



HAL
open science

Polymères greffés sur une membrane: quelques aspects théoriques

Alice Nicolas

► **To cite this version:**

Alice Nicolas. Polymères greffés sur une membrane: quelques aspects théoriques. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00003267

HAL Id: tel-00003267

<https://theses.hal.science/tel-00003267>

Submitted on 23 Aug 2003

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

présentée par

Alice NICOLAS

pour obtenir le titre de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1

Discipline : Physique

POLYMÈRES GREFFÉS SUR UNE MEMBRANE: QUELQUES ASPECTS THÉORIQUES

Date de soutenance : 10 juin 2002

Composition du jury:

M. Loïc AUVRAY	rapporteur
M. Bertrand FOURCADE	directeur de thèse
M. Jean-Baptiste FOURNIER	rapporteur
M. Didier ROUX	
M. Joel STAVANS	
M. Marcel VALLADE	

Remerciements

Ces trois années au Spram ont été un vrai plaisir, et je tiens à remercier tous ceux et celles qui y ont contribué, de près ou de loin.

Je voudrais en tout premier lieu remercier Loïc Auvray et Jean-Baptiste Fournier d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Leurs remarques m'ont été très profitables (bien que parfois déstabilisantes!) et m'ont beaucoup aidé à conclure cette thèse. Un grand merci aussi à Didier Roux, Joel Stavans et Marcel Vallade qui composaient le jury.

A l'origine de ce travail, le «chef», Bertrand Fourcade. Je voudrais t'exprimer ma gratitude pour m'avoir fait découvrir cette discipline et sa communauté, et surtout pour m'avoir encadré avec bonne humeur et tolérance.

De nombreuses personnes sont intervenues dans ce travail, de gré ou de force, et je tiens à les remercier vivement. En particulier, Avi Halperin, qui m'a initié aux théories polymères et a eu la gentillesse de m'encadrer quelques mois. Elie Raphaël, qui a spontanément accepté de se replonger dans d'anciens travaux pour répondre à mes questions. Jacques Prost et Frank Jülicher, dont les remarques ont largement contribué à accélérer le cours de cette thèse. Daniel Riveline, qui en plus d'assumer la lourde tâche de tuteur de monitorat, a suivi de très près ce travail. Et enfin, François Rieutord, dont les nombreuses discussions m'ont sensibilisé au monde expérimental et à d'autres thématiques.

Merci aussi à tous ceux qui ont eu la patience de répondre à mes questions: Thierry Charitat, Pierre Sens, Miguel Aubouy, Manoël Manghi, Joel Stavans, Carlos Marques. Et à tous ceux qui ont rendu le quotidien plus rigolo: Laurence, Emmanuel, Daniel, Mano, Boris, Vladimir, Laurent, Gilles, Pierre, Olivier, Gérard, Voli, Jean Jacques, François, Arnaud.

Et enfin, je n'oublierai pas Jean François Legrand, qui a permis que cette thèse se déroule dans des conditions matérielles exemplaires.

*Si l'impatience vous ronge de découvrir
les résultats des chapitres 3 et 4, un petit
film est à votre disposition dans les angles
droits du manuscrit.*

Bonne lecture!

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Présentation des membranes lipidiques	5
1.1.1	Description moléculaire	5
1.1.2	Description mécanique d'une membrane	8
1.2	Les membranes lipidiques, un modèle de membrane biologique	10
1.3	Greffer des polymères sur la membrane	11
1.4	Quelques applications technologiques	12
1.5	Objectif de cette thèse	13
2	Ségrégation des polymères sur une membrane plane	17
2.1	Approche expérimentale	18
2.2	Modèle théorique	19
2.3	Conformation d'une chaîne de polymère en bon solvant: théorie de Flory	20
2.4	Brosse de polymères greffée sur une membrane	21
2.4.1	Théorie d'Alexander-de Gennes	22
2.4.2	Théorie des blobs	23
2.4.3	Application à la brosse de polymère	25
2.5	Entropie des points d'ancrage	26
2.6	Energie d'interaction des ancras	27
2.7	Démixtion d'une brosse	28
3	Déformation d'une membrane sous une brosse de polymère	31
3.1	Energie d'une brosse de polymère greffée sur une surface courbée	31
3.1.1	Brosse greffée sur une surface courbée	31
3.1.2	Renormalisation des constantes élastiques	33
3.2	Brosse greffée sur une membrane libre: échelles caractéristiques de déformation	34
3.3	Brosse greffée sur une membrane reliée à un réservoir de lipides: rôle de la tension de surface	35
3.3.1	Modélisation de la déformation	36

3.3.2	$R \sin \theta \ll \xi$: déformation de grande ampleur	39
3.3.3	$R \sin \theta \gg \xi$: une pustule sur la membrane	40
3.3.4	Rôle de la tension de surface dans le bourgeonnement	42
3.4	Conclusion	44
4	Coexistence de phase sur une membrane déformable	45
4.1	Le système	46
4.2	Influence de la courbure sur la séparation de phase: cas d'une membrane rigide	47
4.3	Petites déformations pour une membrane supportant la coexistence de phase brosse/champignon	49
4.3.1	Modélisation	50
4.3.2	Evolution de la déformation avec σ	52
4.3.3	Evolution de la déformation avec l'indice de polymérisation n	56
4.4	Vésiculation	58
4.4.1	Bourgeonnement aux temps courts	60
4.4.2	Bourgeonnement aux temps longs	65
4.4.3	Conclusion de la déformation aux temps longs	67
4.5	Discussions des hypothèses	69
4.6	Généralisation à une vésicule	69
4.6.1	Lois de conservation pour une vésicule	69
4.6.2	Conséquences des lois de conservation	70
5	Organisation d'une chaîne polymère ancrée en plusieurs points sur une membrane plane	73
5.1	Présentation de la chaîne polymère	73
5.2	Brosse de polymères ancrés en plusieurs points	74
5.2.1	Energie libre des ancrés reliés par une chaîne polymère	74
5.2.2	Limite de stabilité de la brosse homogène	75
5.2.3	Conclusion	77
5.3	Etude des conformations d'une chaîne unique	77
5.3.1	La phase globule	78
5.3.2	La bande	81
5.3.3	Phase champignon	85
5.3.4	L'épi	87
5.3.5	Le collier d'épi	90
5.4	Diagramme des phases	92
5.4.1	Cohérence du diagramme	93
5.4.2	résumé	97

6	Couplage avec l'élasticité de la membrane	99
6.1	Petite déformation sous le globule	99
6.1.1	Approche variationnelle	100
6.1.2	Modèle	103
6.1.3	Effets de bords	104
6.1.4	Rôle de la connectivité	107
6.2	Déformation sous les autres phases	109
6.2.1	L'épi et le collier d'épis	109
6.2.2	La bande	112
6.3	Bourgeonnement	113
6.4	Diagramme des phases	114
6.5	Conclusion	116
7	Equilibre avec des polymères en solution	117
7.1	Adsorption d'une phase homogène de polymère sur une membrane libre	117
7.1.1	Répartition homogène de polymère sur une membrane rigide	119
7.1.2	Influence de la courbure	120
7.1.3	Cas du bourgeonnement	123
7.2	Influence de la tension de surface	124
7.2.1	Le système	124
7.2.2	Evolution de la déformation à potentiel chimique μ_0 infini	125
7.2.3	Si la membrane échange avec la solution...	125
7.2.4	Solution numérique: influence de la courbure	129
7.3	Conclusion: la présence de polymères en solution modifie-t-elle la déformation de la membrane?	130
	Conclusion et perspectives	133
A	Entropie de mélange d'une solution de polymères	135
B	Approche variationnelle de l'overspill	139
B.1	Brosse semi-infinie greffée sur une membrane plane	139
B.2	Brosse de taille finie greffée sur une portion de sphère	142
C	Fluctuation de la bande	145
C.1	Principe du calcul	145
C.2	Rigidité de la couronne	146
C.3	Rigidité du cœur	147
D	Tension de ligne dans un mélange binaire non miscible	149

Bibliographie

151

1

Introduction

L'objet de cette thèse est de proposer une approche phénoménologique pour étudier les polymères greffés sur une membrane lipidique fluide. Cette introduction est l'occasion de définir quelques concepts sur les membranes lipidiques et de replacer ce sujet dans le contexte de la compréhension des membranes biologiques. Enfin, les objectifs de ce travail sont définis, aux vues des résultats déjà existants.

1.1 Présentation des membranes lipidiques

1.1.1 Description moléculaire

Les membranes qui nous intéressent dans cette thèse sont formées de molécules amphiphiles. Ces molécules présentent une partie hydrophile et un groupement hydrophobe. Les phospholipides, qui sont des composants récurrents et souvent majoritaires des membranes biologiques, appartiennent à cette catégorie. L'exemple donné figure 1.1 est un lipide contenant deux chaînes carbonées dans sa partie hydrophobe. D'autres familles de molécules comme les surfactants ne possèdent qu'une chaîne aliphatique.

La longueur et le nombre des chaînes carbonées déterminent la solubilité des molécules amphiphiles. Les lipides sont très peu solubles (la concentration micellaire critique est de l'ordre de $10^{-10}M$). Au delà de la concentration micellaire critique, ils s'assemblent spontanément en structures qui dépendent de la géométrie de la molécule[55] (figure 1.2).

Pour former une bicouche, il faut que l'aire de la tête hydrophile soit légèrement plus grande ou de la même taille que la section de la chaîne carbonée. Certaines molécules remplissant ces conditions s'auto-assemblent non pas en feuillet mais en vésicule, c'est-à-dire en structure fermée. En effet, au niveau énergétique, un ensemble de vésicules est plus stable

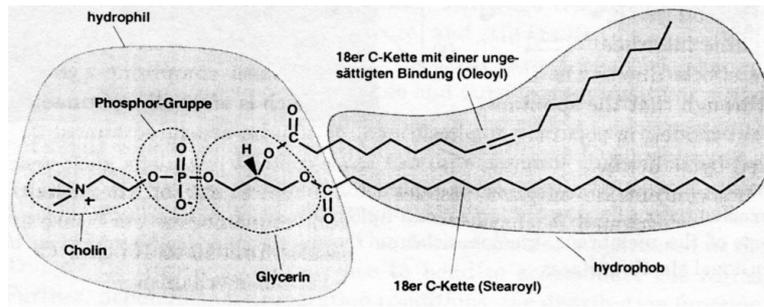


FIG. 1.1 – Structure d'un lipide couramment employé: le SOPC (stearoyl-oleoyl-phosphatidylcholin) (d'après [29])

qu'une bicouche infinie en raison de l'entropie de translation des vésicules[100]. Le rayon minimum de la vésicule est alors fixé par la géométrie de la molécule: les têtes des lipides sont séparées d'une distance optimale qui résulte de la balance entre l'attraction des parties hydrophobes qui se protègent de l'eau, et la répulsion (d'origine stérique, électrostatique, etc) des chaînes. Lorsque les molécules s'assemblent en vésicule, les têtes doivent conserver leur espacement optimal. Cela impose un rayon minimal à la vésicule. Sa taille réelle dépend des conditions de fabrication peut aller jusqu'à $100\mu m$ pour les vésicules géantes.

Les lipides composant la membrane peuvent former un liquide bi-dimensionnel ou un gel. La température de transition de l'un à l'autre dépend de la longueur des chaînes aliphatiques: plus les chaînes sont longues, plus cette température est élevée[107]. Au-dessus de cette température critique (typiquement de l'ordre de $25\text{ }^{\circ}C$), la bicouche est fluide, les lipides diffusent dans le plan de la membrane: pour une composition homogène, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-12}m^2/s$, c'est-à-dire qu'un lipide parcourt environ $1\mu m$ en $1s$ [78]. La conséquence de la fluidité de la bicouche est qu'elle ne présente aucune résistance au cisaillement. Ce n'est bien entendu pas le cas en phase gel.

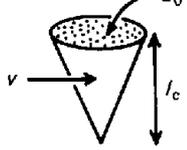
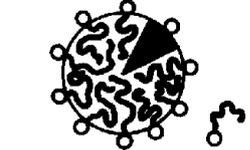
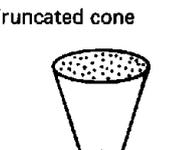
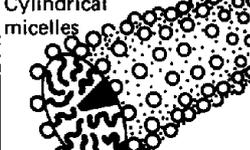
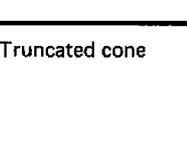
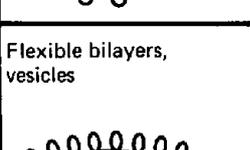
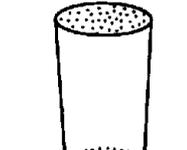
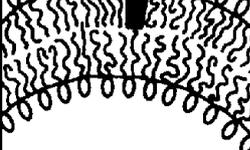
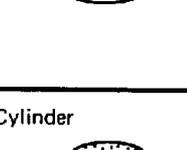
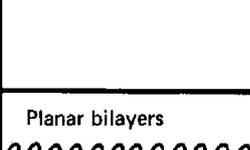
Lipid	Critical packing parameter v/a_0l_c	Critical packing shape	Structures formed
Single-chained lipids (surfactants) with large head-group areas: <i>SDS in low salt</i>	$< 1/3$	Cone 	Spherical micelles 
Single-chained lipids with small head-group areas: <i>SDS and CTAB in high salt, nonionic lipids</i>	$1/3-1/2$	Truncated cone 	Cylindrical micelles 
Double-chained lipids with large head-group areas, fluid chains: <i>Phosphatidyl choline (lecithin), phosphatidyl serine, phosphatidyl glycerol, phosphatidyl inositol, phosphatidic acid, sphingomyelin, DGDG^a, dihexadecyl phosphate, dialkyl dimethyl ammonium salts</i>	$1/2-1$	Truncated cone 	Flexible bilayers, vesicles 
Double-chained lipids with small head-group areas, anionic lipids in high salt, saturated frozen chains: <i>phosphatidyl ethanolamine, phosphatidyl serine + Ca²⁺</i>	~ 1	Cylinder 	Planar bilayers 
Double-chained lipids with small head-group areas, nonionic lipids, poly (<i>cis</i>) unsaturated chains, high <i>T</i> : <i>unsat. phosphatidyl ethanolamine, cardiolipin + Ca²⁺, phosphatidic acid + Ca²⁺, cholesterol, MGDG^b</i>	> 1	Inverted truncated cone or wedge 	Inverted micelles 

FIG. 1.2 – Structures d'auto-assemblage des lipides en fonction des contraintes géométriques (extrait de [55])

1.1.2 Description mécanique d'une membrane

L'épaisseur d'une bicouche de lipides est d'environ 50\AA alors que les vésicules peuvent atteindre plusieurs dizaines de microns. Cette différence d'échelle permet de décrire la membrane comme une surface purement géométrique, et de la traiter avec les outils de la géométrie différentielle.

Energie de courbure

La membrane est donc décrite comme une surface, dont la normale est $\vec{n}(s_1, s_2)$. La description dépend ainsi du référentiel (s_1, s_2) choisi. Cependant, deux quantités issues des dérivées premières de la normale sont indépendantes de la base. Il s'agit de la courbure moyenne:

$$H \equiv -\frac{1}{2}\text{tr}(\partial^i \partial_j \vec{R} \cdot \vec{n}) = \frac{1}{2}(c_1 + c_2)$$

et la courbure gaussienne:

$$K \equiv \det(\partial^i \partial_j \vec{R} \cdot \vec{n}) = c_1 c_2$$

c_1 et c_2 sont les courbures principales de la surface, c'est-à-dire les valeurs propres de la matrice des dérivées secondes $\partial^i \partial_j \vec{R} \cdot \vec{n}$.

L'énergie étant une quantité intrinsèque, indépendante de la base choisie, elle ne doit faire intervenir que les grandeurs intrinsèques H et K . Le modèle d'énergie de courbure d'Helfrich et Canham[49, 15] (modèle de courbure spontanée ou «SC») propose une forme générique pour l'énergie de courbure d'une membrane isotrope:

$$E_{SC} = \frac{\kappa}{2} \int_S (2H - c_0)^2 dS + \bar{\kappa} \int_S K dS \quad (1.1)$$

κ et $\bar{\kappa}$ correspondent à des constantes de rigidité de la membrane. Cette expression introduit c_0 , la courbure spontanée. Elle apparaît dès que la membrane présente une asymétrie et tend à se courber préférentiellement dans un sens. Son origine physique peut être par exemple une différence de composition chimique entre les deux feuillet de la bicouche: elle rend compte de la structure microscopique. La rigidité κ exprime la difficulté à courber la membrane dans un sens ou l'autre. Pour des bicouches simples, κ est de l'ordre de $20kT$. La courbure gaussienne $\bar{\kappa}$ favorise les géométries avec deux courbures principales de même sens (type sphère) lorsque $\bar{\kappa} < 0$ et de signe opposé (type col) lorsque $\bar{\kappa} > 0$. Tous ces paramètres κ , $\bar{\kappa}$ et c_0 sont la trace de la structure moléculaire de la membrane. κ et c_0 peuvent être mesurés en étudiant le spectre de fluctuations de la membrane[29].

Le modèle de courbure spontanée ne prend pas en compte de possibilité d'étirer la membrane de manière élastique, en conservant la même quantité de matière. Il ne décrit que le coût énergétique de la courbure. En effet, étirer une bicouche de lipides a un coût énergétique

très élevé. La constante d'élasticité de la bicouche est de l'ordre de $k \sim 100mN/m$, et la tension de fracture $\sigma_{lyse} \sim 1mN/m$. La variation maximale d'aire sans dénaturation de la membrane est ainsi $\frac{\delta A}{A} \sim \frac{\sigma_{lyse}}{k} \sim 1\%$. La surface totale ne peut donc pas être étirée de manière significative au cours de la déformation.

Par contre, la surface de la membrane dépend de la température: l'aire moléculaire par lipide à l'équilibre augmente avec la température. Le coefficient d'expansion thermique est de l'ordre de $\beta \sim 3.10^{-3}K^{-1}$. Une variation de $1K$ entraîne donc une dilatation de 0.3%.

Ainsi, la membrane est difficilement étirable ou compressible. Cette incompressibilité est une propriété macroscopique, liée à la valeur élevée de la constante d'élasticité. Cependant, lorsqu'on courbe une bicouche, on comprime nécessairement un feuillet pendant que l'on étire l'autre, tout en conservant la surface moyenne $(A_{in} + A_{out})/2$ constante. La probabilité de passer un lipide d'un feuillet à l'autre est très faible pendant la durée d'une expérience. Pour relaxer les contraintes locales, la densité des lipides ne peut ainsi que s'ajuster sur chaque monocouche. En effet, pour une vésicule où il n'y a pas d'apport de matière, le nombre de molécules par feuillet est fixé, et l'écart par rapport à l'état de repos (organisation qu'adoptent les lipides lorsqu'ils s'assemblent en vésicule) coûte en énergie.

On note ΔA_0 la différence d'aire entre les deux feuillets de la vésicule au repos. Courber la membrane modifie la différence d'aire entre les deux monocouches. Au premier ordre,

$$\Delta A \simeq d \int H dA \quad (1.2)$$

où d est l'épaisseur de la bicouche. Le coût en énergie induit par l'écart à la densité préférée est modélisée dans le modèle ADE (Area Difference Elasticity[102]) par un rappel élastique:

$$E_{ADE} = \frac{\kappa}{2} \int_S (2H - c_0)^2 dS + \bar{\kappa} \int_S K dS + \alpha \frac{\kappa}{2} (\Delta A - \Delta A_0)^2 \quad (1.3)$$

Le terme ajouté par le modèle ADE traduit le coût non local de la courbure. Le paramètre α détermine qui du terme de courbure local ou du terme non local prédomine. La valeur $\alpha = 0$ correspond au modèle de courbure spontanée évoqué précédemment: l'ajustement de la densité ne coûte pas d'énergie. Seule la courbure locale est prise en compte. Si $\alpha \rightarrow \infty$, la courbure moyenne totale de la membrane est fixée quelque soit la déformation[109]. Pour une membrane homogène, le paramètre adimensionné $\alpha 2Ad^2/\pi$ est estimé à $3/\pi \sim 1$ [102], c'est-à-dire que les deux effets sont du même ordre de grandeur.

La description la plus réaliste est celle du modèle ADE. Cependant, le modèle de courbure spontanée est plus simple à traiter et il décrit une bonne partie des formes que peut prendre une vésicule. Mais ce dernier ne prédit pas le bourgeonnement des vésicules, pourtant observé lorsqu'on varie la température[29]. Seul le modèle ADE décrit la transition vers le bourgeon. En effet, dans le modèle SC, la réorganisation globale de la densité sur chaque monocouche

ne coûte aucune énergie. Admettons que dans une situation donnée, ce modèle prévoit une certaine forme pour la vésicule. Si la forme correspond à une courbure moyenne telle que $\Delta A < \Delta A_0$, le système va avoir tendance à vouloir augmenter ΔA pour diminuer le coût non local de la courbure. La membrane va donc se courber plus, de telle sorte d'augmenter la courbure moyenne (d'après (1.2)). Si la vésicule a une forme de poire ou de cacahouète, elle peut augmenter sa courbure en formant deux sphères (fig. 1.3).

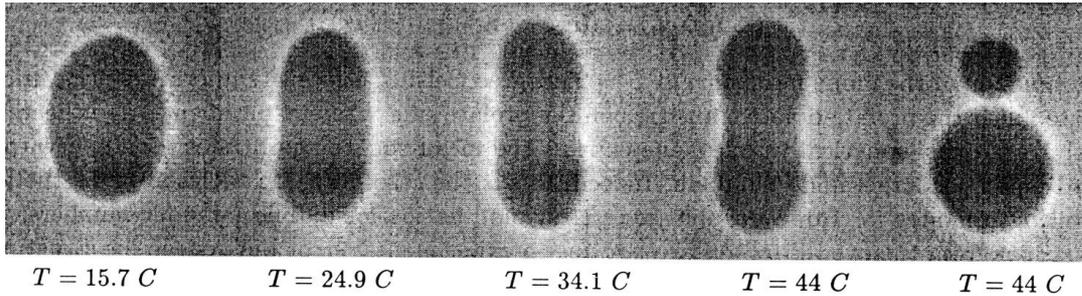


FIG. 1.3 – *Evolution d'une vésicule de SOPC lorsque la température augmente (extrait de [29])*

1.2 Les membranes lipidiques, un modèle de membrane biologique

Aperçu sur les membranes biologiques

Les cellules biologiques sont protégées du milieu extérieur par une membrane plasmique. Cette dernière contrôle l'interaction entre la cellule et le milieu extérieur. La microscopie électronique a permis de dévoiler la complexité de sa composition (fig. 1.4). Cette dernière est principalement formée de plusieurs sortes de lipides, mais contient aussi une multitude de protéines spécifiques qui interagissent avec le milieu intracellulaire ou avec des molécules particulières.

Modélisation par les vésicules à un composé

Malgré leurs rôles variés, la plupart des membranes cellulaires possèdent une propriété commune: qu'elles soient des membranes plasmiques ou qu'elles entourent des organites internes à une cellule, elles sont, à quelques exceptions près, des membranes fluides composées majoritairement de phospholipides. Pour comprendre le rôle de la membrane et son influence sur la forme de la cellule, une première idée est de modéliser la membrane plasmique par une bicouche de lipides. Cette approche, initiée par Canham[15] et Helfrich[49], rencontre un

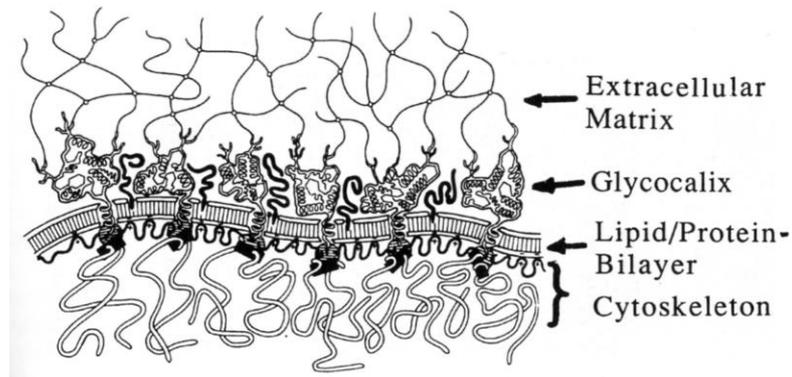


FIG. 1.4 – Représentation schématique d'une membrane biologique (d'après [80])

grand succès dans la description du globule rouge, dont elle reproduit l'essentiel des formes observées *in vivo*[80]. Une raison est que le globule rouge est une cellule très simple: alors qu'habituellement un réseau comprenant une multitude de protéines et filaments de toutes sortes (le cytosquelette) tapisse l'intérieur de la membrane cellulaire, seules quelques protéines (les spectrines) sont ici ancrées sur la membrane et forment un réseau élastique. La membrane d'un globule rouge peut donc être modélisée par une membrane effective, à même titre qu'une vésicule (il faut aussi théoriquement ajouté un module de cisaillement à cause du manteau de protéines, mais cela ne semble pas intervenir de manière dominante)[34].

1.3 Greffer des polymères sur la membrane

Les membranes des cellules contiennent cependant une grande variété de macromolécules. Certaines sont simplement ancrées dans la membrane (cas d'un grand nombre de protéines) et semblent participer à des déformations locales lorsque plusieurs d'entre elles se regroupent (cas de l'exocytose ou de l'endocytose). D'autres sont connectées entre elles, et se présentent en fait comme une macromolécule greffée par plusieurs ancres. C'est par exemple le cas du glycocalix, qui forme un "manteau" de polysaccharides (polymères ramifiés) sur la membrane externe de la cellule (fig. 1.5).

Toutes ces macromolécules influent sur la forme de la cellule et ses propriétés de surface. Comprendre leur organisation et les contraintes qu'elles exercent sur la membrane permet d'approcher bien des phénomènes biologiques (adhésion, exocytose, endocytose, motilité cellulaire, etc.).

Deux idées se sont présentées pour aborder ce problème: la première considère des mélanges de constituants sur la membrane, et regarde l'influence de leur organisation bi-dimensionnelle sur la forme d'une vésicule (voir par exemple [93, 101, 58, 65]). Cette approche est bien



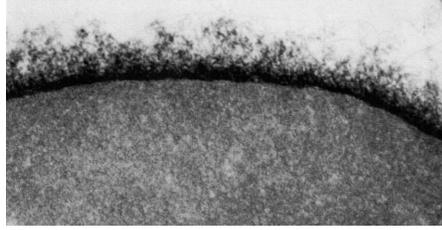


FIG. 1.5 – *Membrane plasmique d'un lymphocyte. La couche externe est le glycocalix (épaisseur de l'ordre de 50nm), visualisée par colorant rouge ruthium(d'après [80])*

adaptée pour traiter les mélanges de lipides, mais elle ne prend pas en compte une éventuelle interaction des molécules avec leur environnement, hors de la membrane (interaction avec le solvant ou entre parties émergentes des divers molécules de la membrane).

La seconde approche modélise les macromolécules par des polymères ancrés dans la membrane. C'est une approche un peu plus complexe (donc plus riche!), qui prend en compte les interactions en volume des macromolécules entre elles où avec le solvant. C'est cette seconde voie que nous emprunterons par la suite.

Il est évident que ces visions simplistes où la membrane est déconnectée de l'intérieur de la cellule et est chimiquement inerte ne sont pas représentatives d'une membrane cellulaire. Cependant, on espère extraire de ces études des ordres de grandeurs des phénomènes induits par les ingrédients qu'on injecte dans les modèles et pouvoir ainsi juger de leur pertinence dans la compréhension des mécanismes cellulaires.

1.4 Quelques applications technologiques

Indépendamment de l'enjeu «biologique», l'étude des polymères greffés sur des vésicules a une application dans le domaine des matériaux «biologiques» (ou plutôt, inspirés de la biologie). Des vésicules synthétiques (liposomes) sont utilisées pour le transport de médicaments dans l'organisme. Mais les bicouches de lipides ont une durée de vie très courte, en raison d'une part de la faible stabilité de la vésicule et, d'autre part, de son extermination par les globules blancs. La parade a alors été de les protéger par un manteau de polymère qui empêche les protéines marqueurs d'adhérer[70, 114]: plus aucune signalétique ne désigne ces liposomes comme corps étranger. Il se trouve qu'en plus les polymères stabilisent les liposomes[57]. Toute une technologie s'est donc développée autour de ces objets[41], pour cibler le liposome et optimiser les modes de relargage du médicament[99].

D'autres applications existent. Des liposomes sont par exemple synthétisés à partir de polymères di-blocks: au lieu d'avoir une bicouche de lipides, on obtient une bicouche de po-

lymère. La partie hydrophile est gonflée dans le solvant pendant que les parties hydrophobes se retrouvent dans la bicouche. Ces liposomes présentent des propriétés légèrement différentes des liposomes de lipides[27] (plus grande résistance, rigidité plus forte, perméabilité à l'eau plus faible). Suivant le choix des polymères, tous ces liposomes «poilus» peuvent par ailleurs résister aux détergents[33]. Ces propriétés sont par exemple utilisées dans les cosmétiques.

1.5 Objectif de cette thèse

L'objet de ce travail est de proposer une approche théorique phénoménologique concernant l'étude de polymères greffés sur une membrane de lipides. L'enjeu est à la fois de participer à la compréhension des matériaux biologiques et de montrer la richesse de la physique des ces systèmes qui mélangent polymères et membranes.

Cette étude s'intéresse plus spécifiquement à la répartition des polymères greffés sur la membrane, résultat de leurs interactions tri-dimensionnelle avec le solvant et bi-dimensionnelle avec les constituants de la membrane. L'organisation des polymères est alors couplée aux déformations de la membrane.

Jusqu'à présent, plusieurs études ont porté sur la déformation d'une membrane élastique, induite par une chaîne de polymère[10, 13] ou par un ensemble de chaînes[51, 53]. Elles démontrent que le polymère induit des contraintes sur la membrane et la déforme. La déformation dépend de la conformation des chaînes: si le brin de polymère est isolé et forme une pelote qui n'interagit pas avec le solvant, la membrane subit une déformation sur une longueur de l'ordre du rayon de la pelote de polymère[10, 13]. Par contre, si les chaînes de polymère sont ramassées en un amas (phase brosse en bon solvant ou phase effondrée en mauvais solvant), elles induisent une courbure spontanée sous la surface de l'amas qui dépend des caractéristiques du polymère[51, 53]. Dans toutes ces études, les chaînes de polymère sont greffées dans la membrane par une de leurs extrémités, et elles sont dans un *état figé*: leur répartition et leur conformation sont supposées ne pas varier lorsque la membrane se déforme. Au niveau expérimental, beaucoup de travaux sont consacrés à la compréhension de la synthèse et des propriétés rhéologiques de ces vésicules «poilues». Les travaux directement intéressés par le couplage entre la forme des vésicules et les polymères sont d'avantage consacrés à modéliser la membrane cellulaire. Ils s'intéressent aux déformations induites par des macromolécules greffées par plusieurs ancrages[25, 106, 115, 39], et à l'influence de la conformation du polymère sur la courbure[106].

Aux vues de nos objectifs et des travaux existants, nous avons abordé le problème des polymères greffés sur une membrane d'une manière un peu différente de nos prédécesseurs. L'idée maîtresse étant la modélisation de membranes biologiques, nous étudions un système



dans lequel *la membrane est fluide* (propriété fondamentale des membranes cellulaires), ce qui oblige à prendre en compte la réorganisation du polymère lorsque son environnement change (lorsque la membrane se déforme et que ses interactions sont modifiées, par exemple).

Au cours de cette thèse, nous abordons deux sujets:

- la première étude (chapitres 2, 3 et 4) est consacrée à la séparation de phase d’une solution de polymères greffés sur une membrane fluide. Le cadre de ce travail est très général puisqu’il s’agit de comprendre le couplage entre la répartition des polymères et la courbure de la membrane. Ce point revêt une importance particulière dans les membranes biologiques. Il semble en effet que les macromolécules qui les composent soient à la limite de la démixtion: pour les globules rouges, une variation de quelques 30% de la pression surfacique de la membrane conduit à la formation de domaines[60].
- dans un deuxième temps (chapitres 5 et 6), on s’intéresse aux macromolécules greffées par plusieurs ancrages, comme les grosses protéines ou le glycocalix. On montre que celles-ci adoptent différentes conformations, qui sont le résultat de la balance entre l’interaction des ancrages, l’interaction en volume du polymère et la connectivité. Toutes ces phases influent bien entendu sur la courbure de la membrane et peuvent induire un bourgeonnement qui évolue d’une manière un peu particulière avec la tension de surface (cf chap. 6).
- pour finir, nous présentons quelques conséquences de l’équilibre entre la membrane greffée et le polymère en solution, comme c’est le cas dans les expériences. Nous montrons que la tension de surface de la membrane entre en compétition avec l’ancrage des chaînes et donne naissance à une bifurcation dans l’évolution de la déformation.

