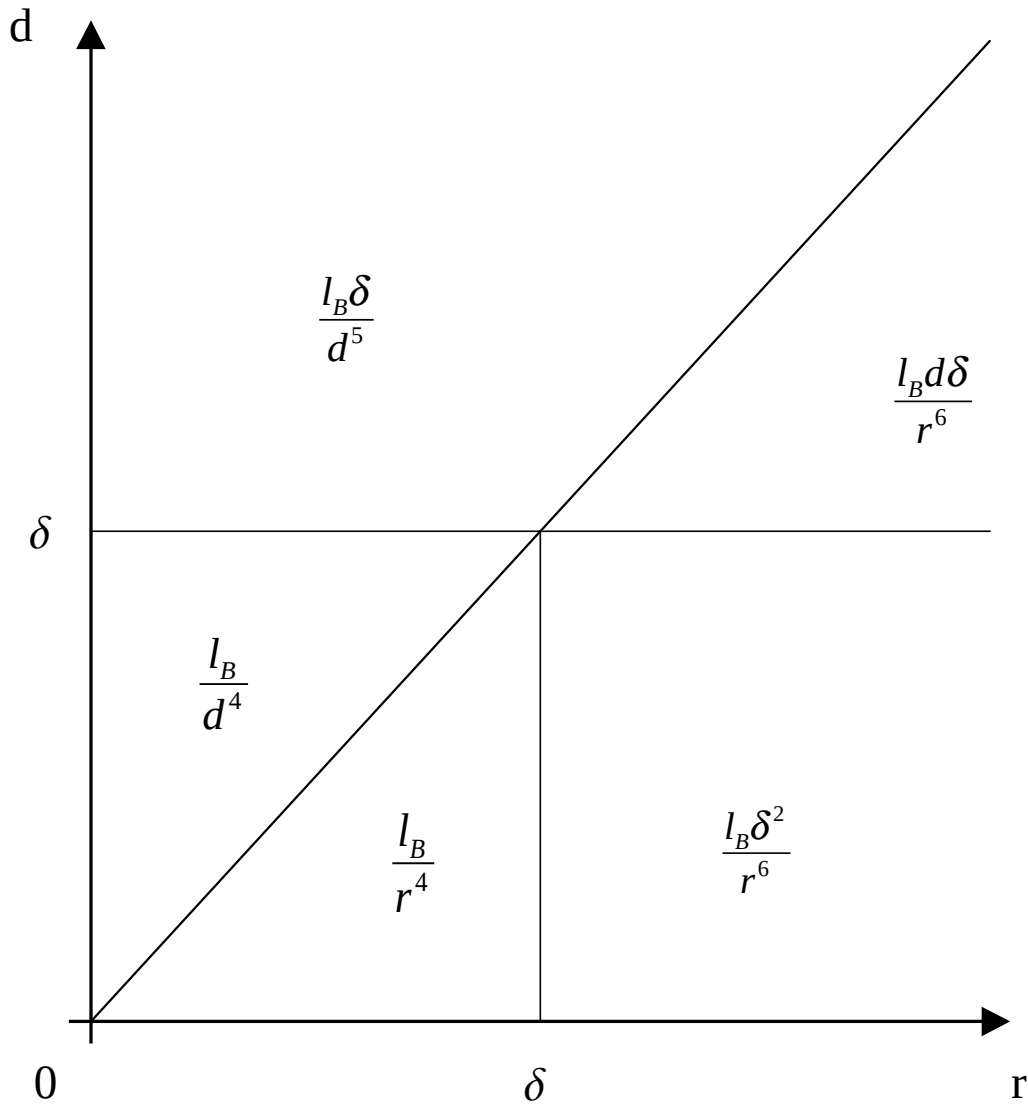


FIG. 4.3 – Diagramme de phase représentant la pression de Maxwell exercée par une particule de charge $Z = 1$ sur une bicouche d'épaisseur δ .

4.2 Effet du volume exclu

En condition de bon solvant, les polymères flexibles ne sont plus correctement décrits par une statistique Gaussienne. Ils ne présentent un comportement de chaîne idéale que proche de la température theta, à laquelle les attractions entre monomères compensent exactement la répulsion stérique. Au-delà du point theta, les polymères sont décrits en termes de marche aléatoire auto-évitante, ce qui implique une statistique différente. En particulier, la distance bout-à-bout d'une pelote en bon solvant va comme $R = N^\nu a$, où l'exposant de Flory ν est proche de $\nu \simeq 3/5$. Les interactions de volume exclu entre les monomères peuvent être prises en compte à travers un formalisme de théorie des champs. Ces théories ont été adaptées aux espaces semi-infinis afin de décrire les effets de surface pour certains phénomènes critiques, comme les parois des domaines magnétiques, ou en théorie quantique des champs à propos de l'effet Casimir. Les polymères aux interfaces constituent également une application intéressante de ce formalisme, dont les principaux résultats sont résumés dans la référence [100].

Si formellement on sait comment prendre en compte les effets de volume exclu, les calculs de renormalisation qui en découlent sont assez lourds à mettre en oeuvre. Nous suivons une approche plus pragmatique en notant que la pression qu'un polymère exerce sur la paroi est d'origine entropique : en effet, en déplaçant au point $\mathbf{r} = (x, y)$ la surface $h(\mathbf{r})$ autour de la position plane, on augmente ($h < 0$) ou on diminue ($h > 0$) le nombre de conformations accessibles à la chaîne. Le travail par unité de surface associé à la variation d'entropie correspondante définit la pression. Alternativement, la pression peut être vue comme résultant des forces appliquées par tous les monomères en un point donné de la surface : la pression doit donc être proportionnelle à la concentration en monomères au voisinage de la paroi.

Dans cette section, nous démontrons formellement ce point pour une chaîne Gaussienne. Pour une chaîne avec volume exclu, nous comparons l'expression théorique de la pression avec la concentration en monomères, obtenue par des simulations de type Monte-Carlo. Nous reprenons ensuite le calcul des interactions entre chaînes en tenant compte là aussi des répulsions stériques.

4.2.1 Relation entre pression et concentration

La concentration en monomères au point $\mathbf{r}$ pour une chaîne accrochée sur une surface plane est donnée par l'intégrale

$$\phi^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_N^{(0)}(a)} \int_0^N dn G_n^{(0)}(\mathbf{a}, \mathbf{r}) \mathcal{Z}_{N-n}^{(0)}(\mathbf{r}) . \quad (4.29)$$

L'interaction avec la paroi étant purement répulsive, la concentration ainsi que sa dérivée suivant la direction normale s'annulent à la paroi : $\phi^{(0)}(x, y, 0) = \frac{\partial \phi^{(0)}}{\partial z}(x, y, 0) = 0$. Si nous revenons à l'expression (3.14) définissant la pression

$$p(x, y) = \frac{a^2}{6} \frac{1}{Z^{(0)}(a)} \int_0^N dn \frac{\partial G_n^{(0)}}{\partial z}(\mathbf{a}; x, y, 0) \frac{\partial Z_{N-n}^{(0)}}{\partial z}(x, y, 0) , \quad (4.30)$$

nous pouvons directement déduire la relation entre la pression et la concentration

$$p(r) = k_B T \frac{a^2}{12} \frac{\partial^2 \phi^{(0)}}{\partial z^2}(r, 0) , \quad (4.31)$$

avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Le fait que ce soit la dérivée seconde qui intervienne dans le problème vient de la nature continue de la description que nous avons adoptée. Autrement dit, la pression est causée par les monomères situés à une distance $\delta z = a/\sqrt{6}$ de la paroi

$$p(r) = k_B T \phi^{(0)}\left(r, \delta z = \frac{a}{\sqrt{6}}\right) . \quad (4.32)$$

Qualitativement, cette relation correspond à la pression d'un gaz parfait exercée par les “particules” situées dans la première couche de monomères [101]. En première approximation, nous supposons qu'elle reste valable en présence d'interactions de volume exclu. En fait, cette hypothèse peut ne pas être trop mauvaise et doit même s'améliorer à mesure que l'on s'éloigne du point d'ancrage : du fait de la déplétion des monomères par la surface, la concentration à la paroi est faible et décroît rapidement avec r . On peut donc se contenter de ne garder que le terme linéaire dans un développement du viriel.

4.2.2 Arguments d'échelle

Contrairement au régime de brosse, le régime champignon que nous considérons dans ce travail ne se prête pas de façon immédiate aux approches en lois d'échelle. Nous pouvons néanmoins appliquer ce type d'arguments au problème du volume exclu si nous supposons que la relation de proportionnalité entre pression et concentration est toujours valable.

Rappelons tout d'abord les propriétés du profil de concentration d'une chaîne greffée. La surface $z = r$ définit un *cône de déplétion* séparant deux régions distinctes de l'espace. A l'extérieur du cône, la déplétion des monomères par la paroi perturbe fortement les conformations de la chaîne, alors qu'à l'intérieur du cône on retrouve essentiellement le comportement de volume. Voyons comment traduire ces idées pour déterminer le comportement d'échelle de la pression bien à l'intérieur de la pelote, *i.e.* dans la limite $z, r \ll R_g$.

Dans le cas d'une chaîne Gaussienne, toutes les quantités peuvent être calculées exactement. La concentration (4.29) vaut

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{3}{2\pi a^2} \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{r_+ + z}{2R_g}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{r_+}{2R_g}\right)}{r_+ \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2R_g}\right)} - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{r_- + z}{2R_g}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{r_-}{2R_g}\right)}{r_- \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2R_g}\right)} \right\}, \quad (4.33)$$

avec $r_{\pm} = \{x^2 + y^2 + (z \mp a)^2\}^{1/2}$. A l'extérieur du cône ($z \ll r$), la concentration en monomères croît de manière quadratique depuis la surface : $\phi(\mathbf{r}, z) \sim z^2/(r^3 a^2)$. On retrouve à l'intérieur du cône ($z \gg r$) les corrélations de volume : $\phi(\mathbf{r}, z) \sim 1/(Ra^2)$, où $\mathbf{R} = (\mathbf{r}, z)$. Nous voyons que l'on passe continûment d'un régime à l'autre en franchissant le cône de déplétion. La pression est donné par

$$p(r) \sim k_B T \phi(r, z = a) \sim k_B T r^{-3}. \quad (4.34)$$

Pour une chaîne avec volume exclu le profil de concentration au voisinage de la surface varie comme $\phi(\mathbf{r}, z) \sim z^{5/3}$ [100], alors que la concentration en volume ($z \gg r$) est donnée par $\phi(\mathbf{r}, z) \sim 1/(R^{4/3} a^{5/3})$. La forme d'échelle dans la région $z \ll r$ qui se raccorde avec le comportement de volume sur la surface du cône $z = r$ est donc $\phi(\mathbf{r}, z) \sim z^{5/3}/(r^3 a^{5/3})$. Par conséquent, la pression exercée par un polymère gonflé est

$$p(r) \sim k_B T \phi(r, z = a) \sim k_B T r^{-3}. \quad (4.35)$$

Nous retrouvons la même forme que pour les chaînes idéales : ceci vient du fait que r est la seule distance pertinente aux échelles $a \ll r \ll R_g$.

4.2.3 Comparaison aux simulations

Si le comportement d'échelle est universel, les effets de volume exclu peuvent néanmoins modifier l'amplitude et la portée des forces appliquées. Afin de quantifier ces effets, nous avons collaboré avec C. Jeppesen de l'Université de Santa-Barbara, qui a simulé numériquement un polymère attaché sur une surface plane impénétrable. Les monomères sont représentés par des sphères, pénétrables ou impénétrables, de rayon a , la chaîne étant décrite comme un "collier de perles" [102]. La position du centre de masse du premier monomère est fixée à l'origine. Lors de la simulation Monte-Carlo, un histogramme $f(r, z)$ pour la concentration des centres de masse des monomères à une distance horizontale r et à une altitude z au-dessus de la paroi est compilé. Bien que les simulations soient effectuées dans un espace continu, la concentration est calculée en discrétisant l'espace en cellules élémentaires

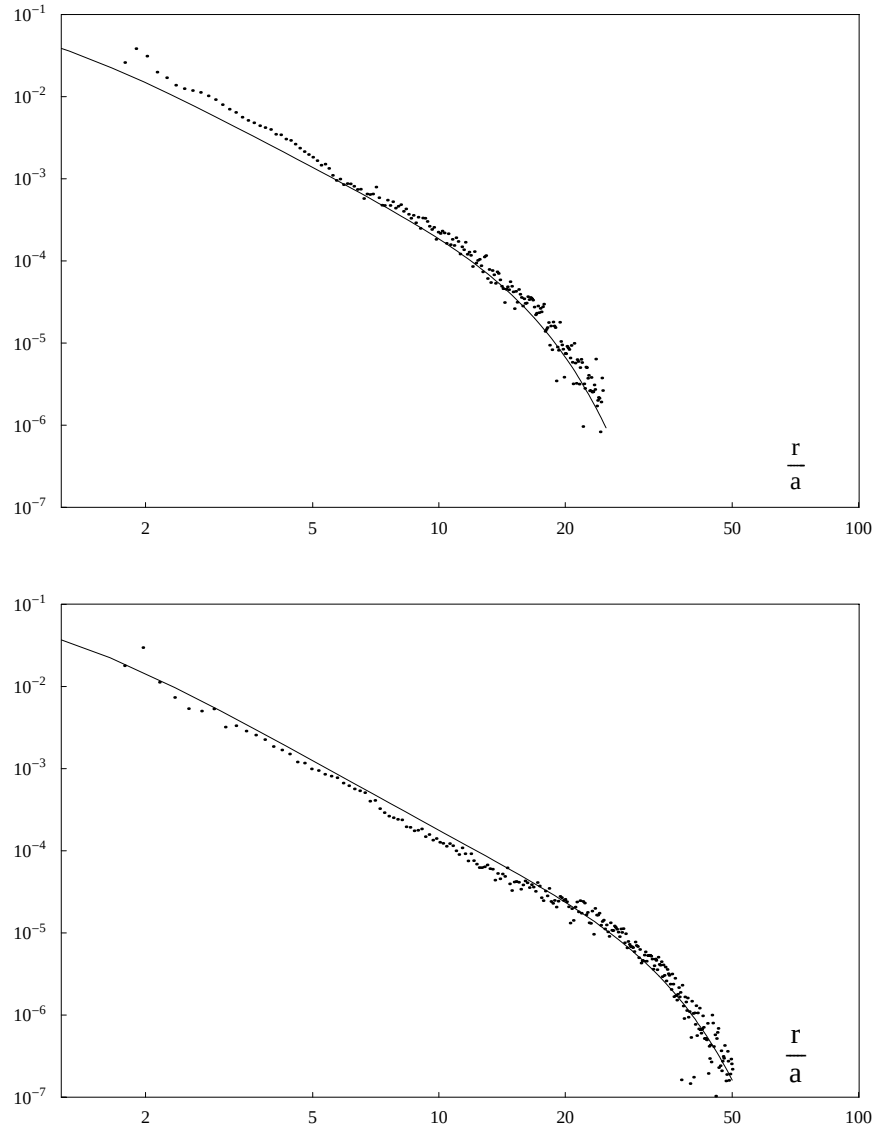


FIG. 4.4 – *Comparaison théorie-simulation : les points représentent les valeurs numériques de la concentration, la ligne continue l'expression (3.15) de la pression ($k_B T = 1$). En haut : chaîne Gaussienne, $N = 200$ monomères. En bas : chaîne avec volume exclu, $N = 200$ monomères.*

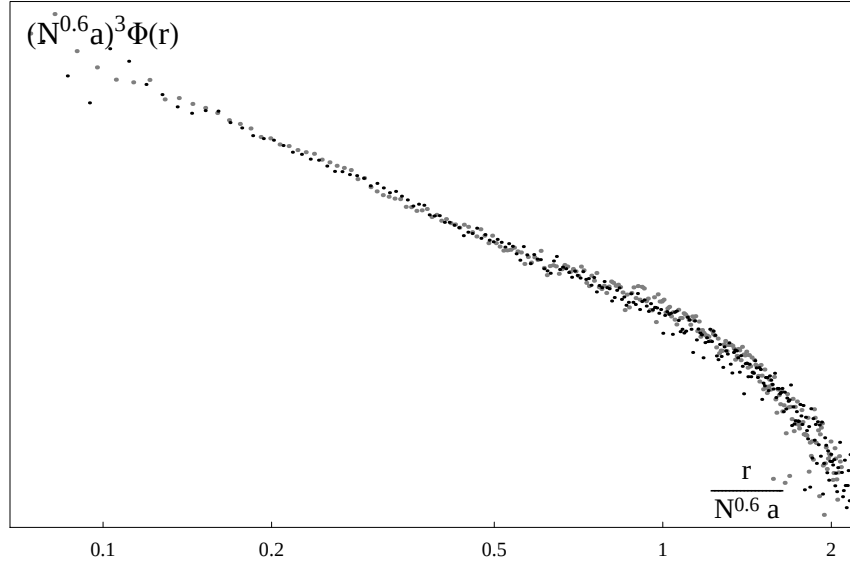


FIG. 4.5 – Valeurs numériques de la concentration pour des marches auto-évitanes de 135 (en noir) et 200 (en gris) monomères, en unités réduites.

de côté $0.15a$ pour les chaînes de 135 monomères et $0.18a$ pour les chaînes de 200 monomères. Afin d'extraire la concentration sur la surface à une distance r du point d'ancrage, nous ajustons la fonction $g(z) = f(r, z)$ à l'aide d'un polynôme du quatrième ordre en z multiplié par une exponentielle $\exp(-\lambda z)$. En extrapolant la fonction ajustée à $z = 0$, nous tirons la concentration en monomères sur la paroi à une distance r du point d'ancrage. Afin d'assurer des barres d'erreur raisonnables, 6.10^6 configurations ont été générées pour les marches aléatoires Gaussiennes et auto-évitanes. En analysant les statistiques des distances bout-à-bout, correspondant au mode de relaxation le plus lent dans le système, les barres d'erreurs maximales sont de l'ordre de 10% pour les points les plus éloignés de l'origine.