Tout au long de ce travail, nous avons choisi de nous consacrer exclusivement aux *polymères neutres en bon solvant*: les monomères des chaînes greffées se repoussent, et il n’y a pas d’interactions électrostatiques. Ces restrictions limitent a priori fortement le champ d’application de cette étude. Le cas des macromolécules en mauvais solvant (les monomères s’attirent, et la molécule a tendance à s’effondrer sur elle-même) est semble-t-il plus représentatif de l’état des protéines que le cas étudié: celles-ci deviennent probablement actives suite à une transition bon solvant-mauvais solvant. Cependant, du point de vue de la physique, le cas du polymère en bon solvant réserve de très nombreuses surprises et est très riche. En mauvais solvant, une étude très rapide (non présentée) pour une membrane rigide laisse penser qu’aucun phénomène nouveau n’apparaît dans l’organisation des polymères. Cependant, lorsque la membrane est élastique, les polymères induisent une courbure dans le sens concave (sens contraire des polymères en bon solvant), et entrent donc en compétition avec la courbure imposée par les ancrages. Quelques expériences[106] laissent penser que le compromis entre la courbure imposée par les ancrages et celle due aux polymères peut révéler des surprises (dans l’article de Simon et al[106], le passage du bon au mauvais solvant induit un bourgeonnement dans le sens convexe, contraire à ce que l’on peut naïvement attendre, les polymères

se trouvant alors aplatis sur le feuillet externe[62]). Le cas du mauvais solvant nécessite ainsi une étude à part, qui sera elle aussi vraisemblablement très riche.

Pour ce qui est de l'aspect électrostatique, la physique des polymères en est à ses débuts: entre autre, la structure d'une solution semi-diluée de polyélectrolytes est toujours une question ouverte. De tels systèmes, où on s'intéresse à la déformation des conformations de polymères, semblent malheureusement bien au-delà de ce que l'on sait traiter.

Si la description des protéines par ce modèle est très contestable, il n'en est pas de même pour le glycocalix. Ce dernier est en effet constitué d'un ensemble de sucres baignant dans un solvant aqueux. Le modèle de polymère en bon solvant paraît donc réaliste. Par ailleurs, de nombreux ions écrantent les charges à de très courtes distances. Les résultats fournis par un modèle qui suppose la chaîne de polymère neutre sont donc susceptibles de donner des résultats valides au moins en première approximation.



2

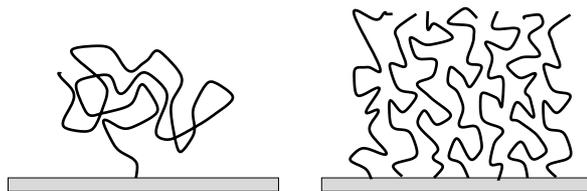
Ségrégation des polymères sur une membrane plane

Ce chapitre étudie la répartition de chaînes polymères et leur séparation de phase lorsqu'elles sont greffées par une de leurs extrémités dans une membrane. Sur le modèle des membranes biologiques, on considère une bicouche de lipides en phase fluide: c'est un liquide bi-dimensionnel dans lequel lipides et autres molécules diffusent librement. Le polymère est ancré dans la membrane via une molécule amphiphile.

Dans cette partie, la membrane est plane et rigide, elle reste insensible à la répartition du polymère. L'objectif ici est de déterminer l'organisation d'une solution de polymères greffés, en différenciant le rôle des interactions bi-dimensionnelles, dans le plan de la membrane, et des interactions tri-dimensionnelles répulsives des chaînes de polymère en bon solvant.

Après avoir présenté l'aspect expérimental du problème, on montre que la taille des ancrages des polymères joue un rôle critique dans la séparation de phase de ce système: de gros ancrages favorisent fortement la démixtion, bien que les chaînes de polymère s'y opposent. En effet, la conformation finale du polymère dépend de l'affinité des ancrages avec le solvant bi-dimensionnel que constituent les lipides. Si les ancrages sont miscibles, la partie hydrophile de la chaîne gonfle et s'éloigne le plus possible de ses semblables: c'est le régime dilué, appelé aussi *champignon* (fig. 2.1). Au contraire, lorsque les ancrages ne sont pas miscibles, celles-ci essaient de se regrouper. Ce faisant, elles compriment le polymère, qui pourtant lutte pour gonfler. Le système doit alors trouver un compromis entre l'énergie qu'il perd à comprimer les chaînes et celle qu'il perd si les ancrages ne se regroupent pas. Dans le cas extrême où l'attraction entre les ancrages domine, le polymère forme un amas dans lequel les brins sont étirés: c'est une *brosse*. Ces deux cas donnent une idée de la compétition qui régit ce système. A priori, des conformations intermédiaires entre la phase diluée et la phase comprimée doivent exister, et le système semble être décrit par un diagramme de phases très riche. Ce point sera traité dans un cas particulier au chapitre 4.



FIG. 2.1 – *Champignon et brosse.*

2.1 Approche expérimentale

Le système modèle qui nous intéresse est une bicouche lipidique sur laquelle sont greffées des chaînes polymères hydrophiles. Plusieurs techniques expérimentales permettent d'ancrer des polymères dans une vésicule ou dans une bicouche:

- on peut fabriquer la vésicule à partir d'un mélange lipides/polymères[57, 61]. En l'absence de polymère, les lipides ne forment pas de vésicules mais s'assemblent en micelles[57] ou en phase cristalline[61]. Moyennant le choix approprié de la longueur du polymère, celui-ci stabilise la phase de vésicules. Cette méthode permet de fabriquer une collection de vésicules monodisperses en taille et uniformément entourées de polymères. La taille des vésicules est donnée en partie par la courbure spontanée induite par le polymère. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut varier la température ou la salinité de la solution pour espérer avoir un manteau inhomogène de polymère. Lors de cette manoeuvre, tous les paramètres varient en même temps.
- la seconde méthode est plus répandue dans la littérature et consiste à ancrer les polymères une fois que la vésicule est formée [25, 29, 106, 115, 82]. Cette méthode permet d'utiliser des vésicules géantes et de varier la densité de greffage en variant la concentration en polymère dans le volume[82].

Quelle que soit la méthode utilisée, le choix des constituants est critique. Les premiers liposomes «poilus» synthétisés étaient formés d'une membrane lipidique sur laquelle étaient accrochés du polyéthylène glycol (PEG). Indépendamment de la répartition des polymères, le procédé de fabrication des liposomes conduit à la synthèse de vésicules de l'ordre de 50-100nm, ce qui correspond aussi à leur longueur caractéristique de déformation: ils sont donc rigides, ce qui les rend de mauvais candidats pour modéliser la déformabilité de la membrane cellulaire. Une première solution consiste à remplacer les lipides par des surfactants[57]. L'autre alternative est de choisir des lipides tels qu'on puisse fabriquer des grosses vésicules (donc flexibles) et y ancrer a posteriori les polymères.

Ces derniers sont choisis pour leur interaction répulsive avec la membrane. La chimie qui permet d'insérer une ancre dans la chaîne de polymère peut devenir compliquée, surtout lorsque l'on veut en disposer régulièrement plusieurs sur une même chaîne[25, 106, 39, 115]

(cas étudié aux chapitres 5 et 6). En travaillant au dessus de la concentration micellaire critique, une partie des polymères en solution s'ancrent dans la membrane. Les échanges avec le réservoir sont généralement supposés lents, mais les dérives des structures observées au cours du temps[115] suggèrent cependant que le modèle de système isolé n'est valable que pour des temps courts. Aux temps longs, il faut prendre en compte l'équilibre avec les polymères en solution dans le volume. Ce point sera ébauché au chapitre 7, où nous montrerons que la présence de polymères en solution qui coexistent avec les polymères greffés ne modifie pas qualitativement les effets prédits en négligeant cet effet.

Le dernier point concerne la longueur des chaînes. Si elles sont trop courtes le polymère est en fait un bâtonnet, et son influence sur la membrane est minimale[39]. Cependant, plus la chaîne est longue, plus il devient difficile d'ancrer le polymère car l'ancre est enfouie dans le sac de nœuds que forme la chaîne. La cinétique de greffage doit alors être considérablement ralentie.

2.2 Modèle théorique

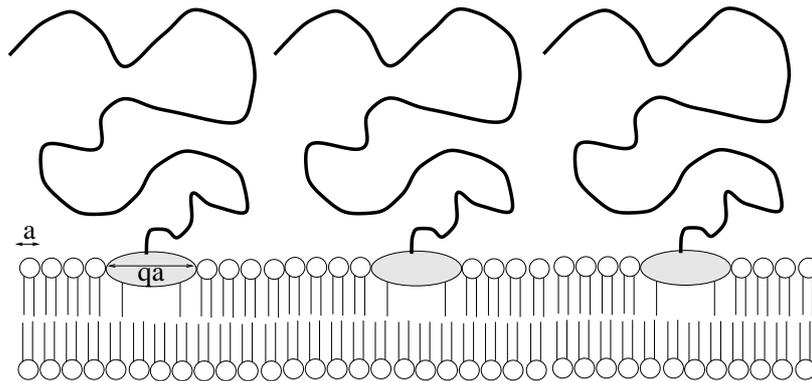


FIG. 2.2 – *Modèle de membrane contenant des polymères greffés*

On modélise la membrane comme une bicouche fluide de lipides d'aire \mathbf{a} . Les deux monocouches sont indépendantes et peuvent glisser l'une sur l'autre sans dissipation (cisaillement nul). Les polymères sont ancrés via une molécule amphiphile, que l'on suppose être de même nature que les autres lipides. Cependant, l'ancre n'occupe pas nécessairement la même surface. On note:

$$q \equiv \frac{A_{\text{ancre}}}{A_{\text{lipide}}}$$

le rapport de surface entre une ancre et un lipide.

Quant au polymère, c'est une chaîne en bon solvant qui contient \mathbf{n} monomères. Chaque monomère est vu comme un bâtonnet de taille \mathbf{b} .



Les paragraphes suivants introduisent quelques notions sur les polymères. Ils s'inspirent très fortement de [37],[21] et [42].

2.3 Conformation d'une chaîne de polymère en bon solvant: théorie de Flory

Lorsqu'une chaîne de polymère se trouve isolée dans une solution, elle adapte son volume à son affinité avec le solvant. Si elle n'interagit pas, c'est-à-dire si les molécules de solvant ressemblent très fortement aux monomères, le polymère effectue une marche aléatoire dans le solvant. Le rayon de gyration de la chaîne est alors:

$$R \sim n^{1/2}b$$

Si le polymère est en bon solvant, les monomères se repoussent mutuellement car ils ont une très grande affinité pour le solvant.

Si on suppose que les interactions entre monomères sont des collisions à deux corps, l'énergie associée est:

$$\frac{F_{rep}}{kT} = \frac{1}{2}vc^2$$

où c est la concentration volumique locale en monomères et v est le paramètre de volume exclus. Il est proportionnel mais inférieur au volume du monomère b^3 . En l'absence d'écrantage par le solvant, $v = b^3$. Par contre, si le solvant écrante la répulsion entre les monomères, $v < b^3$. En mauvais solvant, $v < 0$ car les monomères s'attirent.

Une approche «champ moyen» permet de remplacer la valeur locale de la concentration c par sa moyenne: $c_m = \frac{n}{R^3}$, pour une chaîne contenant n monomères de taille b et dont le rayon de gyration est R . L'énergie totale de répulsion devient alors:

$$\frac{F_{rep}^{tot}}{kT} = \int \frac{F_{rep}}{kT} d^3r \simeq \frac{n^2b^3}{R^3}$$

Par ailleurs, étirer une chaîne de polymère est entropiquement défavorable. Le nombre de chemins possibles pour aller d'un point à un autre diminue avec l'éloignement des points. On peut montrer[21] pour une chaîne idéale (en marche aléatoire) que ce coût entropique correspond à un rappel élastique:

$$\frac{F_{el}}{kT} \sim \frac{R^2}{nb^2}$$

La théorie de Flory fait l'hypothèse que cette expression est conservée en bon solvant. L'énergie totale d'une chaîne de polymère en bon solvant s'écrit alors:

$$\frac{F}{kT} \simeq \frac{n^2b^3}{R^3} + \frac{R^2}{nb^2} \tag{2.1}$$

Le rayon de la pelote est obtenu par minimisation de (2.1) et conduit au rayon de gyration:

$$R \sim n^{3/5}b \quad (2.2)$$

L'approche de Flory fournit un résultat approché en 3D. D'autres méthodes dites exactes, comme le groupe de renormalisation[45] ou des simulations numériques[116], donnent un exposant légèrement inférieur. Les expériences vont aussi dans ce sens[18].

La théorie de Flory repose en effet sur deux approximations qui miraculeusement se compensent presque totalement:

- c'est une théorie «champ moyen». L'oubli des corrélations et de l'écrantage de la répulsion entre monomères conduit à une surestimation de l'énergie F_{rep} .
- l'énergie élastique est aussi surestimée: on applique directement un résultat fondé lorsque le solvant est idéal. Si le polymère est en bon solvant, il faudrait a priori considérer que le rayon pour lequel la chaîne n'est pas étirée est $R_F \sim n^{3/5}b$ et non le rayon gaussien $n^{1/2}b$.

Malgré ces approximations, le rayon de gyration obtenu est relativement proche de la valeur exacte. Cette dérivation s'applique à une chaîne de polymère isolée dans un solvant tridimensionnelle. Mais si l'on considère une chaîne greffée par l'une de ses extrémités dans une paroi, le volume qu'elle a à sa disposition est a priori réduit de moitié. Dans cette approche, les préfacteurs numériques sont omis, si bien que la théorie de Flory prévoit le même résultat. Cela est confirmé par des simulations numériques[114]: si on néglige toute interaction avec la membrane, la conformation du polymère est peu altérée par la présence de la paroi.

2.4 Brosse de polymères greffée sur une membrane

Si on s'intéresse maintenant à un ensemble de chaînes polymères ancrées dans une membrane, la conformation de chaque chaîne dépend de la densité de greffage. Lorsque cette dernière devient importante, les brins s'étirent perpendiculairement à la membrane pour s'éloigner de leurs voisines: c'est la brosse de polymère (fig. 2.1).

D'un point de vue théorique, il n'existe pas d'approche permettant de calculer de manière exacte l'énergie d'une chaîne de polymère de longueur finie ayant une interaction de type volume exclus entre ses monomères. Le calcul numérique vient à bout du problème d'une chaîne unique mais les temps de calculs deviennent démesurés dès qu'il est question d'une solution. Deux théories simples permettent cependant d'avoir un aperçu de la physique des polymères. La première (l'approche d'Alexander-de Gennes) est une théorie champ moyen alors que la seconde (la théorie des blobs) est inspirée du groupe de renormalisation (c'est en quelque sorte un développement au première ordre du groupe de renormalisation). Ces deux théories permettent d'aborder simplement les problèmes les plus variés et fournissent les bonnes lois d'échelles (comparées à l'expérience) pour les rayons de gyration des chaînes.



Cependant, chacune possède des imperfections ou des limites, et aucune des deux ne fournit de coefficients numériques. D'autres approches plus sophistiquées existent, dont la théorie champ moyen SCF (self consistent field) qui fournit des coefficients numériques. Mais elle ne décrit pas les corrélations entre chaînes et est inextricable dès que la géométrie n'est plus strictement plane, sphérique ou cylindrique. Le gain en précision qu'apporte cette théorie ne semble pas appréciable en comparaison des difficultés calculatoires qu'elle introduit. Dans tout ce travail, on choisit de se limiter à une description des polymères sans coefficients numériques mais facilement manipulable.

2.4.1 Théorie d'Alexander-de Gennes

La théorie d'Alexander-de Gennes[4, 23] est une théorie champ moyen inspirée de la théorie fondatrice de Flory[37]. La théorie de Flory concerne une chaîne unique alors que celle exposée ici s'adresse à une brosse polymère greffée (solution dense de polymères ancrés sur une membrane).

Dans cette approche, l'interaction entre les différentes chaînes est modélisée par la contrainte que chaque chaîne est confinée dans un cylindre de base Σ , où $1/\Sigma$ est la densité de greffage.

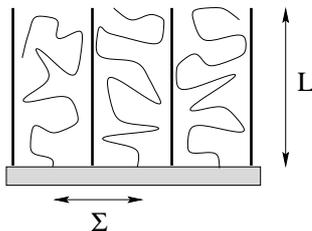


FIG. 2.3 – Brosse selon le modèle d'Alexander-de Gennes.

L'interaction d'une chaîne avec les autres est ainsi prise en compte via ce confinement. Le calcul est ensuite similaire à la théorie de Flory (qui étudie la conformation d'une chaîne isolée) mais pour une chaîne dans le volume limité du cylindre $L\Sigma$. La concentration en monomères c est supposée constante, indépendante de l'altitude. Cette hypothèse contestable est discutée en fin de paragraphe.

Chaque chaîne est alors soumise à deux forces:

- la répulsion entre les monomères, interaction à deux corps qui tend à éloigner le plus possible les monomères:

$$F_{rep} = kTv(T)c^2 L\Sigma$$

$v(T)$ est le paramètre de volume exclus et dépend de la température. Si le polymère est en bon solvant, ce dernier n'écrante pas les interactions entre monomères et ceux-ci se

comportent comme des sphères dures de volume b^3 , où b est la taille d'un monomère. Il en résulte que $v(T) = b^3$.

- une force d'élasticité d'origine entropique qui défavorise les configurations où le polymère est étiré:

$$F_{el} = kT \frac{L^2}{2nb^2}$$

$n^{1/2}b$ est le rayon de gyration pour un polymère contenant n monomères lorsque il n'y a pas d'interaction entre les monomères (marche aléatoire simple).

L'énergie d'un brin confiné dans un cylindre de section Σ est donc:

$$\frac{F}{kT} = \frac{n^2}{L\Sigma} b^3 + \frac{L^2}{nb^2}$$

où n est l'indice de polymérisation de la chaîne. La hauteur de la brosse est obtenue par minimisation de l'énergie:

$$L \sim n \frac{b^{5/3}}{\Sigma^{1/3}} \quad (2.3)$$

et l'énergie d'un brin est:

$$\frac{F_{ch}}{kT} \sim n \frac{b^{4/3}}{\Sigma^{2/3}} \quad (2.4)$$

Les coefficients numériques ne sont pas indiqués: pour la hauteur de la brosse, l'expérience nous apprend qu'ils sont de l'ordre de 1 et différents de ceux prédits par le calcul (de l'ordre de 0.8). En effet, il s'agit comme dans le paragraphe précédent d'une approche de type «champ moyen», où les corrélations entre monomères sont omises. Les approximations de la théorie de Flory subsistent ici, et de fait, si la hauteur prédite est en très bon accord avec les mesures expérimentales[6], l'énergie, et donc la pression, sont surestimées.

2.4.2 Théorie des blobs

Pour pallier à la surévaluation de l'énergie de répulsion de la théorie «champ moyen», de Gennes propose une approche phénoménologique qui tente de prendre en compte les corrélations entre chaînes[21, 46]. La théorie des blobs pour les solutions semi-diluées de polymères considère le fait qu'un monomère interagit avec ses voisins sur une certaine échelle ξ . A plus longue distance, les interactions de volume exclus sont écrantées par les autres chaînes: le polymère adopte alors un comportement idéal à grande échelle, à l'image d'un «fondu» de polymère. Le blob est ainsi défini comme le volume à l'intérieur duquel le polymère se comporte comme une chaîne isolée en bon solvant. Les monomères du blob n'interagissent pas avec ceux de l'extérieur mais simplement avec ceux de leur propre chaîne dans un rayon ξ . La chaîne polymère se présente finalement comme une chaîne de blobs.



Lois d'échelle

Lorsque des chaînes polymères baignent en bon solvant, il existe une concentration critique c_* au-delà de laquelle les chaînes se voient et s'interpénètrent. Cette concentration correspond au moment où deux chaînes isolées se recouvrent. La concentration en monomères est alors uniforme dans la solution et vaut:

$$c_* = \frac{n}{R_F^3} = n^{-4/5} b^{-3} \quad (2.5)$$

Lorsque $c < c_*$, on a l'analogie d'un gaz de «pelotes» de polymère de rayon R_F . La pression en volume est alors approximativement celle d'un gaz parfait: $P_{c < c_*} \simeq \frac{c}{n} kT$ car c/n est le nombre de pelotes.

Les lois d'échelle permettent de déterminer la longueur ξ de corrélation, qui correspond à la taille du blob:

- lorsque $c > c_*$, la solution de polymères est relativement concentrée et ξ ne doit pas faire intervenir la longueur de la chaîne (à l'extrême, dans un fondu, il n'y a plus de fluctuation de densité, les monomères interagissent de manière identique avec leur propre chaîne et avec les autres).
- à l'inverse, lorsque $c \sim c_*$, les chaînes s'interpénètrent peu et la longueur ξ correspond au rayon de Flory.

Ainsi, la longueur d'écrantage est nécessairement de la forme:

$$\xi = R_F \left(\frac{c}{c_*} \right)^\nu$$

Par ailleurs, la première condition conduit à devoir annuler l'exposant associé à l'indice de polymérisation n , si bien que $\nu = -3/4$ et

$$\xi \sim c^{-3/4} b^{-5/4}$$

où b est la taille du monomère.

Le blob de la solution semi-diluée contient par ailleurs g monomères. Ces monomères n'interagissent qu'entre eux. La taille du blob doit alors être, d'après la théorie de Flory:

$$\xi = g^{3/5} b$$

Les deux expressions combinées de ξ conduisent à montrer que l'ensemble des blobs forme un «fondu»:

$$c \sim \frac{g}{\xi^3}$$

On est donc passé d'une solution semi-diluée de polymères à un fondu de blobs, dont la marche est par conséquent gaussienne.

Quelle est maintenant l'énergie contenue dans chaque blob?

Lorsque $c > c_*$, les différentes chaînes interagissent. La pression est de la forme[26]:

$$P = \frac{c}{n} \left(\frac{c}{c_*} \right)^\alpha kT$$

de telle sorte que $P \rightarrow \frac{c_*}{n} kT$ lorsque $c \rightarrow c_*$. A très forte concentration, le système ne fait plus la différence entre un gaz dense de particules indépendantes et une solution dense de polymères. Par conséquent, la pression ne doit pas dépendre de l'indice de polymérisation n . D'après l'équation (2.5), on obtient $\alpha = 5/4$ et la pression est:

$$P = c^{9/4} b^{15/4} kT \quad (2.6)$$

Par ailleurs, on a vu que les blobs formaient un fondu: $c = g/\xi^3$. Combinée avec l'expression du nombre de monomères g par blob, cette relation permet de déduire la pression volumique au sein d'un blob:

$$P = \frac{kT}{\xi^3} \quad (2.7)$$

Cette pression correspond ainsi à une densité d'énergie kT par blob ($P \sim F/V$).

2.4.3 Application à la brosse de polymère

La théorie des blobs modélise la brosse comme un empilement de blobs de taille identique (cela revient à faire l'approximation que la densité est constante sur la hauteur de la brosse). Chaque blob contient g monomères de la même chaîne entre lesquels ont lieu des collisions. Comme chaque blob ne contient que des monomères issus d'une même chaîne (dans un blob, la chaîne est analogue à une chaîne isolée), la taille d'un blob est fixée par la densité de greffage: $\xi^2 = \Sigma$.

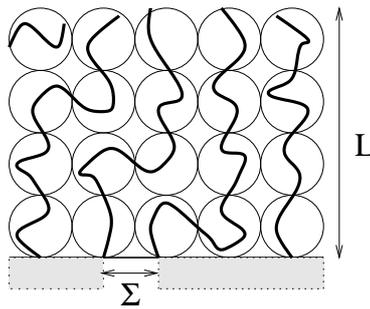


FIG. 2.4 – Brosse selon la théorie des blobs.

La théorie de Flory relie le nombre de monomères à la taille du blob: $\xi = g^{3/5} b$. Il en résulte que le nombre de blobs est $N_B = n/g = nb^{5/3}/\Sigma^{5/6}$. La hauteur de la brosse est alors donnée



par:

$$L \sim N_B \xi \sim nb^{5/3} \Sigma^{-1/3} \quad (2.8)$$

et l'énergie d'un brin est, d'après (2.7):

$$\frac{F_{ch}}{kT} \sim N_B \sim nb^{5/3} / \Sigma^{5/6} \quad (2.9)$$

Les deux théories donnent le même résultat pour la hauteur. Par contre, l'énergie obtenue avec la théorie des blobs est inférieure, du fait de l'écrantage.

Cette théorie est plus «juste» que la précédente dans la mesure où elle n'est pas une théorie de champ moyen puisqu'elle prend en compte les fluctuations de densités. Par contre, appliquée aux brosses de polymères, elle suppose que toutes les chaînes sont étirées exactement à la même hauteur, ce qui correspond à un profil de densité en marche d'escalier. Cette hypothèse est en fait trop restrictive. Des expériences[6] et des simulations numériques[110] suggèrent plutôt une décroissance parabolique de la concentration, qui s'annule à l'extrémité de la brosse. La théorie du champ autocohérent (self consistent field) pallie à ce défaut. Il s'avère cependant que ce raffinement du modèle ne modifie pas les lois d'échelles mais seulement les coefficients numériques.

La théorie des blobs est malgré tout une théorie qui repose sur les lois d'échelle. Il faut donc que les géométries du polymère suivent elles-mêmes une loi d'échelle, c'est-à-dire que la surface soit une puissance des rayons de courbure (ou autrement dit que la taille du blob varie en loi d'échelle avec l'altitude). C'est à vrai dire rarement le cas (a priori, tout ce qui n'est pas un plan, une sphère ou un cylindre ne rentre pas dans cette catégorie). Nous serons donc contraints d'utiliser la théorie d'Alexander-de Gennes en champ moyen dès que la géométrie ne nous permettra plus d'utiliser les lois d'échelle.

2.5 Entropie des points d'ancrage

Lorsque la brosse de polymères est greffée sur une membrane fluide, les ancres peuvent diffuser sur la surface. Cela se traduit par une contribution entropique à l'énergie. Les polymères se présentent comme des cheveux dressés sur la membrane, si bien que l'entropie de mélange de ce système est en fait celle des ancres, c'est-à-dire celle d'un système binaire bi-dimensionnel formé de deux types de particules qui occupent une surface a priori différente.

Pour calculer cette entropie, on utilise une théorie sur réseau. Les lipides standards de la membrane, d'aire a , constituent le solvant (fig. 2.2). Les ancres d'aire A sont en solution dans ce liquide bi-dimensionnel. Par convention, on note:

$$q \equiv \frac{A}{a}$$

L'entropie de mélange de ce système binaire est alors [35, 44]:

$$S_{mix} = S(\Phi) - \Phi S(1) - (1 - \Phi)S(0) = -k \left(\frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \right) \quad (2.10)$$

où Φ est la densité des ancras: $\Phi = \frac{N_A q a}{S}$.

Cette formule s'établit en choisissant un réseau particulier (par exemple un réseau bi-dimensionnel carré). On montre cependant (voir annexe A) que l'entropie de mélange ne dépend pas de la dimensionnalité ni de la géométrie du réseau (carré, hexagonal...).

2.6 Energie d'interaction des ancras

On suppose que les ancras ne sont pas miscibles avec les autres lipides. Ainsi, il va être possible d'engendrer une séparation de phase lorsque l'immiscibilité est très forte, et créer des inhomogénéités sur la membrane.

L'énergie d'interaction entre les constituants de la membrane comprend en général trois contributions[21]:

- l'interaction entre les ancras: $\frac{kT}{2} \chi_{AA} \Phi^2$.
- l'interaction ancras/lipides: $kT \chi_{Al} \Phi(1 - \Phi)$.
- l'interaction lipides/lipides: $\frac{kT}{2} \chi_{ll}(1 - \Phi)^2$.

Ces interactions traduisent l'attraction Van der Waals entre les différentes molécules. A priori, l'interaction Van der Waals décroissant rapidement (en $1/r^6$), il est probable que les différents coefficients χ_{ij} dépendent de la géométrie de l'ancras (par le nombre de premiers voisins par exemple), et pas seulement de sa surface. Ainsi, si le détail de l'ancras n'intervient pas au niveau de l'entropie de mélange, elle apparaît dans l'énergie d'interaction entre les deux composants de la membrane.

L'énergie de mélange

$$E_{mix} = E(\Phi) - \Phi E(1) - (1 - \Phi)E(0)$$

est alors:

$$E_{mix} = kT \chi_l \Phi(1 - \Phi)$$

où χ_l est un paramètre qui mesure l'interaction effective entre les lipides et les ancras:

$$\chi_l = \chi_{Al} - \frac{1}{2}(\chi_{ll} + \chi_{AA})$$

L'énergie libre de mélange par site des ancras est donc, en unité de kT :

$$F = \chi_l \Phi(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \quad (2.11)$$



Le deuxième coefficient du viriel pour (2.11) est alors défini comme:

$$v = \frac{1}{2} - \chi_l$$

Si $v < 0$, l'interaction à deux corps entre les ancrés et les lipides est répulsive. On se place dans ce cas ($\chi_l > 1/2$) qui favorise la séparation de phase dans le plan de la membrane.

2.7 Démixtion d'une brosse

Pour une brosse de polymères greffée avec des ancrés de taille qa sur une membrane dont les lipides ont une aire a , l'énergie par site (d'aire a) et par unité de kT , est:

$$F^{site} = \frac{n}{q} \left(\frac{b^2}{qa} \right)^{5/6} \Phi^{11/6} + \chi_l \Phi(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \quad (2.12)$$

Chaque chaîne contient n monomères de taille b , et est ancrée grâce à un polylipide d'aire qa . Φ est la densité des ancrés. (2.12) fait apparaître un indice de polymérisation «renormalisé»:

$$n_* \equiv n \left(\frac{b^2}{qa} \right)^{5/6} \quad (2.13)$$

n_* est le nombre de monomères ramenés à l'unité de longueur définie par les ancrés.

La brosse homogène est stable tant que $\frac{\partial^2 F^{site}}{\partial \Phi^2} > 0$. Mais cette condition n'est vérifiée que pour les petites valeurs du paramètre d'interaction χ_l :

$$\chi_l < \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{55}{36} \frac{n_*}{q} \Phi^{-1/6} + \frac{1}{q\Phi} + \frac{1}{1 - \Phi} \right) \quad (2.14)$$

Au-delà de χ_c , la brosse de polymère se scinde en deux phases: une phase dense, qui est une brosse, et une phase diluée. La position du point critique dépend du rapport d'aire q entre une ancre et un lipide. Deux effets s'additionnent pour donner ce résultat:

- du point de vue du polymère, lorsque q est petit ($q \simeq 1$), rapprocher deux brins de polymère coûte très cher en raison de l'autoévitement des monomères. Par contre, lorsque q est plus grand, les monomères de brins voisins interagissent nettement moins, et le χ_l nécessaire pour regrouper les ancrés peut prendre des valeurs accessibles pour le système qui nous intéresse[43] ($\chi_l \sim kT$, voir fig. 2.5).
- par ailleurs, d'un point de vue entropique, la démixtion est facilitée si les deux types de lipides sont de taille différente. Les variations de l'entropie de mélange entre la phase homogène et le système biphasique sont moindres (terme en $\frac{\Phi}{q} \ln \Phi$ dans (2.10)).

Remarque: la valeur choisie pour la longueur du monomère «physique» (qui correspond à la longueur caractéristique sur laquelle le polymère est considéré rigide) est issue du Polymer Handbook[12]. Les longueurs de Kuhn généralement prédites par les théoriciens[1] sont

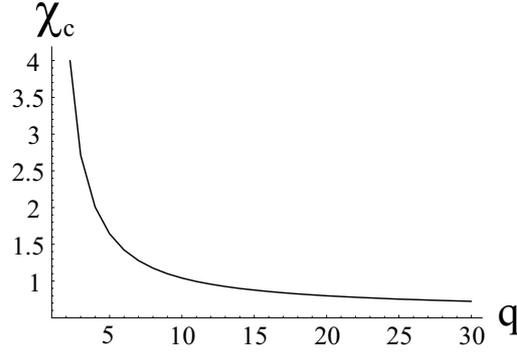


FIG. 2.5 – Evolution du point critique de la démixture d'une brosse avec le rapport d'aire q de l'ancre (aire d'un lipide $a = 60\text{\AA}^2$, taille du monomère $b = 3\text{\AA}$, indice de polymérisation $n = 60$).

plus élevées (de l'ordre de 10\AA). Les estimations théoriques ne semblent pas concorder avec les mesures, lesquelles déterminent ce paramètre à partir des mesures de rayon de gyration. Nous avons préféré une donnée expérimentale plutôt que les prédictions théoriques, mais dans tous les cas, la valeur de b n'intervient jamais dans ce travail de manière isolée. Seul le rapport b^2/a importe. Il suffit alors de modifier le choix de a (aire d'un lipide) en conséquence.

Si l'on greffe N_{tot} chaînes sur une membrane de surface S_{tot} , quelle est la quantité de matière contenue dans chaque phase?

L'énergie s'écrit $F = F(N_1, N_2, S_1, S_2)$, si bien que le minimum d'énergie correspond à l'équilibre chimique et mécanique des deux phases:

$$\begin{aligned} \mu_1 = \mu_2 \quad \text{avec} \quad \mu_i &= \frac{\partial F_i^{tot}}{\partial N_i} = q \frac{\partial F_i^{site}}{\partial \Phi_i} \\ \Pi_1 = \Pi_2 \quad \text{avec} \quad \Pi_i &= -\frac{\partial F_i^{tot}}{\partial S_i} = \frac{\Phi_i^2}{a} \frac{\partial (F_i^{site}/\Phi_i)}{\partial \Phi_i} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Suivant la densité de greffage, la phase diluée est décrite par deux modèles distincts: tant que $\Phi_2 > n_*^{-6/5}$, les chaînes restent comprimées latéralement (l'espacement entre deux ancres est plus petit que le rayon «naturel» de gyration R_F), et la phase diluée peut être décrite comme une brosse peu dense. Par contre, dès que $\Phi_2 < n_*^{-6/5}$, l'espacement entre les ancres est tel que les différentes chaînes n'interagissent plus: le modèle de brosse cesse d'être une bonne description du système. La phase diluée est maintenant dans une conformation de type «champignon», c'est-à-dire que chaque chaîne est gonflée et ignore la présence des autres. Son énergie est alors:

$$\frac{F_2^{site}}{kT} = \frac{\Phi_2}{q} + \chi_l \Phi_2 (1 - \Phi_2) + \frac{\Phi_2}{q} \ln \Phi_2 + (1 - \Phi_2) \ln(1 - \Phi_2) \quad (2.16)$$



La condition d'équilibre (2.15) devient, dans le cas de la coexistence brosse dense/brosse diluée:

$$\begin{aligned} \frac{11}{6} \frac{n_*}{q} \Phi_1^{5/6} + \frac{1}{q} \ln \Phi_1 - \ln(1 - \Phi_1) - 2\chi_l \Phi_1 &= \frac{11}{6} \frac{n_*}{q} \Phi_2^{5/6} + \frac{1}{q} \ln \Phi_2 - \ln(1 - \Phi_2) - 2\chi_l \Phi_2 \\ \frac{5}{6} \frac{n_*}{q} \Phi_1^{11/6} + \frac{\Phi_1}{q} - \ln(1 - \Phi_1) - \Phi_1 - 2\chi_l \Phi_1 &= \frac{5}{6} \frac{n_*}{q} \Phi_2^{11/6} + \frac{\Phi_2}{q} - \ln(1 - \Phi_2) - \Phi_2 - 2\chi_l \Phi_2 \end{aligned}$$

alors que la coexistence brosse dense/champignon est décrite par:

$$\begin{aligned} \frac{11}{6} \frac{n_*}{q} \Phi_1^{5/6} + \frac{1}{q} \ln \Phi_1 - \ln(1 - \Phi_1) - 2\chi_l \Phi_1 &= \frac{1}{q} + \frac{1}{q} \ln \Phi_2 - \ln(1 - \Phi_2) - 2\chi_l \Phi_2 \\ \frac{5}{6} \frac{n_*}{q} \Phi_1^{11/6} + \frac{\Phi_1}{q} - \ln(1 - \Phi_1) - \Phi_1 - 2\chi_l \Phi_1 &= \frac{\Phi_2}{q} - \ln(1 - \Phi_2) - \Phi_2 - 2\chi_l \Phi_2 \end{aligned}$$

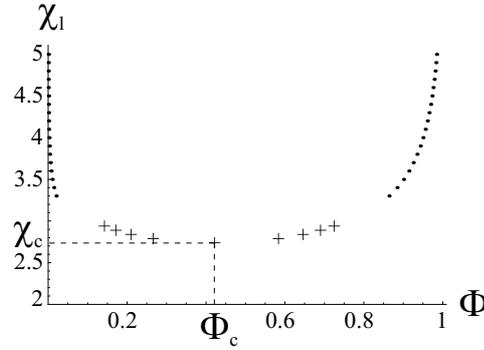


FIG. 2.6 – Coexistence entre une brosse et une solution diluée de brosse (+) ou de champignons (·). Le point critique se trouve en $\chi_c = 2.7$. ($a = 60\text{\AA}^2$, $b = 3\text{\AA}$, $n = 60$, $q = 3$)

La résolution de (2.15) montre qu'au voisinage du point critique, la brosse démixte en une brosse dense qui coexiste avec une brosse diluée (fig. 2.6). Par contre, dès que $\chi_l kT$ devient de l'ordre quelques kT ($3kT$ dans l'exemple traité), la phase diluée est une phase champignon dont la densité devient très rapidement faible.

3

Déformation d'une membrane sous une brosse de polymère

La brosse est une conformation défavorable pour le polymère. Les chaînes interagissent fortement, et sont donc très étirées. Si les ancres sont immobilisées, la brosse de polymère exerce des couples mécaniques sur la membrane: elle essaie de la courber afin d'obtenir un plus grand volume par chaîne et de réduire l'interaction entre les brins.

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la réponse de la membrane aux moments exercés par les polymères. Le but est d'extraire des échelles caractéristiques de déformation en fonction des échelles d'énergie en jeu. En particulier, nous distinguerons deux cas, suivant que la courbure est la contribution dominante qui résiste à la flexion imposée par les polymères, ou bien plutôt la tension de surface.

Dans la suite du manuscrit, les énergies seront toujours exprimées en unité de kT .

3.1 Energie d'une brosse de polymère greffée sur une surface courbée

Dans un premier temps, on a besoin de quantifier les moments exercés par la brosse de polymère sur la membrane. Il convient donc de calculer son énergie en fonction du rayon de courbure. Comment sont modifiées (2.4) et (2.9) lorsque le support est courbé?

3.1.1 Brosse greffée sur une surface courbée

La théorie des blobs et le modèle d'Alexander-de Gennes permettent tous deux d'aborder cette question.

Un calcul identique à celui exposé au paragraphe 2.4.1 conduit à l'expression champ moyen



(Alexander-de Gennes) de l'énergie d'une brosse greffée sur une portion de sphère de rayon R [75]. Pour de petites hauteurs de brosse ($L \ll R$), l'énergie, par site et par unité de kT , est:

$$F_b \simeq F_0 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{L_0}{R} + \frac{8}{27} \frac{L_0^2}{R^2}\right) \quad (3.1)$$

F_0 est ici l'énergie par unité de site et de kT d'une brosse plane: $F_0 \simeq \frac{n}{q} \left(\frac{b^2}{qa}\right)^{2/3} \Phi^{5/3}$, et L_0 la hauteur de la brosse plane: $L_0 \simeq n_* \Phi^{1/3} \sqrt{qa}$.

La théorie des blobs appliquée à une géométrie sphérique (modèle de Daoud Cotton[19]) conduit pour sa part à l'expression suivante de l'énergie (toujours en unité de site et de kT):

$$\begin{aligned} F_b &\simeq F_0 \frac{R}{L_0} \ln\left(1 + \frac{L_0}{R}\right) \\ &\simeq \frac{\Phi^{3/2}}{q} \frac{R}{\sqrt{qa}} \ln\left(1 + n_* \Phi^{1/3} \frac{\sqrt{qa}}{R}\right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

R est le rayon de courbure moyen: $R = 1/|H|$, et de même que précédemment, L_0 et F_0 sont les paramètres de la brosse plane exprimés cette fois à l'aide de la théorie des blobs: $L_0 \sim n_* \Phi^{1/3} \sqrt{qa}$ et $F_0 \sim \frac{n_*}{q} \Phi^{11/6}$.

Pour une petite déformation, $L_0 \ll R$, ces deux expressions sont équivalentes aux coefficients numériques près. Elles sont toutes deux de la forme:

$$F \sim F_0 \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0^2}{R^2}\right) \quad (3.3)$$

Les signes sont ainsi les mêmes dans les deux approches (par contre, les coefficients numériques ont été posés égaux à 1), et comme attendu, la brosse favorise la déformation de la membrane. Cependant, (3.3) fait apparaître un minimum en $R \sim L_0$. Ce minimum est en fait un artefact du développement limité. L'expression «exacte» (qui ne suppose pas $L_0 \ll R$) (3.2) est, elle, monotone. Ce résultat correspond davantage à l'intuition: la brosse de polymère exerce des couples sur la membrane, et plus cette dernière est courbée, plus les chaînes ont un grand volume à leur disposition, donc plus leur énergie est basse. L'énergie de la brosse favorise par conséquent les très fortes courbures, et il faut cesser de croire le développement limité au-dessus d'un certain seuil ($L_0/R \simeq 3/13$ en théorie des blobs[64]).

A priori, l'expression (3.2) issue des blobs est plus satisfaisante que (3.1) puisqu'elle prend en compte l'écrantage de la répulsion entre monomères. Cependant, comme [83] le fait remarquer, ce modèle est limité aux courbures convexes: la théorie des blobs échoue pour décrire des polymères greffés sur une surface concave car la construction géométrique des blobs, qui suppose un empilement compact et sans recouvrement, mène à des incohérences au niveau de l'équilibre des forces. Si on ne veut pas présumer de l'orientation de la courbure, la théorie d'Alexander-de Gennes est donc plus appropriée.

3.1.2 Renormalisation des constantes élastiques

Dans notre problème, la brosse de polymère est greffée sur un seul feuillet de la membrane et introduit une asymétrie. Néanmoins, son action ne se limite pas à introduire une courbure spontanée, elle joue aussi sur les autres paramètres élastiques de la membrane[51, 64, 53, 24, 89].

Le calcul de l'énergie d'une brosse greffée sur une sphère et celui d'une brosse greffée sur un cylindre permettent de dissocier les contributions énergétiques de chacune des courbures principales. En effet, pour la sphère, la courbure moyenne H est donnée par $2H = c_1 + c_2 = 2/R$ et la courbure gaussienne est $K = c_1 c_2 = 1/R^2$, alors que pour le cylindre, $2H = 1/R$ et $K = 0$ car l'une des courbures est nulle. Les contributions à l'énergie de la rigidité κ et de la courbure gaussienne $\bar{\kappa}$ peuvent ainsi être différenciées.

Afin de ne pas présumer du sens de courbure de la membrane (convexe ou concave par rapport au polymère), on utilise pour décrire les polymères la théorie d'Alexander-de Gennes. L'énergie par unité de surface d'une brosse greffée sur une sphère est donc, à l'ordre 2 en L_0/R (l'énergie par unité de surface d'une brosse plane et l'énergie par site F_0 sont notées de manière identique dans le manuscrit, bien qu'il y ait un rapport a entre les deux) :

$$F_{sph} \simeq F_0 \left(1 - \frac{2 L_0}{3 R} + \frac{8 L_0^2}{27 R^2} \right) \quad (3.4)$$

Pour une surface cylindrique,

$$F_{cyl} \simeq F_0 \left(1 - \frac{1 L_0}{3 R} + \frac{2 L_0^2}{9 R^2} \right) \quad (3.5)$$

Par ailleurs, les énergies de courbure par unité de surface pour une sphère et un cylindre sont:

$$\begin{aligned} F_{sph} &= \frac{\kappa}{2} \left(\frac{2}{R} - c_0 \right)^2 + \frac{\bar{\kappa}}{R^2} + \sigma \\ F_{cyl} &= \frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R} - c_0 \right)^2 + \sigma \end{aligned} \quad (3.6)$$

L'identification entre (3.4), (3.5) et (3.6) permet alors de remplacer la contribution du polymère par une renormalisation des constantes élastiques:

$$\begin{aligned} \kappa_{eff} &= \kappa + \frac{4}{9} F_0 L_0^2 && \sim \kappa + n^3 \Phi^{7/3} \\ \bar{\kappa}_{eff} &= \bar{\kappa} - \frac{16}{27} F_0 L_0^2 && \sim \bar{\kappa} - n^3 \Phi^{7/3} \\ \kappa_{eff} c_{0eff} &= \kappa c_0 - \frac{1}{3} F_0 L_0 && \sim \kappa c_0 - n^2 \Phi^2 \\ \sigma_{eff} &= \sigma + F_0 - \frac{\kappa_{eff} c_{0eff}^2}{2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

En première approximation, l'énergie du polymère est donc une énergie de courbure. Les coefficients numériques dépendent de l'approche utilisée. Des résultats en champ moyen plus précis sont obtenus avec la théorie du champ autocohérent (SCF) et sont exposés dans



[89]. Les lois d'échelle restent néanmoins les mêmes. Cependant, (3.4) et (3.5) présentent un minimum en fonction de $1/R$. Ce point, déjà mentionné dans le paragraphe précédent est une limitation de l'approche par des développements limités: ces énergies devraient en effet varier de manière monotone avec le rayon de courbure, comme le suggèrent leurs expressions dans le formalisme des blobs (énergies par unité de site et de kT : $F_{sph} = F_0 R/L_0 \ln(1 + L_0/R)$ et $F_{cyl} = F_0 R/L_0((1 + L_0/R)^{3/8} - 1)$). La renormalisation des constantes élastiques trouve donc ses limites au niveau de ces minima[64]. Mais pour des R suffisamment grands, cette approche permet de modéliser notre système comme s'il s'agissait d'une membrane contenant deux zones, définies par deux jeux de constantes élastiques, ce qui est un problème déjà bien défriché dans la littérature[74, 104, 58, 5, 112, 113]. A un «détail» près cependant, *les constantes élastiques varient ici avec la densité*. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4 où nous verrons une conséquence de cette dépendance.

3.2 Brosse greffée sur une membrane libre: échelles caractéristiques de déformation

Les expressions (3.4) et (3.5) ou leur équivalent sans approximation montrent qu'une brosse de polymère favorise la courbure de la membrane. Si elle est greffée sur une *membrane libre*, n'ayant qu'une énergie de courbure, cette dernière s'oppose à la déformation. Le compromis entre les moments exercés par la brosse de polymère et la rigidité de la membrane définit alors une longueur caractéristique de déformation.

Petites déformations

L'énergie d'une brosse greffée sur une membrane libre de surface S est:

$$F_{libre} = F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S \quad (3.8)$$

Dans le cas le plus simple où l'on suppose que la quantité de matière ancrée sur la membrane est fixée, cette énergie possède un minimum qui dépend du ratio entre la rigidité de la membrane κ et la longueur des chaînes de polymères, caractérisée par l'indice de polymérisation effectif n_* . Un développement limité pour de petites déformations ($L_0 \ll R$) conduit à:

$$R_{libre} \simeq \frac{4}{3} L_0 \left(\frac{6\kappa}{F_0 L_0^2} + 1 \right) \sim \frac{\kappa}{n_*^2} \Phi^{-13/6} \quad (3.9)$$

où Φ est la densité de greffage. R_{libre} est le résultat de la compétition entre la brosse qui veut courber la membrane pour obtenir un maximum de volume pour chaque chaîne, et l'énergie de courbure qui y est défavorable. Pour que cette solution puisse être retenue, il faut que $L_0/R \ll 1$, donc que $\kappa/n_*^3 \gg 1$. Cela impose une longueur maximale à la chaîne de polymère.

L'angle d'ouverture de la membrane associé à R_{libre} , défini à partir de $S = 2\pi R^2(1 - \cos \theta)$, est alors approximativement:

$$\theta_{libre} \simeq \sqrt{\frac{S}{\pi R^2}} \sim \frac{n_*^2}{\kappa} \sqrt{S} \Phi^{13/6} \quad (3.10)$$

Bourgeoisement

Dès que

$$\frac{S}{4\pi R_{libre}^2} > 1 ,$$

l'angle (3.10) devient supérieur à π : la membrane forme des bourgeons. Le nombre de bourgeons est ainsi fixé par:

$$p = \frac{S}{4\pi R_{libre}^2} \sim S \frac{n_*^4}{\kappa^2} \Phi^{13/3} \quad (3.11)$$

Dans cette approche, on modélise le collier de bourgeons comme p sphères collées les unes aux autres. On ne s'occupe pas du raccordement précis entre les petites vésicules, et tout spécialement, on suppose que ces zones ne contribuent pas à l'énergie. Du point de vue expérimental, ces hypothèses sont contestables car un long tube entre les bourgeons est parfois observé[29]. La physique de la formation de ces tubes n'est pas encore élucidée.

Cependant, (3.11) conforte notre intuition: plus la membrane est rigide, plus elle s'oppose à toute déformation, et le nombre de bourgeons est faible. Par contre, de longues chaînes de polymères exercent un ensemble de couples importants et augmentent le nombre de bourgeons. La diminution de la densité diminue l'intensité des moments exercés par la brosse de polymère, puisque les chaînes gagnent en volume. Le nombre de bourgeons p diminue donc avec Φ , comme le montre (3.11).

Le paramètre qui gouverne la transition vers le bourgeoisement est donc S/R_{libre}^2 . La membrane se referme ainsi lorsque:

$$S_* = 4\pi R_{libre}^2 \sim \left(\frac{\kappa}{n_*^2} \Phi^{-13/6} \right)^2 \quad (3.12)$$

(3.12) définit par exemple la longueur de la chaîne nécessaire pour voir cette transition, ou la densité critique à partir de laquelle il y a bourgeoisement.

3.3 Brosse greffée sur une membrane reliée à un réservoir de lipides: rôle de la tension de surface

On considère maintenant une brosse de polymère greffée sur une membrane reliée à un réservoir de lipides (fig. 3.1). Dans ce problème, la brosse de polymère exerce toujours des couples mécaniques qui tendent à courber la membrane. Mais si cette dernière est reliée à un réservoir de lipides, la déformation sous le polymère induit une augmentation de la surface



totale. En plus du coût en courbure, il y a une énergie associée à l'augmentation de la surface, caractérisée par la tension de surface σ .

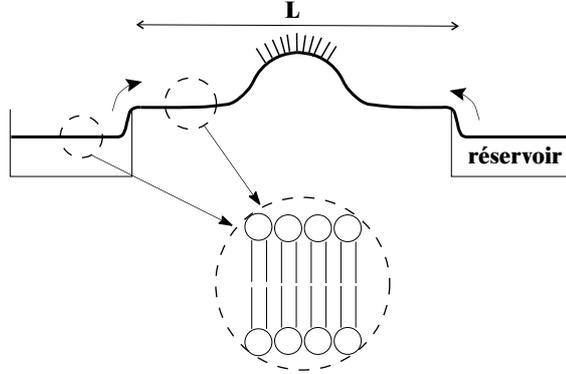


FIG. 3.1 – Membrane entre deux réservoirs de lipides

L'objet de ce paragraphe est d'évaluer le rôle de la tension de surface, comparé à une membrane libre. Pour ce faire, on considère que la brosse de polymère forme un «spot» sur la membrane. Dans ce problème, on interdit à la densité de s'ajuster, afin d'identifier les énergies en jeu sur une surface fixe où les contraintes s'appliquent. Cela revient à négliger la fluidité de la membrane sans pour autant ajouter une énergie de cisaillement entre les feuillettes. Dans ce paragraphe, la surface couverte par les chaînes de polymère est donc constante.

Remarque: par rapport aux modèles exposés au chapitre 1, si la membrane est une surface ouverte, le modèle ADE n'a plus de raison d'être. Il n'y a en effet pas d'étirement des feuillettes lié à la déformation, puisque ceux-ci piochent dans le réservoir la quantité de matière nécessaire pour que les lipides aient à leur disposition l'aire optimale (sect. 1.1.1). Le modèle que nous employons par la suite est donc le modèle de courbure spontanée, avec un terme de tension de surface:

$$F_{courb} = \frac{\kappa}{2} \int_S (2H - c_0)^2 dS + \bar{\kappa} \int_S K dS + \sigma \int_S dS \quad (3.13)$$

3.3.1 Modélisation de la déformation

Afin de pouvoir aborder le problème de manière analytique, on suppose que la membrane est reliée au réservoir à une distance L très grande devant la déformation induite par le polymère. Asymptotiquement, la membrane est plane, bien qu'on puisse, pour être plus réaliste, raffiner le modèle en imposant une tangente non nulle au raccordement du réservoir. Cette modification complique les calculs et n'apporte pas de phénomènes nouveaux, si bien que nous ne la prenons pas en compte.

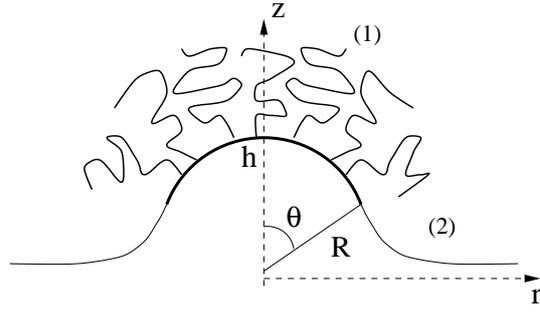


FIG. 3.2 – *Modèle de déformation de la membrane: la zone (1) sous le polymère est une portion de sphère.*

La portion de membrane où sont greffés les polymères définit la zone (1). La zone (2) ne contient aucune chaîne et permet de raccorder la membrane au plan. La forme de la membrane est obtenue par minimisation de l'énergie:

$$F = F_1 + F_2 \quad \text{où} \quad F_i = \frac{\kappa_i}{2} \int_{\text{zone}(i)} (2H - c_{0i})^2 dS + \sigma_i \int_{\text{zone}(i)} dS + \bar{\kappa}_i \int_{\text{zone}(i)} G dS$$

$H = (c_1 + c_2)/2$ est la courbure moyenne alors que $G = c_1 c_2$ est la courbure gaussienne. On utilise ici l'approximation des constantes renormalisées pour écrire l'énergie des polymères sous la forme d'un hamiltonien de courbure. Les constantes élastiques ne sont donc pas les mêmes dans les deux zones et sont différenciées par l'indice i . Entre autre, les constantes élastiques gaussiennes $\bar{\kappa}_i$ ne sont pas identiques dans les deux zones, et le théorème de Gauss-Bonnet, qui stipule que le terme énergétique gaussien ne dépend que du genre topologique, ne s'applique pas ici. Par ailleurs, comme la densité de la brosse est constante, κ_1 , c_{01} et $\bar{\kappa}_1$ sont bien des constantes.

Moyennant l'approximation des petites déformations ($\dot{z}_i \ll 1$), la forme de la membrane $z_i(r)$ qui minimise l'énergie, vérifie alors dans chaque zone (i) l'équation suivante:

$$\frac{d}{dr} \left(\dot{z}_i + \frac{\ddot{z}_i}{r} - z_i \left(\frac{1}{r^2} + \frac{\sigma_i}{\kappa_i} \right) \right) = 0 \quad (3.14)$$

A (3.14), s'ajoutent des conditions aux limites au point de raccordement des deux zones.

Une telle approche n'est cependant cohérente que si nous utilisons la théorie Alexander-de Gennes pour évaluer les constantes renormalisées. Bien que la courbure soit a priori convexe sous le spot de polymères, la description à l'aide des blobs est incompatible avec une approche variationnelle de la forme de la membrane: la taille des blobs ne varie plus en loi d'échelle avec l'altitude. Dans ces conditions, puisque l'analyse Euler-Lagrange introduit une grande complexité calculatoire tout en surestimant l'énergie des polymères, nous choisissons de modéliser la déformation sous la brosse (zone 1) par une portion de sphère (qui ne vérifie



pas (3.14)) et d'utiliser la théorie des blobs (fig.3.2):

$$z_1(r) = h - R + \sqrt{R^2 - r^2} \quad (3.15)$$

Par contre, l'allure de la zone (2) est obtenue en résolvant (3.14):

$$z_2(r) = \xi \left(A \ln \frac{r}{\xi} + BI_0 \left(\frac{r}{\xi} \right) + CK_0 \left(\frac{r}{\xi} \right) + D \right) \quad (3.16)$$

I_0 et K_0 sont les fonctions de Bessel imaginaires d'ordre 0. ξ est la longueur caractéristique d'échappement de la membrane. Elle est définie par:

$$\xi = \sqrt{\frac{\kappa}{\sigma}} \quad (3.17)$$

Elle correspond approximativement à la distance nécessaire à la membrane pour compenser une déformation et redevenir plane. Elle représente ainsi la longueur de corrélation de la membrane: une perturbation de longueur d'onde grande devant ξ induit une réponse dominée par la tension de surface alors que si la longueur d'onde est petite devant ξ , la réponse est dominée par la courbure.

Les conditions aux limites en $r \rightarrow \infty$ fixent $A = 0$, $B = 0$ et $D = 0$. On impose par ailleurs la continuité de la courbe et de sa tangente au raccordement avec la zone (1), en $r_1 = R \sin \theta$. Ces conditions de continuité permettent de déterminer C et h :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\tan \theta}{K_1(r_1/\xi)} \\ h &= \xi \tan \theta \frac{K_0}{K_1} \left(\frac{r_1}{\xi} \right) + R(1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

où K_i est la fonction de Bessel imaginaire d'ordre i .

L'énergie totale du système est ainsi, si $\dot{z}_2 \ll 1$:

$$\begin{aligned} F_{tot} \simeq & F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S \\ & + \pi\kappa \int_{r_1}^{\infty} \left(\ddot{z}_2 + \frac{\dot{z}_2}{r} \right)^2 r dr + 2\pi\sigma \left(\int_{r_1}^{\infty} \sqrt{1 + \dot{z}_2^2} r dr - \int_{\sqrt{\frac{S}{\pi}}}^{\infty} r dr \right) \quad (3.18) \end{aligned}$$

Le dernier terme est l'énergie associée à la tension de surface. Elle correspond à l'augmentation de la surface de la membrane lorsque celle-ci se déforme, comparée à la surface plane.

Cette dernière expression n'utilise plus le formalisme de la renormalisation des constantes élastiques car il n'apporte pas de grande simplification une fois que l'on suppose la forme sphérique de la zone (1). On s'affranchit ainsi de la limitation pour le rapport L_0/R qu'impose ce formalisme. Par ailleurs, la courbure gaussienne n'intervient pas dans (3.18): en effet, $\bar{\kappa}_i$ est une constante de la membrane et est maintenant identique dans les deux zones. Le

théorème de Gauss-Bonnet s'applique donc: la courbure gaussienne intervient dans l'énergie comme un terme constant qui ne dépend que de la topologie de la membrane (qui est toujours la même ici).

Remarque: supposer que les constantes élastiques de la membrane sont les mêmes dans les deux zones est en fait une approximation. La présence des ancres des chaînes polymères, molécules différentes des lipides d'origine, modifie les constantes élastiques. Celles-ci dépendent alors de la densité. Cette dernière approximation se trouvera en fait justifiée au chapitre 4, où nous montrerons que l'effet des ancres sur les constantes élastiques peut être négligé si les chaînes sont suffisamment longues.

La minimisation de (3.18) conduit à dégager deux cas limites, suivant la valeur du rapport r_1/ξ :

- si $r_1/\xi \ll 1$, pour de petites déformations, cette condition devient semblable à la condition $S \ll \pi\xi^2$: la courbure de la zone (1) domine donc l'effet de la tension de surface.
- si $r_1/\xi \gg 1$, la tension de surface domine et conduit à des déformation d'ampleur comparable à la taille de l'îlot de polymère.

3.3.2 $R \sin \theta \ll \xi$: déformation de grande ampleur

Cette hypothèse revient à dire que la longueur caractéristique de déformation dans la zone (2) est très grande devant la largeur de la protubérance sous le polymère. Une petite courbure sous le polymère mobilise donc beaucoup de surface pour la compenser.

Dans le cadre de cette hypothèse, l'énergie de courbure de la zone (2) devient:

$$\begin{aligned} F_{courb} &= \pi\kappa C^2 \int_{\frac{R \sin \theta}{\xi}}^{\infty} \left(\frac{K_0(u) + K_2(u)}{2} - \frac{K_1(u)}{u} \right)^2 u du \\ &\simeq \frac{\pi}{2} \kappa (\tan \theta)^2 \left(\frac{R \sin \theta}{\xi} \right)^2 \end{aligned}$$

tandis que l'énergie associée à la tension de surface est:

$$\begin{aligned} F_{tension} &= \sigma\pi\xi^2 \left(C^2 \int_{\frac{R \sin \theta}{\xi}}^{\infty} K_1(u)^2 u du + \int_{\frac{R \sin \theta}{\xi}}^{\sqrt{\frac{S}{\pi\xi^2}}} u du \right) \\ &\simeq -\pi\sigma\xi^2 (\tan \theta)^2 \left(\frac{R \sin \theta}{\xi} \right)^2 \ln \left(\frac{R \sin \theta}{\xi} \right) \end{aligned}$$

La tension de surface est donc le terme dominant de l'énergie de la zone (2). Ce résultat est attendu car l'hypothèse $R \sin \theta \ll \xi$ induit que la membrane de la zone (2) est très rigide:

elle se courbe peu, la déformation a lieu sur une grande échelle.

L'énergie totale s'écrit alors:

$$F_{tot} \simeq F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S - \pi\kappa(\tan \theta)^2 \left(\frac{R \sin \theta}{\xi} \right)^2 \ln \left(\frac{R \sin \theta}{\xi} \right) \quad (3.19)$$

L'hypothèse $R \sin \theta \ll \xi$ est valide pour de petites valeurs de tension de surface. En particulier, la limite $\sigma \rightarrow 0$ remplit cette condition. Or dans cette limite, l'énergie tend vers celle d'une membrane libre, donc le minimum aussi. On obtient donc le minimum de (3.19) au voisinage de (3.9):

$$R \simeq R_{libre} - \frac{2\kappa}{F_0 L_0} \frac{S}{\pi \xi^2} \ln \left(\frac{S}{\pi \xi^2} \right) \quad (3.20)$$

La tension de surface agit de manière perturbative sur la déformation ($S/(\pi \xi^2) \rightarrow 0$), elle rend plus difficile la courbure de la zone (1): $\theta \propto 1/R$ part de θ_{libre} pour les faibles valeurs de σ et décroît lorsque σ augmente (fig. 3.3).

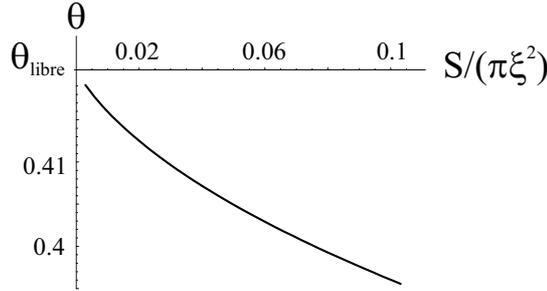


FIG. 3.3 – Variation de l'angle d'ouverture θ avec $S/(\pi \xi^2) \propto \sigma$. La limite $\sigma \rightarrow 0$ correspond au minimum de (3.8). ($\kappa = 20kT$, $n = 50$, $q = 3$, $a = 60\text{\AA}^2$, $b^2/a = 0.15$, $S = 100qa$.)