Les résultats des chaînes de 200 monomères sont représentés sur la figure 4.4. Les points correspondent aux valeurs numériques pour la concentration, et la courbe continue est l'expression théorique de la pression ($k_B T = 1$). Aux distances de l'ordre de la taille du monomère, on observe des oscillations qui rappellent celles observées au niveau de la fonction de corrélation d'un système de sphères dures.

La figure du haut présente les résultats pour la chaîne Gaussienne. Les modèles microscopiques sous-jacents étant différents entre théorie et simulations, on ne s'attend pas *a priori* à ce que les

amplitudes soient identiques. Il se trouve que l'accord est très bon aux distances supérieures à la taille des monomères ($r > 5a$), et ce sans aucun paramètre ajustable.

La figure du bas présente les résultats concernant la chaîne auto-évitante. Là aussi l'accord est excellent sur toute l'étendue du patch, où l'on a simplement remplacé l'extension de la chaîne $R^2 = Na^2$ dans l'expression (3.15) par $R^2 = 1.5N^{2\nu}a^2$, avec $\nu = 0.6$.

Afin de confirmer que ce résultat n'est pas accidentel, nous avons représenté sur la figure 4.5 la concentration adimensionnée $(N^\nu a)^3 \phi(r)$ en fonction de $r/(N^\nu a)$ pour des chaînes auto-évitanes de 135 et 200 monomères, avec $\nu = 0.6$: comme on le voit, les deux ensembles de points se superposent parfaitement, sans faire appel à aucun paramètre ajustable.

L'idée qui semble se dégager de ces simulations est que les effets de volume exclu influencent uniquement la portée de la pression. La forme d'échelle de même que l'amplitude sont équivalentes à celles des chaînes idéales.

4.2.4 Interactions revisitées

Nous concluons de l'étude précédente que les interactions de volume exclu n'ont pas un effet dramatique sur le problème à une chaîne. Si la portée de la pression se trouve être augmentée, il semble que la forme fonctionnelle dérivée pour les chaînes idéales reste toujours valable.

Toutefois, il n'en va pas de même pour le problème à plusieurs chaînes. Aux distances d'ordre R_g , une composante répulsive vient s'ajouter au potentiel à deux corps calculé précédemment. De plus, lorsque deux pelotes s'entremêlent, les configurations d'une chaîne sont perturbées par la présence de la seconde, ce qui modifie la pression et donc la partie attractive de l'interaction.

Notre propos n'est pas ici de développer ce point de manière rigoureuse. Nous adoptons une approche plus pragmatique, en remplaçant les interactions entre segments par un potentiel répulsif effectif. Cette stratégie a beaucoup été utilisée pour décrire les solutions de polymères dans des géométries complexes, comme par exemple les mélanges polymères-colloïdes. L'intérêt évident de ce processus de pré-moyennage est qu'il réduit considérablement le temps de calcul des simulations numériques, l'interaction effective entre les centres de masse des deux molécules remplaçant les $N \times N$ interactions entre monomères.

Nous supposons que le potentiel d'interaction entre deux polymères puisse s'écrire comme la somme d'un terme attractif, transmis par le champ de courbure et d'un terme répulsif, d'origine entropique

$$V(l) = V_{att}(l) + V_{rep}(l) , \quad (4.36)$$

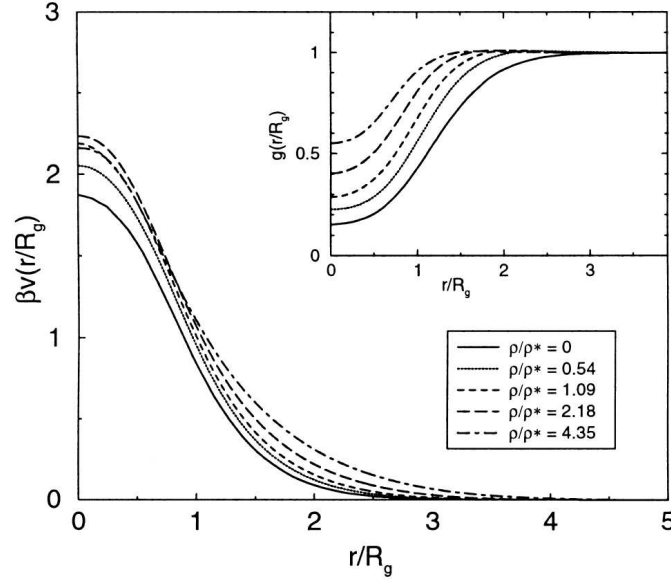


FIG. 4.6 – Valeurs numériques du potentiel d’interaction entre deux chaînes avec volume exclu, en fonction de la séparation r des centres de masses [104].

la partie attractive étant donné par l’expression approchée

$$V_{att}(l) \simeq \frac{(k_B T)^2}{2\pi\kappa} \ln \left[\operatorname{erf} \left(\frac{3l}{2R_g} \right) \right] . \quad (4.37)$$

Il est intéressant de noter que ce système est régi par une thermodynamique assez inhabituelle. En effet, la partie attractive est proportionnelle à $(k_B T)^2$, alors que la partie répulsive entropique va comme $k_B T$, c’est-à-dire que la phase condensée correspond aux hautes températures et la phase désordonnée aux basses températures. Cette conclusion surprenante doit cependant être nuancée par le fait que pour les systèmes expérimentaux, on ne peut varier la température qu’entre les bornes T_{min} , en-deçà de laquelle la bicouche devient solide, et T_{max} , correspondant à la désagrégation de la bicouche. Un système réel pour lequel la gamme de température accessible inclurait la température de transition permettrait de tester nos prédictions, et de dissocier cet effet d’autres causes d’agrégation possibles.

En pratique, le paramètre de contrôle expérimental est plutôt la rigidité de courbure κ : les “particules” ont tendance à s’agréger pour les membranes très flexibles et à rester dans un état “gazeux” pour les membranes rigides. Ce point peut être quantifié en évaluant le deuxième coefficient du viriel

défini par

$$B_2 = \int dS \left(1 - \exp \left\{ -\frac{V(l)}{k_B T} \right\} \right) . \quad (4.38)$$

Chaînes interpénétrées : résultat exacts

En évaluant le deuxième coefficient du viriel pour une solution diluée de polymères en bon solvant, Flory a montré que les pelotes se comportent en fait comme des billes de rayon $\sim R_g$. Il se trouve que ce modèle de sphères dures surestime largement les interactions, car il ne tient pas compte de la nature fractale des objets : la densité des monomères n'est pas uniforme à l'intérieur des pelotes. Le traitement rigoureux des interactions de volume exclu intra- et inter-chaînes fait appel aux méthodes du groupe de renormalisation. Krüger, Schäfer et Baumgärtner [103] ont appliqué ces techniques au problème de deux polymères en bon solvant. Les auteurs évaluent les fonctions de corrélation à 3 points entre segments des deux chaînes, en fonction de la distance R séparant les centres de masse. Ils en déduisent les résultats suivant :

- contrairement au cas des sphères impénétrables, le potentiel effectif reste fini aux faibles séparations. Pour $R = 0$, les calculs peuvent être menés analytiquement. Les résultats diffèrent sensiblement suivant que le développement en $\epsilon = 4 - d$ soit effectué dans l'espace réel

$$V_{rep}(0) = 1.53\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2) , \quad (4.39)$$

ou dans l'espace réciproque

$$V_{rep}(0) = 0.94\epsilon + 0.62\epsilon^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3) , \quad (4.40)$$

mais le point important est que les interactions suivent une loi Gaussienne

$$V_{rep}(R) = V_{rep}(0) \exp \left(-\frac{R^2}{R_g^2} \right) . \quad (4.41)$$

Ce comportement est clairement confirmé par des simulations Monte-Carlo — voir la figure 4.6.

- les interactions entre les deux chaînes perturbent les distributions de probabilité. Les auteurs montrent que l'interpénétration des chaînes a un effet visible mais n'induit pas de changement qualitatif sur les propriétés internes. Ceci s'explique par le fait que la densité locale de segments est très inhomogène à l'intérieur de la pelote : la dimension fractale d'une chaîne en bon solvant est $d_f = 1/\nu \simeq 5/3$, inférieure à la dimension d'espace $d = 3$.

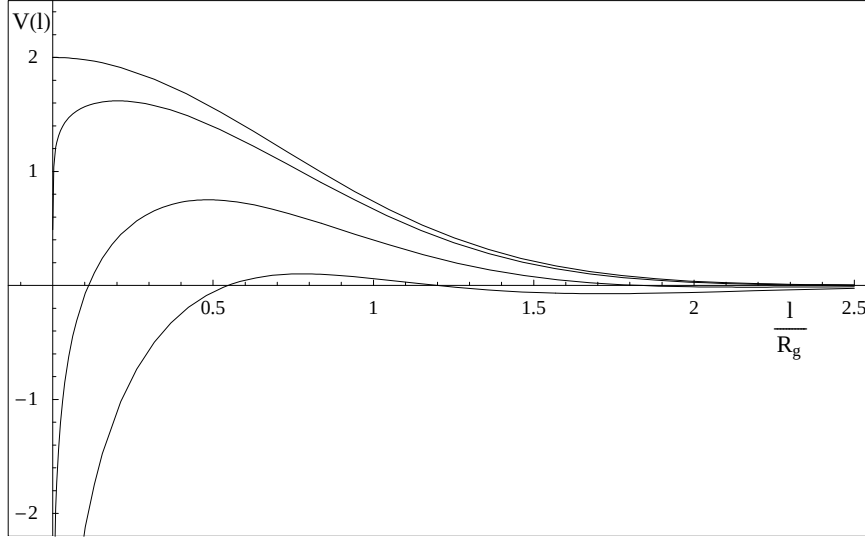


FIG. 4.7 – *Potentiel d'interaction entre deux chaînes pour différentes valeurs de la rigidité de courbure (en unité $k_B T$) : de bas en haut, $\kappa = 0.1, 0.2, 1$, et ∞ . La partie répulsive correspond à l'expression (4.42).*

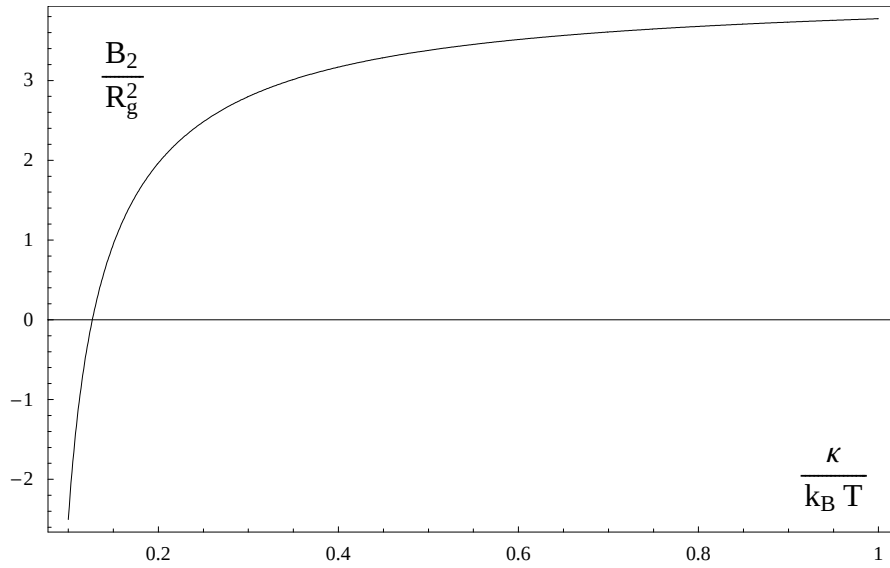


FIG. 4.8 – *Deuxième coefficient du viriel en fonction de la rigidité de courbure (en unités $k_B T$), correspondant au potentiel (4.42).*

Les approximations de champ moyen donnent une impression erronée sur la structure interne des chaînes. Si ces approches conduisent au résultat correct pour le second coefficient du viriel en solution $A_2 \sim R_g^3$, cela résulte essentiellement du fait qu'il n'y ait qu'une seule échelle macroscopique dans le problème.

Ces résultats ont été confirmés récemment par des simulations Monte-Carlo sur des solutions de polymères. Louis *et al.* ont montré pour des solutions diluées et semi-diluées que les chaînes interagissent via un potentiel effectif Gaussien [104]. De plus, l'amplitude et la portée de ce potentiel ne dépendent que faiblement de la concentration et ce même pour des solutions en régime semi-dilué, comme le montre la figure 4.6.

Prolongeant ces conclusions aux chaînes aux interfaces, le potentiel d'interaction entre deux chaînes est donné de manière approchée par l'expression

$$V(l) \simeq \frac{(k_B T)^2}{2\pi\kappa} \ln \left[\operatorname{erf} \left(\frac{3l}{2R_g} \right) \right] + 2k_B T \exp \left(-\frac{l^2}{R_g^2} \right), \quad (4.42)$$

et est représenté pour différentes valeurs de κ sur la figure 4.7.

Nous voyons sur la figure 4.8 que le coefficient du viriel devient négatif pour une valeur très faible $\kappa \leq 0.1k_B T$: bien que la barrière de potentiel à franchir ne soit que d'ordre $k_B T$, la profondeur du puits attractif varie comme l'inverse de κ . En fait, nous surestimons la répulsion car nous supposons les centres de masses à la verticale des points d'ancrage : en pratique, ils sont plutôt séparés d'une distance R_g , ce qui diminue fortement l'amplitude du potentiel répulsif.

Polymères comme colloïdes “mous”

Marques et Fournier proposent de rendre compte qualitativement des interactions polymère-polymère en séparant les deux chaînes par une paroi impénétrable. L'énergie d'interaction entre un polymère et une surface infiniment répulsive a été calculée dans la chapitre précédent pour une chaîne Gaussienne. Ceci conduit au potentiel $-k_B T \ln[\operatorname{erf}(l/2R_g)]$, et nous écrivons le potentiel d'interaction total comme

$$V(l) = V_{att}(l) - bk_B T \ln \left[\operatorname{erf} \left(\frac{l}{2R_g} \right) \right], \quad (4.43)$$

avec b une constante inférieure à l'unité. Les deux termes divergent logarithmiquement à l'origine : nous montrons sur la figure 4.9 le potentiel $V(l)$ pour différentes valeurs de la rigidité κ , la valeur de b étant fixée arbitrairement à $b = 1/(2\pi)$. Pour une membrane flexible, la déformation est très marquée et la partie attractive domine. Par contre, une membrane rigide est très peu déformée et c'est le terme

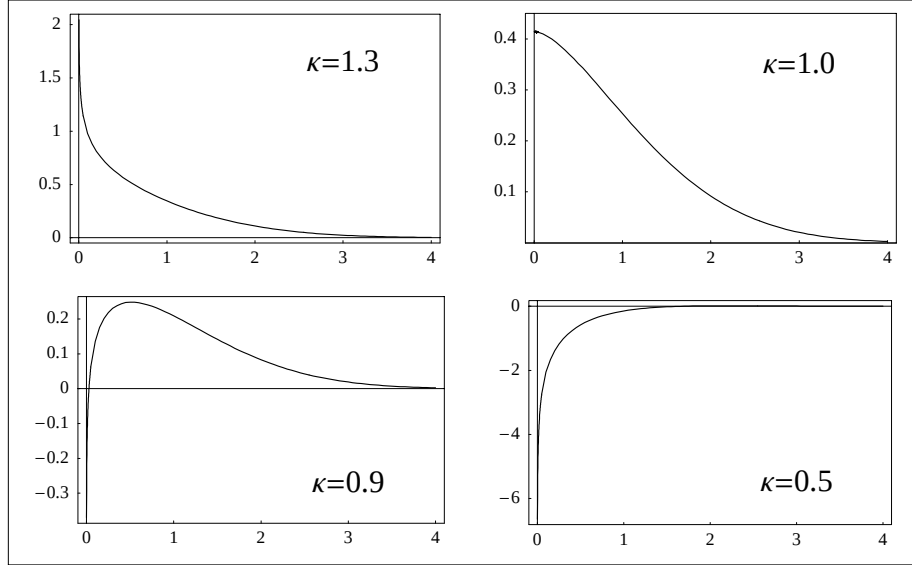


FIG. 4.9 – Potentiel d'interaction à deux corps (4.43) pour différentes valeurs de κ (en unités $k_B T$), la répulsion inter-chaîne étant estimée suivant la référence [46]. Le paramètre b est fixé à $b = 1/(2\pi)$.

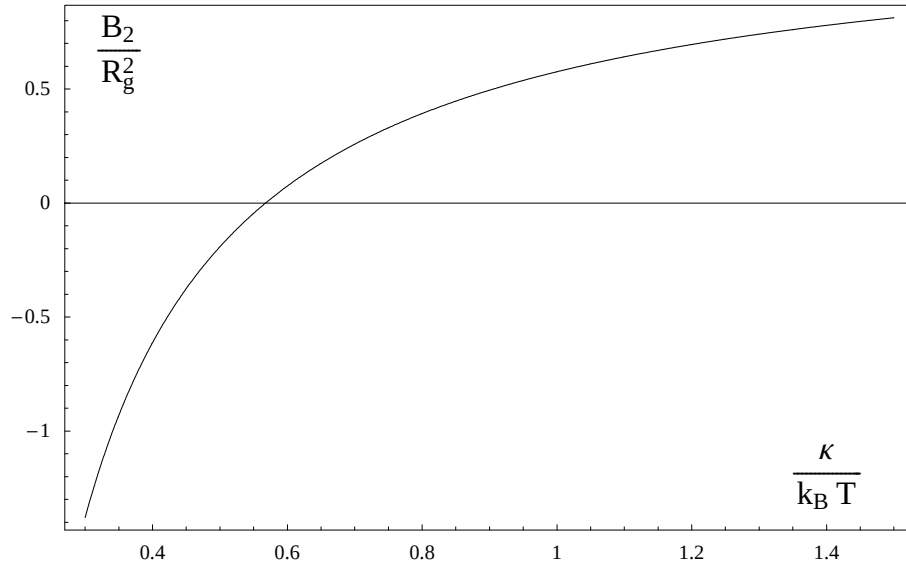


FIG. 4.10 – Deuxième coefficient du viriel en fonction de la rigidité de courbure (en unités $k_B T$), pour un paramètre $b = 1/(2\pi)$.

répulsif qui est dominant. Le calcul du deuxième coefficient du viriel montre sur la figure 4.10 qu'il y a agrégation pour des rigidité inférieures à $\sim 0.6k_B T$.