Comme la membrane est relativement rigide dans le cadre de l'hypothèse $R \sin \theta \ll \xi$, les déformations mobilisent beaucoup de surface et un îlot de polymère engendre la formation d'une protubérance très large devant la taille du spot de polymère (fig. 3.4). Dans cette situation, la déformation est donc de grande ampleur: une pointe se dresse, avec un chapeau de polymère.

3.3.3 $R \sin \theta \gg \xi$: une pustule sur la membrane

Lorsque $R \sin \theta \gg \xi$, la longueur caractéristique de déformation de la zone (2) est très petite devant la taille de la zone couverte par les polymères. Finalement, la déformation de la zone (1) ne doit pas modifier la zone (2) sur de grandes échelles. La seule énergie importante est celle associée à l'augmentation de la surface totale, engendrée par la courbure de la zone

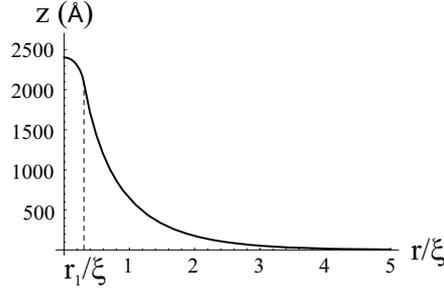


FIG. 3.4 – Allure de la membrane lorsque $\sigma = 0.00001kT/\text{Å}^2 = 4.10^{-3}mN/m$ et $S = 5000qa$. Cette forme est issue des équations (3.15) et(3.16).

(1).

En effet, l'énergie de courbure de la zone (2) est, moyennant l'hypothèse $R \sin \theta \gg \xi$:

$$F_{courb} \simeq \pi \kappa (\tan \theta)^2 \frac{R \sin \theta}{2\xi}$$

Cette énergie est importante ($R \sin \theta \gg \xi$) car la membrane est fortement courbée. D'un autre côté, la tension de surface est:

$$\begin{aligned} F_{tension} &\simeq \pi \kappa (\tan \theta)^2 \frac{R \sin \theta}{2\xi} + \sigma (S - \pi (R \sin \theta)^2) \\ &\simeq \pi \kappa (\tan \theta)^2 \frac{R \sin \theta}{2\xi} + \sigma \frac{S^2}{4\pi R^2} \end{aligned}$$

Le premier terme correspond à l'augmentation de la surface due à la courbure dans la zone du raccord, alors que le second terme est la surface qu'il faut mobiliser pour former une capsule sphérique à partir d'une membrane plane. Par ailleurs, $\pi \kappa (\tan \theta)^2 \frac{R \sin \theta}{2\xi}$ est négligeable devant $\sigma S^2 / (4\pi R^2)$ tant que notre modélisation est correcte, c'est-à-dire tant que $\theta < \pi/2$, si bien que l'énergie dominante de la zone (2) est uniquement due à la tension de surface et correspond à l'énergie nécessaire pour former une capsule sphérique à partir de la membrane plane (fig. 3.5).

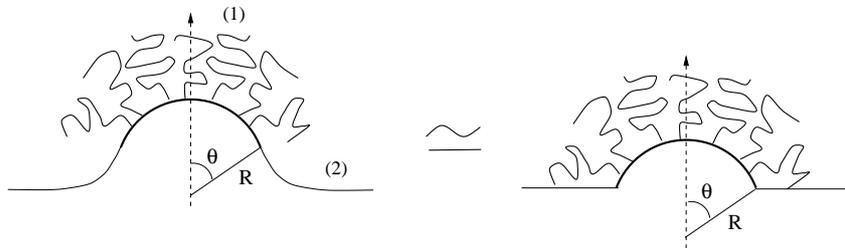


FIG. 3.5 – Conséquence de l'approximation $R \sin \theta \gg \xi$.

Les énergies en jeu au niveau du raccordement des deux zones sont ainsi négligeables. En effet, si $R \sin \theta \gg \xi$, la membrane est souple, et l'énergie dominante au niveau du raccord entre les deux zones est la courbure. Or la courbure locale est certes forte mais sur une très faible surface, ce qui la rend négligeable au regard des énergies de la zone (1).

L'énergie totale s'écrit donc maintenant:

$$F_{tot} \simeq F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S + \frac{\sigma S^2}{4\pi R^2} \quad (3.21)$$

Le minimum de cette énergie peut être interpolé à partir de celui de (3.8) en remplaçant κ par $\kappa + \frac{\sigma S}{8\pi}$ dans (3.9). On obtient alors:

$$R \simeq \frac{4}{3} L_0 \left(\frac{6\kappa + \frac{3\sigma S}{4\pi}}{F_0 L_0^2} + 1 \right) \quad (3.22)$$

R varie donc linéairement avec σ . Cette expression peut néanmoins se simplifier: l'hypothèse $R \sin \theta \gg \xi$ implique que la tension de surface domine la courbure ($8\pi\kappa \ll \sigma S$). L'angle θ de déformation est alors donné par:

$$\frac{1}{R} \propto \theta \simeq \frac{F_0}{\sigma} \frac{L_0}{R_{plat}}$$

où $R_{plat} = \sqrt{S/\pi}$ est le rayon de la phase brosse sur la membrane plane.

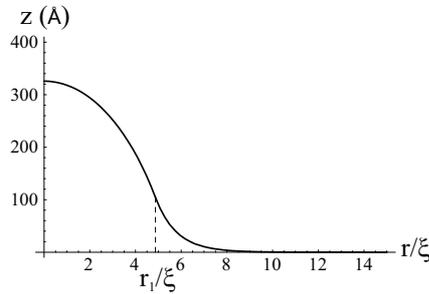


FIG. 3.6 – Allure de la membrane lorsque $\sigma = 0.002kT/\text{Å}^2 \simeq 0.8mN/m$ et $S = 5000qa$. Cette forme est issue des équations (3.15) et (3.16).

L'hypothèse $R \sin \theta \gg \xi$ conduit donc à des déformation locales, limitées à la taille du spot de polymère (fig. 3.6).

3.3.4 Rôle de la tension de surface dans le bourgeonnement

Pour une membrane libre, la naissance de bourgeons arrive dans la continuité de la déformation. Est-ce toujours le cas s'il y a une tension de surface?

L'énergie d'un collier de bourgeons est indépendante du rapport $R \sin \theta / \xi$ si on néglige l'énergie concentrée au voisinage de la connection entre les perles. Son énergie est ainsi:

$$F_b = F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S + \sigma S \quad (3.23)$$

La tension de surface n'a aucune influence sur le rayon et le nombre de perles. Le rayon est celui d'une membrane libre (3.9) et le nombre de perles est défini par $p = S / (4\pi R_{libre}^2)$. La tension de surface σ modifie seulement la valeur de l'énergie. On peut donc s'attendre à ce que, contrairement au cas de la membrane libre, la formation des bourgeons soit un processus discontinu.

Cas $R \sin \theta \ll \xi$

Lorsque la membrane est loin de bourgeonner ($S \ll 4\pi R^2$), dans le cadre de l'hypothèse $R \sin \theta \ll \xi$, l'énergie (3.19) se simplifie:

$$F \simeq F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S - \frac{\kappa S}{2R^2} \frac{S}{\pi \xi^2} \ln \left(\frac{S}{\pi \xi^2} \right) \quad (3.24)$$

Lorsque (3.24) atteint son minimum (3.20), l'expression de l'énergie devient alors:

$$F \simeq F_{libre} - \frac{\kappa S}{2\pi R_{libre}^2} \frac{S}{\pi \xi^2} \ln \left(\frac{S}{\pi \xi^2} \right)$$

où F_{libre} est l'énergie d'une membrane libre à l'équilibre (eq. (3.8)). La comparaison avec l'énergie d'un collier de bourgeons (3.23) montre que l'on passe de manière brutale d'une petite déformation à une succession de perles lorsque les énergies respectives de tension de surface deviennent comparables. La transition arrive ainsi lorsque:

$$\sigma_c S \sim \kappa \exp \left(-\frac{1}{\theta_{libre}^2} \right) \sim \kappa \exp \left(-\frac{\kappa^2}{n_*^4} \right) \quad (3.25)$$

Quand la rigidité de la membrane augmente, il devient de plus en plus difficile de former des bourgeons. (3.25) traduit cette situation: la transition arrive pour des valeurs de plus en plus faibles de la tension de surface. De même, lorsque la répulsion des chaînes de polymère croît (n_* augmente), courber la membrane devient plus facile et la valeur de σ augmente.

Cas $R \sin \theta \gg \xi$

Si $R \sin \theta \gg \xi$, l'énergie du système à l'équilibre est:

$$F \simeq F_{libre} + \frac{F_0 L_0}{4} S \left(\frac{1}{R_{libre}} - \frac{1}{R} \right)$$

où R est le rayon d'équilibre (3.22). Comme mentionné dans le paragraphe 3.3.3, $R_{libre} \ll R$, si bien que la comparaison avec l'énergie d'un collier de bourgeons conduit à la mise en évidence de la tension de surface critique:

$$\sigma_c S \simeq F_0 S \frac{L_0}{R_{libre}} \sim \frac{n_*^4 S}{\kappa} \quad (3.26)$$

La membrane est très souple, le passage vers les bourgeons est le résultat de la compétition entre la répulsion des chaînes de polymère et l'énergie nécessaire pour augmenter la surface de S (variation de la surface entre le plan et les bourgeons). Ainsi, plus les chaînes sont longues, plus la transition a lieu pour des valeurs élevées de σ .

En conclusion, la tension de surface introduit effectivement une discontinuité dans la transition vers le bourgeonnement.

3.4 Conclusion

Ce chapitre introduit un certain nombre d'échelles de longueur et d'énergie caractéristiques. Il met en évidence que pour une membrane reliée à un réservoir de lipides (qui est une première approche d'une vésicule comme nous le verrons au chapitre 4), deux cas limites peuvent être distingués:

- lorsque la courbure de la membrane est la contribution principale qui résiste aux polymères, le système est très proche d'une membrane «libre», sans tension de surface. La déformation dépend donc peu de σ , et consiste en *une pointe*, puisque ce cas correspond à une membrane très rigide ($R \sin \theta \ll \xi$).
- par contre, lorsque $R \sin \theta \gg \xi$, c'est la tension de surface qui s'oppose aux moments exercé par les polymères. La déformation est alors limitée à la capsule supportant les polymères.

Dans les deux cas, la présence de la tension de surface induit une discontinuité de la déformation au moment où la membrane bourgeonne: on passe brutalement d'une pointe ou d'une pustule à un collier de bourgeons.

4

Coexistence de phase sur une membrane déformable

Le chapitre précédent a permis de déterminer des échelles de longueur et d'énergie caractéristiques de la membrane lorsque cette dernière est soumise à une contrainte qui s'exerce sur une surface donnée. On prend maintenant à nouveau en compte la fluidité de la membrane. Cela introduit alors une variable supplémentaire: la densité du polymère peut s'ajuster, et la contrainte exercée par les polymères n'est plus concentrée sur une surface constante.

Pour une répartition homogène de polymères, diminuer la densité est favorable aux chaînes de polymères. L'interaction entre les brins est moins forte, si bien que la membrane peut se courber moins. Du point de vue des ancrés des polymères, abaisser la densité est entropiquement favorable mais cela induit un coût énergétique, résultat de l'immiscibilité des ancrés et des lipides de la membrane. Par ailleurs, cela nécessite d'augmenter la surface totale, ce qui est défavorable pour l'énergie de tension de surface. En conclusion, pour une membrane homogène, la diminution de la densité est, pour les fortes densités, le résultat du compromis entre l'énergie des polymères et la diminution de la courbure d'une part, confrontées d'autre part à l'augmentation de la tension de surface. Si on autorise les ancrés à se réorganiser, la courbure doit donc être moins forte que dans le chapitre 3.

Cependant, que se passe-t-il si la densité ne peut pas s'ajuster librement mais est contrainte par la coexistence entre plusieurs phases? L'objet de cette partie est d'étudier *le couplage entre la séparation de phase sur la membrane et la déformation* de celle-ci, en fonction des paramètres du polymère (longueur de chaîne n), des ancrés (degré d'immiscibilité mesuré par le paramètre de Flory χ_l) et de la membrane (tension de surface σ). On va montrer qu'il existe deux régimes: un régime de petites déformations, où la démixtion est très peu modifiée par la courbure, et un régime où la membrane bourgeonne et influe fortement sur la séparation de phase.

4.1 Le système

On a vu au chapitre 1 différents modèles pour décrire une vésicule. Les vésicules étant des surfaces fermées, le calcul des déformations est loin d'être évident. Par mesure de simplicité, nous choisissons non pas de nous occuper de la déformation qu'induirait ce même système sur une vésicule (ce qui serait pourtant directement confrontable aux quelques expériences[25, 106]), mais d'étudier une membrane asymptotiquement plane. Cela présente l'avantage de travailler au voisinage d'un plan, ce qui est analytiquement plus facilement abordable.

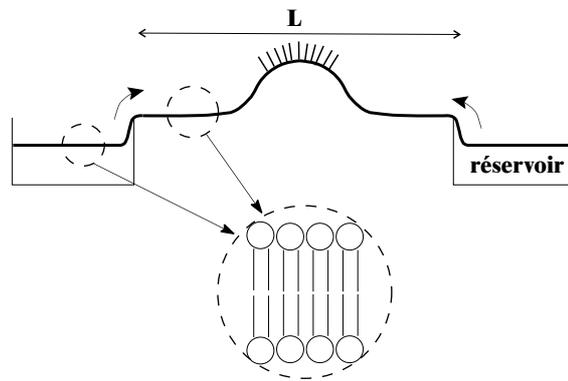


FIG. 4.1 – Membrane asymptotiquement plane entre deux réservoirs de lipides

Notre modélisation de la vésicule est donc identique au système décrit fig. 3.1 (rappel fig. 4.1). La membrane, de taille L très grande devant les longueurs caractéristiques de déformation, supporte une solution de polymères greffés qui a démixté en une phase brosse (dense) et une phase champignon (diluée). Lorsque la membrane se déforme sous l'action des polymères, la surface totale s'agrandit en puisant des lipides dans le réservoir. Cette opération coûte σ par unité de surface. Le paramètre σ est donc ici le potentiel chimique de la membrane. Pour une vésicule, cette quantité est remplacée par la tension de surface. Cette dernière représente l'énergie nécessaire pour puiser de la surface dans les fluctuations de la membrane. Elle est donc une quantité variable, qui dépend de la déformation. Dans le cas d'une vésicule, les valeurs caractéristiques de la tension de surface sont généralement faibles, de 0 à quelques mN/m [50, 87] (unité équivalente dyn/cm). Nous utiliserons ces ordres de grandeur par la suite.

L'objectif est maintenant de comprendre le couplage entre la densité du polymère et la courbure. Au chapitre 3, on a étudié la déformation d'une membrane sous un îlot gelé de polymère. On a vu qu'un amas de polymère engendrait la courbure de la membrane. On va

maintenant s'intéresser au cas extrême complémentaire, où la densité du polymère s'ajuste à une déformation donnée: si la membrane est courbée mais rigide, comment s'organisent les polymères? Une fois appréhendés ces cas limites, nous nous intéresserons au couplage entre la déformation et la densité, à la rétroaction de l'un sur l'autre.

4.2 Influence de la courbure sur la séparation de phase: cas d'une membrane rigide

Supposons que la membrane ait une forme quelconque et qu'elle soit rigide. C'est par exemple le cas pour une vésicule ayant une forte tension de surface (vésicule gonflée, donc quasi sphérique). Sur cette membrane, se trouvent ancrés des polymères. L'interaction des points d'ancrage avec le reste des lipides (paramètre de Flory χ_l) est telle qu'il y a séparation de phase sur la membrane plane. On suppose qu'il se forme une brosse de polymère qui coexiste avec une phase diluée de champignons.

L'objet de ce paragraphe est de déterminer l'influence de la courbure sur la séparation de phase. On va montrer que la courbure renforce la séparation de phase, la phase brosse devenant de plus en plus concentrée alors que la phase champignon se dilue.

La membrane est décrite par son rayon de courbure local moyen $R = 1/2(1/c_1 + 1/c_2)$. On suppose que la membrane est courbée selon une portion de sphère, et on utilise la théorie des blobs pour évaluer son énergie. L'intérêt de cette théorie est qu'elle prend en compte l'écrantage des interactions, et qu'elle ne surestime pas la contribution des polymères à l'énergie.

Dans ce formalisme, l'énergie par site de la brosse de polymère de densité Φ_b est, au deuxième ordre en L_0/R :

$$F_b \simeq F_0(\Phi_b) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{L_0(\Phi_b)}{R} + \frac{1}{3} \frac{L_0(\Phi_b)^2}{R^2}\right) + \chi_l \Phi_b (1 - \Phi_b) + \frac{\Phi_b}{q} \ln \Phi_b + (1 - \Phi_b) \ln(1 - \Phi_b) \quad (4.1)$$

$L_0 \simeq n_* \Phi_b^{1/3} \sqrt{qa}$ est la hauteur de la brosse plane de densité Φ_b . Par ailleurs, la brosse coexiste avec une phase champignon. Si on suppose que la déformation n'affecte pas le polymère dans cette phase diluée, l'énergie par site des chaînes est:

$$F_c \simeq \frac{\Phi_c}{q} + \chi_l \Phi_c (1 - \Phi_c) + \frac{\Phi_c}{q} \ln \Phi_c + (1 - \Phi_c) \ln(1 - \Phi_c) \quad (4.2)$$

De même qu'au chapitre 2, le système est à l'équilibre lorsqu'il y a équilibre chimique et mécanique:

$$\mu_b(\Phi_b, R) = \mu_c(\Phi_c) \quad (4.3)$$

$$\Pi_b(\Phi_b, R) = \Pi_c(\Phi_c) \quad (4.4)$$

$\mu_i = \frac{\partial F_{\text{tot}}}{\partial N_i} kT = q \frac{\partial F_i}{\partial \Phi_i} kT$ est le potentiel chimique de la phase i . (4.3) traduit l'absence de flux de matière d'une phase vers l'autre à l'équilibre. $\Pi_i = -\frac{\partial F_{\text{tot}}}{\partial S_i} kT = a \Phi_i^2 \frac{\partial F_i / \Phi_i}{\partial \Phi_i} kT$ est la pression osmotique. (4.4) exprime l'équilibre des forces de pression à la jonction entre les deux phases. La résolution de ce système conduit aux variations de la densité avec la courbure. On effectue le calcul au voisinage du plan, de sorte que l'on pose:

$$\Phi_i = \Phi_i^0 + \delta \Phi_i$$

où Φ_i^0 fait référence à la densité de la phase i sur une surface plane. Si on suppose que la ségrégation entre les deux phases est forte, $\Phi_b^0 \sim 1$ et $\Phi_c^0 \ll 1$, et on obtient:

$$\begin{aligned} \delta \Phi_b &\simeq (1 - \Phi_b^0) F_0(\Phi_b^0) \left(\frac{7}{12} \frac{L_0(\Phi_b^0)}{R} - \frac{1}{2} \frac{L_0^2(\Phi_b^0)}{R^2} \right) \\ \delta \Phi_c &\simeq q \Phi_c^0 F_0(\Phi_b^0) \left(-\frac{5}{12} \frac{L_0(\Phi_b^0)}{R} + \frac{1}{3} \frac{L_0^2(\Phi_b^0)}{R^2} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

La densité de la phase brosse a donc tendance à augmenter avec les fortes courbures, alors que la phase champignon devient de plus en plus diluée. Par ailleurs, malgré l'augmentation de la densité, l'énergie de la phase brosse favorise les petits rayons de courbure ($\delta F_b \simeq -\frac{1}{2} \frac{F_0 L_0}{R}$ à l'ordre le plus bas – cf (4.1)–). En effet, la séparation de phase est plus forte lorsque le rayon de courbure est petit (densités plus extrêmes): la brosse a alors tout intérêt à se placer sur les zones de fortes courbures afin d'obtenir à la fois le resserrement de ses ancrés et un volume disponible plus grand pour chaque chaîne, grâce à la courbure.

Il faut noter que l'attraction des ancrés n'intervient pas à cet ordre du développement limité. Le regroupement de la phase dense est le fait des chaînes de polymère seules. Effectivement, la pression de la brosse de polymère Π_b diminue avec la courbure. L'équilibre mécanique impose que la pression des champignons diminue à son tour. Ceci a pour conséquence d'abaisser la densité de phase champignon, et donc d'augmenter la densité de la phase brosse d'après l'égalité des potentiels chimiques (voir chap. 2 et fig. 2.6).

Ce calcul simplifié montre ainsi que sur une membrane rigide, la phase brosse va prendre place sur les zones de fortes courbures, et sa densité va en être d'autant augmentée.

Ce résultat ressemble beaucoup à celui exposé par Seifert[101]: si une vésicule est formée de deux types de lipides a priori miscibles mais introduisant une courbure spontanée différente, leur densité respective s'ajuste en fonction de la courbure. A l'extrême, lorsqu'il y a bourgeonnement, les espèces sont séparées, chacune étant dans un bourgeon. La similarité des résultats n'est pas étonnante si on considère que les champignons forment un type et la brosse l'autre type. On a vu que la brosse introduisait une courbure spontanée (voir (3.7)) et on a supposé que ce n'était pas le cas pour les champignons. Cependant, contrairement à [101], la dépendance des constantes élastiques avec la densité est prise en compte, et pas seulement

par un couplage avec la courbure spontanée (dans [101], les particules n'interagissent pas hormis un couplage de la forme $c_0(\Phi_1 - \Phi_2)$ pour la courbure spontanée. Les autres paramètres élastiques sont constants). La comparaison avec le travail de Seifert[101] incite à penser que ce phénomène de séparation de phase engendré par la courbure vient de l'introduction d'une courbure spontanée plus importante par l'une des phase (ici la phase brosse), la modification des autres constantes élastiques ne perturbant pas le comportement qualitatif.

Les calculs précédents montrent que la densité de la phase brosse augmente avec la courbure alors que la phase champignon devient de plus en plus diluée. Comment évoluent maintenant la surface de chaque phase et le nombre de chaînes en fonction de la courbure?

On appelle S_0 la surface totale de la membrane et $N_0 = N_b + N_c$ le nombre total de chaînes de polymère. La densité moyenne en ancre est $\Phi_0 = N_0 qa/S_0$. Si $\alpha = S_b/S_0$ est la fraction de surface couverte par la brosse, la conservation du nombre total de chaînes implique:

$$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi_c}{\Phi_b - \Phi_c} \simeq \frac{\Phi_0 - \Phi_c}{\Phi_b}$$

Le nombre de chaînes dans chaque phase est alors:

$$\begin{aligned} N_b &\simeq \frac{S_0}{qa}(\Phi_0 - \Phi_c) \\ N_c &= N_0 - N_b \end{aligned}$$

Comme Φ_c diminue avec la courbure, le nombre de chaînes dans la phase brosse est plus important pour une membrane courbée que pour une membrane plane. La courbure induit donc le transfert des chaînes de polymère vers la phase dense. En conclusion, ce modèle indique que si on parvient à imposer une courbure locale très forte, on transforme un système où coexistent deux phases en une seule phase homogène dense: toutes les chaînes sauf une quantité infinitésimale se retrouvent dans la phase dense, masquant la présence de la phase diluée. Cependant, cette phase dense est de *taille finie*, la répartition des polymères n'est donc pas homogène sur la membrane: on garde la trace de la séparation de phase via la taille finie de la phase dense.

4.3 Petites déformations pour une membrane supportant la coexistence de phase brosse/champignon

Le paragraphe précédent montre que sur une membrane rigide et courbée, les deux phases de polymère se réajustent avec la courbure: les chaînes migrent de la phase champignon vers la phase brosse, qui se place dans les zones de forte courbure.

Par ailleurs, on a vu au chapitre 3 qu'à densité fixée, la déformation de la membrane s'ajuste à la répartition des polymères: la brosse de polymère exerce en effet un moment sur la membrane, car ses ancrés s'attirent alors que les brins de polymères se repoussent. La membrane

a donc tendance à se courber sous les zones de forte densité afin de laisser plus d'espace aux chaînes.

Que se passe-t-il si les deux variables, forme et densité, sont dépendantes l'une de l'autre?

4.3.1 Modélisation

Comme au chapitre 3, nous modélisons la déformation sous la brosse de polymère par une portion de sphère (fig. 3.2 ou 4.2). La zone (2) est maintenant couverte par des chaînes en phase champignon. On suppose néanmoins que la phase champignon est suffisamment diluée pour ne pas induire de couple mécanique sur la membrane (en d'autres termes, l'énergie de la phase champignon ne dépend pas du rayon de courbure). Cette hypothèse est réaliste car les champignons, n'induisent qu'une perturbation sur une distance caractéristique de la taille du polymère [10, 51].

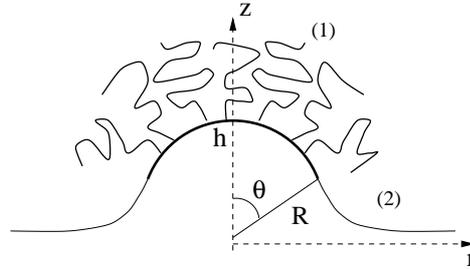


FIG. 4.2 – *Modèle de la déformation. La phase dense se trouve sur une portion de sphère.*

Pour une membrane libre, l'ajustement de la densité permet de diminuer la courbure, puisque les couples exercés par la phase brosse sont moins forts. Diminuer la densité est donc énergétiquement favorable pour les deux partis (le polymère et la membrane). Seuls les ancres, qui ont une interaction attractive, sont en posture défavorable. Par contre, si la membrane possède une tension de surface, l'abaissement de la densité, qui est favorable au polymère et à la courbure, implique l'augmentation de la surface. La tension de surface s'oppose donc à la diminution de la densité.

Pour visualiser la compétition entre la tension de surface et l'ajustement de la densité, on se focalise alors sur le cas particulier où

$$R \sin \theta \gg \xi$$

Le chapitre 3 nous a en effet montré que dans ce cas, la tension de surface joue un rôle prépondérant. Le paramètre de contrôle de la déformation est donc la tension de surface σ . La grandeur σ correspond en fait à l'énergie nécessaire pour puiser une unité de surface de

membrane dans un réservoir situé sur le contour de la membrane, à une distance très grande devant la dimension caractéristique de la déformation (fig. 4.1).

Avec ce modèle de déformation (fig. 4.2), les équations de la forme de la membrane sont les mêmes qu'au chapitre 3 (eq. (3.15) et (3.16)). Par ailleurs, l'approximation $R \sin \theta \gg \xi$ modélise une membrane très souple (par rapport à la tension de surface), si bien qu'on peut «oublier» dans le calcul de l'énergie la portion de membrane de la zone (2) qui compense la déformation de la zone (1) (fig. 3.5). Cette approximation permet du même coup de généraliser notre modèle à des déformations importantes: l'angle θ n'a pas besoin d'être petit pour pouvoir appréhender les calculs, il varie entre 0 et π . Ce modèle permet ainsi dans une certaine mesure de visualiser s'il y a lieu la fermeture continue d'un bourgeon (notre approximation ne permet cependant pas de décrire la fermeture complète puisqu'il faut que la largeur du col reste grande devant ξ).

Lorsque le polymère induit la formation d'une capsule sphérique de rayon R et d'angle θ , l'augmentation de la surface totale est:

$$\Delta S_{tot} = S_b - \pi(R \sin \theta)^2 = \frac{S_b}{2}(1 - \cos \theta) = \frac{S_b^2}{4\pi R^2} \quad (4.6)$$

S_b est la surface couverte par le polymère en phase brosse et correspond à la surface de la zone (1) (elle dépend donc de la densité de greffage du polymère). L'énergie totale de ce système s'écrit ainsi:

$$F_{tot} = F_b(\Phi_b, R)S_b + F_c(\Phi_c)S_c + \frac{2\kappa}{R^2}S_b + \sigma \Delta S_{tot} \quad (4.7)$$

où F_b et F_c sont définies par les équations (4.1) et (4.2). On se restreint par la suite à l'hypothèse $L_0 \ll R$ malgré le caractère restrictif de cette approximation (cf la discussion au paragraphe 3.1.1), mais cela simplifie grandement la résolution du système d'équations (y compris numériquement). κ représente la rigidité de la membrane sans polymère: on néglige complètement la dépendance des constantes élastiques de la membrane avec la densité des points d'ancrage. Ce point sera éclairci plus en détail ultérieurement. Cela nous permet de ne pas prendre en compte l'énergie associée à la courbure gaussienne, puisque $\bar{\kappa}$ est le même dans les deux zones.

Retranscrite de manière générale, l'énergie totale du système est donc de la forme:

$$F_{tot} = F_b(N_b, S_b, \theta) + F_c(N_c, S_c, \theta) + F_{memb}(S_b, \theta)$$

F_b et F_c sont respectivement les énergies du polymère en phases brosse et champignon, et F_{memb} est l'énergie totale que coûte une déformation pour la membrane (zone (1) + zone

(2)). La minimisation de F_{tot} sous les contraintes:

$$\begin{aligned} N_b + N_c &= N_0 \\ S_b + S_c &= S_0 + \Delta S_{tot} \\ S_b &= 2\pi R^2(1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

conduit au système d'équations suivant:

$$\mu_b = \mu_c \quad (4.8)$$

$$\Pi_b = \frac{\Pi_c}{2}(1 + \cos \theta) \quad (4.9)$$

$$0 = \frac{\partial F_{tot}}{\partial \theta} - \Pi_c S_b \frac{\sin \theta}{2} \quad (4.10)$$

avec $\mu_i = \frac{\partial F_{tot}}{\partial N_i}$ le potentiel chimique de la phase i et $\Pi_i = -\frac{\partial F_{tot}}{\partial S_i}$ sa pression osmotique. (4.8) correspond à l'équilibre chimique entre les deux phases de polymère: à l'équilibre il n'y a pas de flux de matière d'une phase vers l'autre. (4.9) traduit l'équilibre des forces: elle ne s'écrit pas seulement $\Pi_b = \Pi_c$ car à l'augmentation de la surface couverte par la brosse δS_b correspond une diminution de la surface couverte par les champignons moindre que si la surface totale est conservée, donc la force de réponse des champignons est plus faible. Cependant, à l'ordre le plus bas en θ , on retrouve l'équilibre des pressions $\Pi_b = \Pi_c$, qui correspond au minimum d'énergie pour une membrane rigide. Pour finir, (4.10) exprime l'équilibre des moments exercés au point de raccordement des deux zones.

Comme dans le paragraphe précédent, on suppose une petite variation de la densité des polymère par rapport aux paramètres de la membrane plane: $\Phi_i = \Phi_i^0 + \delta\Phi_i$. Le développement limité pour $\delta\Phi_i \ll 1$ permet d'extraire de (4.8) et (4.9) l'ajustement de la densité avec la courbure. On utilise pour cela le lien entre le rayon de courbure R et la densité:

$$R = \sqrt{\frac{S_b}{2\pi(1 - \cos \theta)}} \quad \text{et} \quad S_b = \frac{N_0 q a - S_0 \Phi_c}{\Phi_b - \Phi_c \frac{\sin^2 \theta}{2(1 - \cos \theta)}}$$

L'expression de S_b est issue de la conservation de la matière: $N_0 = N_b + N_c$. La résolution de (4.10) détermine finalement la forme en fonction de la tension de surface σ .

4.3.2 Evolution de la déformation avec σ

La résolution numérique du système d'équations (4.8), (4.9) et (4.10) conduit aux courbes 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6.

Ces deux courbes montrent l'existence de deux régimes:

- pour les fortes tensions de surface, l'angle d'ouverture de la capsule sphérique est inférieur à π et le rayon varie linéairement avec σ .

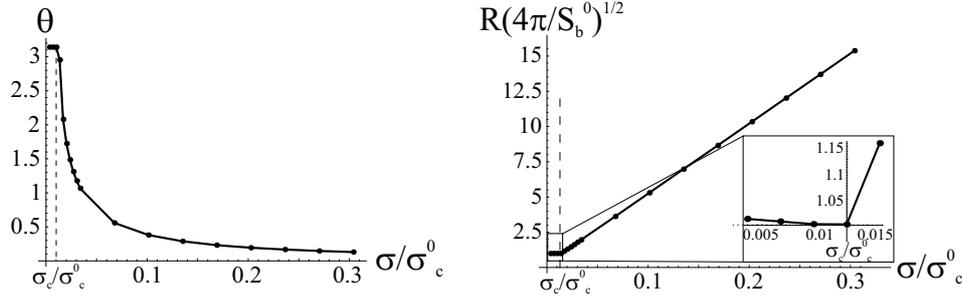


FIG. 4.3 – Variation de l'angle de déformation et du rayon de courbure en fonction de σ/σ_c^0 . $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $N_0qa/S_0 = 1/10$, $S_0 = 10^5qa$, $\chi_l = 3kT$ de telle sorte que $\Phi_b^0 = .847$, $\Phi_c^0 = .020$ et $\sigma_c^0 = 0.029kT/\text{Å}^2 = 12mN/m$ (pour la signification de σ_c^0 , voir texte).

- au dessous d'une valeur seuil de σ , $\theta = \pi$, la membrane forme un bourgeon. Le rayon du bourgeon augmente faiblement lorsque la tension de surface diminue. Il n'est pas très réaliste de décrire cette zone par notre modèle, car l'hypothèse $R \sin \theta \gg \xi$ n'est plus valide. Elle sera étudiée séparément avec un modèle adéquat dans un paragraphe ultérieur. Cependant, elle nous renseigne sur le fait que le bourgeon s'adapte avec σ , et les évolutions décrites ici sont globalement conservées lorsqu'on étudie le bourgeonnement avec un modèle conçu pour cela.

La zone qui nous importe donc est celle pour les tensions de surface supérieures au seuil de formation du bourgeon. Les courbes fig. 4.3 font référence à une tension de surface caractéristique σ_c^0 . Cette grandeur est la tension de surface seuil que l'on observerait si on n'autorisait pas la réorganisation des polymères entre les deux phases: on aurait alors une phase brosse de densité constante qui occupe la surface S_b^0 . Cette tension seuil est obtenue comme correspondant à la formation d'un bourgeon pour l'énergie:

$$F = F_b(\Phi_b^0, R)S_b^0 + F_c(\Phi_c(S_c))S_c + \frac{2\kappa}{R^2}S_b^0 + \sigma \frac{S_b^0}{4\pi R^2}$$

comme l'a présenté le chapitre 3 (la contribution de l'énergie des champignons vient du fait que la surface S_c augmente au fur et à mesure de la déformation). Dans le cas de la séparation entre deux phases de polymère, on constate ainsi que la membrane est *nettement moins déformée* qu'au chapitre 3 (la tension seuil est maintenant bien plus faible, de l'ordre de $0.18mN/m$). Le système réagit ainsi, grâce à l'ajustement de la densité, à la courbure. On est dans un cas semblable à celui évoqué sect. 3.3: dans ce dernier, la diminution de la densité permettait de courber moins la membrane. Ici, la réorganisation est plus complexe, car le système a plusieurs alternatives pour diminuer la courbure sans trop augmenter la surface totale: il peut éjecter des chaînes vers la phase diluée ou augmenter la densité de la phase brosse par exemple.

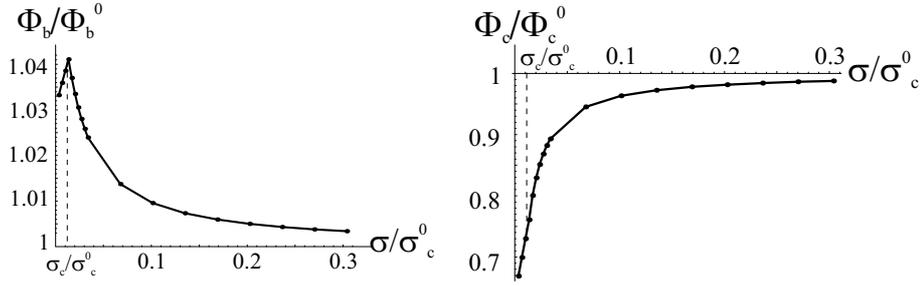


FIG. 4.4 – Densités de la phase brosse Φ_b et des champignons Φ_c en fonction de σ/σ_c^0 (mêmes valeurs numériques que fig. 4.3). La portion $\sigma < \sigma_c$ se retrouve avec lorsqu'on étudie le bourgeonnement (fig. 4.16).

La réorganisation qui satisfait les équations d'équilibre consiste à augmenter la densité de la phase dense et diluer la phase champignon (fig. 4.4). C'est le même comportement que sur une membrane rigide, la séparation de phase est renforcée. Dans le même temps, la surface de la phase brosse diminue, ce qui signifie que le système essaie de minimiser la surface courbée (on a en effet vu qu'avec l'approximation $R \sin \theta \gg \xi$, la portion de membrane courbée correspondait grosso modo à la zone (1)).

Il faut par ailleurs noter que les variations de densités sont extrêmement faibles (fig. 4.4). Ainsi un très faible ajustement de la densité entraîne une diminution conséquente de la déformation. Une explication peut être la suivante: on a vu que la courbure renforçait la séparation de phase (sect. 4.2). Mais la variation de la densité a de très fortes conséquences sur les différentes quantités ($\Pi_b a \sim -\ln(1 - \Phi_b)$ et $\mu_b \sim -q \ln(1 - \Phi_b)$) et donc a priori sur le rayon de courbure.

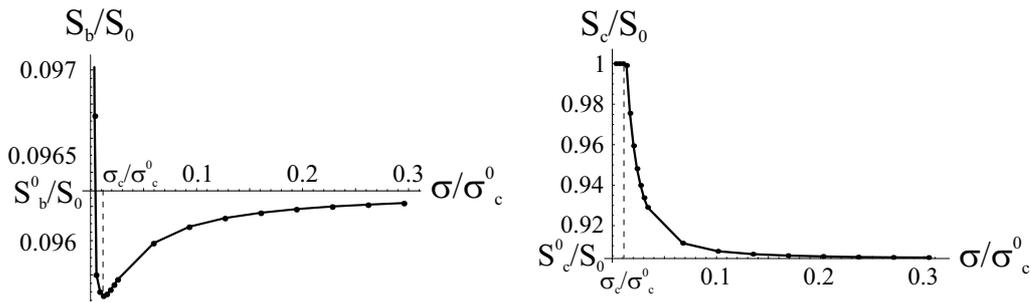


FIG. 4.5 – Variation de la surface de chaque phase en fonction de σ/σ_c^0 (mêmes valeurs numériques).

Cependant, cela ne signifie pas nécessairement qu'il y a un transfert de matière de la

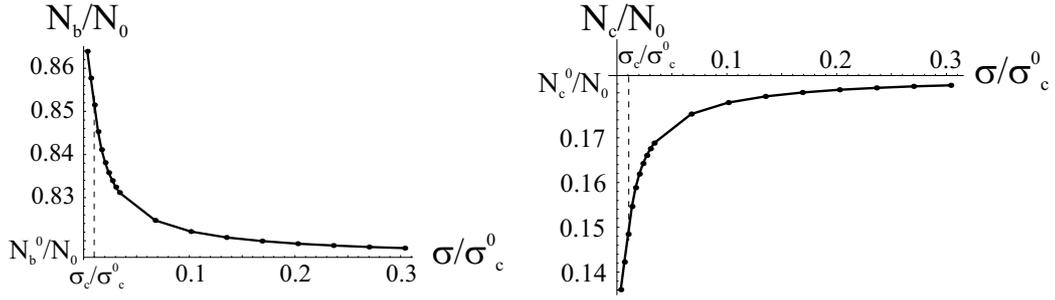


FIG. 4.6 – Pourcentage de chaînes dans chaque phase en fonction de σ/σ_c^0 (mêmes valeurs numériques).

phase diluée vers la brosse, bien que la figure 4.6 le montre: si on change les paramètres de telle sorte que la surface initiale couverte par la brosse S_b^0 soit plus importante, l'évolution contraire peut être obtenue, la variation des autres quantités étant par ailleurs très semblable (fig. 4.7). Ceci vient simplement du fait que $N_b = \Phi_b S_b / (qa)$: S_b est décroissante sur la plage qui nous intéresse pendant que Φ_b croît. Lorsque $|\delta S_b|/S_b^0 > \delta \Phi_b/\Phi_b^0$, le nombre de chaînes en phase brosse décroît: l'amplitude de variation de S_b augmente fortement si bien qu'elle finit par imposer son sens de variation à N_b (le rapport critique $N_0 qa/S_0$ de changement d'évolution n'est pour l'instant déterminé que numériquement). L'évolution du nombre de chaînes résulte ainsi du choix des valeurs numériques. Ce n'est pas le cas pour les variations de la densité et la surface: ce sont en effet des grandeurs qui interviennent directement dans l'énergie (ce n'est pas le cas de N_i). Pour abaisser l'énergie, il semble clair qu'il faut minimiser la surface déformée afin de réduire le coût en courbure et tension de surface, et parallèlement ne pas plus comprimer les polymères. On comprend donc que la surface S_b diminue et la densité Φ_b augmente lorsque la membrane se courbe davantage.

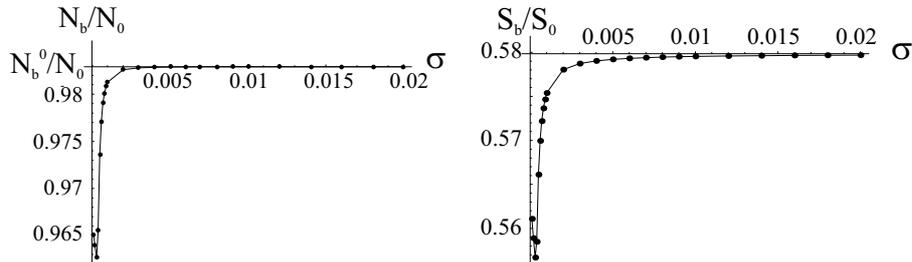


FIG. 4.7 – Pourcentage de chaînes et surface dans la phase brosse en fonction de σ (unité $kT/\text{Å}^{-2}$) lorsque la membrane se déforme. $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $N_0 qa/S_0 = 1/2$, $S_0 = 10^5 qa$, $\chi_l = 3kT$. L'évolution de N_b est différente par rapport à la figure 4.6: le seul paramètre modifié est la densité initiale $N_0 qa/S_0$.

Remarque: ce qui se passe au dessous de la valeur seuil σ_c est le résultat des ingrédients que contient notre modèle: pour résoudre le système d'équations (4.8), (4.9) et (4.10), toute une série d'approximations (sous la forme de développements limités) ont été nécessaires (par exemple, des hypothèses sur les ordres de grandeur des infiniment petits les uns par rapport aux autres ont été faites). Une première conséquence est la faible variation du rayon de déformation une fois que la membrane a bourgeonné, qui est probablement un artefact du modèle (dans le modèle de bourgeonnement décrit en 4.4.2, les variations sont plus franches). Par contre, on verra que la densité se comporte effectivement comme sur la figure 4.4: la phase dense sur le bourgeon se dilue (fig. 4.16), et les chaînes sont transférées de la phase diluée vers la brosse. Observer ces mêmes comportements avec le modèle actuel paraît être le fruit du hasard, et cette variation n'est pas facile à interpréter. Nous abandonnons donc cette zone et nous reviendrons avec un modèle plus adapté.

Les figures 4.4, 4.5 et 4.6 montrent cependant que les variations de la densité et de la surface de la phase brosse sont faibles tant que $\sigma > \sigma_c$ (de l'ordre de quelques %). Cette faible variation nous permet d'appréhender ce problème analytiquement: on va pour cela supposer que la densité de la phase brosse et sa surface sont indépendantes de la courbure, si bien que le nombre de chaînes contenues dans chaque phase devient constant. La situation d'équilibre correspond maintenant au minimum de l'énergie:

$$F(R) = F_c^0(\Phi_c^0 + \delta\Phi_c) \frac{(S_c^0 + \delta S_{tot})}{a} + \left(-\frac{F_0 L_0}{2R} + \frac{F_0 L_0^2}{3R^2} \right) \frac{S_b^0}{a} + \frac{2\kappa_1}{R^2} S_b^0 + \sigma \Delta S_{tot} \quad (4.11)$$

La densité de la phase champignon s'ajuste en effet lorsque la surface totale augmente. Au premier ordre, l'énergie des champignons s'écrit:

$$(F_c^0(\Phi_c^0) - \frac{\mu_c^0(\Phi_c^0)}{q} \Phi_c^0) \frac{\Delta S_{tot}}{a}$$

si bien que dans le cas où $\theta \ll 1$, comme $\Delta S_{tot} \simeq S_b^{02}/(4\pi R^2)$, le minimum d'énergie est:

$$R \simeq \frac{S_b^0}{\pi F_0 L_0} \left(F_c^0(\Phi_c^0) - \frac{\mu_c^0}{q} \Phi_c^0 + \frac{4\pi F_0 L_0^2}{3S_b^0} + \frac{8\pi\kappa a}{S_b^0} + \sigma a \right) \quad (4.12)$$

Le rayon de courbure varie linéairement avec σ . C'est bien ce que montre la figure 4.3 dès que l'angle θ quitte la valeur π . Visiblement, l'approximation $\theta \ll 1$ n'est pas contraignante puisqu'elle fonctionne à peu près sur toute la gamme visitée.

4.3.3 Evolution de la déformation avec l'indice de polymérisation n

L'équation (4.12) permet de prévoir l'évolution de la déformation avec l'indice de polymérisation n_* . Malgré l'hypothèse simplificatrice d'une densité indépendante de la courbure, les variations des différentes quantités sont moins directes car la démixtion sur la membrane

plane, qui fixe Φ_i^0 , N_i^0 et S_i^0 , fait intervenir l'indice de polymérisation n (fig. 4.8): les variations observées de ces différentes quantités sont la combinaison de ce qui se passe sur la membrane plane et de la courbure.

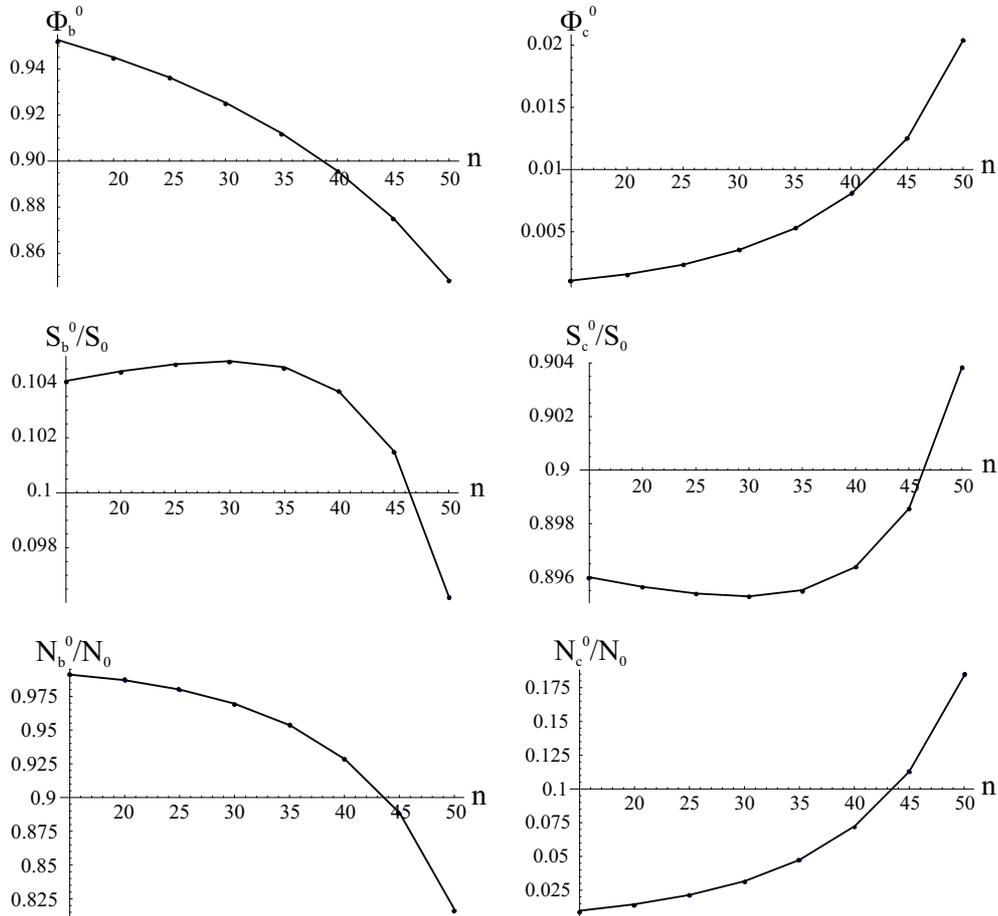


FIG. 4.8 – Evolution des densités Φ_i^0 , des surfaces S_i^0 et du nombre de chaînes N_i^0/N_0 dans chaque phase avec l'indice de polymérisation sur une **membrane strictement plane**. $\kappa = 20kT$, $N_0qa/S_0 = 1/10$, $\chi_l = 3kT$.

Sur la membrane plane, lorsque n augmente, la densité de la phase dense diminue: en effet, les chaînes sont plus longues et leur répulsion est plus importante. Par ailleurs, la densité de la phase champignon augmente. Cela conduit dans un premier temps à une augmentation de la surface couverte par la phase dense ($S_b = (N_0qa - S_0\Phi_c)/(\Phi_b - \Phi_c) \simeq N_0qa/\Phi_b$), jusqu'à ce que Φ_c atteigne une valeur comparable (bien que toujours inférieure) à la densité totale N_0qa/S_0 . La surface S_b décroît alors une fois passée cette valeur. Par contre le nombre de chaînes varie de manière monotone: au fur et à mesure que les chaînes grandissent, N_b dimi-

nue au détriment de la phase champignon. Les chaînes sont expulsées de la phase dense vers la phase diluée, car la répulsion entre les brins devient la contribution dominante à l'énergie de la phase dense.

Lorsque la tension de surface σ n'est pas infinie, la membrane se déforme. Le couplage entre la densité et la courbure étant perturbatif, on conserve les mêmes évolutions pour les différentes quantités Φ_i , N_i et S_i . Comme attendu (fig. 4.9), on obtient que la membrane se

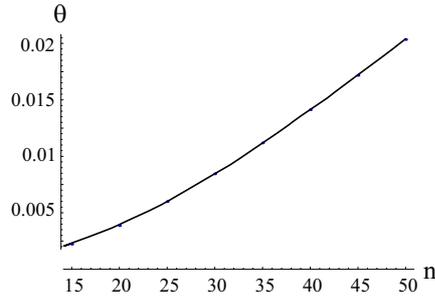


FIG. 4.9 – Déformation de la membrane en fonction de l'indice de polymérisation. Calcul fait pour $\sigma = 0.05kT/\text{Å}^2 = 20mN/m$

déforme de plus en plus lorsque les chaînes s'allongent. Le moment exercé par les polymères de la phase dense est de plus en plus fort.

4.4 Vésiculation

Tant que la tension de surface σ est importante, le coût de la surface limite à des petites déformations. Cependant, comme on l'a vu au chapitre 3, la membrane est susceptible de bourgeonner dès que la répulsion des polymères domine la tension de surface (eq. (3.26)). Si la densité peut s'ajuster, la répulsion des polymères est moins forte et il est probable que la transition aura lieu pour des valeurs de σ plus faibles.

Remarque: un autre terme incite à la formation de bourgeons. Il s'agit de l'énergie de la frontière qui sépare la phase dense de la phase diluée. C'est un terme que l'on a toujours négligé et qui fait intervenir le gradient de la concentration. Si on suppose que la transition entre les zones brosse et champignon est brutale, cette énergie devient une énergie de ligne et peut s'écrire sous la forme $F_{\text{ligne}} = \tau r$, où r est la longueur de la frontière et τ la tension de ligne par unité de kT . On peut dès lors s'attendre à ce que la membrane forme de petites vésicules quand la tension de ligne devient du même ordre de grandeur que l'énergie nécessaire pour agrandir la surface de la membrane de S_b^0 [59]: la surface totale est en effet,

après bourgeonnement, de l'ordre de $S_{tot} = S_0 + S_b^0$. Cela se traduit alors par:

$$\sigma \sim \frac{\tau}{\sqrt{S_b^0}}$$

Par ailleurs, la tension de ligne est reliée au paramètre de Flory χ_l . Le calcul de l'énergie de ligne sur un réseau triangulaire conduit à la relation suivante:

$$\tau = \frac{\chi_l}{z\sqrt{a}}$$

où z est le nombre de premiers voisins. Avec les valeurs numériques que nous employons, la tension de ligne reste ainsi une contribution marginale par rapport à l'énergie des polymères ($\tau S_b^0 \ll n_* S_b^0 / (qa)$). La tension de surface caractéristique pour la transition pustule/bourgeons est donc bien donnée par l'équation (3.26):

$$\sigma_c S \simeq F_0 S \frac{L_0}{R_{libre}} \sim \frac{n_*^4 S}{\kappa}$$

Modèle de bourgeons

Pour cette phase de forte déformation, on suppose que les bourgeons portent la phase dense et les champignons se répartissent sur la membrane plane, de surface S_0 .

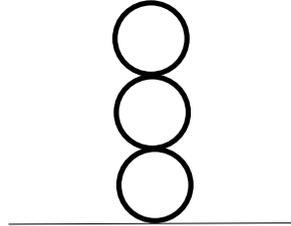


FIG. 4.10 – *Modèle d'un collier de p bourgeons. L'épaisseur des traits traduit la densité de greffage des polymères: la phase brosse se trouve sur les bourgeons, la phase champignon est sur la membrane plane*

En première approximation, la brosse de polymère introduit l'équivalent d'une courbure spontanée c_{0eff} (3.7). On peut donc s'attendre à la formation de p vésicules de rayon $1/c_{0eff}$. La forme exacte des bourgeons n'est pas l'objet de ce travail et nous les modélisons par des sphères (fig. 4.10). Cependant, on suppose qu'ils sont connectés entre eux et/ou à la membrane plane par des cols de taille infinitésimale et d'énergie négligeable[38]. Si Jülicher et al[59] montre que dans les systèmes à deux types de lipides de courbure gaussienne différente les cols sont effectivement infinitésimaux, l'hypothèse sur la forme du col est sujette à caution. Par exemple, Dobereiner[29] montre que lorsqu'il greffe des chaînes de polymère PEG

(polyéthylène glycol) fonctionnalisées par un groupement de cholestérol dans des vésicules formées de DMPC (dimyristoyl-phosphocholine), la vésicule forme un bourgeon connecté par un long tube à la vésicule mère. L'énergie de courbure de ce cylindre n'est probablement pas négligeable devant les autres.

A priori, les polymères peuvent diffuser à travers le col et assurer l'équilibre chimique. Cependant, si le temps caractéristique de diffusion des polymères par le col est long, un premier équilibre va se mettre en place, avant une réorganisation à plus grande échelle.

Deux scénarii se succèdent alors:

- *aux temps courts*, le nombre de chaînes dans chaque phase est fixé, chacune s'ajuste indépendamment pour minimiser son énergie.
- *aux temps longs*, le système s'équilibre entre la phase brosse et les champignons en faisant diffuser des chaînes par le col qui connecte les bourgeons à la membrane plane.

Le deuxième scénario est l'état d'équilibre thermodynamique, mais suivant les temps de diffusion, le premier peut être celui que l'on observe.

4.4.1 Bourgeoisement aux temps courts

L'hypothèse est ici que *le nombre de chaînes dans chaque phase est constant*. Les champignons sont sur la membrane plane de surface S_0 . La surface totale des bourgeons (et leur nombre) s'ajustent en fonction de σ ou n . Alors que la densité de la phase champignon est fixée, celle de la brosse s'ajuste: elle n'est plus gouvernée par la coexistence brosse/champignon.

La densité s'ajuste sur les bourgeons

Si la densité est fixée, le rayon R de chaque bourgeon est obtenu par la minimisation de l'énergie:

$$F = 2\pi \kappa_{eff} p (2 - Rc_{0eff})^2 + 4\pi p \bar{\kappa}_{eff}$$

où p est le nombre de bourgeons. On utilise ici le formalisme de la renormalisation des constantes élastiques (3.7) pour sa lisibilité. Le rayon optimal est alors:

$$R = \frac{2\kappa_{eff} + \bar{\kappa}_{eff}}{\kappa_{eff} c_{0eff}} \quad (4.13)$$

Le rayon de chaque sphérule, et donc leur nombre ne dépendent pas de la tension de surface. Pourtant les polymères se repoussent, et si la tension de surface est suffisamment faible, il est intéressant d'augmenter la surface des bourgeons pour espacer les chaînes. Le cas extrême

est obtenu lorsque la brosse est à sa limite d'existence, la densité Φ approchant celle d'une phase champignon. Les chaînes n'interagissent plus que très faiblement, et le moment qu'elles exercent est faible. Il n'y a alors plus de raison de former un collier de bourgeons, un seul suffit.

Comparons donc l'énergie d'un collier de p bourgeons de densité 1 à un seul bourgeon recouvert d'une phase très diluée de polymère (à la limite d'existence de la brosse, $\Phi_b \sim n_\star^{-6/5}$). Passer du collier au bourgeon unique abaisse la contribution de deux termes:

- l'énergie de courbure: $\Delta f_{courb} \simeq 4\pi((\bar{\kappa}_{eff} + 2\kappa_{eff})(\Phi) - p(\bar{\kappa}_{eff} + 2\kappa_{eff})(1)) \sim -\frac{(\kappa_{eff} c_{0eff})^2}{2\kappa_{eff} + \bar{\kappa}_{eff}} N_0 q a$.
- l'entropie de mélange augmente: $\Delta f_{entropie} \simeq N_b \ln \Phi$.

Les pertes lors de cette opération sont les suivantes:

- augmentation de l'interaction ancrés/lipides: $\Delta f_{ancres} \simeq \chi_l N_b q$.
- augmentation de la surface: $\Delta f_\sigma \simeq \frac{\sigma N_b q a}{\Phi}$.

Comme $\Phi \sim n_\star^{-6/5}$, le terme qui favorise la réorganisation du polymère est donc l'entropie. Lorsque la tension de surface décroît et atteint la valeur

$$\sigma q a n_\star^{6/5} + \chi_l q \sim \ln n_\star^{6/5}, \quad (4.14)$$

il devient plus favorable de séparer les ancrés et de passer d'un collier de p bourgeons de forte densité à un seul bourgeon de grande taille couvert de champignons.

Il faut donc considérer un modèle où la densité s'ajuste. L'énergie de N_b chaînes greffées sur p bourgeons de rayon R avec une densité Φ est alors:

$$\begin{aligned} F_{buds} &= \frac{S_b}{a} F_0(\Phi) \frac{R}{L_0(\Phi)} \ln \left(1 + \frac{L_0(\Phi)}{R} \right) \\ &+ \frac{2\kappa}{R^2} S_b + \sigma S_b \\ &+ N_b \left(\chi_l q (1 - \Phi) + \frac{q}{\Phi} (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \ln \Phi \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

où $F_0 \sim \frac{n_\star}{q} \Phi^{11/6}$ est l'énergie par unité de surface d'une brosse plane de polymère et $L_0 \sim n_\star \Phi^{1/3} \sqrt{q a}$ sa hauteur. La surface des bourgeons S_b est liée à la densité par:

$$S_b = \frac{N_b q a}{\Phi}$$

Dans le cas étudié ici, le nombre de chaînes N_b est constant et prend la valeur qu'il avait lors des petites déformations: $N_b = N_b^0$.

Evolution du nombre de bourgeons avec la tension de surface

Le système adopte la configuration d'équilibre définie par les conditions de minimisation suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{buds}}{\partial \Phi} &= 0 \\ \frac{\partial F_{buds}}{\partial p} &= 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

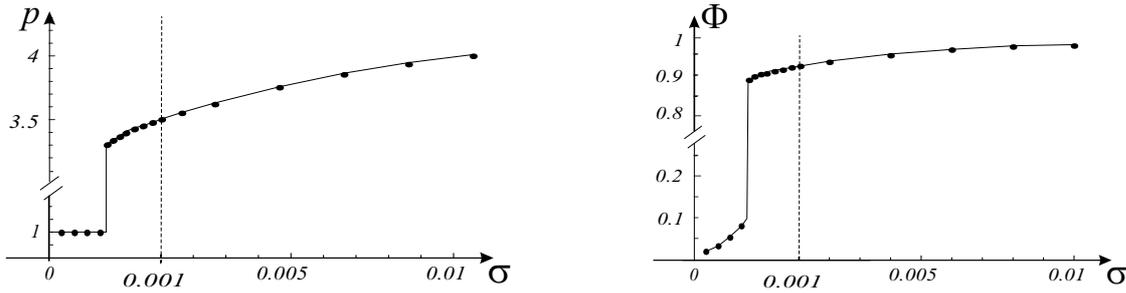


FIG. 4.11 – Nombre de bourgeons p et densité Φ en fonction de σ (unité $kT/\text{\AA}^2$). L'échelle n'est pas la même à gauche de la ligne pointillée. ($\kappa = 20kT$, $c_0 = 0$, $N_b = N_{0b}$, $\chi_l = 3kT$, $n = 50$)

Le nombre de bourgeons varie très peu lorsque σ diminue, de même la tension de surface. Leur rayon correspond à peu près à celui obtenu par la formule (4.13) en prenant une densité égale à 1. La densité sur les bourgeons est en effet plus importante que sur la membrane plane car l'énergie de surface et l'attraction entre les ancras se trouvent opposées à la répulsion des polymères qui est moins forte quand la membrane est courbée. Mais lorsque σ décroît, la densité de la phase brosse diminue, entraînant avec elle le nombre de bourgeons. Schématiquement, le couple exercé par les chaînes est moins fort, donc le nombre de bourgeons peut diminuer.

Pour de très faibles valeurs de σ , l'énergie présente un second minimum (fig. 4.12), qui indique un saut vers une phase beaucoup plus diluée greffée sur un bourgeon. Elle peut être une brosse très diluée ou une phase champignon. Cette transition est contenue dans l'énergie et est d'ordre 1. Elle traduit le même phénomène que celui évoqué en introduction: lorsque l'entropie domine la tension de surface, le système récupère de la surface pour écartier au maximum les chaînes.

On obtient ainsi pour les très faibles tensions de surface un bourgeon couvert d'une phase champignon, alors que sur la membrane plane se trouve aussi une phase champignon. Pourquoi alors avoir un bourgeon, puisque les polymères en phase diluée ne courbent pas la membrane?

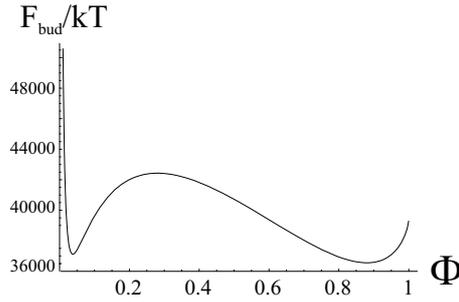


FIG. 4.12 – *Energie d'un bourgeon contenant 10000 chaînes en phase brosse. S'il y a p bourgeons, l'énergie est une surface qui présente un premier minimum pour $p > 1$ et $\Phi \sim 1$ et un minimum de bord en $p = 1$ ($\sigma = 0.0002kT/\text{Å}^2 = 0.08mN/m$).*

Il ne faut cependant pas oublier que la solution homogène de polymère n'est pas stable sur la membrane plane (χ_l est supérieur au point critique). Le bourgeon est ainsi la marque de la séparation de phase. Dans ce modèle où il n'y a pas de transfert de matière d'une phase à l'autre, on obtient donc deux phases champignon de densités différentes, l'une sur le support plan, l'autre sur le bourgeon.