Bien que cette seconde forme du potentiel paraisse plus réaliste, il manque toujours un modèle complet qui décrive les interactions à deux corps. En revanche, les interactions à plusieurs corps en présence de volume exclu sont elles aussi intéressantes : lorsque plusieurs chaînes réussissent à s'agréger, elles forment une structure en étoile sur la membrane et créent un puits de potentiel beaucoup plus profond, point que nous discutons dans la partie suivante.

4.2.5 Agrégats en étoile

Les interactions attractives entre chaînes greffées peuvent conduire à une structure en étoile sur la membrane : les points d'ancrage se regroupent en un coeur, alors que les répulsions de volume exclu entre les différents bras donnent à l'agrégat la forme hémisphérique représentée sur la figure 4.11. Nous discutons dans cette partie la façon dont la structure de l'étoile change la nature de la pression exercée sur la surface. Nous déduisons le profil de déformation pour une membrane fluide, ainsi que les conditions de stabilité de l'agrégat.

Nous abordons cette partie en rappelant quelques résultats sur la structure de ces objets en solution. Un polymère en étoile composé de f bras d'index de polymérisation N est très bien décrit par le modèle classique de Daoud et Cotton [105]. Le fait que les chaînes soient toutes reliées à un coeur central impose à la densité locale d'être partout à l'intérieur de l'étoile au-dessus de la concentration de recouvrement. L'étoile est décrite comme une solution semi-diluée de polymères avec une longueur de corrélation locale ξ , qui dépend de la distance r au centre de l'étoile.

De manière plus imagée, chaque bras est représenté par une série de blobs de taille $\xi(r)$. La dépendance radiale de la taille des blobs est évaluée en considérant une coquille sphérique d'épaisseur $\xi(r)$ à une distance r du centre de l'étoile. Si l'on suppose que chaque bras ne participe qu'une fois au dénombrement, le volume de la coquille $4\pi r^2 \xi(r)$ est égal au volume d'un blob $\xi(r)^3$ que multiplie le nombre f de bras, ce qui conduit à la relation

$$\xi(r) \sim r f^{-1/2} . \quad (4.44)$$

Il en découle la concentration locale $\phi_s(r) \sim f^{2/3} a^{-5/3} r^{-4/3}$. Notons que la concentration est constante dans le coeur de l'étoile, dont le rayon est donné par $r_c \sim a f^{1/2}$. Dans cette région, la fraction volumique est égale à l'unité. La taille de l'étoile se déduit de l'équation de conservation du

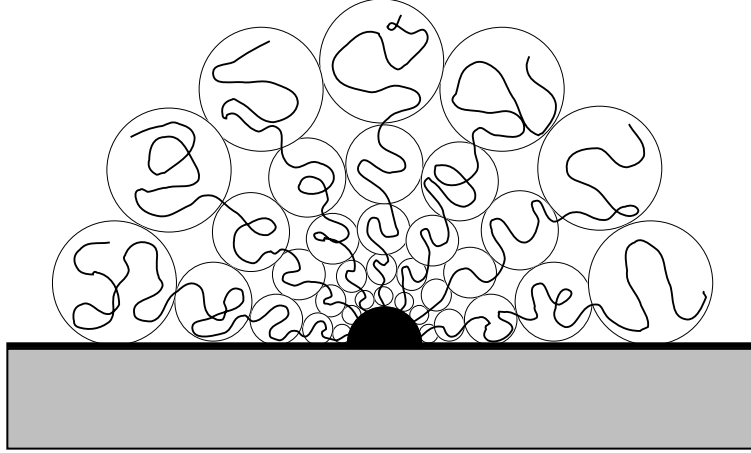


FIG. 4.11 – Conformation d’une étoile ancrée sur un plan. A l’intérieur de chaque “blob” de taille $\xi(r) \sim r f^{-1/2}$, on retrouve un comportement de chaîne unique.

nombre de monomère

$$Nf = 4\pi \int_0^R dr r^2 \phi_s(r) . \quad (4.45)$$

En négligeant le coeur microscopique, on obtient

$$R \sim a N^{3/5} f^{1/5} . \quad (4.46)$$

Finalement, l’énergie de l’étoile est donnée par

$$\frac{F_{\text{etoile}}}{k_B T} \sim f^{3/2} \ln \left(\frac{R}{r_c} \right) . \quad (4.47)$$

La structure qui nous intéresse est celle d’une demi-étoile, obtenue simplement à partir du modèle de Daoud et Cotton en remplaçant $f/2$ bras par une paroi répulsive comme représenté sur la figure 4.11. La pression locale à l’intérieur de l’étoile est une fonction de la taille de blobs $p_s(r) \sim k_B T \xi(r)^{-3}$, ce qui conduit à la pression exercée sur la surface

$$p_s(r) \sim f^{3/2} \frac{k_B T}{r^3} , \quad (4.48)$$

où r indique maintenant la distance au centre en coordonnées cylindriques. Cette expression est à comparer à la pression exercée par f chaînes “fantômes”

$$p_f(r) \sim f \frac{k_B T}{r^3} . \quad (4.49)$$

L'effet d'encombrement augmente la pression par rapport à des chaînes Gaussiennes, mais la structure de la pression n'est pas modifiée de façon qualitative.

L'origine de la forme fonctionnelle (4.48) peut également être ramenée à la structure interfaciale de l'étoile. Il y a toujours une couche de déplétion au voisinage de la surface, la concentration variant comme $\phi(r, z) \sim z^{5/3}$ pour $z \ll r$. En raison de l'écrantage des interactions, le comportement de volume est retrouvé au-delà du cône d'équation $z = rf^{-1/2}$, ce qui correspond à la première couche de blobs. Si l'on écrit la dépendance radiale de la concentration au voisinage de la surface qui recolle à la concentration de volume $\phi_s(R) \sim f^{2/3}a^{-5/3}r^{-4/3}$, on retrouve bien $\phi(r, z) \sim p_s(r)(z/a)^{5/3}$, avec $p_s(r)$ le champ de pression donné par (4.48). Aux distance plus grandes que la taille de l'étoile, on s'attend à ce que la pression disparaisse rapidement.

Il est intéressant de noter que le champ de pression pour une étoile, composée d'un nombre grand f de chaînes, présente la même forme d'échelle que pour une chaîne unique : le comportement en r^{-3} de la pression est particulièrement robuste, ce qui laisse penser que la pression pour un nombre quelconque x de chaînes puisse s'écrire

$$p_x(r) \simeq k_B T \frac{g(x)}{2\pi r^3}, \quad (4.50)$$

avec $g(1) = 1$ et $g(x) \sim x^{3/2}$ pour $x \gg 1$.

Revenant à notre étoile, le patch induit également sur une membrane fluide une déformation conique. L'angle du cône est plus prononcé

$$h_s(r) \sim -f^{3/2} \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right) r, \quad (4.51)$$

et l'énergie gagnée est largement supérieur à la somme des énergies de f pincements individuels

$$\frac{F_{pinc}}{k_B T} \sim -\frac{k_B T}{\kappa} f^3 \ln \left(\frac{R}{r_c} \right). \quad (4.52)$$

Cette énergie est à comparer au coût entropique à payer pour construire l'étoile. L'énergie totale de la structure est donc

$$\frac{F}{k_B T} \sim \ln \left(\frac{R}{r_c} \right) \left\{ f^{3/2} - f^3 \frac{k_B T}{\kappa} \right\}, \quad (4.53)$$

et est représentée sur la figure 4.12. Pour un nombre de chaînes supérieur à une valeur seuil $f_0 \sim (\kappa/k_B T)^{2/3}$, l'agrégation est toujours favorisée. Néanmoins, la cinétique de ce processus peut être ralentie par une barrière d'énergie élevée $\Delta F \sim \kappa$. Pour une constante de rigidité de $\kappa = 10k_B T$, le nombre seuil correspond à $f_0 \simeq 5$ chaînes : on ne doit cependant croire que partiellement ce résultat,

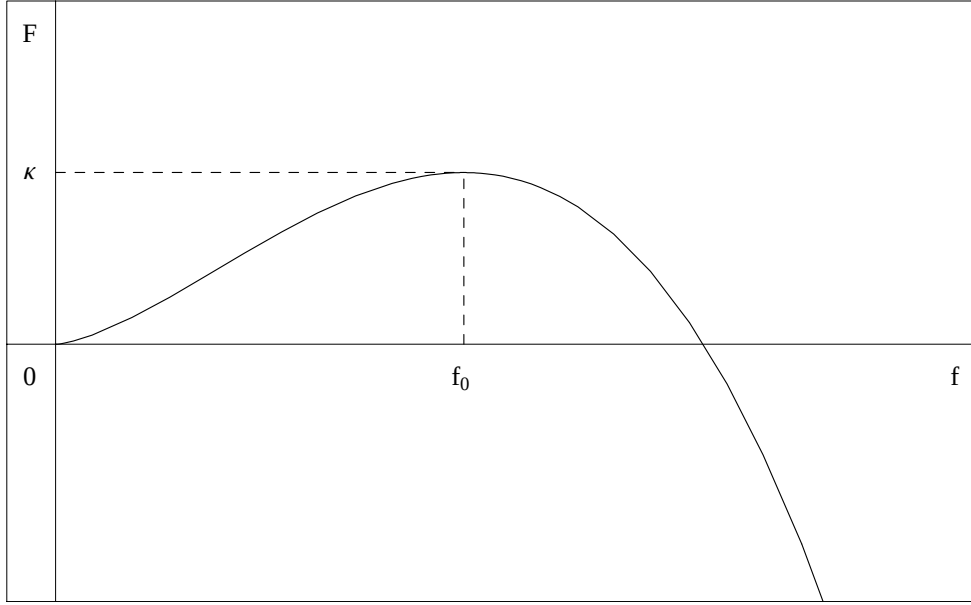


FIG. 4.12 – *Energie libre d'une étoile greffée sur une membrane fluide. Au-delà d'un nombre critique de bras f_0 , l'étoile peut déstabiliser la bicouche.*

d'abord parce que la description de Daoud et Cotton n'est pas valable pour f de l'ordre de l'unité, ensuite parce que tous les préfacteurs sont oubliés dans ces approches en lois d'échelles.

Il est important de souligner ici que les contraintes mécaniques sur la bicouche peuvent limiter le nombre maximum de chaînes qui s'agregent. Nous pouvons donner une estimation de f_{max} en posant $|\nabla h| \simeq 1$ dans l'expression (4.51), ce qui mène à $f_{max} \sim f_0$. A ce moment, un morceau de la bicouche décoré de f_{max} polymères pourrait se détacher de la membrane : on aurait coexistence entre une phase de membrane décorée et une phase de petites vésicules ou de micelles. Ce scénario est purement spéculatif, une étude détaillée de l'équilibre membrane décorée-micelles serait nécessaire à ce niveau.

4.3 Chaîne dans un potentiel extérieur

Nous abordons dans cette partie le cas d'une chaîne dont les monomères sont soumis à un potentiel extérieur $u(\mathbf{r})$. Considérons un polymère Gaussien attaché par une de ses extrémités sur une surface impénétrable. La fonction de partition vérifie l'équation de Edwards

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla^2 + \frac{u(\mathbf{r})}{k_B T} \right) \mathcal{Z}_n(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.54)$$

la fonction de partition s'annulant sur la paroi. Afin d'évaluer la pression, nous supposons un petit déplacement $h(x, y)$ de la surface et nous résolvons l'équation de Edwards perturbativement. L'élément nouveau est que le potentiel est aussi affecté par le déplacement de la paroi : si u ne dépend que de la distance normale à la surface, alors à l'ordre linéaire en h

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= u^{(0)}(z - h(x, y)) \\ &= u^{(0)}(z) - h(x, y) \frac{du^{(0)}}{dz}(z) + \mathcal{O}(h^2) , \end{aligned} \quad (4.55)$$

l'exposant $^{(0)}$ se référant comme précédemment au cas plan. Le terme du premier ordre dans la fonction de partition est alors solution de l'équation

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla^2 + \frac{u^{(0)}(z)}{k_B T} \right) \mathcal{Z}_n^{(1)}(\mathbf{r}) = h(x, y) \frac{du^{(0)}}{dz}(z) \mathcal{Z}_n^{(0)}(\mathbf{r}) . \quad (4.56)$$

La suite du calcul reprend le raisonnement détaillé dans la référence [58]. L'idée est d'exprimer la solution à l'équation (4.56) en termes d'une intégrale sur la surface plane en fonction du propagateur du problème et des conditions aux limites. Nous arrivons directement au terme du premier ordre $\mathcal{Z}_N^{(1)}$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N^{(1)}(\mathbf{r}) &= - \int_0^N dn \int dS' h(x', y') \left\{ \frac{a^2}{6} \frac{\partial \mathcal{Z}_n^{(0)}}{\partial z'}(x', y', 0) \frac{\partial G_{N-n}^{(0)}}{\partial z'}(x', y', 0; \mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dz' \frac{du^{(0)}}{dz'}(z') \mathcal{Z}_n^{(0)}(\mathbf{r}') G_{N-n}^{(0)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \right\} , \end{aligned} \quad (4.57)$$

où l'on a déjà tenu compte de la condition sur la surface. Cette expression signifie simplement qu'à la partie venant de la répulsion de la paroi, il faut retrancher la contributions des monomères piégés dans le potentiel. L'interprétation est encore plus claire si l'on écrit la pression en fonction de la concentration en monomères $\phi^{(0)}$

$$\begin{aligned} p(x, y) &= \frac{a^2}{12} k_B T \frac{\partial^2 \phi^{(0)}}{\partial z^2}(x, y, 0) - \int_0^\infty dz \frac{du^{(0)}}{dz}(z) \phi^{(0)}(x, y, z) \\ &\simeq k_B T \phi^{(0)}(x, y, a/\sqrt{6}) - \int_0^\infty dz \frac{du^{(0)}}{dz}(z) \phi^{(0)}(x, y, z) . \end{aligned} \quad (4.58)$$

Le premier terme vient de la contribution de la première couche de monomères et traduit en fait l'imperméabilité de la surface. Le second terme correspond à la force exercé par les monomères soumis au potentiel extérieur $u^{(0)}$ [101]. Ceci revient encore à dire que nous avons séparé le potentiel total en sa partie singulière, infinie pour $z < 0$ et nulle pour $z > 0$, et sa partie régulière $u^{(0)}$. De fait,

nous avons redémontré une relation classique en appliquant le principe de travail virtuel. Le caractère original de ce résultat réside dans le fait que la pression ne soit pas uniforme mais dépende de la distance au point d’ancrage. Cette expression peut par exemple être appliquée au problème important de l’adsorption.

4.4 Interactions hydrodynamiques

La déformation de polymères flexibles soumis à un écoulement entraîne des changements importants des propriétés du fluide [106]. Ces comportements non-Newtoniens jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles, et ont été étudiés depuis plusieurs décades [107, 108, 109]. La principale difficulté du problème est que les interactions hydrodynamiques sont à longue portée : l’écoulement et les conformations des chaînes sont couplés par l’intermédiaire du tenseur d’Oseen, les interactions variant comme $1/r$ [19].

Un nombre restreint d’études a visé ces dernières années à décrire la dynamique de polymères aux interfaces. Dans le cas des brosses ou de chaînes adsorbées, l’écoulement ne pénètre pas à l’intérieur de la couche et seules les extrémités libres sont soumises à la friction du solvant [110, 111, 112].

Le problème d’une chaîne unique greffée, soumise à un écoulement de cisaillement $v_x(z) = \dot{\gamma}z$, a été considéré en premier par Brochard [113]. Suivant les idées de “chaînes sous tension” [114], un polymère soumis à une force extérieure f peut être décrit par une série de “blobs de Pincus” de taille

$$\xi = \frac{k_B T}{f} . \quad (4.59)$$

Les effets thermiques ne sont importants qu’aux échelles inférieures à ξ , chaque blob contenant $g = (\xi/a)^{5/3}$ monomères en condition de bon solvant. La force de friction appliquée dans un solvant de viscosité η sur un blob de taille ξ est donnée par $\eta\dot{\gamma}\xi$. En comparant la force totale à une distance x du point d’ancrage et la règle de Pincus $f(x) = k_B T/\xi(x)$, on arrive au profil en forme de “cor” représenté sur la figure 4.13

$$\xi(x) = \sqrt{\frac{k_B T}{\eta\dot{\gamma}x}} . \quad (4.60)$$

La taille du premier blob R_1 est donné par $R_1^3 = k_B T/(\eta\dot{\gamma})$, le régime des fortes déformations débutant pour $R_1 < R_F$, *i.e.* pour les nombres de Deborah $De = \dot{\gamma}\tau_Z$ supérieurs à l’unité (où τ_Z est le temps de Zimm de la chaîne). L’extension totale est donnée par

$$L = R_F De^{1/2} . \quad (4.61)$$

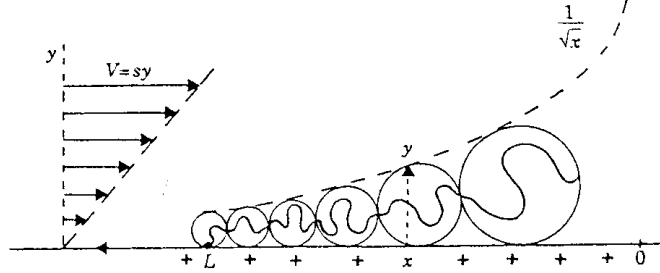


FIG. 4.13 – Profil en forme de “cor” pour une chaîne ancrée, soumise à un écoulement de cisaillement [113].

Ces calculs ont été étendus par Bright et Williams au cas où le point d’ancrage est libre de diffuser le long de la surface [115].