Evolution du nombre de bourgeons avec l'indice de polymérisation

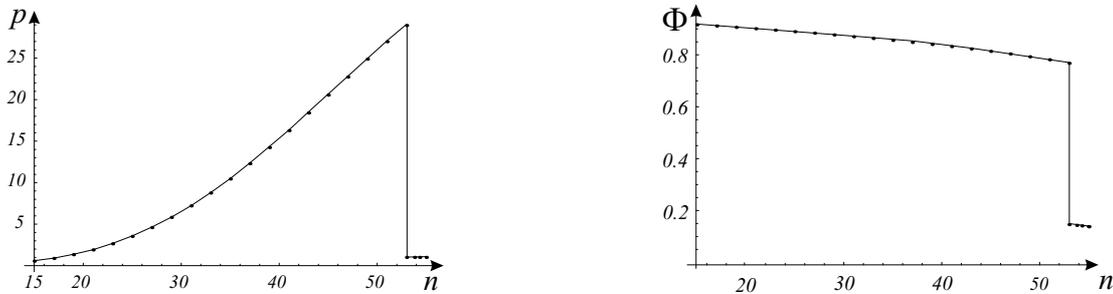
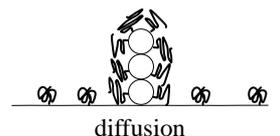


FIG. 4.13 – *Nombre de bourgeons p et densité Φ en fonction de l'indice de polymérisation n . ($\kappa = 20kT$, $c_0 = 0$, $N_b = 10^5$, $\chi_l = 2.6kT$, $\sigma = 0.0007kT/\text{Å}^2 \simeq 0.3mN/m$)*

L'évolution de la déformation avec l'indice de polymérisation est semblable au cas précédent. Le nombre de bourgeons croît avec n et le rayon de chaque perle diminue parallèlement, de telle sorte que chaque chaîne gagne du volume. Lorsque les chaînes sont trop longues et la relation (4.14) est vérifiée, la transition vers la phase champignon a lieu. Les polymères s'espacent et le collier se transforme en un seul bourgeon.



Discussion sur le modèle aux temps courts

Pour de grandes valeurs de σ ou des petites valeurs de n , la brosse déforme la membrane en pustule de manière plus ou moins importante suivant la quantité de matière dans la phase considérée. La densité s'ajuste très faiblement et le transfert de matière d'une phase à l'autre ne modifie que peu la quantité de chaînes de chaque zone. Finalement, c'est essentiellement la phase champignon qui se dilue avec la déformation, lorsque la surface totale augmente. Lorsque l'énergie de surface σS_b devient inférieure à la répulsion entre les polymères, la membrane bourgeonne et forme un collier de p petites sphères. Nos modèles ne décrivent cette transition que si elle arrive pour des déformations telles que nos approximations (en particulier $R \sin \theta \gg \xi$) sont respectées. C'est le cas avec les valeurs numériques proposées, mais les déformations peuvent devenir plus importantes si la quantité de matière dans la phase dense augmente. La portion de sphère qui image la déformation devient alors un bourgeon à col très ouvert. On peut donc penser qu'il est possible de voir une transition entre un tel bourgeon à col ouvert et la fermeture du col avec la formation de p bourgeons.

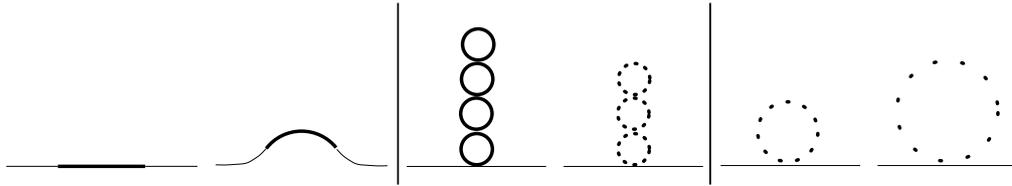


FIG. 4.14 – Evolution typique de la membrane pour les temps courts, lorsque σ décroît. L'espacement entre les pointillés est une représentation de la densité des ancres. Les barres représentent une bifurcation dans l'évolution de la déformation.

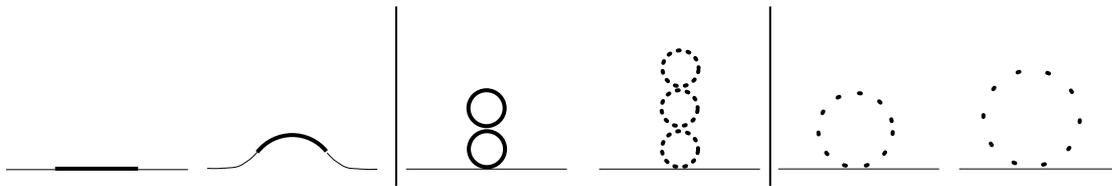


FIG. 4.15 – Déformation de la membrane aux temps courts lorsque n croît.

En résumé (fig. 4.14), lorsque σ diminue, la membrane saute d'une petite déformation à un collier de bourgeons pour des tensions de surface de l'ordre de (3.26):

$$\sigma_c \simeq F_0 \frac{L_0}{R_{libre}} \sim \frac{n_*^4}{\kappa}$$

La quantité de matière sur les bourgeons est fixée, si bien que lorsque σ décroît, la surface sous les bourgeons augmente et la densité diminue à nombre de chaînes constant. Il en résulte une diminution du nombre de bourgeons puisque le moment mécanique exercé par les polymères est moins important. Lorsque l'entropie devient dominante, le collier de bourgeons se transforme en un seul bourgeon dont la densité est voisine de la densité de recouvrement des champignons ($\Phi = n_*^{-6/5}$). Cette bifurcation est du premier ordre, et est décrite par (4.15) (voir fig. 4.12). Une évolution semblable est obtenue lorsque l'indice de polymérisation augmente (fig. 4.15): lorsque n croît, le nombre de bourgeons augmente car le couple exercé par les polymères est de plus en plus fort, bien que la densité diminue. Lorsque la densité devient trop faible (relation (4.14)), l'entropie domine et le système forme alors un unique bourgeon recouvert d'un phase champignon.

4.4.2 Bourgeonnement aux temps longs

A l'équilibre thermodynamique, la coexistence entre la phase brosse située sur les bourgeons et la phase champignon demeure. Au problème précédent (4.16), il faut donc ajouter l'équilibre chimique. Le système d'équations à résoudre est alors:

$$\mu_b(\Phi_b, R, p) = \mu_c(\Phi_c) \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial R} = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial p} = 0 \quad (4.19)$$

où $\mu_i = \frac{\partial F_{tot}}{\partial N_i}$ est le potentiel chimique de la phase i . Le nombre de chaînes dans chaque phase s'ajuste pour satisfaire le système ci-dessus. La conservation du nombre total de chaînes relie la densité Φ_c aux autres inconnues Φ_b , R et p :

$$\Phi_c = \frac{N_0 q a - 4\pi R^2 p \Phi_b}{S_0} \quad (4.20)$$

(4.17) permet alors d'obtenir une relation $\Phi_b(R, p)$. (4.18) et (4.19) permettent de déterminer le minimum sur la surface (R, p) .

L'énergie totale du système s'exprime toujours selon (4.15). La surface S_b est donnée par:

$$S_b = 4\pi R^2 p$$

et le potentiel chimique μ_i de la phase i est:

$$\mu_i = \frac{\partial F_{tot}}{\partial N_i} = q \frac{\partial F_{site}}{\partial \Phi_i}$$

La minimisation numérique de l'énergie conduit à la figure 4.16.

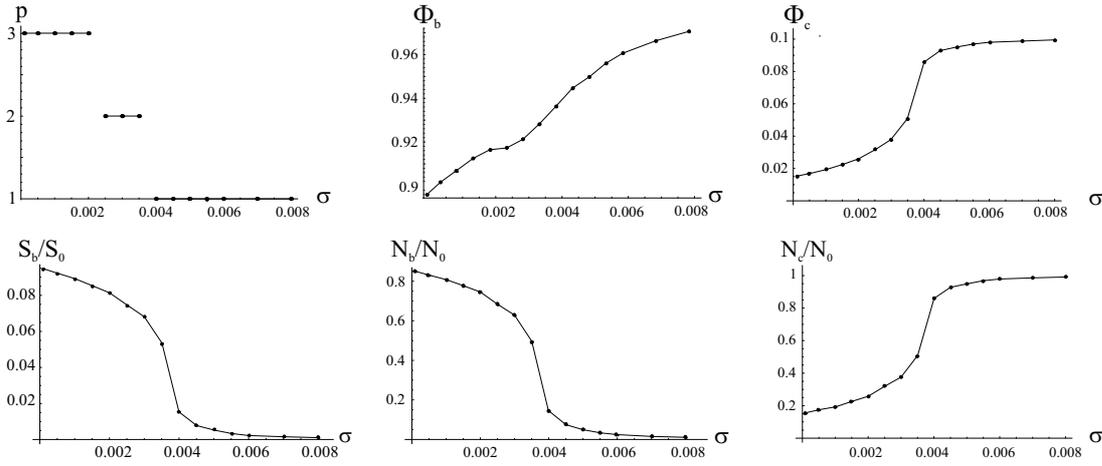


FIG. 4.16 – Evolution des différents paramètres lorsque σ croît. $\kappa = 20kT$, $c_0 = 0$, $N_0 = 10^4$, $\chi_l = 3kT$, $n = 50$, $S_0 = 10^5 qa$

Contrairement au cas des petites déformations, les variations de la densité de la phase dense et de la surface des bourgeons sont importantes (de l'ordre de 10%). Lorsque σ croît, les densités des phases brosse et champignon augmentent. En effet, l'énergie de surface coûte de plus en plus chère et le système a tout intérêt à diminuer la surface déformée. On voit ainsi S_b décroître et les chaînes sont expulsées de la phase brosse.

Cependant, lorsque la densité Φ_b de la phase brosse devient trop faible, l'entropie de mélange des ancres est comme précédemment le terme dominant de l'énergie. Le système forme alors un unique bourgeon couvert de champignons.

L'évolution des différents paramètres fig. 4.16 ressemblent beaucoup à ce que l'on avait déjà observé en étudiant la déformation en pustule (fig. 4.4, 4.5, 4.6). On retrouve le fait que l'équilibre de la phase brosse avec la phase champignon induit la migration des chaînes vers les bourgeons: lorsque la surface des bourgeons augmente, la densité de la phase brosse diminue; l'équilibre chimique implique alors la diminution de la densité de la phase diluée, c'est-à-dire le transfert de matière vers les bourgeons. Le système compte alors une phase très pauvre (la phase diluée) et la phase bourgeons contenant l'essentiel des chaînes.

Lorsque l'entropie domine...

Dans le cas étudié, où les phases s'ajustent, le bourgeon de champignon coexiste avec les champignons de la membrane plane. Il y a un transfert de matière via le col, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux. Il en résulte l'évolution représentée fig. 4.17.

L'état d'équilibre correspond à une densité homogène de champignons sur la membrane. Ainsi la diminution de σ peut transformer la séparation de phase brosse/champignon en une

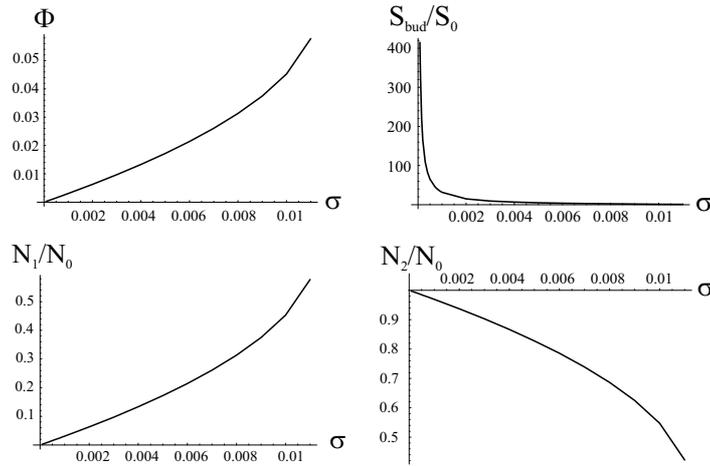


FIG. 4.17 – Evolution de la densité, de la surface du bourgeon, du nombre de chaînes sur la membrane et du nombre de chaînes dans le bourgeon en fonction de σ . ($\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 3kT$, $N_0qa/S_0 = 1/10$, $S_0 = 10^5qa$).

phase champignon homogène, mais avec la présence d'un bourgeon. Comme il y a démixtion sur la membrane plane, il n'est bien entendu pas possible d'aboutir à une répartition homogène des polymères sur la membrane plane. Il n'est pas non plus possible de former un bourgeon à partir d'une solution de champignons car les chaînes n'interagissent pas et n'ont aucune raison de créer une déformation qui ajoute une énergie de courbure et de tension de surface. La présence du bourgeon est donc la signature de la séparation de phase sur la membrane plane.

La figure 4.17 montre par ailleurs que les chaînes placées sur la membrane plane migrent vers le bourgeon lorsque σ décroît. C'est le résultat de l'égalité des potentiels chimiques. Asymptotiquement, lorsque $\sigma \rightarrow 0$, il n'y a plus de polymère sur la membrane.

4.4.3 Conclusion de la déformation aux temps longs

En résumé (fig. 4.19), si on prend en compte la possibilité de transférer de la matière par le col des bourgeons, l'évolution du système est complètement différente de la fig. 4.14 lorsqu'on varie σ . Le nombre de bourgeons augmente au fur et à mesure que l'on relâche la tension, et les chaînes de polymère migrent de la phase diluée sur les bourgeons. Cet effet est le résultat de l'équilibre chimique. L'équilibre chimique induit donc une réorganisation globale du polymère, qui se traduit par l'augmentation du nombre de bourgeons, suivant la balance entre l'énergie des polymères et le coût en courbure.

La fin du diagramme se ressemble pour les deux approches. Cependant, aux temps courts, la densité de la phase diluée est le résultat de la minimisation de l'énergie d'un bourgeon. La

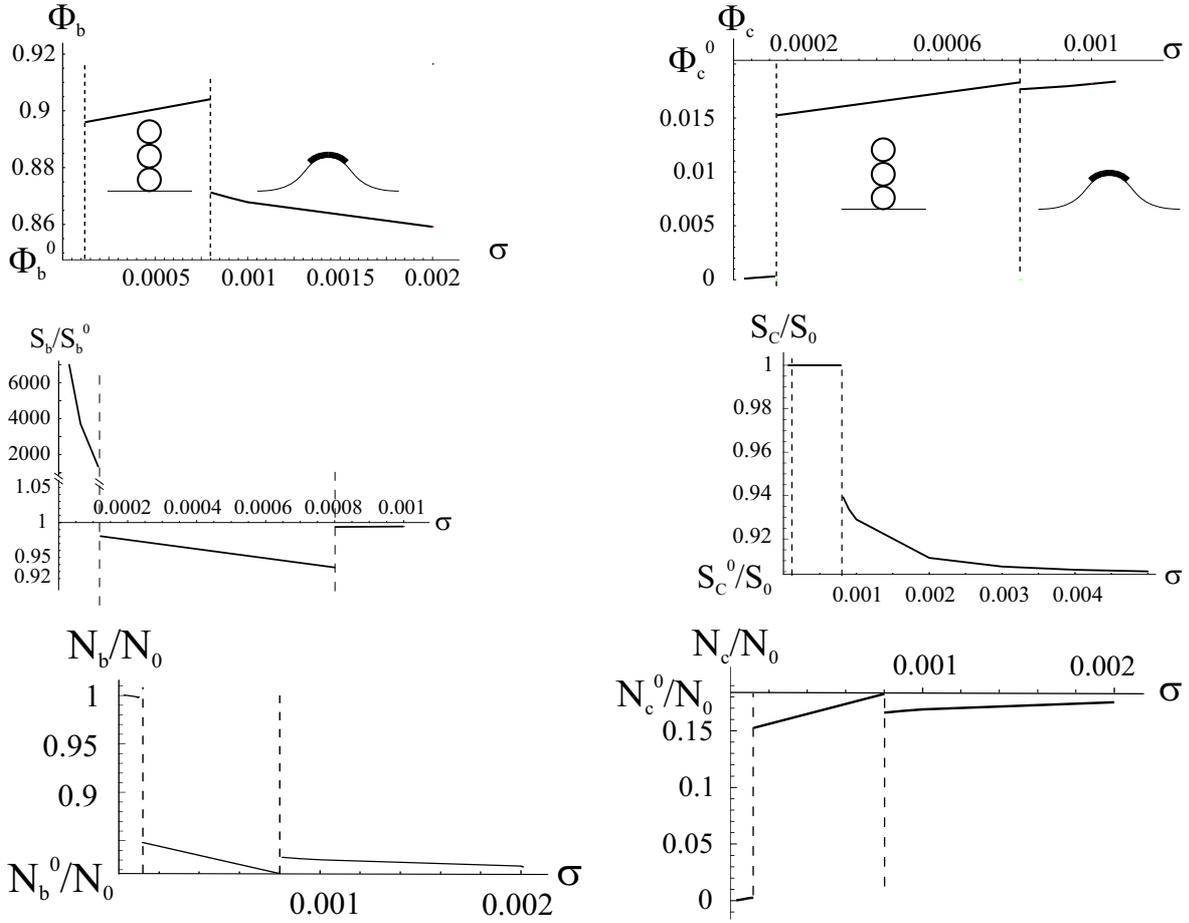


FIG. 4.18 – Densité, surface et nombre de chaînes pour la zone (1) (colonne de gauche) et pour la zone (2) (colonne de droite). ($\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 3kT$, $S_0 = 10^5 qa$, $N_0 qa/S_0 = 1/10$)

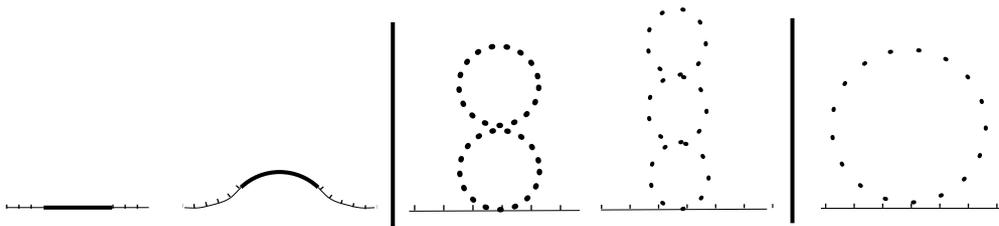


FIG. 4.19 – Evolution de la membrane lorsque σ décroît dans le cadre de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. Les pointillés révèlent la densité de greffage des polymères. Les barres indiquent des bifurcations du premier ordre.

densité obtenue correspond à celle d'une phase champignon, mais est indépendante des champignons de la phase diluée. Au contraire, dans le cas traité ici, la minimisation de l'énergie

est couplée à l'équilibre chimique des deux phases. Cette contrainte induit que la densité est homogène sur toute la membrane, *le bourgeon et la phase diluée ont la même densité.*

Ce qui différencie les deux modèles n'est donc pas tant le nombre de bourgeons (qui est très semblable) que son évolution avec la tension de surface σ . Par ailleurs, la phase dominée par l'entropie se comporte différemment puisqu'au temps courts, le bourgeon et la phase plane diluée ont des densités différentes, alors qu'aux temps longs, la densité est homogène sur toute la membrane et diminue de concert lorsqu'on abaisse la tension de surface.

4.5 Discussions des hypothèses

Tout au long de ce développement, nous avons omis l'influence des ancrés. Tous les calculs supposent que seul le polymère influe sur les constantes élastiques. Pourtant, nous supposons par ailleurs que les ancrés ne font pas la même taille que les lipides de la membrane, afin d'avoir une séparation de phase pour des valeurs réalistes du paramètre de Flory. Elles introduisent donc une courbure spontanée et leur action accentue (voire domine) l'effet du polymère.

En pratique, l'effet du polymère est dominant à partir du moment où les chaînes sont suffisamment longues. Pour s'assurer que le polymère est le facteur déterminant, il faut que l'énergie de courbure spontanée induite par les ancrés soit négligeable devant celle induite par le polymère, d'où le critère sur la longueur des chaînes:

$$\kappa c_0 \ll n_*^2 \sqrt{\frac{q}{a}}$$

où c_0 est la courbure spontanée induite par les ancrés. Si on met des valeurs numériques dans cette formule, pour $a = 60\text{\AA}^2$ (aire du plus petit lipide), $b^2/a = 0.15$ (b : taille du monomère), $q = 3$ (rapport d'aspect entre lipides et ancrés), $\kappa = 20kT$ et $c_0 = 0.01\text{\AA}^{-1}$ [115], cela impose la condition $n \gg 10$. Notre description des chaînes de polymères n'est par ailleurs valide que lorsque $n_* > 1$, i.e. $n > 12$, afin que la phase brosse existe. Avec les paramètres utilisés tout au long de ce chapitre, l'effet dominant devrait donc bien être celui des polymères.

4.6 Généralisation à une vésicule

4.6.1 Lois de conservation pour une vésicule

Une vésicule est un "petit sac" formé d'une bicouche de lipides. Sa taille peut facilement dépasser le micromètre (jusqu'à $100\mu m$ pour les vésicules géantes). L'épaisseur de la bicouche (de l'ordre de 50\AA) est négligeable devant le rayon de la vésicule, et la même description en terme de surface s'applique ici. Cependant, les vésicules possèdent des contraintes supplémentaires par rapport à une membrane libre, du fait de la surface fermée.

Contrainte sur la surface

On a vu en sect. 1.1.2 qu'une bicouche de lipides (non fluctuante) était difficilement extensible. Pour une vésicule, cela se traduit par le fait que la surface doit rester constante au cours d'une déformation. Contrairement au cas d'une membrane libre, la surface (ou le nombre de molécules) est fixée. Dans le cas d'une étude statique (sans fluctuation), il n'y a donc pas de tension de surface à proprement parler mais un multiplicateur de Lagrange qui correspond à la contrainte sur la surface. Par amalgame, il est aussi noté σ , car l'énergie associée a la même forme qu'une énergie de tension de surface (dans le cas statique, ce multiplicateur de Lagrange ne dépend pas de la déformation de la vésicule). Par contre, contrairement à une tension de surface habituelle, σ peut prendre n'importe quelles valeurs, y compris négatives.

Contrainte sur le volume

Par ailleurs, les bicouches sont complètement imperméables au passage de grosses molécules comme les sucres et d'espèces chargées (les ions par exemple). Par contre, elles sont perméables à l'eau. Le volume de la vésicule s'adapte donc pour ajuster les pressions osmotiques, entre extérieur et intérieur. Tout écart par rapport au volume qui annule la différence de pression coûte extrêmement cher[102], si bien qu'on peut considérer qu'il est fixé par les concentrations intérieures et extérieures des sucres, ions, etc... On associe à cette contrainte un multiplicateur de Lagrange homogène à une pression.

L'énergie totale d'une vésicule est alors[49]:

$$\mathcal{H} = \frac{\kappa}{2} \int (2H - c_0)^2 dS + \bar{\kappa} \int G dS + \sigma S - PV \quad (4.21)$$

4.6.2 Conséquences des lois de conservation

La membrane plane étudiée précédemment peut être vue comme une portion d'une grande vésicule. Pour raffiner le modèle, il faut imposer une tangente non nulle au bord. Le réservoir de surface est alors le reste de la vésicule, et le potentiel chimique σ que j'ai utilisé est maintenant fixé par la surface totale de la vésicule.

Par contre, pour la membrane plane, la pression n'est absolument pas fixée. La propriété de volume fixé n'a pas son équivalent. C'est une contrainte qu'il faut ajouter au système déjà étudié.

Cependant, les simulations numériques effectuées par F. Jülicher[59], qui calcule la déformation d'une vésicule induite par la présence d'un domaine non miscible sur la membrane, montrent que les comportements et les transitions de forme sont inchangés lorsqu'on rajoute la condition portant sur la volume (fig.4.20). La forme de l'objet est modifiée ainsi que les valeurs des

paramètres pour lesquels la membrane forme un bourgeon, mais la topologie du diagramme reste la même.

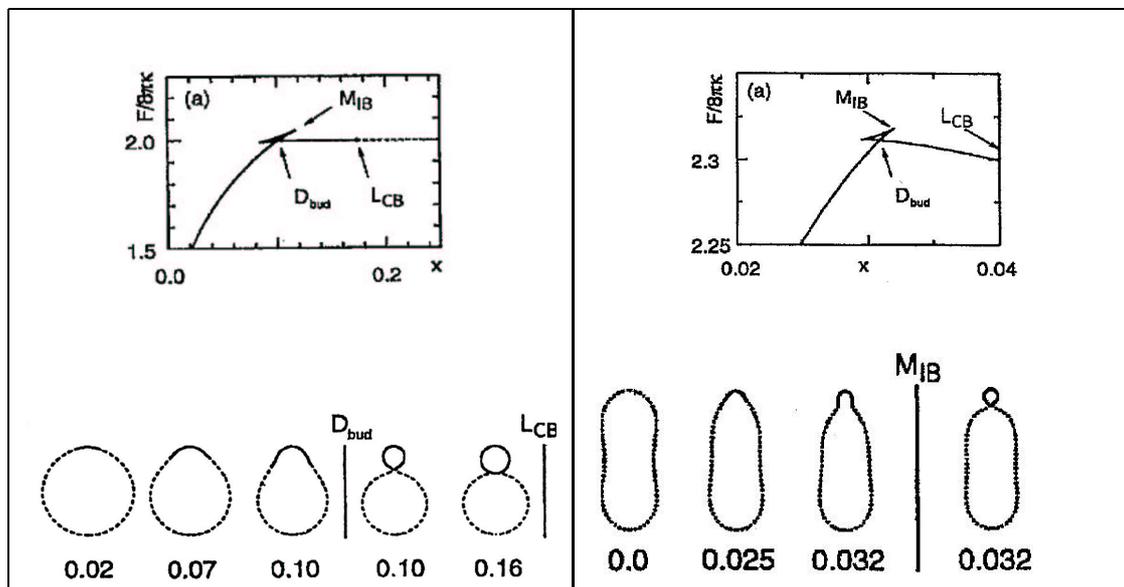


FIG. 4.20 – Energie F en fonction de l'aire relative x occupée par l'espèce minoritaire. A gauche, pas de contrainte sur le volume, à droite, volume contraint: $v = 0.8$. (d'après [59])

On peut s'attendre à des résultats semblables dans notre cas. Lorsque l'on varie le paramètre σ (en modifiant le rapport volume sur surface par exemple), ou lorsqu'on considère des chaînes de plus en plus longues, la vésicule doit se déformer faiblement jusqu'à former un collier de bourgeons. Le collier de bourgeons ajuste ensuite sa densité, ce qui fait varier le nombre de perles. Suivant que l'on observe l'état thermodynamiquement stable ou pas, on doit voir une augmentation ou une diminution du nombre de bourgeons.

5

Organisation d'une chaîne polymère ancrée en plusieurs points sur une membrane plane

Jusqu'à présent, nous avons étudié des chaînes de polymères qui étaient greffées dans une membrane par une seule de leurs extrémités. On peut aussi s'intéresser aux chaînes de polymères greffées en plusieurs points. Cette situation est proche des macromolécules biologiques qui possèdent plusieurs points d'ancrage dans la membrane, comme par exemple le glycocalix, ensemble de polysaccharides entourant les cellules animales, ou certaines protéines comme la bactériodopsine. Le modèle de polymères connectés ne décrit certainement pas exactement ces molécules biologiques, mais il est un premier pas dans leur compréhension: il donne une idée du *rôle de la connectivité*.

L'objet de ce chapitre est de mettre en évidence les différentes conformations que peut adopter une telle chaîne de polymère lorsqu'elle est greffée sur un support plan et fluide, en fonction des paramètres de la chaîne et des ancres. Nous nous limitons ici à l'étude d'un polymère en bon solvant, greffé à l'aide d'ancres en interaction attractive. Une chaîne est alors soumise à deux forces opposées: la répulsion volumique des brins de polymère et l'attraction sur la surface des ancres. La conformation finale est le compromis entre ces deux tendances opposées.

5.1 Présentation de la chaîne polymère

On étudie une chaîne de polymère hydrophile sur laquelle se trouvent des groupements hydrophobes régulièrement espacés (fig. 5.1). Cela peut être une chaîne de polyvinylpyrrolidone (PVP) sur laquelle une chaîne alkyle (hydrophobe) est fixée et joue le rôle d'ancre[25], ou bien une chaîne linéaire de dextran (polysaccharide hydrophile) fonctionnalisée avec des

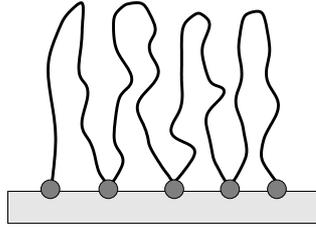


FIG. 5.1 – Chaîne polymère ancrée en plusieurs points

chaînes palmitoyl alkyl C_{16} [25, 115]. Dans cette partie, on se consacre à l'étude d'une telle chaîne dont les ancrés ne sont pas miscibles avec le reste des lipides composant la membrane. Le paramètre d'interaction χ_l entre les ancrés et les lipides est supérieur au point critique, si bien qu'en l'absence de polymère, ancrés et lipides forment un mélange binaire qui démixte. Par ailleurs, les boucles de polymère reliées aux ancrés sont en bon solvant, et les monomères se repoussent. De fait, le polymère essaie de gonfler, mais il est contrecarré par les ancrés qui préfèrent se regrouper. L'ensemble va donc adopter à l'équilibre une configuration qui résulte du meilleur compromis entre ces deux tendances antagonistes:

- l'attraction bi-dimensionnelle des ancrés sur la membrane
- la répulsion tridimensionnelle des monomères dans l'eau.

5.2 Brosse de polymères ancrés en plusieurs points

5.2.1 Energie libre des ancrés reliées par une chaîne polymère



FIG. 5.2 – Modélisation de la connectivité des ancrés par des ressorts

Les ancrés sont reliées entre elles par des boucles de polymères. Elles ne peuvent pas s'éloigner indéfiniment, une force de rappel s'y oppose. On modélise alors l'interaction entre deux ancrés par un rappel élastique de la forme:

$$\frac{(R - R_F)^2}{R_F^2}$$

R_F est le rayon de Flory: $R_F = n^{3/5}b$. C'est le rayon de gyration que la boucle de polymère adopte préférentiellement en bon solvant, lorsqu'elle est isolée. Il s'agit d'un terme introduit de manière phénoménologique, qui n'est en fait valable qu'au voisinage de R_F , lorsque l'interaction est effectivement harmonique. Loin de R_F , cette expression n'est plus correcte. Dans

le régime adéquat, l'énergie libre des ancrées connectées par des boucles de polymère s'écrit ainsi, par site:

$$\frac{F}{kT} = \chi_l \Phi(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \frac{(R - R_F)^2 \Phi}{R_F^2 q} \quad (5.1)$$

Les premiers termes sont les mêmes que lorsqu'on considère des chaînes de polymère greffées dans la membrane par leur seule extrémité (voir eq. (2.12)). Lorsque la densité est élevée, le dernier terme n'est pas une bonne représentation de l'interaction. En effet, il n'y a pas de différence entre une brosse dense connectée et une brosse dense dont les ancrées sont indépendantes. Dans ce régime, il n'est donc pas nécessaire d'introduire de terme d'interaction. Cependant, ce terme d'élasticité est négligeable devant l'entropie lorsque la densité est élevée, si bien qu'il n'intervient pas. Dans la suite de ce chapitre, je permettrais donc d'écrire l'expression unique (5.1) pour l'énergie des ancrées, y compris dans le régime dense, bien que cela soit conceptuellement incorrect: les valeurs numériques de l'énergie restent malgré tout représentatives du système. Par contre, cette modélisation devient incorrecte dans le régime dilué (distance entre les ancrées supérieure à R_F), où l'on sous-estime la force de rappel: la prise en compte des termes anharmoniques devient indispensable. Nous n'utiliserons donc cette modélisation que pour des densités de greffage supérieures à $\Phi_F = qa/R_F \simeq n_\star^{-6/5}$

Si la solution d'ancrées est homogène sur la membrane, le rayon de gyration R d'une boucle et la densité des ancrées Φ sont liés:

$$R^2 = \frac{qa}{\Phi}$$

Dès lors, l'énergie d'une brosse de polymère greffée en plusieurs points est, par site:

$$F_b/kT = \frac{n_\star}{q} \Phi^{11/6} + \chi_l \Phi(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \frac{\Phi_F}{q} \left(1 - \sqrt{\frac{\Phi}{\Phi_F}} \right)^2$$

Le premier terme est l'énergie interne de la brosse de polymère de densité de greffage Φ , calculée avec la théorie des blobs. Les termes suivants correspondent à l'énergie des ancrées: Φ_F est la densité à partir de laquelle deux boucles isolées se recouvrent. C'est la densité minimale nécessaire pour pouvoir considérer que les polymères sont en phase brosse: $\Phi_F = n_\star^{-6/5} \propto 1/R_F^2$.