Notre approche en termes de force de pression nécessite une information beaucoup plus détaillée sur les conformations de la chaîne. Si l’on veut décrire complètement un polymère greffé sur une membrane fluide, on se heurte à plusieurs problèmes. D’abord, même en l’absence de cisaillement et pour une chaîne de Rouse, la condition d’impénétrabilité de la paroi couple les différents modes et on ne connaît d’expression analytique pour les valeurs propres de l’équation de Langevin [116]. Sous cisaillement mais en régime stationnaire, les interactions hydrodynamiques rendent le problème non-local en couplant tous les monomères ainsi que les directions d’espace. Et si l’on veut aller un pas plus loin en considérant une chaîne de Zimm, il faut alors tenir compte non seulement des interactions directes entre monomères mais aussi, au voisinage d’une paroi, des interactions transmises par les particules images [117].

Comme on le voit, la résolution complète de ce très beau problème fondamental est loin d’être triviale, d’autant que l’étape suivante consiste à prendre en compte les déformations et les fluctuations de la membrane. Néanmoins, en restant à un niveau très élémentaire, on peut quand même penser que pour les faibles nombres de Deborah, la perturbation a comme effet principal de briser la symétrie radiale de la distribution des monomères, et donc de la pression. Le résultat de simulations Monte-Carlo réalisées par Avramova *et al.* [118] est représenté sur la figure 4.14, et illustre bien ce dernier point.

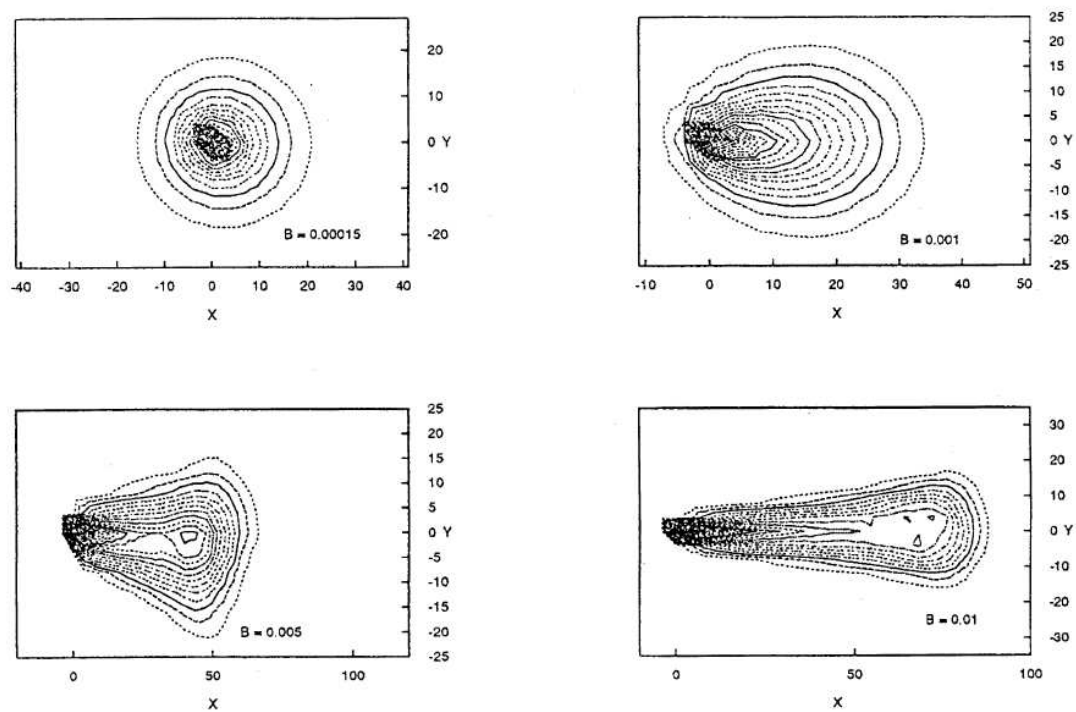


FIG. 4.14 – *Distribution en monomères pour une chaîne soumise à un champ élongationnel, pour différentes valeurs de l'intensité du champ [118].*

4.5 Effet du confinement

Le dernier point que nous discutons dans ce chapitre est le confinement d'une chaîne entre deux parois, séparées d'une distance D . Dans le cas où $D < R_g$, le polymère exerce également une force de pression sur la paroi supérieure. Ce problème est particulièrement important pour la description des phases lamellaires de membranes décorées, ainsi que dans les processus d'adhésion cellulaire.

Formellement, le propagateur d'une chaîne Gaussienne confinée s'écrit comme une somme sur les états propres de l'équation de Edwards, satisfaisant à la condition d'impénétrabilité. La pression est déterminée comme précédemment en évaluant la réponse à une perturbation de la forme des parois, et est représentée sur la figure 4.15. Dans la limite des forts confinements $D \ll R_g$, la pression sur la paroi supérieure est maximum à la verticale du point d'ancrage et vaut

$$p(0) \sim \frac{k_B T}{D^3} . \quad (4.62)$$

Cependant, la description Gaussienne n'est certainement plus valable dans cette limite, car elle n'induit aucun couplage entre les différentes directions d'espace. De même, les effets de volume exclu deviennent prépondérants à mesure que l'on passe d'une géométrie 3d à une géométrie quasi-2d.

Une manière analytique d'aborder ce problème serait d'utiliser une description de chaîne sur réseau, faisant appel à un formalisme de matrices de transfert [119].

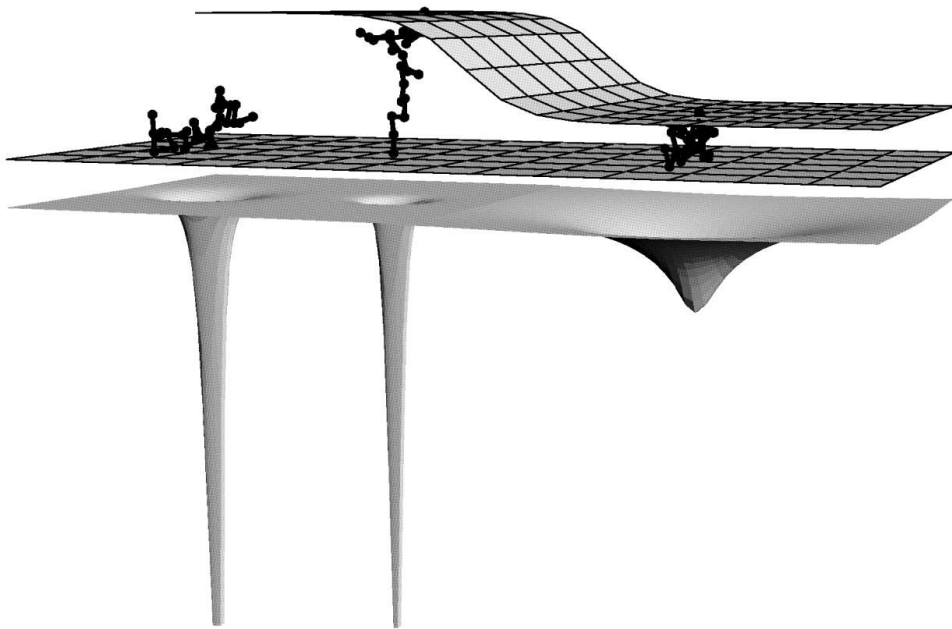


FIG. 4.15 – La pression exercée par des polymères greffés sur une surface répulsive dans trois situations différentes. La pression exercée sur la surface inférieure est montrée dans des unités arbitraires mais comparables, sous chaque configuration. De gauche à droite : polymère greffé par un seul bout sur la surface où la pression est mesurée ; la même situation mais avec le deuxième bout maintenu loin de la surface ; polymère greffé par un bout sur une surface opposée. Seules des images instantanées des configurations sont montrées, les configurations moyennes étant bien entendu à symétrie radiale.

Chapitre 5

Spectre de fluctuations d'une membrane décorée

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes principalement concentrés sur la partie entropique du polymère, mais nous n'avons pas abordé les fluctuations de la membrane. Nous avons montré que le polymère développe un champ de pression sur la surface et nous avons calculé la déformation moyenne qui en résulte.

Expérimentalement, les corrélations de hauteur d'une membrane sont accessibles par des méthodes de diffusion de rayonnement ou de microscopie optique. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence du polymère sur le spectre des fluctuations de la bicouche. Nous reprenons le calcul perturbatif du Chapitre 2 que nous étendons à l'ordre quadratique. A la lumière de ces nouveaux résultats, nous commentons l'expression de $\Delta\kappa$ dérivée par une approche de champ moyen dans le premier chapitre. Nous évaluons ensuite le paramètre de Caillé d'une phase lamellaire de membranes décorées.

5.1 Fonction de partition au deuxième ordre

Les fluctuations de hauteur d'une membrane fluide pure de rigidité de courbure κ et d'aire totale $\mathcal{S}$ sont données par la relation [4]

$$\langle \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) \rangle = \mathcal{S} \frac{k_B T}{\kappa q^4} . \quad (5.1)$$

Utilisant une approche de type champ moyen, Hiergeist et Lipowsky [45] ont montré que la présence de polymères ancrés n'affecte le spectre de fluctuations que par l'intermédiaire du module de courbure : κ est remplacé par un module effectif $\kappa_{eff} = \kappa + \Delta\kappa$. Il est cependant clair qu'aux échelles inférieures au rayon de la pelote, le polymère induit des corrélations entre points distants de la membrane, de telle sorte que l'expression des fluctuations de hauteur se mette sous la forme

$$\langle \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) \rangle = \mathcal{S} \frac{k_B T}{\kappa(\mathbf{q}) q^4} , \quad (5.2)$$

où le module de courbure effectif dépend maintenant de la longueur d'onde sondée. L'objectif de cette partie est de déterminer l'expression analytique de $\kappa(\mathbf{q})$ en intégrant les degrés de liberté de la chaîne.

5.1.1 Développement perturbatif

Nous considérons le cas d'une chaîne Gaussienne ancrée sur une surface déformable. La fonction de partition du système s'exprime comme une intégrale de chemin

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}[h] e^{-\beta \mathcal{H}_0} \mathcal{Z}_p[h] , \quad (5.3)$$

avec $\mathcal{H}_0$ le Hamiltonien de Helfrich. Le poids statistique $\mathcal{Z}_p$ du polymère est une fonctionnelle du profil h de la membrane. Le point d'attache $\mathbf{r}_0$ est libre de diffuser le long de la surface, $\mathcal{Z}_p$ s'écrit donc

$$\mathcal{Z}_p[h] = \frac{1}{\mathcal{S}} \int dS \mathcal{Z}_N(\mathbf{r}_0) , \quad (5.4)$$

la fonction de partition $\mathcal{Z}_N$ étant solution de l'équation de Edwards. Nous avons vu que $\mathcal{Z}_N$ peut être développé perturbativement pour les faibles déformations de la surface. Nous écrivons la fonction de partition $\mathcal{Z}_N = \mathcal{Z}_N^{(0)} + \mathcal{Z}_N^{(1)} + \mathcal{Z}_N^{(2)} + \dots$. Chaque terme de la série satisfait alors une équation de Edwards

$$\frac{\partial \mathcal{Z}_n^{(i)}}{\partial n} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 \mathcal{Z}_n^{(i)} , \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

Nous nous sommes jusqu'ici concentrés sur le terme linéaire de la série, que nous avons interprété comme le travail d'une force de pression. Nous avons calculé la déformation moyenne de la membrane,

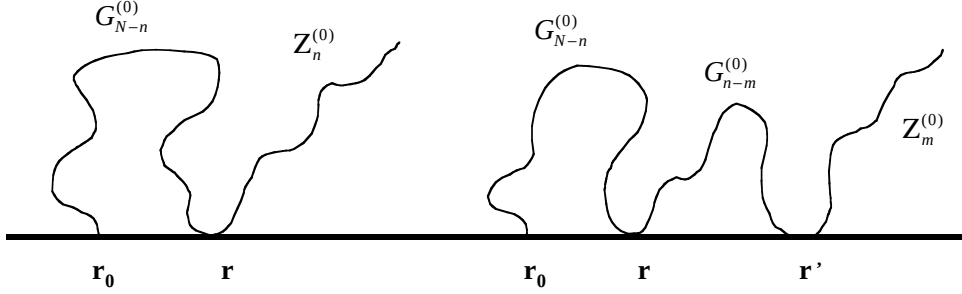


FIG. 5.1 – Représentation diagrammatique du développement perturbatif de la fonction de partition à l'ordre 1 (diagramme de gauche) et à l'ordre 2 (diagramme de droite).

oubliant dans un premier temps ses fluctuations. De façon à avoir une vue d'ensemble du problème, il faut aller au-delà de ce système “hybride” à deux températures : jusqu'ici, nous avons supposé le polymère thermalisé à la température T alors que la membrane était considérée à $T = 0$.

Pour ce faire, nous prolongeons le développement introduit au Chapitre 2 à l'ordre quadratique. La condition d'impénétrabilité de la paroi $\mathcal{Z}_N(x, y, h(x, y)) = 0$ a pour effet de coupler les différents termes du développement. En explicitant cette contrainte à chaque ordre, nous sommes conduits aux conditions aux limites suivantes

$$\text{- ordre 0 : } \mathcal{Z}_N^{(0)}(x, y, 0) = 0 . \quad (5.6)$$

$$\text{- ordre 1 : } \mathcal{Z}_N^{(1)}(x, y, 0) = -h(x, y) \frac{\partial \mathcal{Z}_N^{(0)}}{\partial z}(x, y, 0) . \quad (5.7)$$

$$\text{- ordre 2 : } \mathcal{Z}_N^{(2)}(x, y, 0) = -h(x, y) \frac{\partial \mathcal{Z}_N^{(1)}}{\partial z}(x, y, 0) - \frac{h^2(x, y)}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_N^{(0)}}{\partial z^2}(x, y, 0) . \quad (5.8)$$

Le problème se résout de manière récursive. L'ordre 0 correspond à une chaîne greffée sur une surface plane : la fonction de partition d'une chaîne accrochée en $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ est donnée par $\mathcal{Z}_N^{(0)}(\mathbf{r}_0) = \text{erf}(z_0/2R_g)$. Aux ordres supérieurs, la résolution de l'équation de Edwards se ramène au calcul d'une intégrale sur la surface plane

$$\mathcal{Z}_N^{(i)}(\mathbf{r}_0) = \frac{a^2}{6} \int_0^N dn \int dxdy \frac{\partial G_{N-n}^{(0)}}{\partial z}(\mathbf{r}_0; x, y, 0) \mathcal{Z}_n^{(i)}(x, y, 0) , \quad (5.9)$$

étant entendu que nous ne sommes intéressés que par la valeur moyenne de la fonction de partition.

De façon un peu plus formelle, la structure de la solution s'apparente à un “développement en boucles” de la fonction de partition : le terme d'ordre i comptabilise toutes les conformations qui entrent en contact i fois avec la surface – voir la figure 5.1.

5.1.2 Hamiltonien effectif

A ce niveau, nous sommes confrontés à la partie un peu délicate du calcul. Alors que les différents ordres sont clairement distincts dans le développement perturbatif, la moyenne sur la position du point d'ancrage a pour effet d'implémenter des termes à tous les ordres au niveau chaque $\mathcal{Z}_N^{(i)}$.

Afin d'illustrer notre propos, voyons ce qui se passe à l'ordre le plus bas. Nous fixons le polymère à une altitude d au-dessus de la surface, ayant à l'esprit que nous sommes intéressés par la limite $d \rightarrow 0$. La position du point d'ancrage est repérée par $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, h(x_0, y_0) + d)$: ceci implique que le terme d'ordre 0 dépend explicitement de h

$$\mathcal{Z}_N^{(0)}(\mathbf{r}_0) = \text{erf}\left(\frac{h+d}{2R_g}\right) = \frac{d}{\sqrt{\pi}R_g} + \frac{h}{\sqrt{\pi}R_g} - \frac{dh^2}{4\sqrt{\pi}R_g^3}, \quad (5.10)$$

à l'ordre linéaire en d et quadratique en h . Notons encore que des termes en h sont engendrés lorsqu'on prend la moyenne sur la surface

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle &= \frac{1}{\mathcal{S}} \int dS_0 \dots \\ &= \frac{1}{\mathcal{S}} \int dx_0 dy_0 \sqrt{1 + \nabla^2 h} \dots \end{aligned} \quad (5.11)$$

Une fois que l'on a pris note de ces petites subtilités, il ne reste plus qu'à évaluer les différentes intégrales. Cette partie étant plutôt fastidieuse mais sans aucune difficulté technique, nous donnons directement les résultats

$$\langle \mathcal{Z}_N^{(0)} \rangle = \frac{d}{\sqrt{\pi}R_g} + \frac{\langle h \rangle}{\sqrt{\pi}R_g} - \frac{d\langle h^2 \rangle}{4\sqrt{\pi}R_g^3} + \frac{d}{2\sqrt{\pi}R_g\mathcal{S}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) q^2 \quad (5.12)$$

$$\langle \mathcal{Z}_N^{(1)} \rangle = -\frac{\langle h \rangle}{\sqrt{\pi}R_g} + \frac{6}{a^2\mathcal{S}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) \mathcal{L}_N^{-1} \left\{ \sqrt{1 + \frac{q^2 a^2}{6s}} \exp\left(-\sqrt{6}\frac{d}{a} \sqrt{s + \frac{q^2 a^2}{6}}\right) \right\} \quad (5.13)$$

$$\langle \mathcal{Z}_N^{(2)} \rangle = \frac{d\langle h^2 \rangle}{4\sqrt{\pi}R_g^3} - \frac{6}{a^2\mathcal{S}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) \mathcal{L}_N^{-1} \left\{ \sqrt{1 + \frac{q^2 a^2}{6s}} \exp\left(-\sqrt{6}\frac{d}{a} \sqrt{s}\right) \right\} \quad (5.14)$$

toujours à l'ordre linéaire en d et quadratique en h . Les valeurs moyennes sont définies par l'expression (5.11), et nous avons anticipé sur ce qui va suivre en passant en représentation de Fourier. De manière assez remarquable, plusieurs termes se simplifient lorsque l'on regroupe les trois expressions.

La transformée de Laplace inverse s'évalue facilement dans la limite où $d \rightarrow 0$, et nous arrivons au résultat annoncé de la fonction de partition du polymère au deuxième ordre en h

$$\mathcal{Z}_p[h] = \frac{d}{\sqrt{\pi}R_g} \left[1 - \frac{1}{2\mathcal{S}R_g^2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q})\tilde{h}(-\mathbf{q}) \left\{ e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2 \right\} \right] . \quad (5.15)$$

Comme précédemment, nous avons factorisé la partie correspondant à l'énergie libre de référence d'une chaîne greffée sur une surface plane.

L'étape suivante consiste à "réexponentier" cette expression. En général, la surface est couverte d'un grand nombre de chaînes. En première approximation, on peut négliger les interactions pour les faibles densités et les contributions s'additionnent. Nous considérons $\mathcal{N}$ chaînes ancrées de chaque côté de la membrane et définissons la densité $\sigma = \mathcal{N}/\mathcal{S}$, avec $\mathcal{S}$ la surface totale de la membrane. Dans la limite thermodynamique $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ et $\mathcal{S} \rightarrow \infty$ tout en gardant σ fini, l'intégration de degrés de liberté des polymères s'exprime sous la forme d'un Hamiltonien effectif

$$\mathcal{Z} \propto \int \mathcal{D}[h] e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}} = \int \mathcal{D}[h] e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H})} , \quad (5.16)$$

avec

$$\Delta\mathcal{H} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q})\tilde{h}(-\mathbf{q})G(\mathbf{q}) \quad (5.17)$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q})\tilde{h}(-\mathbf{q}) \frac{2k_B T \sigma}{R_g^2} \left\{ e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2 \right\} . \quad (5.18)$$

Avant de commenter la fonction de corrélation $G(q)$, nous remarquons que l'hypothèse qui consiste à négliger les interactions entre chaînes se traduit en termes mathématiques par les deux relations suivantes :

- $\sigma R_g^2 \ll 1$, *i.e.* pas d'interactions de volume exclu entre différentes chaînes.
- $k_B T/\kappa \ll 1$, *i.e.* les interactions transmises par le champ de courbure sont négligeables.

5.1.3 Comportement asymptotique de la fonction de corrélation

Les variations de $G(q)$ sont représentées sur la figure 5.2. Aux petits vecteurs d'onde, la fonction de corrélation varie comme

$$G(q) \sim k_B T \sigma R_g^2 q^4 \quad \text{pour } q R_g \ll 1 . \quad (5.19)$$

Autrement dit, l'intégration sur les degrés de liberté des polymères engendre un terme d'énergie de courbure aux échelles plus grandes que le rayon de la pelote. Comme il se doit, cette contribution

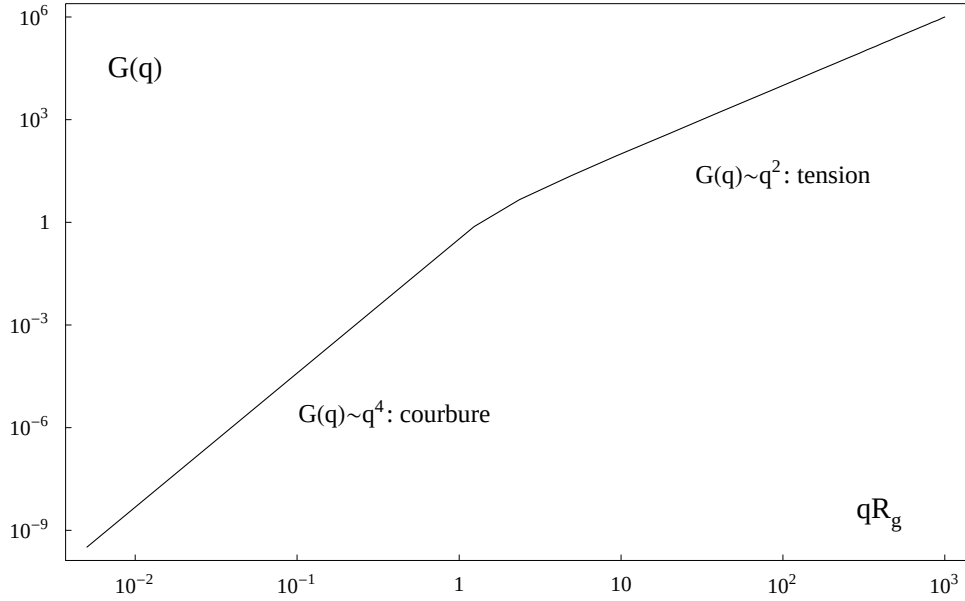


FIG. 5.2 – Fonction de corrélation $G(q)$: on distingue nettement le changement de comportement aux échelles supérieures et inférieures à $q \sim R_g^{-1}$.

d'origine entropique est proportionnelle à $k_B T \sigma R_g^2$ mais avec un coefficient de proportionnalité qui diffère du résultat de champ moyen. Nous nous proposons de commenter ce point dans la section suivante.

L'intérêt de l'approche locale que nous avons développée réside dans le fait que le couplage polymère-membrane est décrit correctement à toutes les échelles. Ainsi aux grands vecteurs d'onde

$$G(q) \sim 2k_B T \sigma q^2 \quad \text{pour } qR_g \gg 1, \quad (5.20)$$

i.e. la contribution des chaînes aux petites distances s'apparente à une tension de surface. Ceci provient du fait que les fluctuations de la membrane et des polymères sont le plus fortement couplées aux échelles inférieures au rayon de giration : les répulsions stériques ont pour effet de “lisser” la membrane sous la pelote.

Insistons encore sur le fait que ces résultats ne dépendent pas de la nature ou du modèle de la surface considérée. Pour le cas particulier d'une membrane fluide, $\mathcal{H}_0$ est donné par l'énergie de Helfrich

et l'Hamiltonien effectif s'écrit

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{eff} &= \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) q^4 \kappa(\mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) q^4 \kappa (1 + \alpha g_D (q^2 R_g^2)) ,\end{aligned}\quad (5.21)$$

où nous avons introduit la paramètre adimensionné α

$$\alpha = \frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g^2 , \quad (5.22)$$

et g_D est la fonction de Debye

$$g_D(q^2 R_g^2) = \frac{2}{(q^2 R_g^2)^2} \left(e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2 \right) . \quad (5.23)$$

La fonction de Debye est bien connue en physique des polymères [20] : à un facteur N près, il s'agit du facteur de structure d'une chaîne Gaussienne. Notons que g_D est évaluée en $q_z = 0$, ce qui correspond à une moyenne sur z dans l'espace direct.

Pour les grands vecteurs d'onde, la partie en κq^4 de la membrane "écrase" le terme en q^2 . La question qui se pose à ce niveau est de savoir s'il existe une fenêtre où le régime intermédiaire de tension est observable. En écrivant d'une part que ce régime se développe aux échelles inférieures à R_g , et d'autre part qu'il doit dominer le terme de courbure de la membrane, nous sommes conduits à la condition

$$1 \ll q R_g \ll \left(\frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g^2 \right)^{1/2} . \quad (5.24)$$

Par conséquent, même pour les très faibles modules de courbure $\kappa \sim k_B T$ et à la concentration de recouvrement $\sigma R_g^2 \sim 1$, ce régime ne peut jamais être observé directement.

5.1.4 Quelques mots sur la dynamique du système

Dans ce travail, nous nous intéressons exclusivement aux propriétés statiques des interactions polymères-membranes. Cependant, des expériences récentes de micromanipulation sur des vésicules uniques permettent une étude très fine des propriétés dynamiques des membranes. L'idée de ces expériences est de sonder la réponse en fréquence à une sollicitation extérieure appliquée par l'intermédiaire de billes manipulées par un montage de pinces optiques [120]. Quelle serait alors la réponse d'une vésicule décorée ?

Les fluctuations d'une membrane fluide induisent des déplacements de solvant, qui affectent en retour les forces de friction. Les interactions hydrodynamiques sont prises en compte par le tenseur

d'Oseen [19] : ces couplages à longue portée varient comme $1/r$. Dans un solvant de viscosité η , les fluctuations de hauteur pour un vecteur d'onde q relaxent alors comme [16]

$$\tilde{h}(\mathbf{q}, t) = \tilde{h}(\mathbf{q}, 0)e^{-\gamma_0(\mathbf{q})t} , \quad (5.25)$$

où la fréquence γ_0 est donnée par

$$\gamma_0(\mathbf{q}) = \frac{\kappa q^3}{4\eta} . \quad (5.26)$$

En première approximation, on serait tenté de dire que les propriétés dynamiques d'une membrane décorée sont obtenues simplement en substituant la valeur du module élastique κ par l'expression (5.21) de $\kappa(\mathbf{q})$. Cela suppose qu'à toute longueur d'onde, la dynamique associée au polymère soit plus rapide que la relaxation de la membrane.

Comparons alors la fréquence γ_0 au temps de relaxation caractéristique d'un polymère, qui est donné par le temps de Zimm [19]

$$\tau_Z \sim \frac{\eta R^3}{k_B T} , \quad (5.27)$$

avec $R \propto N^{3/5}a$ le rayon typique de la chaîne. Le rapport entre ces deux temps vaut

$$\gamma_0 \cdot \tau_Z \sim (qR)^3 \frac{\kappa}{k_B T} . \quad (5.28)$$

Pour simplifier, fixons $\kappa = k_B T$. Le temps de relaxation de la chaîne est négligeable devant celui associé aux fluctuations de la membrane pour les vecteurs d'onde q satisfaisant la relation

$$\gamma_0 \cdot \tau_Z < 1 \quad \Leftrightarrow \quad qR < 1 . \quad (5.29)$$

Or pour arriver à l'expression (5.21), nous avons également moyenné les positions du point d'ancrage sur la membrane. La dissipation visqueuse provenant de la diffusion de l'ancre dans la bicouche est négligeable par rapport à la diffusion du polymère dans le solvant. La relaxation de ce degré de liberté est relié au coefficient de diffusion de la chaîne dans le solvant de viscosité η

$$D_Z \sim \frac{k_B T}{\eta} R , \quad (5.30)$$

et le temps que met le polymère pour explorer la surface associée à la longueur d'onde $2\pi/q$ est

$$\tau_D \sim \frac{\eta R}{q^2 k_B T} . \quad (5.31)$$

Pour $\kappa = k_B T$, nous arrivons donc à la même condition sur q

$$\gamma_0 \cdot \tau_D < 1 \quad \Leftrightarrow \quad qR < 1 . \quad (5.32)$$

Pour des fluctuations de la bicouche de longueur d'onde grande devant R , le polymère a toujours le temps de se thermaliser et les propriétés dynamiques de la membrane sont caractérisées par la relaxation (5.25), où le module de courbure est remplacé par sa valeur effective.

Aux échelles inférieures à la taille du polymère, le temps caractéristique à prendre en compte n'est plus celui associé à la relaxation globale de la chaîne : le temps associé au mouvement local à l'échelle de N/p monomères est

$$\tau_p = \frac{\tau_z}{p^{3/2}} . \quad (5.33)$$

Ce mode correspond à des déplacements sur des longueurs de l'ordre de $(N/p)^{1/2}a$. Ainsi pour une fluctuation de longueur d'onde $2\pi/q$, le couplage polymère-membrane fait intervenir le mode p correspondant à la partie entière de $4\pi^2 a/(Nq)$.

5.1.5 Propriétés élastiques des membranes décorées revisitées

L'étude du système très simple composé d'un polymère Gaussien attaché par l'une de ses extrémités sur une membrane fluide a été considérée en premier par Hiergeist et Lipowsky [45]. En calculant l'entropie d'une chaîne unique ancrée sur une sphère et un cylindre dans la limite des faibles courbures, les auteurs arrivent aux conclusions suivantes :

- la rigidité de courbure est renormalisée selon

$$\Delta\kappa = k_B T \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \frac{R_g^2}{2\mathcal{S}} , \quad (5.34)$$

avec $\mathcal{S}$ la surface totale de la membrane.

- cette renormalisation n'est effective qu'aux échelles de l'ordre de ou inférieures à l'extension de la pelote.

Nous venons de montrer grâce à une description locale du problème que cette seconde assertion est erronée : le polymère renormalise κ aux échelles plus grandes que R_g et induit une tension de surface aux échelles plus petites que R_g . De plus, nous trouvons dans la limite $q \rightarrow 0$ une valeur de $\Delta\kappa$ inférieure à celle donnée par l'expression (5.34)

$$\Delta\kappa = k_B T \frac{R_g^2}{2\mathcal{S}} . \quad (5.35)$$

Ce second point est un peu plus gênant : on ne voit pas *a priori* pourquoi les deux approches devraient donner des résultats différents aux échelles grandes devant la taille du polymère¹

¹Bien qu'il puisse y avoir des subtilités à ce niveau, voir [121].

Dès lors, est-il possible de réconcilier les deux approches ? Pour ce faire, essayons d'explicitier en quoi consiste précisément l'approche "géométrique". L'idée derrière ce calcul est que, pour les faibles courbures, l'énergie libre du polymère ancré doit s'écrire comme un développement de Helfrich. Pour une surface décrite localement par les courbures principales c_1 et c_2 , on suppose que la fonction de partition de la chaîne s'écrive au deuxième ordre comme

$$\mathcal{Z}_N(c_1(\mathbf{r}_0), c_2(\mathbf{r}_0)) = \mathcal{Z}_0 \exp \left[-(\alpha(c_1 + c_2) + \beta(c_1 + c_2)^2 + \gamma c_1 c_2) \right] , \quad (5.36)$$

où $\mathbf{r}_0$ est la position du point d'ancrage, et $\mathcal{Z}_0$ la fonction de partition d'une chaîne ancrée sur une surface plane. A partir de là on peut remarquer qu'il suffit de considérer deux géométries particulières, la sphère et le cylindre, pour déterminer les coefficients $\alpha = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}R_g$, $\beta = \frac{\pi+2}{8}R_g^2$ et $\gamma = -R_g^2$.

Or à ce niveau, nous affirmons qu'il est inexact d'identifier ces coefficients aux constantes élastiques renormalisées. En effet, il manque une étape essentielle : il faut encore moyenner sur le dernier degré de liberté qui est la position du point d'ancrage de la chaîne. Cette étape est cruciale, car elle tient compte du couplage entre les conformations du polymère et de la membrane. En développant l'exponentielle (5.36) aux faibles courbures, cette moyenne s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{Z}_p}{\mathcal{Z}_0} &= \frac{1}{\mathcal{Z}_0 \mathcal{S}} \int dS \mathcal{Z}_N(c_1(\mathbf{r}), c_2(\mathbf{r})) \\ &= 1 - \frac{\alpha}{\mathcal{S}} \int dS (c_1 + c_2) - \frac{2\beta - \alpha^2}{2\mathcal{S}} \int dS (c_1 + c_2)^2 - \frac{\gamma}{\mathcal{S}} \int dS c_1 c_2 \end{aligned} \quad (5.37)$$

Si la fonction de partition de la chaîne s'écrit bien sous la forme recherchée, l'énergie libre correspondante $\mathcal{F} = -k_B T \ln(\mathcal{Z}_p/\mathcal{Z}_0)$ comporte quant à elle des termes non locaux provenant de la partie linéaire en la courbure. Nous éludons ce point en exprimant la courbure moyenne dans sa représentation de Fourier. Dans ce cas, le terme linéaire disparaît en moyenne, et la fonction de partition est donnée par

$$\frac{\mathcal{Z}_p}{\mathcal{Z}_0} = 1 - \frac{(\beta - \frac{\alpha^2}{2})}{\mathcal{S}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) q^4 - \frac{\gamma}{\mathcal{S}} \int dS c_1 c_2 , \quad (5.38)$$

soit en "réexponentiant" cette expression

$$\mathcal{Z}_p = \mathcal{Z}_0 \exp \left[-\frac{\Delta\kappa}{k_B T} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \tilde{h}(\mathbf{q}) \tilde{h}(-\mathbf{q}) q^4 - \frac{\Delta\bar{\kappa}}{k_B T} \int dS c_1 c_2 \right] . \quad (5.39)$$

A présent, nous pouvons identifier la contribution du polymère aux constantes élastiques de la membrane

$$\Delta\kappa = \frac{1}{2} k_B T \frac{R_g^2}{\mathcal{S}} , \quad (5.40)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -k_B T \frac{R_g^2}{\mathcal{S}} . \quad (5.41)$$

Dans la limite des grands vecteurs d'onde, les deux approches donnent bien la même variation du module de courbure. Le résultat inexact de Hiergeist et Lipowsky vient d'une mauvaise moyenne thermodynamique. Les auteurs évaluent la moyenne sur l'énergie libre, au lieu d'intégrer la fonction de partition sur les positions du point d'ancrage. Cette nuance, pourtant classique en physique statistique, a son importance : la moyenne sur la fonction de partition tient explicitement compte, en associant le bon poids statistique, du fait que le polymère préfère se trouver sur les “bosses” plutôt que dans les “creux” des fluctuations. Il est assez remarquable que ce soit le couplage linéaire avec la courbure qui ait pour conséquence de diminuer le module effectif, dans le même esprit que l'argument de Leibler discuté dans le Chapitre 2.

5.2 Phase lamellaire de membranes

Dans les systèmes de membranes fluides, les effets énergétique et entropique sont généralement du même ordre de grandeur. Les forces entre molécules composant les bicouches engendrent des interactions directes, alors que les fluctuations de forme conduisent à des interactions d'origine entropique. La compétition entre ces effets est à l'origine d'un diagramme de phase complexe, car plusieurs échelles de longueur interviennent dans le problème [4].

Nous nous concentrons dans cette partie sur une phase rencontrée très fréquemment dans les solutions de tensioactifs, la phase lamellaire L_α . Cette phase présente dans une direction de l'espace un ordre smectique : elle consiste en un empilement de membranes, régulièrement espacées en moyenne, et séparées par un solvant. Dans certains systèmes, la périodicité d peut être grande, jusqu'à plusieurs milliers d'Angströms, alors que pour d'autres l'espacement moyen est tout au plus de quelques dizaines d'Angströms : en essayant de gonfler la phase davantage en ajoutant du solvant, on induit plutôt une séparation entre une phase riche en membrane et une phase où le solvant est en excès.