5.2.2 Limite de stabilité de la brosse homogène

On considère une solution de telles chaînes de polymère, greffées en plusieurs points d'ancrage. La limite de stabilité d'une telle brosse en phase homogène est donnée par la courbe spinodale:

$$\frac{d^2 F_b}{d\Phi^2} = 0$$

Dans un diagramme (Φ, χ_l) , la phase homogène est donc limitée par la courbe:

$$\chi_l = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{q\Phi} + \frac{1}{1-\Phi} + \frac{55 n_*}{36 q} \Phi^{-1/6} + \frac{1}{2q} \frac{\sqrt{\Phi_F}}{\Phi^{3/2}} \right)$$

La spinodale est minimale au point critique (Φ_c, χ_c) , point à partir duquel le système se scinde en deux phase: une brosse dense, et une brosse diluée. Ce dernier est défini par:

$$\frac{d\chi_l}{d\Phi} = 0$$

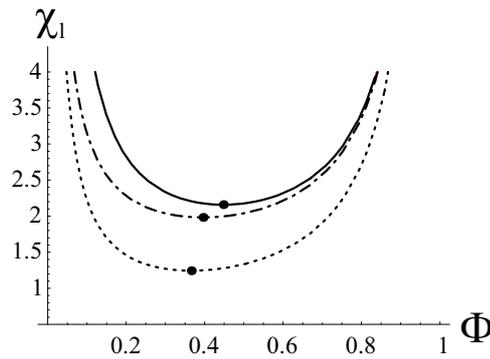


FIG. 5.3 – Spinodale pour un mélange binaire ancrés/lipides (---), pour des chaînes accrochées à une seule extrémité (- · - · -) et pour des polymères greffés en plusieurs points (—). Le point (●) représente le point critique. ($b^2/a = 0.15$, $q = 3$ et $n = 30$). La courbe (—) ne peut pas être prolongée à de trop faibles densités (voir 5.2.1).

Quelque soit le mode greffage des chaînes, le polymère s'oppose à la démixtion des ancrés: le point critique du système binaire sans polymère ancrés/lipides apparaît pour des concentrations Φ_c plus basses et pour une attraction χ_c plus faible de moitié.

Par ailleurs, la figure 5.3 montre que le fait de travailler avec des polymères greffés par plusieurs ancrés déplace le point critique vers des zones (Φ, χ_l) plus élevées. Comparons les spinodales d'une chaîne greffée en plusieurs points et celle de brins indépendants: lorsque le système a démixé, les deux phases denses sont semblables (les chaînes sont étirées dans tous les cas). Par contre, lorsque les brins de polymère connectent les ancrés, la phase diluée ne peut pas espacer indéfiniment les ancrés. Elle est plus concentrée et donc moins favorable énergétiquement que si les ancrés étaient indépendantes. Pour qu'il y ait effectivement séparation de phase lorsque les chaînes sont ancrées en plusieurs points, il faut que l'attraction χ_l soit plus forte car la démixtion est moins favorable dans cette situation: au lieu de construire une phase défavorable au polymère mais favorable aux ancrés (la phase dense) et une phase diluée favorable au polymère et défavorable aux ancrés, la démixtion induit une phase dense semblable mais une phase diluée qui n'est plus si favorable au polymère, puisque

la connectivité le contraint à une densité telle que les boucles de polymère interagissent toujours.

5.2.3 Conclusion

Le paragraphe précédent montre qu'il est plus difficile de séparer un mélange binaire d'ancres connectées par des boucles de polymères qu'une solution de brins de polymères greffés de manière indépendante. *La connectivité défavorise le processus de ségrégation de phase.*

Cependant, ce calcul repose sur l'hypothèse que la démixtion donne lieu à l'apparition d'une phase brosse diluée. Dans cette dernière, les molécules d'ancrage forment une solution diluée et les boucles de polymère se recouvrent un peu. Cette phase est donc globalement un peu défavorable aux polymères dont les boucles s'interpénètrent légèrement, et est très coûteuse énergétiquement pour les ancres. Seule l'entropie de mélange favorise la brosse diluée. Elle ne semble donc pouvoir exister que dans une zone restreinte du diagramme des phases, lorsque les boucles de polymère interagissent peu (faible indice de polymérisation) et les ancres sont presque miscibles (χ_l proche du point critique).

D'autres phases diluées peuvent néanmoins être imaginées, qui sont plus favorables aux ancres. L'objet des paragraphes suivants est d'étudier la conformation d'une chaîne unique de polymère greffée en plusieurs points, et de déterminer ainsi les différentes phases diluées possibles.

5.3 Etude des conformations d'une chaîne unique

Dans la suite de ce chapitre, nous étudions donc **une seule chaîne** greffée en plusieurs points. Nous faisons l'hypothèse que l'interaction dominante sur la membrane est l'attraction entre les ancres, si bien que ces dernières se regroupent en un amas de densité proche de 1. Thermodynamiquement, la chaîne subit une séparation de phase entre une zone dense et une zone diluée. Si le nombre d'ancres n'est pas trop élevé, toutes se trouvent dans la phase dense, et on peut ainsi «oublier» la phase diluée. Sous de telles hypothèses, nous allons montrer que la chaîne greffée en plusieurs points peut prendre différentes conformations suivant les forces en présence (attraction des ancres, répulsion des monomères de la chaîne). Les résultats sont synthétisés dans le diagramme des phases fig. 5.12.

Considérons une chaîne ancrée en m points d'aire qa (fig. 5.1). La densité locale de greffage est notée Φ : la surface totale couverte par le polymère est $S = mqa/\Phi$. Chaque boucle contient n monomères, et comme dans le chapitre 2, on définit un indice de polymérisation

effectif:

$$n_{\star} = n \left(\frac{b^2}{qa} \right)^{5/6}$$

L'attraction entre les ancres est toujours caractérisée par un paramètre analogue au paramètre de Flory des polymères [21] χ_l , qui traduit le degré de miscibilité des ancres avec les lipides de la membrane. Comme la densité est supposée être en bonne approximation $\Phi = 1$ dans cette étude, l'interaction entre les ancres et les lipides se fait uniquement à la frontière de l'îlot formé par les ancres de la chaîne polymère. Un calcul semblable à celui effectué pour obtenir le paramètre de Flory dans le cadre de la théorie des polymères [21, 30] conduit à montrer que la tension de ligne de notre système est proportionnelle à $\chi_l kT / \sqrt{a}$ (voir annexe D). Le facteur de proportionnalité fait intervenir des coefficients géométriques. Dans les deux chapitres suivants, nous confondons cette tension de ligne avec $\chi_l kT / \sqrt{a}$ par commodité de notation. Cette dernière est de l'ordre de quelques kT / \sqrt{a} , similaire aux ordres de grandeur obtenus avec le paramètre de Flory.

5.3.1 La phase globule

Lorsque les ancres ne sont vraiment pas miscibles avec les lipides qui constituent la membrane, celles-ci se regroupent malgré la présence de la chaîne de polymères pour qui cette situation est très défavorable. Les ancres minimisent leurs contacts avec les lipides et forment un amas circulaire. Si les boucles ne sont pas trop longues (ce critère sera développé très prochainement), le polymère est étiré en une brosse, et la géométrie de cette phase est celle d'un cylindre d'axe perpendiculaire à la membrane: la chaîne forme un *globule*.

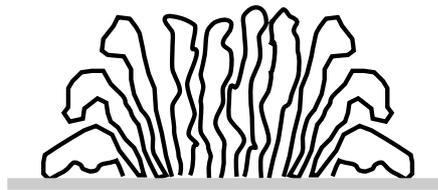


FIG. 5.4 – *Globule: amas cylindrique de polymères*

La hauteur de cet objet est celle d'une brosse: $L \simeq n_{\star} \Phi^{1/3} \sqrt{qa}$ et l'énergie du polymère par site est, dans la théorie des blobs: $F_b / kT \simeq n_{\star} / q \Phi^{11/6}$. Cependant, sur le bord, le polymère est moins comprimé et les boucles profitent de l'espace libre pour gonfler. Cet effet de bord est qualifié d'*overspill* [95, 97, 96, 46] que je traduirai pas «débordement».

Quantification du débordement des polymères: approche phénoménologique

L'«overspill» est la tendance du polymère à occuper tout le volume qui est à sa disposition, et tout particulièrement l'espace disponible sur les bords de la brosse. Les boucles situées à la frontière se courbent et gonflent, leur énergie est donc plus basse que pour celles situées au cœur de la brosse.

Pour quantifier le débordement de la chaîne polymère, on peut le comprendre comme étant du à la force de pression volumique exercée latéralement par le polymère, qui pousse les brins vers l'extérieur: la différence d'énergie entre un brin situé au centre de la brosse et les brins placés au bord de l'amas correspond au travail nécessaire pour incliner un brin de polymère depuis sa position verticale jusqu'à la position horizontale.

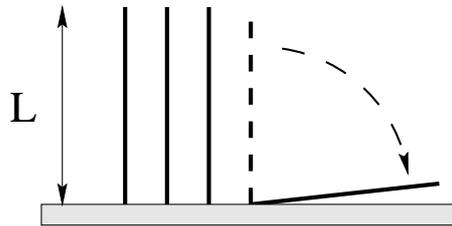


FIG. 5.5 – Approche phénoménologique du débordement du polymère.

La pression dans le volume de la brosse est:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \sim \frac{kT}{\xi^3}$$

où ξ est la taille du blob de volume exclus:

$$\xi = \left(\frac{qa}{\Phi}\right)^{1/2}$$

Le travail par unité de longueur du périmètre pour incliner un brin est donc, dans une théorie des blobs:

$$\delta W = -\delta E \sim PL^2 \simeq \frac{n_*^2}{\sqrt{qa}} \Phi^{13/6}$$

Le débordement se traduit comme une énergie par unité de longueur de la frontière et est négative. Elle intervient ainsi comme une contribution négative à la tension de ligne χ_l . On peut alors définir une tension de ligne effective, qui reflète la taille finie de la brosse:

$$\chi_{eff} = \chi_l - \frac{n_*^2}{\sqrt{q}} \Phi^{13/6} \quad (5.2)$$

L'amas reste groupé tant que cette tension de ligne effective reste positive:

$$\frac{\chi_l}{\sqrt{a}} - \frac{PL^2}{kT} > 0$$

Dans le cas contraire, la pression des polymères est plus forte que l'attraction des ancras et la chaîne se réorganise, comme nous le verrons plus loin. Une approche variationnelle plus rigoureuse conduit au même résultat (voir annexe B).

Quelque soit l'approche (phénoménologique ou variationnelle), le calcul repose sur l'hypothèse que l'«overspill» peut être appréhendé comme une perturbation: le polymère est organisé en une brosse de taille finie. Si cet effet de bord n'agit pas de manière perturbative, cela se traduit graphiquement par la perte de la géométrie cylindrique: la brosse disparaît, et il ne reste plus que la corolle qui entoure un cœur (voir fig. 5.8). Il s'agit alors d'une phase distincte, que nous détaillons par la suite.

Energie du globule

Si on prend en compte les effets de bord, l'énergie du globule de densité $\Phi = 1$ s'écrit alors, par unité de site d'aire a :

$$F_g/kT \sim \frac{n_*}{q} + \chi_{eff}(1) \sqrt{\frac{m}{q}} + \frac{\Phi_F}{q} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{\Phi_F}}\right)^2$$

où les effets de bords sont pris en compte dans la tension de ligne effective qui maintient les ancras groupés.

Remarque: dans notre problème, le fait de considérer que $\Phi = 1$ puisse être décrit par la théorie des blobs n'est absolument pas en contradiction avec les hypothèses de cette théorie. Ici, les ancras sont beaucoup plus grosses que le monomère (on utilise comme valeurs numériques $b^2/a = 0.15$ pour le rapport d'aire entre le monomère de taille b et le lipide d'aire a , et $q = 3$ est le rapport d'aire entre une ancre et un lipide. Le blob de la brosse a comme taille $\xi = (qa/\Phi)^{1/2} \simeq \sqrt{qa}$. Il contient donc plusieurs monomères, et on reste dans une solution semi-diluée de polymères. L'hypothèse que le nombre de monomères par blobs $g = (\xi/b)^{5/3}$ est grand devant 1 est bien respecté ici: on a en effet $g > 12$.

Limites de stabilité du globule

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le globule, qui est une brosse de taille finie, n'existe que tant que l'énergie de ligne qui maintient les ancras ensemble est positive. La condition de stabilité du globule est donc:

$$\chi_l > \frac{n_*^2}{\sqrt{q}} \quad (5.3)$$

Lorsque cette condition n'est pas respectée, le globule est instable et veut agrandir son périmètre: on change donc de géométrie. Par ailleurs, notre développement stipule que le

débordement du polymère est une perturbation de la brosse. Cette description n'est donc justifiée que si le rayon de la brosse est grand devant la longueur sur laquelle les brins s'inclinent, qui est, d'après notre approche phénoménologique, de l'ordre de la hauteur de la brosse (voir annexe B pour une définition précise de la longueur d'overspill):

$$R \gg L \implies m \gg n_*^2 \tag{5.4}$$

Lorsque cette condition n'est plus respectée, l'effet de bord n'est plus perturbatif, et la description de la conformation du polymère par un cylindre d'axe vertical devient fautive. Cette condition traduit le fait que le globule est un amas de polymère dont les boucles sont courtes comparées au rayon de l'îlot des points d'ancrage.

5.3.2 La bande

Lorsque le paramètre de Flory χ_l n'est plus suffisamment fort, la condition (5.3) n'est plus vérifiée et le globule devient instable: la pression exercée par la brosse de polymère domine l'attraction des ancrés. Le système change alors de géométrie, et le nouvel objet n'a plus un contour minimal. Suivant la longueur des boucles de la chaîne polymère ou en fonction de la tension de ligne $\chi_l kT / \sqrt{a}$, la chaîne peut adopter une variété de conformations (voir diagramme des phases fig. 5.12). Ainsi, si on s'intéresse à la zone où les boucles de polymères restent courtes, nous proposons une phase où les ancrés et les polymères sont tous deux dans une situation peu favorable: *la phase bande* (fig. 5.6), de géométrie cylindrique.

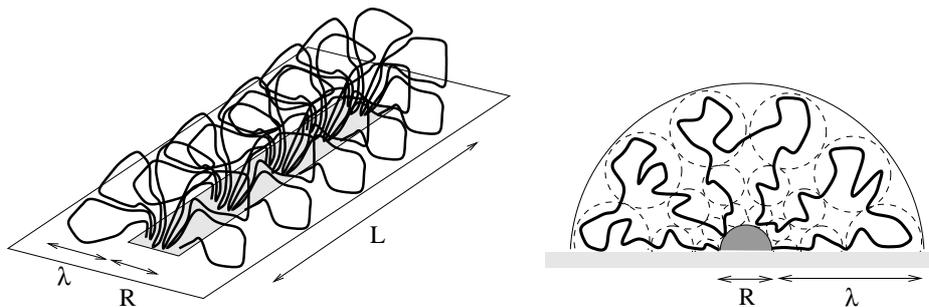
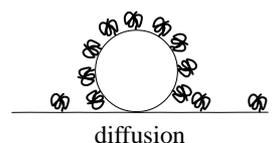


FIG. 5.6 – Bande: demi cylindre de polymères sur une base rectangulaire d'ancres. Dans la figure de droite, le demi-cercle grisé représente la zone de cœur.

Les ancrés se regroupent sur une base rectangulaire et les polymères s'organisent autour. Cette conformation est moins pire pour les ancrés que si elles étaient toutes séparées. Les polymères quant à eux ont gagné du volume, mais seulement dans la direction perpendiculaire à l'axe de la bande. Ils restent comprimés dans l'autre direction.



Du point de vue du polymère, on décrit ce nouvel objet comme étant composé de deux zones:

- un cœur, dans la proximité des ancrés, où le polymère est étiré comme dans une phase brosse,
- une couronne à la périphérie du cylindre, où les boucles sont gonflées.

La présence du cœur est indispensable pour prendre en compte l'ensemble des monomères. En effet, les monomères situés près de l'îlot d'ancres voient une géométrie plane, celle de la membrane. Par contre, ceux situés à une distance supérieure à la taille de l'îlot appartiennent à des brins gonflés, formant une capsule cylindrique. Pour passer d'une géométrie à l'autre, une approche parmi les plus simples consiste à considérer que la zone de cœur, où la géométrie est plane, est limitée par une capsule cylindrique (fig. 5.6). A l'intérieur de cette zone, les brins de polymère sont étirés et forment une brosse plane. A l'extérieur de la capsule, les boucles sont gonflées et adoptent une géométrie cylindrique. Au niveau mécanique, il n'est pas évident que la superposition de notre modélisation du cœur et de la couronne donne lieu à une entité stable. Elle n'est effectivement pas stable ainsi que nous le discuterons au paragraphe 5.3.4, mais se trouve être une approche intuitive et simple. Nous ne pouvons en effet pas nous affranchir de la zone de cœur sous peine de ne pas comprendre l'évolution de l'objet.

Ainsi, chaque boucle possède n' monomères dans la couronne et n'' dans le cœur.

Dans la couronne, les portions de boucles comprises entre $r = R$ et $r = R + \lambda$ (fig. 5.6) sont gonflées. La théorie des blobs permet de calculer l'énergie de cette micelle cylindrique[19]. On suppose que les blobs forment un empilement compact, ce qui donne la loi de variation de la taille du blob dans cette géométrie cylindrique:

$$\xi^2 = \frac{rL}{m}$$

n' étant le nombre de monomères par boucles dans la couronne, la conservation de la matière impose:

$$mn' = \int_R^{R+\lambda} \frac{g}{\xi^3} r dr dz$$

où g est le nombre de monomères par blobs: $\xi = g^{3/5} b$. La taille de la couronne est alors:

$$1 + \frac{\lambda}{R} = \left(1 + \frac{n'_* \sqrt{qa}}{R} \right)^{3/4} \quad (5.5)$$

Par ailleurs, le cœur contient n'' monomères par boucles, étirées en brosse dans cette zone de rayon R . Si la densité de greffage est $\Phi = 1$, on a alors:

$$mn'' \simeq \frac{R^2 L}{(qa)^{3/2}} \quad (5.6)$$

Les équations (5.5) et (5.6) donnent accès à la taille de la couronne:

$$\frac{\lambda}{R} = \left(n_{\star} \frac{\sqrt{qa}}{R} \right)^{3/4} - 1$$

Comme précédemment, on a supposé que la densité de greffage était $\Phi = 1$: la ségrégation de phase au sein de cette chaîne possédant m boucles est forte, et toutes se trouvent en phase dense.

Avec l'hypothèse de densité constante, l'énergie s'écrit, à l'aide du modèle de Daoud-Cotton[19] adapté à la géométrie cylindrique:

$$F_{\text{bande}}/kT \simeq \underbrace{m \frac{R}{\sqrt{qa}} \left[\left(n_{\star} \frac{\sqrt{qa}}{R} \right)^{3/8} - 1 \right]}_{F_{\text{couronne}}} + \underbrace{m \frac{R}{\sqrt{qa}}}_{F_{\text{cœur}}} + \underbrace{\chi_l \left(\frac{R}{\sqrt{a}} + \frac{L}{\sqrt{a}} \right)}_{F_{\text{ligne}}} \quad (5.7)$$

Le cylindre ajuste ses dimensions sous la contrainte que les ancrés restent collés: $RL = mqa$. La géométrie qui minimise l'énergie est alors:

$$R \sim \chi_l^{8/13} n_{\star}^{-3/13} q^{4/13} \sqrt{qa} \sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_{\star}^2} \right)^{8/13} \frac{n_{\star}}{\sqrt{m}} \sqrt{mqa} \quad (5.8)$$

$$\lambda \sim \chi_l^{2/13} n_{\star}^{9/13} q^{1/13} \sqrt{qa} \sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_{\star}^2} \right)^{2/13} \frac{n_{\star}}{\sqrt{m}} \sqrt{mqa} \quad (5.9)$$

$$L \sim m \chi_l^{-8/13} n_{\star}^{3/13} q^{-4/13} \sqrt{qa} \sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_{\star}^2} \right)^{-8/13} \frac{\sqrt{m}}{n_{\star}} \sqrt{mqa} \quad (5.10)$$

Ce modèle suppose que le cylindre est très étiré suivant son grand axe: $R \ll L$. Cette hypothèse permet de négliger ce qui se passe aux extrémités. Par ailleurs, pour extraire (5.9), on néglige R devant la taille de la couronne λ . Ceci revient à se placer dans le cas où:

$$\chi_l \ll \frac{n_{\star}^2}{\sqrt{q}}$$

Cette relation correspond précisément au cas où la tension de ligne effective du globule est négative. Ces deux phases (globule et bande) présentent ainsi une certaine cohérence, que nous détaillerons plus précisément en fin de chapitre (sect. 5.4.1).

Evolution de la bande

Lorsque χ_l diminue, la forme du rectangle d'ancres s'ajuste.

$$\frac{\lambda}{L} \sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_{\star}^2} \right)^{10/13} \frac{n_{\star}^2}{m} \quad \frac{R}{\lambda} \sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_{\star}^2} \right)^{6/13} \quad (5.11)$$

Pour de faibles valeurs de χ_l , la bande s'allonge: les polymères acquièrent ainsi plus de place sans avoir besoin de séparer les ancrés. Le volume du cœur diminue ($R^2 L \sim m n_{\star}^{-3/13} \chi_l^{8/13} q^{4/13} (qa)^{3/2}$).

Globalement, le polymère est de moins en moins étiré. Pour de trop faibles valeurs de χ_l , le cœur finit par ne contenir plus qu'une seule ancre:

$$\chi_l \sim \frac{n_*^{3/8}}{\sqrt{q}} \quad (5.12)$$

(5.12) marque la limite inférieure du modèle de la bande.

Lorsque n_* augmente, le rapport d'aspect R/L diminue: les ancres s'alignent car le polymère réclame plus de volume. De manière complémentaire, la couronne grossit. Le cœur et la couronne évolue de manière contraire. Il est entrain de se former un fil d'ancres sous une carapace carrée de polymère. Cette évolution contradictoire semble être un artefact du modèle. Ce point sera discuté dans la section 5.4.1.

Rigidité de la bande

Un tel objet rectangulaire doit a priori fluctuer lorsque la température est non nulle. On montre (voir annexe C) en s'appuyant sur les résultats obtenus sur les courbures des barres[68] que les différentes longueurs de persistances en jeu sont:

couronne:		cœur:	
$\frac{l_p}{L}$	$\sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_*}\right)^{25/13} \frac{n_*^2}{m} n_*^3$	$\frac{l_p}{L}$	$\sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_*}\right)^{40/13} \frac{n_*^2}{m} n_*^3$
	$\sim (\chi \sqrt{q})^{25/13} n_*^{15/13} m^{-1}$		$\sim (\chi \sqrt{q})^{40/13} n_*^{-15/13} m^{-1}$

Que ce soit pour le cœur ou la couronne, la longueur de persistance est toujours plus petite que la longueur L de la bande (on est dans le cas où $m \gg n_*^2$ et $\chi_l \sqrt{q} < n_*^2$). La bande est donc un objet fluctuant, et notre modèle atteint ici ces limites.

Lorsque n augmente la couronne se rigidifie. Par contre, le cœur devient plus flexible. Ce paradoxe est directement issu de la différence de comportement des deux zones évoquée dans le paragraphe précédent. Une tentative de réponse sera faite en 5.4.1.

Comparaison avec les micelles cylindriques observées en 3D

Les phases globule ou bande sont en fait l'analogie des phases effondrées pour des polymères amphiphiles en solution. Dans ce dernier cas, il existe aussi une transition micelle sphérique/micelle cylindrique. Cependant, elle est due aux contraintes géométriques[56]: dans une micelle sphérique, les têtes hydrophiles du polymère sont à une distance donnée les unes des autres (fixée par les différentes interactions) et il ne doit pas y avoir d'eau à l'intérieur de la micelle, où se trouve la partie hydrophobe des polymères. Si la portion hydrophobe

d'un brin fait un volume v pour une chaîne de longueur étirée l et si la tête hydrophile a une surface a , la géométrie sphérique impose que:

$$\frac{v}{la} \leq \frac{1}{3}$$

Au delà de cette valeur, la géométrie ne peut plus être sphérique, mais par exemple cylindrique (voir tableau 1.2).

Ici, on retrouve le même genre de phases mais les raisons sont très différentes. Le fait d'imposer que la partie hydrophobe soit ancrée sur une membrane plane enlève toutes ces contraintes géométriques. Le changement de géométrie est le résultat de la balance de deux forces opposées, qui viennent du fait que le polymère baigne dans deux solvants:

- l'eau, où se trouve la partie hydrophile
- la membrane qui est un mauvais solvant pour les ancres.

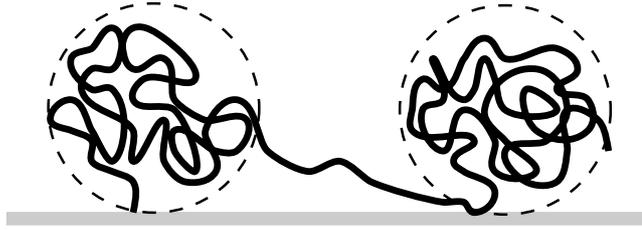
Cependant, même si le problème traité est très différent, il donne des idées sur le comportement de cette phase cylindrique lorsque la température est non nulle. Par exemple, Porte[92] montre que les fluctuations des micelles cylindriques peuvent engendrer la formation de micelles toriques. Par ailleurs, des expériences ont été faites, qui étudient la séparation de phase entre les micelles sphériques et cylindriques lorsqu'on augmente la concentration en polymère[7]. Ces expériences démontrent que malgré les fluctuations importantes des micelles cylindriques, elles s'organisent à la manière des nématiques lorsque la concentration dépasse une concentration seuil (de nombreux défauts sont cependant visibles). Ces indications sont précieuses pour une future étude du problème qui considère plusieurs chaînes greffées sur la membrane. Elles incitent à penser que la phase cylindrique subira une transition isotrope/nématique.

5.3.3 Phase champignon

Lorsque χ_l diminue, la bande s'affine de plus en plus. Comme mentionné précédemment, ce modèle présente un cut-off naturel: il cesse d'être valable lorsque le nombre d'ancres dans la largeur du rectangle n'est plus suffisant pour qu'on puisse décrire la couronne de polymère à l'aide d'un modèle de Daoud-Cotton. La phase bande est limitée aux valeurs de χ_l supérieures à

$$\chi_l \sim \frac{n_*^{3/8}}{\sqrt{q}}$$

Une analyse énergétique confirme cette valeur limite: lorsque la bande est trop fine, le coût de la tension de ligne est élevé. Séparer les ancres ne change pas grand chose au niveau énergétique pour les pieds, par contre cela relaxe les contraintes sur le polymère: il n'est plus comprimé suivant le grand axe du cylindre.


 FIG. 5.7 – *Champignons: les boucles sont gonflées.*

Une nouvelle phase apparaît (voir le diagramme fig. 5.12), où les ancrés sont séparés: c'est la *phase champignon*, formée de boucles qui sont suffisamment distantes pour ne plus interagir entre elles.

Cette phase est difficilement descriptible à l'aide de notre modèle de connectivité (sect. 5.2.1), car le rappel dû aux boucles polymères qui connectent les ancrés n'a aucune raison d'être élastique dès que la densité de greffage devient faible. Cependant, au voisinage de $\Phi \simeq \Phi_F$, lorsque la phase champignon apparaît, l'expression (5.1) demeure correcte. L'énergie de cette phase s'écrit alors, au voisinage de $\Phi \simeq \Phi_F$:

$$F_{champ}/kT \simeq m + m\chi_l\sqrt{q} \quad (5.13)$$

si on suppose que la densité Φ est de l'ordre de la densité de Flory $\Phi_F = n_\star^{-6/5}$ et est très petite devant 1. Le premier terme correspond à l'énergie de chaque boucle (kT par boucle), alors que le second est l'énergie de mélange. Entropie et élasticité donnent des contributions négligeables.

La transition entre la phase bande et les champignons a lieu lorsque l'énergie des polymères comprimés dans la couronne devient du même ordre de grandeur que le prix à payer pour séparer les ancrés:

$$mn_\star^{3/8} \left(\frac{R}{\sqrt{qa}} \right)^{5/8} \sim m\chi_l\sqrt{q}$$

Comme l'énergie de la bande est $F_{bande}/kT \simeq mn_\star \left(\frac{\chi_l\sqrt{q}}{n_\star^2} \right)^{5/13}$, la frontière avec la phase champignon est atteinte pour:

$$\chi_l \sim \frac{n_\star^{3/8}}{\sqrt{q}}$$

La frontière entre les deux phases coïncide avec la limite du modèle de bande (5.12). Cependant, si on prend en compte l'effet de la température, les fluctuations thermiques transformeront probablement la bande en champignons bien avant.

5.3.4 L'épi

Lorsque χ_l est très grand, les ancrés se regroupent. Ainsi voit-on le globule se former. Cependant, si les brins de polymère sont très longs, ils ne restent pas dressés au dessus des ancrés: ils «s'ébouriffent» plus on s'éloigne de la membrane afin d'occuper le maximum de volume. Pour les longues chaînes, l'amas de polymère n'a donc plus la géométrie d'un cylindre d'axe perpendiculaire à la membrane (fig. 5.4) mais il devient une demi-sphère posée sur la membrane (fig. 5.8), structure baptisée «épi». Cette notion de chaîne courte ou longue est directement issue du calcul. Le modèle de globule n'est valable que tant qu'on peut considérer que le polymère forme une brosse, c'est-à-dire tant que $L \ll R$, où L est la hauteur du polymère et R le rayon du spot d'ancres. Cette condition se traduit par (5.4) (voir fig. 5.12):

$$m \gg n_*^2$$

Inversement, l'épi, c'est-à-dire la géométrie en demi-sphère, n'existe que si le cœur de la structure est négligeable devant la taille de la couronne.

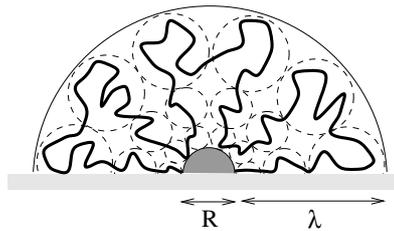


FIG. 5.8 – *Epi formé d'un cœur (grisé) et d'une couronne*

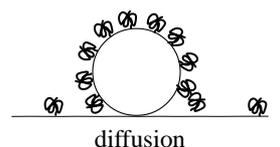
Description de l'épi: modèle à deux couches

Comme dans le cas de la bande, les brins de polymère en phase épi sont confrontés à deux géométries: plane à proximité de la membrane, sphérique à une distance supérieure à l'îlot d'ancres. Pareillement, on différencie deux zones pour modéliser l'épi:

- le cœur, où les brins sont étirés comme dans une brosse,
- la couronne, où les boucles sont gonflées et sont dans une capsule sphérique.

Comme au paragraphe 5.3.2, on étudie séparément les deux zones. La couronne contient mn' monomères et le cœur mn'' . Bien entendu, $n' + n'' = n$. On suppose que les ancrés ont une densité 1 dans le cœur. On reviendra sur ce point ultérieurement.

Si les ancrés sont collés les uns aux autres, la surface du cœur est $S = mqa$. On suppose que le polymère se trouvant dans la demi-sphère de rayon $R \sim \sqrt{S}$ est étiré en brosse. Le nombre



de monomères dans le cœur est alors donné par:

$$mn'' \sim S^{3/2} \frac{n}{L\sigma}$$

car $n/(L\sigma)$ est le nombre de monomères par unité de volume pour une brosse de hauteur L et de densité de greffage $1/\sigma$. Cela conduit à:

$$n''_{\star} \sim \sqrt{m} \quad (5.14)$$

L'énergie associée au cœur ne dépend alors que du nombre d'ancres:

$$F_{cœur}/kT = \frac{F_{brosse}^{site}}{kT} \frac{S^{3/2}}{Lqa} \sim m^{3/2} \quad (5.15)$$

Dans la couronne, les boucles de polymères s'organisent en un demi-micelle sphérique (fig. 5.8). Le modèle de Daoud-Cotton[19] permet d'évaluer l'énergie de cette structure dans le cadre de la théorie des blobs.