Dans cette section, nous allons essayer d'énumérer les interactions entrant en compétition et pouvant mener à ces comportements très différents. Nous décrivons ensuite les propriétés élastiques des phases lyotropes. En particulier, nous introduisons le paramètre de Caillé qui caractérise le comportement algébrique du facteur de structure. Nous détaillons ces résultats classiques car nous nous en servirons dans la section suivante pour dériver les propriétés des phases lamellaires de membranes décorées.

5.2.1 Interactions intermembranaires

La stabilité de l'empilement smectique résulte de la compétition entre interactions attractives et répulsives. Nous supposons que les membranes ne peuvent pas fusionner entre elles, *i.e.* elles ne changent pas de topologie. Les membranes ne pouvant s'interpénétrer, nous séparons le potentiel total en une partie purement stérique, qui n'introduit aucune échelle d'énergie, et une série de termes provenant des forces intermoléculaires [3].

Pour sonder des forces aux échelles nanoscopiques, il a fallu développer des techniques adaptées. En complément des méthodes indirectes de diffusion sont apparues récemment plusieurs techniques pour mesurer les forces de surfaces. On citera en particulier :

- la microscopie à force atomique, qui permet de mesurer la force d'interaction entre une surface et une pointe très fine. Cette technique est décrite avec précision dans la référence [122].
- les techniques de micropipette, principalement conçues pour manipuler des vésicules [10].
- l'appareil de mesure de force (SFA), constitué de deux cylindres de mica en regard et permettant de mesurer précisément des profils force/distance [123].

La combinaison de ces différentes techniques a permis ces dernières années de très bien caractériser les interactions intermembranaires, que nous décrivons maintenant.

Interaction d'hydratation

Lorsqu'on rapproche deux surfaces hydrophiles, on observe aux courtes distances une forte répulsion liée au déplacement des couches d'eau. Entre deux surfaces cristallines, les forces d'hydratation ne sont généralement pas monotones mais présentent des oscillations, avec une périodicité donnée par le diamètre des molécules d'eau, environ 0.25nm, et qui reflètent l'arrangement des molécules en couches. Pour les membranes fluides, la rugosité de la surface “moyenne” complètement cet effet et le potentiel effectif par unité de surface entre deux membranes séparées par une distance d est très bien approché par

$$V_H(d) = H_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_H}\right), \quad (5.42)$$

où H_0 est de l'ordre de quelques $k_B T$ par $\text{\AA}^2$ et λ_H une longueur moléculaire (quelques Angströms).

Interaction de van der Waals

Les interactions entre moments dipolaires permanents et induits des molécules sont regroupées sous l'appellation générique de forces de van der Waals. Si les effets de retard peuvent être ignorés, le

potentiel d'interaction par unité de surface est donné par

$$V_{vdW}(d) = -\frac{A_H}{12\pi} \left(\frac{1}{(d+\delta)^2} - \frac{2}{d^2} + \frac{1}{(d+\delta)^2} \right), \quad (5.43)$$

où A_H est la constante de Hamaker, typiquement d'ordre $k_B T$, et δ l'épaisseur de la membrane. Pour les distances grandes devant δ , les interactions de van der Waals décroissent comme

$$V_{vdW}(d) \sim -A_H \frac{\delta^2}{d^4} \quad \text{pour } d \gg \delta. \quad (5.44)$$

Les forces de van der Waals sont toujours attractives. Aux grandes distances, les effets de retard conduisent à un comportement en $1/d^5$.

Interaction électrostatique

Les membranes constituées de tensioactifs ioniques se chargent en solution par adsorption d'ions ou par dissociation des têtes polaires. Ceci conduit à une interaction répulsive entre les surfaces, dont la description fait appel à la théorie de Poisson-Boltzmann. Afin de respecter l'électroneutralité de la solution, la charge finale de surface est équilibrée par une couche de contre-ions de charge opposée. Les couplages entre les fluctuations de concentration des contre-ions et les fluctuations de hauteur des bicouches peuvent induire une composante attractive du potentiel, dans le même esprit que la condensation de Manning pour les polyélectrolytes, et constitue actuellement un domaine très actif de recherche.

Interaction d'ondulation

En l'absence d'interaction Coulombienne, les bicouches devraient s'agréger sous l'effet de l'attraction de van der Waals. Helfrich a émis en 1978 l'idée selon laquelle les fluctuations thermiques des membranes pouvaient stabiliser la phase lamellaire [87]. En effet, une membrane qui ondule entre ses deux voisines est confinée dans un espace inférieur à celui qui lui serait accessible si elle était isolée. Les collisions entraînent une diminution de l'entropie de configuration, qui peut être décrite en termes de force de pression dans le même esprit que notre description du polymère ancré sur la membrane.

Des arguments d'échelle permettent d'estimer simplement cette pression. Nous considérons une membrane confinée entre deux paroi impénétrables, séparées par une distance d . Dans ce cas, la décroissance exponentielle des corrélations d'orientation est gouvernée par la longueur $\xi_{\parallel}$. Les fluctuations de hauteur de la membrane sont caractérisées par $\xi_{\perp}$, ces fluctuations ne pouvant excéder

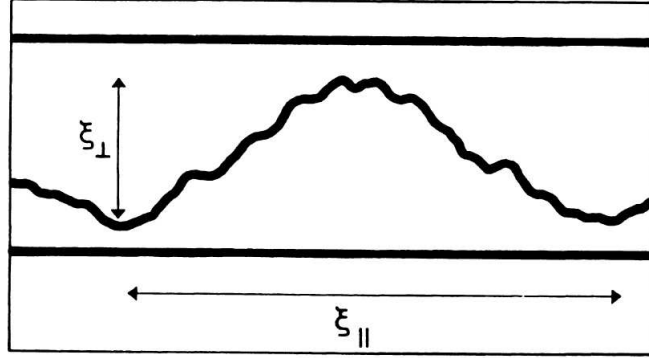


FIG. 5.3 – Les fluctuations d’une membrane confinée entre deux parois sont essentiellement caractérisées par l’extension latérale $\xi_{\parallel}$ et la hauteur typique $\xi_{\perp}$.

l’espacement d . L’interprétation géométrique de ces deux longueurs est explicitée sur la figure 5.3. Les effets étant d’origine entropique, les deux échelles peuvent être reliées en associant une énergie $k_B T$ par “bosse” d’extension latérale $\xi_{\parallel}$ et de hauteur $\xi_{\perp}$. Par unité de surface

$$\kappa \left(\frac{\xi_{\perp}}{\xi_{\parallel}^2} \right)^2 \sim \frac{k_B T}{\xi_{\parallel}^2}, \quad (5.45)$$

ce qui se traduit par la relation

$$\xi_{\perp} = \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right)^{1/2} \xi_{\parallel}. \quad (5.46)$$

A ce niveau, on peut raisonnablement supposer $\xi_{\perp} \sim d$, ce qui semble assez naturel dans un système où d est fixé *in fine* par la répulsion entropique. Si on suppose une loi de type gaz parfait, la pression est simplement proportionnelle à la densité de contacts, et on arrive au résultat

$$p \sim \frac{k_B T}{\xi_{\parallel}^2 \xi_{\perp}} \sim \frac{(k_B T)^2}{\kappa d^3}. \quad (5.47)$$

Un calcul plus rigoureux de l’énergie d’interaction par unité de surface entre deux membranes séparées par une distance moyenne d conduit à

$$V_{fluct}(d) = \frac{3\pi^2}{128} \frac{(k_B T)^2}{\kappa d^2}. \quad (5.48)$$

Ce potentiel à longue portée permet de stabiliser la phase lamellaire pour des très grandes dilutions.

Autres types d'interactions

Pour des systèmes plus complexes, il existe bien entendu de multiples sources d'interactions autres que les forces que nous venons de citer :

- des particules colloïdales en solution dans l'empilement induisent des forces de déplétion entre les membranes.
- des polymères ancrés sur les bicouches sont responsables de répulsions stériques aux distances inférieures au rayon de giration ou à l'extension de la brosse, suivant la concentration des points d'ancrage.
- des polymères ayant tendance à s'adsorber peuvent “ponter” les membranes.

Dans les systèmes biologiques, se superposent à ces effets des interactions spécifiques entre protéines membranaires. Ces mécanismes sont à la base des phénomènes d'adhésion cellulaire [7].

5.2.2 Propriétés élastiques des phases lamellaires

La phase smectique lyotrope est constituée d'un empilement de membranes séparées par un solvant. Elle présente une structure quasi-cristalline dans une direction – ici suivant l'axe z – et conserve ses propriétés fluides dans les deux autres directions. En l'absence d'interaction Coulombienne, la séparation moyenne d résulte de l'équilibre entre l'attraction de van der Waals et la répulsion entropique. Autour de ce minimum, les interactions de paires sont bien approchées par un potentiel effectif harmonique. En supposant les déplacements relatifs petits, les propriétés de la phase lamellaire sont décrites, dans une approche continue, par l'Hamiltonien [87]

$$\mathcal{H}_0 = \int d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K (\nabla_{\perp}^2 u)^2 \right\} , \quad (5.49)$$

où $\nabla_{\perp}^2$ est l'opérateur Laplacien en dimension 2 : dans ce qui suit, l'indice $\parallel$ se rapporte à la direction de l'empilement z , et l'indice $\perp$ se réfère au plan (x, y) . Si ces notations ne sont pas très cohérentes avec la figure 5.3, ce sont celles utilisées historiquement dans le domaine. L'élasticité de la phase smectique est caractérisée par les deux coefficients B et K , qui contiennent l'information sur la réponse du matériau aux différentes sollicitations. K est le module de courbure smectique et est directement relié à la rigidité de courbure κ des bicouches par la relation $K = \kappa/d$. Le module de compressibilité smectique B est relié aux interactions intermembranaires par la relation

$$B = d \left(\frac{\partial^2 V}{\partial d^2} \right) , \quad (5.50)$$

où V est le potentiel d'interaction par unité de surface entre deux membranes. En particulier, dans un système stabilisé uniquement par la répulsion de Helfrich, le module B est inversement proportionnel à la rigidité de courbure des membranes

$$B = \frac{9\pi^2}{64} \frac{(k_B T)^2}{\kappa d^3} . \quad (5.51)$$

Les deux modules B et K définissent la longueur de pénétration smectique $\lambda = \sqrt{K/B}$, qui fixe l'échelle pour laquelle énergies de courbure et compression sont comparables.

En représentation de Fourier, l'énergie (5.49) s'écrit encore

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} (B q_z^2 + K q_\perp^4) |u(\mathbf{q})|^2 . \quad (5.52)$$

Cet Hamiltonien a été beaucoup discuté dans le cadre de la phase smectique A des cristaux liquides [124]. A proprement parler, ce système ne présente pas d'ordre à longue portée, car l'amplitude des fluctuations diverge doucement avec la taille du système. En effet, appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie

$$\langle |u(\mathbf{q})|^2 \rangle_0 = \frac{V k_B T}{B q_z^2 + K q_\perp^4} , \quad (5.53)$$

où la valeur moyenne $\langle \dots \rangle_0$ est évaluée avec le poids statistique correspondant à l'énergie élastique (5.52). Ceci conduit dans l'espace direct à une divergence logarithmique $\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle \propto \ln(q_c L)$, avec q_c un vecteur d'onde au-delà duquel la description élastique n'est plus valable. Ce résultat conceptuellement très important est connu sous la dénomination d'instabilité de Landau-Peierls [125, 126]. Néanmoins pour des valeurs numériques raisonnables, l'écart quadratique moyen $\sqrt{\langle u^2(\mathbf{r}) \rangle}$ est de l'ordre de quelques Angströms [124], ce qui est faible comparé à la périodicité de l'empilement. La phase lamellaire présente en conséquence un quasi-ordre translationnel, qui est caractérisé comme nous allons le voir par une décroissance algébrique des corrélations.

5.2.3 Facteur de structure

Lors d'une expérience de diffusion, les maxima de l'intensité correspondent à la condition de Bragg $q_z = n(2\pi/d)$. Le facteur de structure dérivant de l'Hamiltonien smectique (5.52) est discuté dans l'article classique de Caillé [127], cette prédiction théorique ayant été vérifiée expérimentalement par la suite. L'intensité diffusée $I(\mathbf{q})$ au voisinage du premier pic de Bragg est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de densité

$$G(\mathbf{r}) = \langle e^{iq_0(u(\mathbf{r}) - u(0))} \rangle_0 = e^{-g_0(\mathbf{r})} , \quad (5.54)$$

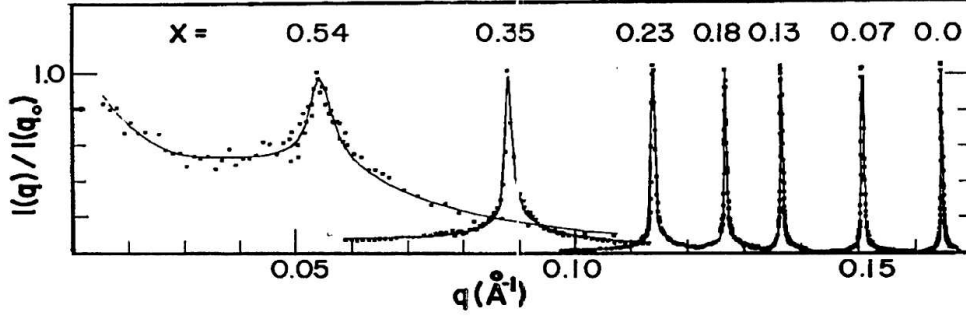


FIG. 5.4 – Intensité X diffusée pour différentes concentrations de cosurfactant [129]. Les lignes continues correspondent à l'ajustement du premier pic de Bragg par la loi de Caillé (5.58). L'addition de dodécane a pour effet de diminuer la rigidité de la bicouche. Ceci se traduit par des fluctuations plus importantes et donc une augmentation de la distance interlamellaire. L'élargissement des pics est la signature d'un affaiblissement de l'ordre smectique.

avec $q_0 = 2\pi/d$. L'argument de l'exponentielle s'évalue en passant en représentation de Fourier

$$\begin{aligned}
 g_0(\mathbf{r}) &= \frac{q_0^2}{2} \langle (u(\mathbf{r}) - u(0))^2 \rangle_0 \\
 &= \frac{q_0^2}{V} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \langle |u(\mathbf{q})|^2 \rangle_0 (1 - e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}) \\
 &= \frac{k_B T q_0^2}{4\pi\sqrt{KB}} \int_0^\infty \frac{dq_\perp}{q_\perp} \left\{ 1 - e^{-\lambda z q_\perp^2} J_0(q_\perp r_\perp) \right\},
 \end{aligned} \tag{5.55}$$

où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce. Pour calculer cette dernière intégrale, on développe J_0 en série. Le cas échéant, les divergences aux grands vecteurs d'onde sont coupées à $q_\perp = 2\pi/l$, avec l une taille microscopique (typiquement la taille d'une tête polaire). Ceci nous amène finalement au résultat

$$G(\mathbf{r}) = \exp \left[-\eta_0 \left\{ 2\gamma + 2 \ln \left(\frac{\pi r_\perp}{l} \right) + E_1 \left(\frac{r_\perp^2}{4\lambda z} \right) \right\} \right], \tag{5.56}$$

avec γ la constante d'Euler ($\gamma \simeq 0.577\dots$), $E_1(x) = \int_x^\infty \frac{dt}{t} e^{-t}$ la fonction intégrale exponentielle [55], et où l'on a introduit le paramètre de Caillé

$$\eta = q_0^2 \frac{k_B T}{8\pi\sqrt{KB}}. \tag{5.57}$$

La fonction de corrélation se comporte comme $G(\mathbf{r}) \sim r_{\perp}^{-2\eta}$ pour $r_{\perp} \gg z$, et comme $G(\mathbf{r}) \sim z^{-\eta}$ pour $r_{\perp} \ll z$. Ceci se traduit par les singularités algébriques de l'intensité diffusée

$$I(\mathbf{q}) \sim \begin{cases} (q_z - q_0)^{-(2-\eta)} & \text{pour } q_{\perp} = 0, \\ q_{\perp}^{-(4-2\eta)} & \text{pour } q_z = 0. \end{cases} \quad (5.58)$$

D'abord testé sur des solutions de cristaux liquides [128], ce comportement a également été mis en évidence dans des solutions de phases lyotropes de membranes [129], comme l'illustre la figure 5.4. Plus récemment, des raffinements ont été apportés au modèle, en explicitant par exemple les effets de taille finie [130] ou encore le caractère discret de l'empilement [131]. Notons encore que si l'on tient compte de l'épaisseur finie des bicouches, on arrive, pour un système stabilisé entropiquement, à la loi de dilution

$$\eta = \frac{4}{3} \left(1 - \frac{\delta}{d}\right)^2. \quad (5.59)$$

Cette loi est elle aussi très bien vérifiée expérimentalement.

5.3 Phase lamellaire décorée

Nous avons déjà noté que l'interaction des inclusions membranaires ou des polymères greffés avec leur environnement lipidique peut conduire à des résultats originaux : instabilité de courbure, interactions transmises par le champ de déformation, interactions de type Casimir, ... Si ces approches physiques oublient complètement le caractère spécifique des interactions des systèmes biologiques, elles permettent de décrire les comportements universels en termes de couplage élastique entre membrane et inclusions.

La phase lyotrope de membrane est parfaitement adaptée pour l'étude de ces couplages, l'addition de composants – polymères, protéines, colloïdes – perturbant de façon détectable les propriétés de la phase “nue”. Dans cette dernière section, nous rappelons d'abord les résultats de Sens et Turner pour différents types d'inclusions. Nous suivons ensuite leur approche afin de déterminer les modifications à la loi de Caillé dans les cas de polymères greffés.

5.3.1 Effet des inclusions

Sens et Turner ont déterminé récemment le facteur de structure d'une phase lyotrope décorée d'inclusions [132]. Les auteurs traitent perturbativement le couplage pour les faibles densités : l'ef-

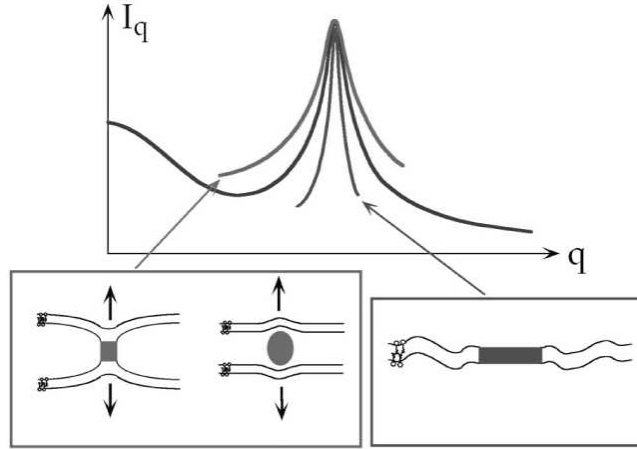


FIG. 5.5 – Les différents types d’inclusions considérés par Sens et Turner [132]. Les auteurs prédisent un élargissement du pic de diffusion pour les inclusions de type “pincement” et “gonflement” (à gauche), et un rétrécissement pour les inclusions de type “rigide” (à droite).

l’ajout de ces inclusions se traduit par l’addition d’un terme $\Delta\mathcal{H}$, linéaire en la densité, à l’Hamiltonien élastique (5.52). La figure 5.5 présente les différentes configurations étudiées.

Les inclusions de type “pincement” ou “gonflement”

L’Hamiltonien correspondant à cette perturbation couple la densité d’inclusion $\rho(\mathbf{r})$ à la variation locale de l’espace entre couches

$$\Delta\mathcal{H}_1 = \int d^3\mathbf{r} \beta \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (5.60)$$

le coefficient β pouvant être positif (pincement) ou négatif (gonflement). On suppose que la périodicité smectique n’est pas affectée, et que la distribution des inclusion est homogène. Ces inclusions “ramollissent” alors la phase lamellaire, induisant un module effectif

$$(KB)_1 = \frac{KB}{\left(1 + \frac{\beta^2 \rho}{2k_B T B}\right)^2}. \quad (5.61)$$

Les inclusions de type “rigide”

Elles augmentent ou diminuent localement le module de courbure de $\delta\kappa$. Leur effet est décrit par l'Hamiltonien

$$\Delta\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \delta\kappa v \rho(\mathbf{r}) (\nabla_{\perp}^2 u)^2, \quad (5.62)$$

avec v le volume associé à une inclusion dans la membrane. Ces inclusions durcissent l'ordre smectique suivant

$$(KB)_2 = \frac{KB}{\left(1 - \frac{\delta\kappa v \rho}{2\kappa}\right)^2}, \quad (5.63)$$

Les inclusion de type “courbure”

Ces inclusion induisent une courbure spontanée locale de la membrane. Les auteurs calculent une loi de Caillé un peu différente de la loi habituelle, mais insistent sur le fait que cette déviation devrait être très difficile à observer expérimentalement.

Des résultats sur une phase lamellaire décorée de peptides rigides [133] semblent confirmer la validité de l'approche de Sens et Turner. Ce modèle pourra éventuellement bénéficier à l'avenir de certaines améliorations. En effet, les calculs ne tiennent pas compte du couplage entre les fluctuations de forme des bicouches et le fluctuations de concentration des inclusions, ni des interactions directes entre inclusions dans la phase lamellaire. Ce dernier point a donné lieu récemment à plusieurs travaux, en particulier ceux de Bruinsma, Goulian et Pincus [134] d'une part, Charitat et Fourcade [135] d'autre part, concernant l'agrégation de jonctions intermembranaires.

5.3.2 Effet des polymères

Si l'approche de Sens et Turner est très instructive, elle se fonde néanmoins sur une forme plutôt intuitive des couplages. Dans le cas des polymères greffés, nous avons déterminé explicitement la contribution à l'Hamiltonien du système en intégrant sur les degrés de liberté des chaînes.

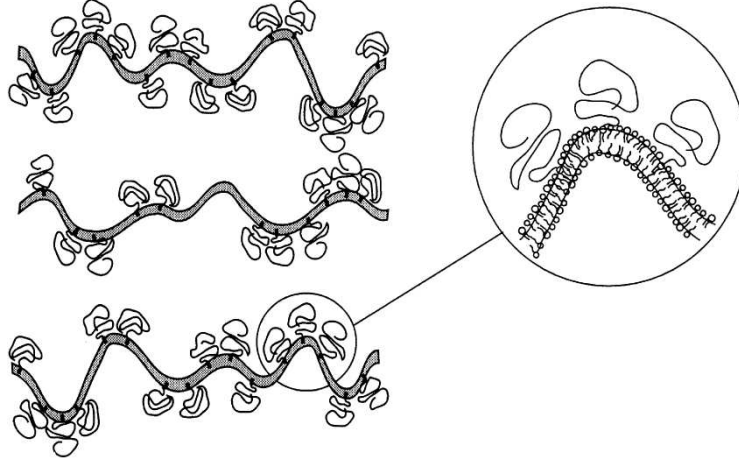


FIG. 5.6 – Représentation schématique d'une phase lamellaire décorée de polymères [67].

Paramètre de Caillé

En négligeant les interactions directes, l'énergie élastique s'écrit

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{pm} &= \mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H} \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left\{ Bq_z^2 + Kq_\perp^4 (1 + \alpha g_D) \right\} |u(\mathbf{q})|^2 ,\end{aligned}\quad (5.64)$$

où $\mathcal{H}_0$ est donné par la relation (5.52) et la fonction de Debye est évaluée en $q_\perp^2 R_g^2$. Le nombre adimensionné $\alpha = \frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g^2$ va jouer assez naturellement le rôle de paramètre perturbatif du problème. Il faut noter qu'en écrivant l'expression (5.64), nous avons supposé implicitement que les conformations des chaînes n'étaient pas perturbées par les autres membranes. Dit autrement, ceci revient à se placer dans l'approximation $d \gg R_g$. Les fluctuations de hauteur sont alors données par

$$\begin{aligned}\langle |u(\mathbf{q})|^2 \rangle_{pm} &= \frac{V k_B T}{Bq_z^2 + Kq_\perp^4 (1 + \alpha g_D)} \\ &\simeq \langle |u(\mathbf{q})|^2 \rangle_0 - \alpha \frac{V k_B T}{(Bq_z^2 + Kq_\perp^4)^2} g_D K q_\perp^4 ,\end{aligned}\quad (5.65)$$

à l'ordre linéaire en α . La fonction de corrélation g s'écrit alors $g(\mathbf{r}) = g_0(\mathbf{r}) + \Delta g(\mathbf{r})$, avec

$$\Delta g(\mathbf{r}) = -\alpha \frac{k_B T q_0^2}{8\pi\sqrt{KB}} \int_0^\infty \frac{dq_\perp}{q_\perp} g_D(q_\perp^2 R_g^2) \left\{ 1 - (1 + \lambda z q_\perp^2) e^{-\lambda z q_\perp^2} J_0(q_\perp r_\perp) \right\} . \quad (5.66)$$

La dernière étape consiste à évaluer cette intégrale. Pour ce faire, on développe J_0 et g_D en série. Or il se trouve que nous n'avons pas besoin de calculer tous les termes : pour évaluer la correction à

la loi de Caillé, il suffit de déterminer ceux qui conduisent aux divergences algébriques. Une étude un peu détaillée montre alors que seul le terme constant du développement de la fonction de Debye est important, ce qui conduit à

$$\eta_{pm} = \eta \left(1 - \frac{k_B T}{2\kappa} \sigma R_g^2 \right), \quad (5.67)$$

ou encore

$$(KB)_{pm} = \frac{KB}{\left(1 - \frac{k_B T}{2\kappa} \sigma R_g^2 \right)^2}. \quad (5.68)$$

La diminution de η correspond à un renforcement de l'ordre smectique en présence des chaînes greffées. La dernière relation s'écrit aussi

$$(KB)_{pm} = (K + \Delta K)B, \quad (5.69)$$

avec $d\Delta K = k_B T \sigma R_g^2$: seule la contribution des polymères aux petits vecteurs d'onde participe à la renormalisation de l'exposant de Caillé.

5.4 Quelques commentaires

Dans un système stabilisé uniquement par la répulsion de Helfrich, le module de compressibilité smectique B est inversement proportionnel à la rigidité des bicouches. Or pour les systèmes de membranes décorées, les données expérimentales ne vont pas du tout dans ce sens : par exemple, Warriner *et al.* [68] ont montré que, jusqu'à la concentration de recouvrement σ^* , si κ n'est quasiment pas affecté lorsqu'on ajoute du polymère le module B varie quant à lui dans le même temps de plus d'un ordre de grandeur, voir la figure 5.7. De même, Castro-Roman *et al.* [70] ont montré qu'une très faible quantité de polymères greffés fait chuter le paramètre de Caillé d'un facteur 4 entre la valeur de la phase "nue" et la valeur à la concentration de recouvrement, comme le montre la figure 5.8. On peut noter qu'au-delà de cette concentration, on atteint le régime de brosse : la paramètre de Caillé est alors constant, ce que les auteurs interprètent en terme d'étirement latéral des bicouches [136].

Il semble clair que la variation de η reflète une augmentation importante du module de compressibilité B . Ceci se traduit par l'apparition d'harmoniques supplémentaires dans le profil de diffusion. Notons d'abord qu'il ne s'agit ni d'un effet de brosse, les concentrations considérées étant inférieures à σ^* , ni d'un effet de déplétion simple, la distance moyenne entre membranes étant toujours supérieure au rayon de giration des chaînes. En fait, deux effets antagonistes sont en compétition dans le système. D'un côté, les polymères affectionnent plus particulièrement les zones de forte courbure et ont donc

tendance à diffuser vers les “bosses” des fluctuations. Mais d’un autre côté, ces zones sont aussi celles qui entrent en contact avec les bicouches voisines : un polymère situé au sommet d’une fluctuation est donc plus comprimé, ce qui n’est pas favorable entropiquement.

Un stratégie raisonnable consiste alors certainement à calculer la répulsion de Helfrich pour une membrane décorée placée entre deux parois impénétrables. A l’ordre suivant, les corrélations de densité polymère-polymère sur une membrane mais aussi entre membranes voisines doivent également jouer un rôle. Malheureusement, l’étude de ce problème est au-delà des limites de ce travail.

Avant de clore cette partie, notons encore la différence surprenante entre le cas où les chaînes sont ancrées et le cas où les chaînes sont simplement déplétées. Dans cette dernière configuration, le groupe de Ligoure a montré théoriquement et expérimentalement [137, 138] que la présence des polymères diminue légèrement le module de compressibilité, ce qui contraste nettement avec la forte augmentation de B dans le cas des chaînes greffées.

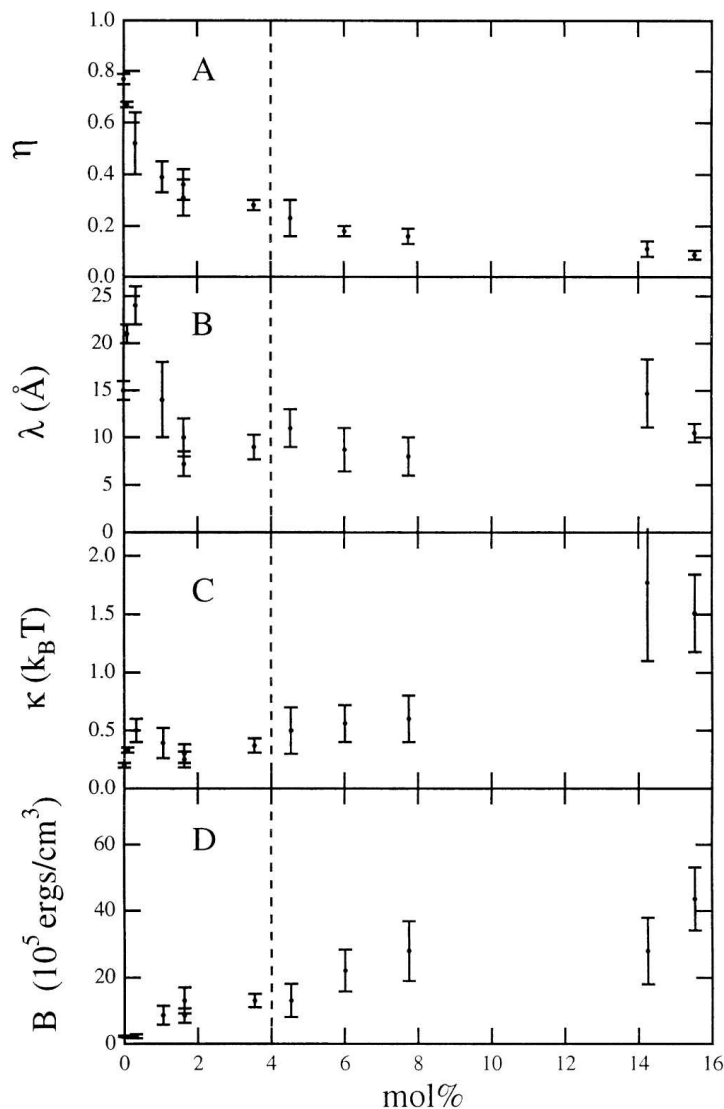


FIG. 5.7 – Paramètres d'ajustement et constantes élastiques qui en découlent pour différentes concentrations de polymères [68]. La ligne pointillée marque le passage à la phase gel, discuté au chapitre 2. La concentration de recouvrement σ^* correspond à environ 8 mol%. (A) Le paramètre de Caillé diminue jusqu'à la densité σ^* , indiquant une augmentation du produit KB . (B) La longueur de pénétration smectique est déterminée par l'asymétrie des pics. (C) Le module de courbure est quasiment constant pour les densités inférieures à σ^* . (D) La nette augmentation de B à κ constant indique que les interactions entre bicouches en présence de polymères greffés ne sont plus purement de type Helfrich.

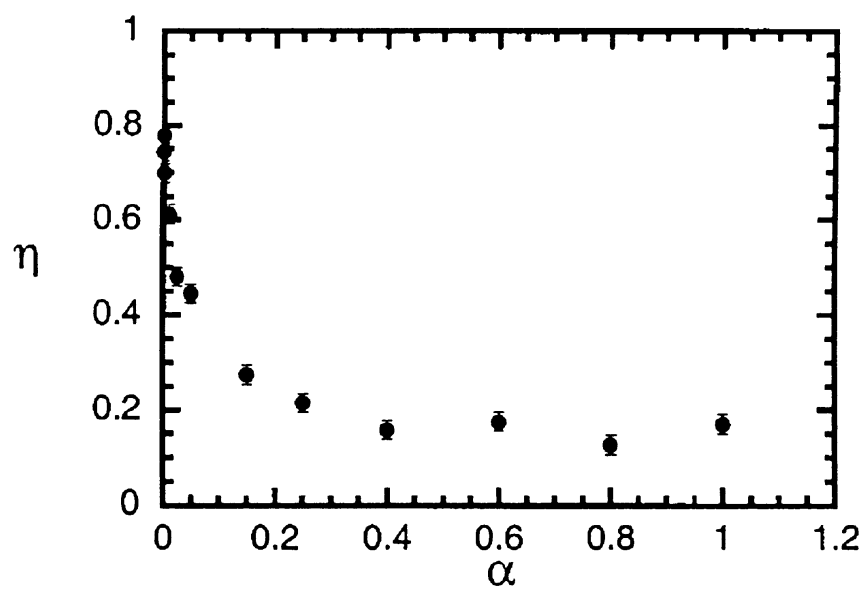


FIG. 5.8 – Paramètre de Caillé d'une phase lamellaire décorée, pour différentes concentrations des polymères [70]. La densité de recouvrement correspond à $\alpha = 0.5$.

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans le cadre général des interactions entre objets fluctuants à une et deux dimensions, c'est-à-dire entre des lignes et des surfaces. Nous avons considéré le problème d'une chaîne polymère dont l'une des extrémités est attachée irréversiblement sur une membrane fluide. La méthode perturbative que nous avons développée a permis une étude approfondie du caractère local de l'interaction polymère-membrane.

Dans un premier temps, nous avons calculé la pression entropique exercée par un polymère Gaussien sur une paroi impénétrable. Cette pression dépend de la distance r au point d'ancrage : elle est très forte au voisinage immédiat du point d'ancrage, et disparaît aux distances supérieures au rayon de la chaîne. Pour les distances intermédiaires $a \ll r \ll R_g$, le champ de pression suit une loi d'échelle $p(r) \sim k_B T r^{-3}$.

Les effets de volume exclu sont traités par une relation de proportionnalité entre la pression et la concentration en monomères. Des simulations de type Monte-Carlo montrent alors que pour une chaîne gonflée, seule la portée de la pression est changée, la forme fonctionnelle de la pression étant conservée.

L'image qui se dégage de cette description est celle d'un outil mésoscopique, exerçant une contrainte bien définie sur un disque de rayon $\sim 2R_g$ autour du point d'ancrage. La question qui se pose alors

naturellement est de savoir si l'on peut contrôler cette pression. Nous donnons quelques indications en ce sens, en considérant l'influence du confinement, de la qualité du solvant, de l'architecture des molécules, ou d'un potentiel extérieur. Nous avons ainsi montré que pour un polymère chargé, il est possible de jouer sur la portée de la pression en variant la longueur d'écran. Chacun de ces points peut faire l'objet d'une étude beaucoup plus approfondie. En particulier, le problème d'une chaîne sous cisaillement mériterait une attention spéciale, le couplage des interactions hydrodynamiques avec la présence de la paroi étant non trivial.

Lorsque le polymère est greffé sur une surface déformable, celle-ci s'ajuste afin de minimiser l'énergie libre du système. La déformation d'équilibre résulte du compromis entre la pression appliquée et, pour le cas de membranes fluides, l'énergie de courbure. Nous montrons que le champ de pression "pince" la membrane, la déformation adoptant un profil conique au voisinage du point d'ancrage. Nous avons calculé la forme d'équilibre pour une membrane libre, pour une membrane adsorbée sur un substrat ainsi que pour une membrane dans une phase lamellaire. Les concepts mis en oeuvre pour décrire ces différentes situations ont une portée plus générale : on pourrait par exemple traiter le cas d'un polymère attaché sur une vésicule, une configuration techniquement plus lourde à mettre en oeuvre, mais sans difficulté de principe.

Une conséquence directe de ces déformations est l'apparition d'un potentiel d'interaction entre les polymères, transmis par le champ de courbure de la membrane. Pour des chaînes attachées du même côté de la membrane, ce potentiel est attractif, car il est plus favorable pour deux chaînes Gaussiennes d'être au sommet d'une déformation commune. La portée de ce potentiel est donnée par le rayon de giration des polymères, qui est aussi la distance à partir de laquelle les interactions de volume exclu se font sentir : le potentiel total est composé d'une partie répulsive, proportionnelle à $k_B T$, et d'une partie attractive, proportionnelle à $(k_B T)^2 / \kappa$. Ce système présente donc un comportement intéressant, l'attraction dominant à haute température alors que la répulsion l'emporte aux basses températures. Cependant, la gamme de température accessible pour ces systèmes auto-assemblés est réduite, et le paramètre qui gouverne l'agrégation des chaînes est la rigidité de courbure de la membrane.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié l'influence des polymères sur le spectre de fluctuations de la bicouche. Le prolongement au deuxième ordre du développement perturbatif de la fonction de partition nous a alors permis de quantifier le couplage entre les fluctuations du polymère

et les fluctuations de hauteur de la membrane. En intégrant sur les degrés de liberté des chaînes, nous montrons que la rigidité de la membrane est augmentée aux échelles supérieures au rayon du polymère. Aux échelles inférieures à R_g , la membrane est lissée par un terme de tension de surface. Il s'agit là d'un effet inhabituel, la tension de surface se manifestant ici aux petites échelles. A partir de là, nous déterminons le paramètre de Caillé d'une phase lamellaire décorée. Ces résultats, combinés avec la prise en compte des interactions entre membranes, devrait permettre d'expliquer les nombreuses données expérimentales disponibles sur les phases lamellaires décorées.

Soulignons encore une fois que, si nous nous sommes limités dans ce travail aux seules membranes fluides, le champ d'application de la description locale que nous avons développée s'étend en fait à tout type de surface élastique : on pourrait par exemple voir l'effet des polymères sur des interfaces gel-solution, ou encore sur des billes de latex (fondus réticulés). Cependant, de nombreuses questions restent encore en suspend : pour arriver à une compréhension globale des interactions polymère-membrane, il serait envisageable de considérer les problématiques suivantes :

- nous avons toujours supposé le polymère accroché irréversiblement. Il serait intéressant d'allouer une valeur finie à l'énergie d'ancrage et d'étudier les propriétés d'équilibre du système lorsque l'on autorise la chaîne à se détacher.

- inversement, on peut imaginer partir d'une membrane "nue" et augmenter petit à petit la concentration en polymères : la question qui se pose alors est de savoir s'il existe une instabilité due aux interactions attractives entre chaînes. En particulier, la stabilisation des vésicules observée expérimentalement est-elle de nature cinétique ou correspond-elle à un véritable minimum de l'énergie ?

- nous avons étudié l'influence des chaînes sur les propriétés des membranes. Qu'en est-il du problème inverse, c'est-à-dire quel est l'effet des fluctuations de la membrane sur les propriétés des polymères ?

Bibliographie

- [1] S. Leibler, in *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, edited by D. Nelson, T. Piran and S. Weinberg (World Scientific, Singapore), 1989.
- [2] S.J. Singer and G.L. Nicolson, *Science* **175**, 720 (1972).
- [3] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, New York), 1992.
- [4] S. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes* (Addison-Wesley, Reading, MA), 1994.
- [5] D. Voet and J.G. Voet, *Biochemistry* (John Wiley & Sons, Somerset, NJ), 1995.
- [6] S.J. Candau, R. Oda, F. Lequeux and F.C. Mackintosh, *Images de la Physique CNRS* (2000).
- [7] B. Alberts, D. Bray, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and P. Walter, *Molecular Biology of the Cell* (Garland Publishing, New York), 1998.
- [8] E. Sackmann, in *Structure and Dynamics of Membranes, Handbook of Biological Physics*, edited by R. Lipowsky and E. Sackmann (Elsevier, North-Holland), 1995.
- [9] U. Seifert, *Advances in Physics* **46**, 13 (1997).
- [10] E. Evans and D. Needham, *J. Phys. Chem.* **91**, 4219 (1987).
- [11] U. Seifert, *Z. Phys. B* **97**, 299 (1995).
- [12] J.-B. Fournier, A. Ajdari and L. Peliti, *Preprint cond-mat/0103495*.
- [13] P.B. Canham, *J. Theoret. Biol.* **26**, 61 (1970).
- [14] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **28c**, 693 (1973).
- [15] E. Evans, *Biophys. J.* **14**, 923 (1974).
- [16] F. Brochard and J.F. Lennon, *J. Phys. (France)* **36**, 1035 (1975).

- [17] U. Seifert and R. Lipowsky, in *Structure and Dynamics of Membranes, Handbook of Biological Physics*, edited by R. Lipowsky and E. Sackmann (Elsevier, North-Holland), 1995.
- [18] P.-G. deGennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **88**, 2294 (1982).
- [19] M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford), 1986.
- [20] P.-G. deGennes, *Scaling Concepts in Polymers Physics* (Cornell University Press, Ithaca, NY), 1979.
- [21] A.Y. Grosberg and A.R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules* (AIP Press, New York), 1994.
- [22] J. desCloizeaux and G. Janninck, *Les Polymères en Solution : leur modélisation et leur structure* (Les Editions de Physique, Les Ulis), 1987.
- [23] S. Leibler, *J. Phys. (France)* **47**, 507 (1986).
- [24] W.B. Russel, D.A. Saville, W. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge, NY), 1989.
- [25] S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).
- [26] F.C. Badwen, N.W. Pirie, J.D. Bernal and I. Fankuchen, *Nature* **138**, 1051 (1936).
- [27] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [28] L. Auvray, *J. Phys. (France)* **42**, 79 (1981).
- [29] K. Yaman, P. Pincus and C.M. Marques, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4514 (1997).
- [30] K. Yaman, M. Jeng, P. Pincus, C. Jeppesen and C.M. Marques, *Phys. A* **247**, 159 (1997).
- [31] K. Yaman, C. Jeppesen and C.M. Marques, *Europhys. Lett.* **42**, 221 (1998).
- [32] W. Kuhn, *Kolloid. Z.* **68**, 2 (1934).
- [33] P. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).
- [34] S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 613 (1965).
- [35] P.-G. deGennes, *Phys. Lett.* **A38**, 339 (1972).
- [36] J.C. le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. D* **15**, 1544 (1977).
- [37] A. Hanke, E. Eisenriegler and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **59**, 6853 (1999).
- [38] P.-G. deGennes, *J. Phys. Chem.* **94**, 8407 (1990).
- [39] J.T. Brooks, C.M. Marques and M.E. Cates, *J. Phys. II (France)* **1**, 673 (1991).

- [40] P.-G. deGennes, *Macromolecules* **14**, 1637 (1981).
- [41] F. Clement et J.-F. Joanny, *J. Phys. II (France)* **7**, 973 (1997).
- [42] Y.W. Kim and W. Sung, *Europhys. Lett.* **47**, 292 (1999).
- [43] Y.W. Kim and W. Sung, *Phys. Rev. E* **63**, 041910 (2001).
- [44] R. Lipowsky, *Europhys. Lett.* **30**, 197 (1995).
- [45] C. Hiergeist and R. Lipowsky, *J. Phys. II (France)* **6**, 1465 (1996).
- [46] C.M. Marques and J.-B. Fournier, *Europhys. Lett.* **35**, 361 (1996).
- [47] S. Alexander, *J. Phys. (France)* **38**, 983 (1977).
- [48] P.-G. deGennes, *J. Phys. (France)* **37**, 1443 (1997).
- [49] A.N. Semenov, *JETP Lett.* **61**, 733 (1985).
- [50] S.T. Milner, T.A. Witten and M.E. Cates, *Macromolecules* **21**, 2610 (1988).
- [51] Y.B. Zhulina, V.A. Pryamitsin and O. Borisov, *Polymer Sci. U.R.S.S.* **31**, 205 (1989).
- [52] S.T. Milner and T.A. Witten, *J. Phys. (France)* **49**, 1951 (1988).
- [53] M. Manghi, M. Aubouy, C. Gay and C. Ligoure, *Preprint cond-mat/0102092*.
- [54] Y. Lépine and A. Caillé, *Can. J. Phys.* **56**, 403 (1978).
- [55] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (National Bureau of Standards, Washington, DC), 1964.
- [56] R. Podgornik, *Europhys. Lett.* **21**, 245 (1993).
- [57] R. Balian and C. Bloch, *Ann. Phys.* **60**, 401 (1970).
- [58] G. Barton, *Elements of Green's Functions and Propagation* (Clarendon Press, Oxford), 1989.
- [59] T. Bickel, *Elastic properties of polymer-decorated membranes*, Stage de DEA Physique Théorique Rhône-Alpin, Université Lyon I, 1998.
- [60] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S.J. Candau and F.C. Mackintosh, *Nature* **399**, 566 (1999).
- [61] J.-B. Fournier, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4436 (1996).
- [62] E. Evans and W. Rawicz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2379 (1997).
- [63] H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann and R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 102 (2000).

- [64] R. Joannic, *Effets de courbure observés en greffant du polymère sur des membranes de tensioactifs*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI, 1997.
- [65] J. Majewsky, T.L. Kuhl, M.C. Gerstenberg, J.N. Israelachvili and G.S. Smith, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3122 (1997).
- [66] R. Joannic, L. Auvray and D.D. Lasic, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3402 (1997).
- [67] S.L. Keller, H.E. Warriner, C.R. Safinya and J.A. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4781 (1997).
- [68] H.E. Warriner, S.L. Keller, S.H.J. Idziak, N.L. Slack, P. Davidson, J.A. Zasadzinski and C.R. Safinya, *Biophys. J.* **75**, 272 (1999).
- [69] Y. Yang, R. Prudhomme, K.M. McGrath, P. Richetti and C.M. Marques, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2729 (1998).
- [70] F. Castro-Roman, G. Porte and C. Ligoure, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 109 (1999).
- [71] H.E. Warriner, S.H.J. Idziak, N.L. Slack, P. Davidson and C.R. Safinya, *Science* **271**, 969 (1996).
- [72] G. Decher, E. Kuchinka, H. Ringsdorf, J. Venzmer, D. Bitter-Suermann and C. Weisgerber, *Angew. Makromol. Chem. Int. Ed. Engl.* **166**, 71 (1989).
- [73] H. Ringsdorf, J. Venzmer and F. Winnik, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 315 (1991).
- [74] J. Simon, M. Kühner, H. Ringsdorf and E. Sackmann, *Chem. Phys. Lipids* **76**, 241 (1995).
- [75] V. Frette, I. Tsafir, M.-A. Guedeau-Boudeville, L. Jullien, D. Kandel and J. Stavans, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2465 (1999).
- [76] I. Tsafir, M.-A. Guedeau-Boudeville, D. Kandel and J. Stavans, *Phys. Rev. E* **63**, 031603 (2001).
- [77] T. Bickel, C.M. Marques and C. Jeppesen, *C.R. Acad. Sci. Série IV (Paris)* **1**, 661 (2000).
- [78] T. Bickel, C.M. Marques and C. Jeppesen, *Phys. Rev. E* **62**, 1124 (2000).
- [79] M. Breidenich, R.R. Netz and R. Lipowsky, *Europhys. Lett.* **49**, 431 (2000).
- [80] R.R. Netz and P. Pincus, *Phys. Rev. E* **52**, 4114 (1995).
- [81] H. Carslaw and J. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Clarendon Press, Oxford) 1959.
- [82] E. Eisenriegler, *Phys. Rev. E* **55**, 3116 (1997).
- [83] A. Albersdörfer, R. Bruinsma and E. Sackmann, *Europhys. Lett.* **42**, 227 (1998).
- [84] A.-L. Bernard, M.-A. Guedeau-Boudeville, L. Jullien and J.-M. DiMeglio, *Europhys. Lett.* **46**, 101 (1999).

- [85] U. Seifert and R. Lipowsky, *Phys. Rev. A* **42**, 4768 (1990).
- [86] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Butterworth-Heinemann, Oxford), 1998.
- [87] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **33a**, 305 (1978).
- [88] M. Goulian, R. Bruinsma and P. Pincus, *Europhys. Lett.* **22**, 145 (1993).
- [89] P.G. Dommersnes and J.-B. Fournier, *Eur. Phys. J. B* **12**, 9 (1999).
- [90] P.G. Dommersnes, *Inclusions membranaires anisotropes ou contraintes : interaction de longue portée et comportements collectifs*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1999.
- [91] T. Bickel, C. Jeppesen and C.M. Marques, *Eur. Phys. J. E* **4**, 33 (2001).
- [92] A. Nicolas, B. Portelli, A. Halperin and B. Fourcade, *Europhys. Lett.* **53**, 687 (2001).
- [93] J.-F. Léger, *L'ADN : une flexibilité structurale adaptée aux interactions avec les autres macromolécules de son environnement*, Thèse de Doctorat de l'Université Strasbourg I, 1999.
- [94] M.E. Cates, *Nature* **351**, 102 (1991).
- [95] C. Robelin, *Comportement à une interface solide de solution mixtes polymère-tensioactif*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 2000.
- [96] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, *Adv. Chem. Phys.* **94**, 1 (1995).
- [97] L.D. Landau, E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media* (Butterworth-Heinemann, Oxford), 1999.
- [98] E. Raphael and P.-G. deGennes, *Phys. Rev. E* **53**, 3448 (1996).
- [99] E. Durand, *Electrostatique, T. III*, (Masson, Paris) 1966.
- [100] E. Eisenriegler, *Polymers near Surfaces* (World Scientific, Singapore), 1993.
- [101] J.-F. Joanny, L. Leibler and P.-G. deGennes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 1073 (1979).
- [102] K. Kremer, in *Computer Simulations in Chemical Physics*, M.P. Allen and D.J. Tildesley eds. (Kluwer Academic Publishers), 1993, pg. 397-459.
- [103] B. Krüger, L. Schäfer and A. Baumgärtner, *J. Phys. (France)* **50**, 319 (1989).
- [104] A.A. Louis, P.G. Bolhuis, J.-P. Hansen and E.J. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2522 (2000).
- [105] M. Daoud and J. Cotton, *J. Phys. (France)* **43**, 531 (1982).
- [106] R.G. Larson, *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths Series in Chemical Engineering (Butterworth Publishers, Stoneham, MA) 1959.

- [107] P.E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
- [108] B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
- [109] S.F. Edwards and K.F. Freed, *J. Chem. Phys.* **61**, 1189 (1974).
- [110] S.T. Milner, *Macromolecules* **24**, 3704 (1991).
- [111] F. Clément, *Quelques fluides complexes sous cisaillement*, Thèse de Doctorat de l'Université Strasbourg I, 2001.
- [112] D.T. Wu and M.E. Cates, *Macromolecules* **29**, 4417 (1996).
- [113] F. Brochard, *Europhys. Lett.* **23**, 105 (1993).
- [114] P. Pincus, *Macromolecules* **9**, 386 (1976).
- [115] J.N. Bright and D.R.M. Williams, *Langmuir* **15**, 3836 (1999).
- [116] M. Koch, J.-U. Sommer and A. Blumen, *J. Chem. Phys.* **106**, 1248 (1997).
- [117] E.R. Dufresne, T.M. Squires, M. P. Brenner and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3317 (2000).
- [118] K. Avramova, V. Yakamov and A. Milchev, *Macromol. Theory Simul.* **9**, 516 (2000).
- [119] J.F. Stilck, *Europhys. Lett.* **40**, 19 (1997).
- [120] E. Helfer, *Micromécanique de membranes solides artificielles*, Thèse de Doctorat de l'Université Strasbourg I, 1999.
- [121] E. M. Blokhuis, J. Groenewold and D. Bedeaux, *Molec. Phys.* **96**, 397 (1999).
- [122] C. Prinz, *Brosses de polyélectrolytes faibles aux interfaces liquide-solide et liquide-gaz*, Thèse de Doctorat de l'Université Strasbourg I, 1999.
- [123] J.N. Israelachvili and G.E. Adams, *Nature* **262**, 774 (1976).
- [124] P.-G. deGennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford), 1993.
- [125] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937).
- [126] R.E. Peierls, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **32**, 477 (1934).
- [127] A. Caillé, *C. R. Acad. Sci. B* (Paris) **274**, 891 (1972).
- [128] J. Als-Nielsen, J.D. Litster, R.J. Birgeneau, M. Kaplan, C.R. Safinya, A. Lindegaard-Andersen and S. Mathiesen, *Phys. Rev. B* **22**, 312 (1980).
- [129] C.R. Safinya, D. Roux, G.S. Smith, S.K. Sinha, P. Dimon, N.A. Clarck and A.-M. Bellocq, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2718 (1986).

- [130] L. Gunther, Y. Imry and J. Lajzerowicz, *Phys. Rev. A* **22**, 1733 (1980).
- [131] N. Lei, C.R. Safinya and R. Bruinsma, *J. Phys. II (France)* **5**, 1155 (1995).
- [132] P. Sens and M.S. Turner, *Eur. Phys. J. E* **4**, 115 (2001).
- [133] N. Tsapis, *Influence d'inclusions sur les paramètres élastiques de membranes non ioniques*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 2000.
- [134] R. Bruinsma, M. Goulian and P. Pincus, *Biophys. J.* **67**, 746 (1994).
- [135] T. Charitat, *Contributions théorique et expérimentale à l'étude des propriétés élastiques de systèmes physiques "inspirés" de la biologie*, Thèse de Doctorat de l'Université Grenoble I, 1997.
- [136] F. Castro-Roman and C. Ligoure, *Europhys. Lett.* **53**, 483 (2001).
- [137] C. Ligoure, G. Bouglet, G. Porte and O. Diat, *J. Phys. II (France)* **7**, 473 (1997).
- [138] G. Bouglet and C. Ligoure, *Eur. Phys. J. B* **9**, 137 (1999).