Les blobs ont une taille $\xi(r)$ et contiennent $g(r)$ monomères: $\xi(r) = g(r)^{3/5}b$. On suppose que les blobs forment un empilement compact. La géométrie sphérique impose alors la loi de variation de ξ avec r :

$$m\xi^2 \sim r^2$$

Tous les monomères se trouvent dans les blobs. La conservation de la matière se traduit par:

$$mn' \sim \int_R^{R+\lambda} \frac{g}{\xi^3} d^3r$$

$R \sim \sqrt{S}$ est le rayon du spot d'ancres et λ est l'épaisseur de la couronne. On détermine alors λ :

$$1 + \frac{\lambda}{R} \sim \left(1 + \frac{n'_{\star}}{\sqrt{m}}\right)^{3/5}$$

$n'_{\star} = n' \left(\frac{b^2}{qa}\right)^{5/6}$ est le nombre de monomères renormalisé contenu dans chaque boucle de la couronne. Comme $n'_{\star} = n_{\star} - n''_{\star}$, la taille de la couronne est finalement:

$$1 + \frac{\lambda}{R} \sim \left(\frac{n_{\star}}{\sqrt{m}}\right)^{3/5} \quad (5.16)$$

L'énergie des monomères contenus dans la couronne est par suite:

$$F_{couronne}/kT \sim m^{3/2} \ln\left(1 + \frac{\lambda}{R}\right) \sim m^{3/2} \ln\left(\frac{n_{\star}}{\sqrt{m}}\right) \quad (5.17)$$

L'énergie totale de l'épi est la somme des contributions du cœur, de la couronne et de la tension de ligne:

$$F_{epi}/kT \simeq m^{3/2} \ln\left(\frac{n_{\star}}{\sqrt{m}}\right) + m^{3/2} + \chi_l \sqrt{mq} \quad (5.18)$$

Limite de stabilité de l'épi

La géométrie sphérique de l'épi repose sur l'hypothèse que la couronne est très grande devant le spot d'ancres:

$$\lambda \gg R \implies n_*^2 \gg m \quad (5.19)$$

On trouve précisément la relation opposée à (5.4), qui concerne la limite du globule. Ces deux phases semblent donc être complémentaires.

Analyse du modèle à deux couches

Pour aborder la phase épi ou la phase bande, nous avons utilisé un modèle qui dissocie deux zones dans l'objet: le cœur, où le polymère est étiré en brosse, et la couronne où les boucles sont gonflées. Ce modèle suppose ainsi que la densité volumique de monomères est continue, mais pas sa dérivée (fig. 5.9).

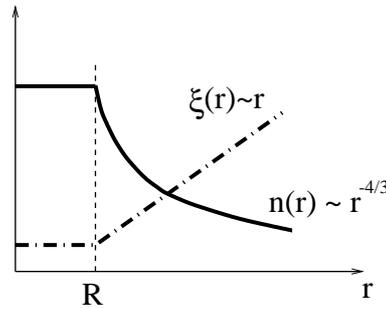


FIG. 5.9 – Densité $n(r)$ et taille du blob $\xi(r)$ en fonction de l'éloignement du centre de l'épi.

La discontinuité de la dérivée de la densité (ou de la taille du blob: $n(r) \propto \xi^{-4/3}$) pose un problème de stabilité au niveau du raccordement des deux zones. Dans le cœur, le polymère est en phase brosse plane, la force élastique de rappel qui s'exerce sur le dernier blob est dirigée verticalement, perpendiculaire à la membrane. Dans la couronne, le polymère est en brosse courbée, donc le premier blob (qui est censé être confondu avec le dernier de la brosse du cœur) subit une force de pression due à la répulsion entre monomères qui est radiale. Si les deux forces ont bien la même intensité ($F_{el} = kT/\xi_{cœur}^3(r=R)$, $F_{rep} = kT/\xi_{couronne}^3(r=R)$ et $\xi_{cœur}(r=R) = \xi_{couronne}(r=R)$), elles n'ont généralement pas la même direction. Le blob de raccordement des deux zones n'est donc pas à l'équilibre.

Du point de vue de la théorie des polymères, ce modèle est donc faux. Cependant, nous avons besoin de décrire le cœur et la couronne pour étudier les changements de conformation de notre système. Nous nous en satisferons donc, tout en restant prudent sur la contribution du cœur à l'énergie.

5.3.5 Le collier d'épi

La phase épi décrite précédemment est une structure où les ancres sont regroupées. Les boucles de la chaîne polymère forment une corolle autour des points d'ancrage. Le polymère peut cependant obtenir plus de volume en scindant le cœur. Ce dernier est en effet coûteux puisqu'il s'agit d'une brosse étiré. Lorsque l'attraction des ancres est balancée par la répulsion des brins, un épi peut donc a priori se scinder en un *collier d'épis* plus petits (fig. 5.10 et diagramme fig. 5.12) .



FIG. 5.10 – Collier de p épis connectés entre eux

Puisqu'il y a moins de boucles dans chaque petit épi, le polymère se trouve dans une conformation plus favorable: l'énergie des couronnes diminue plus il y a de perles:

$$F_{\text{couronnes}}/kT \simeq \frac{3m^{3/2}}{10p^{1/2}} \ln \left(\frac{n_*^2 p}{m} \right)$$

p est le nombre de perles.

Le cœur est aussi favorable à cette scission: l'énergie des p cœurs est

$$F_{\text{cœurs}}/kT \simeq \frac{m^{3/2}}{p^{1/2}}$$

Seule l'énergie de tension de ligne y est défavorable:

$$F_{\text{ligne}}/kT \simeq \chi_l \sqrt{p m q}$$

Nombre de perles du collier d'épis

L'énergie $F_{\text{collier}} = F_{\text{couronnes}} + F_{\text{cœurs}} + F_{\text{ligne}}$ est extrême lorsque p vérifie:

$$\ln \left(\frac{n_*^2 p}{m} \right) = -\frac{4}{3} + \frac{10}{3} \frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_*^2} \frac{n_*^2 p}{m} \quad (5.20)$$

Il apparaît une valeur maximale de χ_l au-delà de laquelle (5.20) n'a plus de solution:

$$\chi_{\text{max}} = \frac{3}{10} e^{1/3} \frac{n_*^2}{\sqrt{q}} \quad (5.21)$$

χ_{max} est atteint lorsque:

$$p = e^{-1/3} m / n_*^2$$

Lorsque $\chi_l < \chi_{max}$, (5.20) possède deux solutions: une pour les faibles valeurs de p , qui décroît lorsque χ_l diminue. C'est un maximum de l'énergie. L'autre solution p prend des valeurs qui augmentent lorsque χ_l décroît. Elle correspond au minimum d'énergie.

Ce modèle montre que lorsque χ_l décroît, l'épi se scinde en $p = e^{-1/3}m/n_*^2$ épis au passage de χ_{max} . Il faut pour cela qu'il y ait plus qu'une perle, soit $e^{-1/3}m/n_*^2 > 1$. Cette condition se trouve remplie à proximité de la limite d'existence de l'épi $m \sim n_*^2$. A priori, rien n'empêche la formation du collier lorsque $n_*^2 \ll m$. La transition se fait alors à partir de la phase bande ou globule.

Cependant, cette description n'a de sens que tant que chaque perle a effectivement une géométrie proche de la sphère. Il faut donc que le rayon du spot des ancrés soit petit devant la taille de la couronne:

$$\frac{n_*^2 p}{m} \gg 1$$

Lorsque p prend la valeur seuil $p = e^{-1/3}m/n_*^2$, cette condition n'est pas vérifiée. Le nombre de perles est trop faible. Au voisinage de $m \sim n_*^2$ où $p = e^{-1/3}m/n_*^2 > 1$, notre modèle ne convient pas. Par contre, lorsque $m \ll n_*^2$, $p = e^{-1/3}m/n_*^2 < 1$, si bien que le minimum de l'énergie du collier est un minimum de bord en $p = 1$, jusqu'à ce que $p = 2$ devienne plus stable, etc. La transition n'est en fait pas brutale comme le modèle le laisse penser à première vue, mais on passe progressivement d'une perle à deux, trois, etc, ainsi que le montre la figure 5.11.

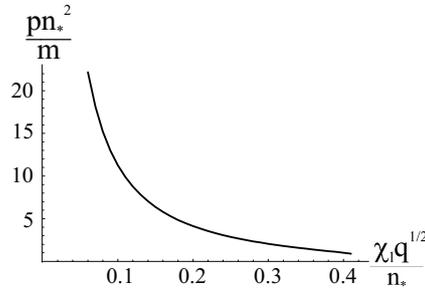
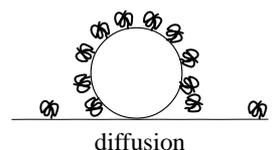


FIG. 5.11 – Nombre de perles pn_*^2/m en fonction de la tension de ligne renormalisée $\chi_l \sqrt{q}/n_*^2$

La décroissance de la courbe fig. 5.11 est le résultat du compromis entre la répulsion des boucles de polymères et l'attraction des ancrés: plus χ_l est faible, plus le volume par boucle est important et donc plus le nombre de perles augmente.

En conclusion, notre modèle montre la décomposition d'un épi en perles. De part ses hypothèses, il exclut la présence de collier dans la zone $m \gg n_*^2$. Par contre, le collier n'est pas exclusivement le résultat de la dégénérescence de l'épi. On verra lors de l'analyse du diagramme des phases (sect. 5.4.1) qu'une bande cylindrique peut aussi se décomposer en



collier de perles.

Passage aux champignons

Notre description du collier d'épis cesse d'être réaliste lorsque le nombre d'ancres par perle approche 1. On considère alors qu'on est en phase champignon. La transition vers les champignons est a priori gouvernée par les fluctuations thermiques. Notre modèle ne nous permet pas de conclure précisément sur cette transition. On sait seulement qu'elle doit avoir lieu pour des valeurs de χ_l supérieures à celle obtenue en remplaçant p par m dans (5.20):

$$\chi_{lim} \sim \frac{3}{5\sqrt{q}} \left(\ln n_* + \frac{2}{3} \right)$$

Raffinement du modèle

Lorsqu'une chaîne de polymère hydrophile possède à chacune de ses extrémités un groupement hydrophobe, elle forme des agrégats avec ses semblables, de telle sorte que les extrémités hydrophobes se regroupent en un cœur et les parties hydrophiles forment des boucles. Plusieurs micelles mises en solution possèdent la particularité de pouvoir créer des ponts entre elles: une extrémité d'une chaîne sort de sa micelle et se plante dans la micelle voisine. Au delà d'une concentration locale critique, les micelles s'assemblent ainsi en un gel [105, 11]. La contribution à l'énergie de l'attraction par pontage entre les perles est:

$$\frac{F_{bridging}}{kT} \sim - \left(\frac{m}{p} \right)^{3/10}$$

pour chaque perle. Cette énergie est négligeable devant l'énergie du cœur $(m/p)^{3/2}$ tant que le nombre de perles est petit devant le nombre d'ancres. Cependant, on prend en compte cet effet de manière indirect en «oubliant» l'entropie du collier de perles. Cette hypothèse est justifiée si les perles s'assemblent en gel.

5.4 Diagramme des phases

La description très simplifiée que nous avons adoptée pour décrire l'évolution de la chaîne de polymère ne donne pas accès à une expression générale de l'énergie, qui permettrait d'étudier les transitions entre les différentes conformations. En règle générale, on ne peut donc rien affirmer sur la nature de la transition d'une phase à l'autre.

Les paragraphes précédents permettent cependant de conclure que les phases globule, épi et bande doivent avoir des frontières communes. Le collier d'épi résulte de la dégénérescence d'un épi. Cependant, rien n'interdit qu'un collier d'épis (contenant plus d'un épi) puisse avoir une énergie inférieure à celle de la bande, bien que l'épi soit défavorable. Il est donc possible a priori d'avoir une frontière collier d'épis/ bande. Quant aux champignons, ils sont présents

pour les très faibles valeurs de l'interaction entre les ancrés. Ils auront donc une frontière avec les phases bande et collier d'épis.

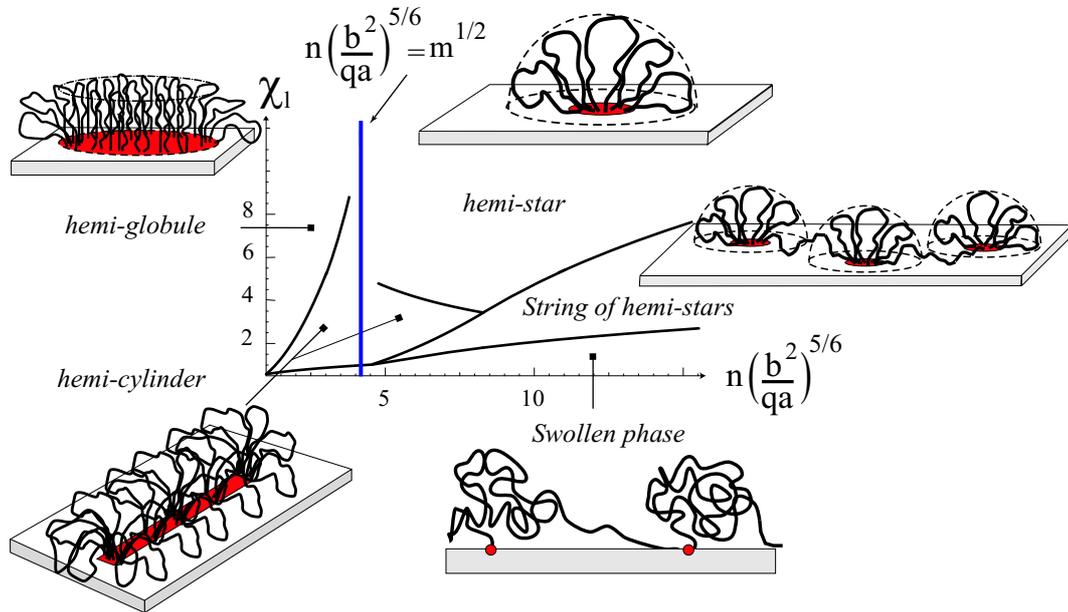


FIG. 5.12 – Diagramme des phases d'une chaîne de polymère greffée en plusieurs points régulièrement espacés. ($m = 100$, $q = 3$, $b^2/a = 0.15$, $a = 60 \text{ \AA}^2$)

5.4.1 Cohérence du diagramme

Même si la séquence proposée repose sur des modèles grossiers indépendants et est le fruit de notre intuition et non d'un hamiltonien général, nous allons voir que toutes ces phases se raccordent avec une cohérence surprenante.

Du globule vers l'épi

La phase globule est définie tant que le rayon du spot sur lequel sont concentrées les ancrés de la chaîne de polymère est grand devant la longueur caractéristique de débordement des polymères frontaliers (cf 5.3.1):

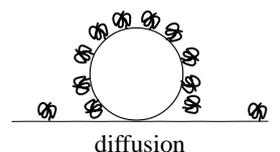
$$n_*^2 \ll m$$

L'énergie du système en phase globule tend ainsi vers:

$$F_{globule}/kT \sim m^{3/2} + \left(\chi_l - \frac{n_*^2}{\sqrt{q}} \right) \sqrt{mq}$$

lorsqu'on atteint cette limite.

Par ailleurs, la phase épi est décrite dans le cas contraire, quand le spot d'ancres est très petit



devant la couronne formées par les boucles gonflées autour du spot (cf 5.3.4). A la limite où $n_\star \rightarrow \sqrt{m}$, l'énergie de l'épi devient:

$$F_{epi}/kT \sim m^{3/2} + \chi_l \sqrt{mq}$$

Bien que les deux modèles soient impropres à décrire la transition $n_\star = \sqrt{m}$, leur énergie interne $F_{int} \simeq m^{3/2}$ est identique. Malgré leurs rusticités, nos modèles rendent compte d'un changement de géométrie progressif de l'agrégat. Par contre la description des effets de bords ne survit pas lorsqu'on s'écarte de son domaine de validité.

Transition du globule vers la bande

Lorsqu'on diminue l'attraction des ancras, le globule s'allonge suivant une direction et forme la bande, ce demi-cylindre d'axe parallèle à la membrane. Du point de vue du globule, cette transition arrive lorsque la répulsion exercée par les boucles du polymères devient plus forte que l'attraction qui retient les ancras collées (5.3.1):

$$\chi_l \sim \frac{n_\star^2}{\sqrt{q}}$$

L'énergie du globule pour cette valeur de la tension de ligne est:

$$F_{globule}/kT \simeq mn_\star$$

Du point de vue de la bande, celle-ci devient de plus en plus carrée lorsque χ_l augmente (eq. (5.11)), et le rapport de surface entre le cœur et la couronne diminue. Géométriquement, le passage de la bande au globule paraît donc cohérent. Par ailleurs, l'énergie de la bande à la jonction est:

$$F_{bande}/kT \simeq mn_\star$$

L'énergie est donc continue à la transition. Par ailleurs, la géométrie laisse penser que cette transition n'est pas nécessairement discontinue, mais que le globule se déforme progressivement en olive.

Transition bande/ épi et limite du modèle cylindrique

Lorsque n_\star augmente, la couronne de la bande devient de plus en plus carrée: λ/L augmente (5.11). Le demi-cylindre devient symétrique. L'hypothèse d'une transformation en épi paraît concevable du point de vue géométrique.

Néanmoins, l'existence de la phase bande n'est pas restreinte par le modèle à $n_\star^2 \ll m$. Si on compare brutalement les deux énergies sans tenir compte des cœurs, on trouve que l'épi possède toujours une énergie inférieure. En effet, le rapport entre le volume de la couronne de la bande et celle de l'épi est:

$$\left(\frac{V_{bande}}{V_{epi}} \right)_{couronne} \sim n_\star^{-12/65} \ll 1$$

donc l'épi est une conformation plus favorable au gonflement des boucles de polymères. Par ailleurs, la tension de ligne est plus faible pour l'épi, dont le spot de points d'ancrage possède un contour minimal. La limite entre les phases bande et épi devrait donc se trouver à la limite d'existence du modèle de l'épi, en $n_* \sim \sqrt{m}$.

Cependant, le cœur de l'épi est plus gros que celui de la bande:

$$\left. \frac{V_{bande}}{V_{epi}} \right)_{cœur} \sim \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_*^2} \right)^{8/13} \frac{n_*}{\sqrt{m}} < 1$$

tant que n_*/\sqrt{m} n'est pas trop grand, car $\chi_l \sqrt{q}/n_*^2 < 1$ pour que la bande existe.

Le cœur de l'épi participe donc à la transition. En effet, au voisinage de $n_*^2 \sim m$, le terme dominant de l'énergie de l'épi (5.18) est la contribution du cœur: $F_{epi} \simeq m^{3/2}$. Le terme dominant de l'énergie de la bande (5.7) est la tension de ligne:

$$F_{bande}/kT \simeq mn_* \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_*^2} \right)^{5/13}$$

La transition entre l'épi et la bande a donc lieu lorsque l'énergie du cœur de l'épi devient comparable à la tension de ligne:

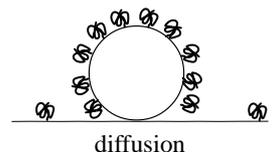
$$\chi_l \sim n_*^{-3/5} m^{13/10} q^{-1/2}$$

Cependant, si on observe le comportement du cœur de la bande lorsque n_* augmente, on se rend compte qu'il s'affine pendant que la couronne devient carrée (5.11). Qui plus est, sa longueur de persistance diminue alors que la couronne se rigidifie. Le cœur est donc un ver de terre fluctuant sous une carapace carrée rigide. Comment interpréter alors la transition vers l'épi? Est ce qu'il faut imaginer un découplage du cœur et de la couronne, afin que le cœur, sorte de polymère bi-dimensionnel en mauvais solvant, puisse s'effondrer?

Etant données les lacunes de notre description, cet effet nous semble plus être un artefact du modèle qu'une réalité. Dans notre modèle, le seul moyen d'augmenter le volume accessible à chaque boucle est d'affiner le cœur. Mais on a omis de décrire ce qui se passe aux extrémités de la bande. Si on autorise les brins à s'y placer, il devient avantageux de grossir la couronne et de rendre le cœur carré, car en première approximation l'énergie des polymère est la même, l'énergie du cœur est augmentée mais la tension de ligne (terme dominant dans la transition précédemment décrite) est diminuée.

Nous n'avons pas effectué ce calcul car la description des boucles de polymères n'étaient pas satisfaisante dans une théorie de champ moyen, et impossible avec les lois d'échelle.

Notre modèle de bande fournit des indications sur le comportement de l'agrégat cylindrique tant qu'il est très allongé: $\lambda \ll L$. Lorsque cette condition n'est plus remplie, et plus particulièrement si on s'approche de la transition avec l'épi, le modèle fournit des résultats qui semblent intuitivement faux. Il est cependant étonnant de voir que la couronne n'est pas si mal décrite, puisque à la transition on retrouve $\lambda_{epi} \simeq \lambda_{bande} \sim n_*^{3/5} m^{1/5}$.



De la bande au collier d'épis

Les phases bande et collier d'épis ont une énergie assez semblable car elles sont toutes deux le résultat de la dégénérescence des deux phases effondrées lorsque la tension de ligne n'est plus assez forte pour maintenir l'agrégat formé. Par exemple, les deux objets ont une couronne de volume semblable:

$$\frac{V_{\text{collier}}}{V_{\text{bande}}} \sim \left(\frac{pn_{\star}^2}{m}\right)^{2/5} \left(\frac{\chi_l \sqrt{q}}{n_{\star}^2}\right)^{4/13}$$

Pour $p = m$, c'est le collier qui possède la couronne la plus volumineuse, alors que pour $p = 1$, c'est plutôt la bande ($n_{\star}^2 \sim m$). De même le cœur ne donne pas d'indication définitive. C'est le traitement numérique qui permet de trancher entre les deux phases.

Passage de la bande aux champignons

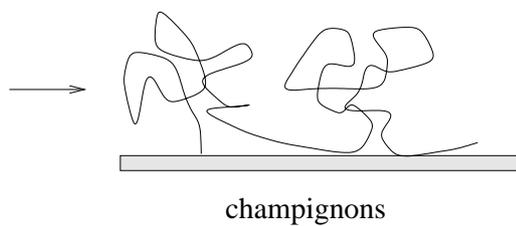
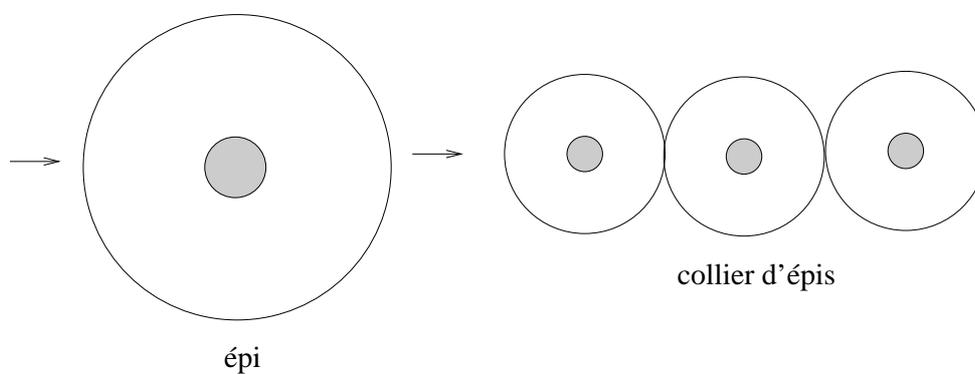
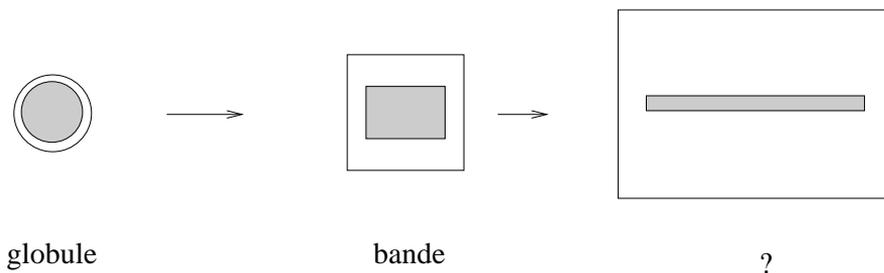
La bande est définie uniquement si le cœur contient dans sa largeur plusieurs ancres. La condition $R > \sqrt{qa}$ se traduit d'après (5.8) par:

$$\chi_l > \frac{n_{\star}^{3/8}}{\sqrt{q}}$$

En dessous de cette valeur, il est plus favorable de séparer les ancres et de former une chaîne de boucles gonflées (champignons): seule la tension de ligne empêchait le débobinage de la bande.

Pour cette valeur de χ_l , l'énergie du cœur de la bande est la même que l'énergie interne des boucles en phase champignons ($F/kT \sim m$), et l'énergie de la couronne et la tension de ligne de la bande correspondent à l'énergie de ligne des champignons (aux coefficients numériques près, non pertinents dans le cadre de ces descriptions) ($F/kT \sim mn_{\star}^{3/8}$).

5.4.2 Résumé: évolution de la conformation du polymère quand n augmente



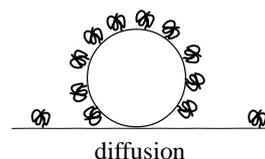
6

Couplage avec l'élasticité de la membrane

Le chapitre 5 donne une idée de l'organisation d'une chaîne de polymère greffée par plusieurs ancres sur un support plan. Si la membrane est flexible, la présence d'un amas de polymère introduit des contraintes qui tendent à courber la membrane. Dans ce chapitre, on s'intéresse donc à la réponse élastique de la membrane lorsque les phases pré-citées (chap. 5) se forment. Contrairement au chapitre 4, il n'y a pas ici de coexistence de phase et le paramètre qui joue un rôle crucial est la tension de ligne qui maintient l'amas groupé. Nous allons donc passer en revue les différentes conformations de la chaîne de polymère et établir un nouveau diagramme des phases, contrôlé par la tension de surface σ de la membrane. Ce dernier est présenté à la figure 6.15.

6.1 Petite déformation sous le globule

Le globule est une brosse de polymère de taille finie. Les ancres de la chaîne de polymère couvrent une surface S et sont maintenus comprimés grâce à l'énergie de ligne $\chi_{eff}\sqrt{S}$. χ_{eff} est la tension de ligne renormalisée par le fait que le polymère n'est pas tout à fait une brosse au bord de l'amas, mais exerce une pression vers l'extérieur (phénomène d'«overspill», voir 5.3.1). Plusieurs approches sont possibles pour calculer la déformation de la membrane sous le globule. Nous allons tout d'abord présenter l'approche variationnelle, qui permet de tirer des conclusions par comparaison avec des travaux étudiant les membranes à plusieurs constituants[59], puis nous exposerons un modèle plus facilement soluble qui permettra de mettre en évidence quelques aspects spécifiques aux polymères.



6.1.1 Approche variationnelle

La brosse de polymère est comprimée latéralement. Elle exerce donc un moment sur la membrane, et tend à la courber de telle sorte que chaque brin de polymère ait plus de volume à sa disposition. Une première approche pour évaluer la déformation est l'approche variationnelle, qui établit les équations d'Euler-Lagrange de ce système.

Les variables de ce problème sont la forme de la membrane et la densité du globule. Cependant, lorsque la membrane se déforme, les boucles de polymère se gonflent. La pression résultant de l'interaction répulsive des monomères est alors moins forte, et les ancrés sont moins sollicités pour se séparer. Par ailleurs, on a vu (chap. 5) que la densité du globule plan était proche de $\Phi = 1$. Or, pour un globule courbé, la densité devrait être supérieure puisque l'effort des boucles de polymère pour espacer les ancrés est moindre. L'hypothèse que la densité des ancrés est fixée à $\Phi = 1$ paraît donc justifiée ici. Le problème variationnel est ainsi simplifié, et ne s'occupe plus que de trouver la déformation qui minimise l'énergie de l'ensemble à densité fixée.

Pour écrire le problème variationnel, l'influence du polymère sur la déformation est prise en compte dans cette partie en renormalisant les constantes élastiques (eq. (3.7)). Si on néglige les variations de densité, notre système est en effet équivalent à une membrane constituée de deux types de lipides séparés, qui ont des constantes élastiques distinctes. Ce problème est traité numériquement en détail par Jülicher et al.[58, 59] pour des vésicules. Si on a affaire à une membrane reliée à un réservoir de matière, les conditions aux limites sont modifiées et le système n'a pas de contrainte sur son volume, mais cela ne change pas dramatiquement les équations d'Euler-Lagrange.

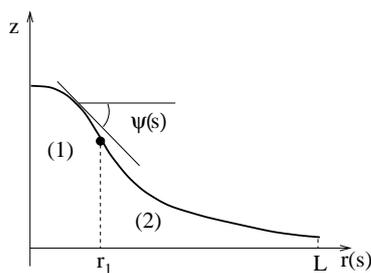


FIG. 6.1 – Paramétrisation de la surface: s est l'abscisse curviligne. La zone (1) va de 0 à s_1 , la zone (2) de s_1 à s_2 . Le polymère se trouve en zone (1).

On suppose la déformation axisymétrique, et on paramétrise la surface à l'aide de l'abscisse curviligne s . $\psi(s)$ est l'angle que fait la tangente à la courbe avec l'horizontale. Dans la zone

(1), se trouve la brosse de polymère. Les deux zones se raccordent en $r_1(s_1)$ et les courbes sont tangentes en ce point. On suppose par ailleurs que la membrane est raccordée au réservoir en $r(s_2) = L$ et fait un angle $\psi(s_2) = \alpha$.

L'énergie totale de notre système est alors:

$$\frac{F}{kT} = \int_0^{s_1} f_1(r, \psi, \dot{\psi}) ds + \int_{s_1}^{s_2} f_2(r, \psi, \dot{\psi}) ds + 2\pi\chi_l \frac{r(s_1)}{\sqrt{a}}$$

où f_i l'énergie par unité de surface et de kT de chaque phase:

$$f_i = \left[\frac{\kappa_i}{2} \left(\frac{\sin \psi}{r} + \dot{\psi} - c_{0i} \right)^2 + \sigma_i + \bar{\kappa}_i \frac{\sin \psi}{r} \dot{\psi} \right] r + \gamma(s)(\dot{r} - \cos \psi) \quad (6.1)$$

κ_i est la rigidité de la zone i et $\bar{\kappa}_i$ est la courbure gaussienne. Comme les courbures gaussiennes sont différentes dans les deux zones, la contribution de ce terme ne se résume pas simplement à un terme constant dans l'énergie (le théorème de Gauss-Bonnet ne s'applique plus). Le terme $\chi_l r(s_1)/\sqrt{a}$ est la tension de ligne qui maintient les ancrées groupées. Il faudrait a priori prendre en compte les effets de taille finie de la brosse, de la même manière qu'en 5.3.1. Nous négligeons dans un premier temps cet effet, mais nous reviendrons sur ce point au paragraphe 6.1.3. Par ailleurs, on a introduit ici un multiplicateur de Lagrange $\gamma(s)$ qui assure la contrainte $\dot{r} = \cos \psi$. Cela permet de faire varier indépendamment les quantités r et ψ .

Le formalisme de ce calcul variationnel est du à Seifert et al [103]: si la membrane possède sa forme d'équilibre, une petite variation ne change pas son énergie:

$$\begin{cases} s_1 \rightarrow s_1 + \delta s_1 \\ s_2 \rightarrow s_2 + \delta s_2 \\ r(s) \rightarrow r(s, \epsilon) \\ \psi(s) \rightarrow \psi(s, \epsilon) \end{cases} \implies \delta F = 0$$

Il en résulte les équations différentielles de volume suivantes:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \cos \psi & (6.2) \\ \dot{\gamma} &= \frac{\kappa_i}{2} [(\dot{\psi}_i - c_{0i})^2 - \left(\frac{\sin \psi}{r} \right)^2] + \sigma_i \\ \gamma \sin \psi &= \kappa_i (\dot{\psi} \cos \psi - \frac{\sin \psi \cos \psi}{r} + \ddot{\psi} r) \end{aligned}$$

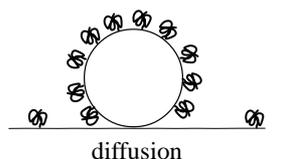
et les termes de bords:

$$\gamma(s_2) - \gamma(s_1) = \frac{\chi_l}{\sqrt{a}} \quad (6.3)$$

$$\kappa_2 \dot{\psi}_2(s_1) - \kappa_1 \dot{\psi}_1(s_1) = \frac{\sin \psi(s_1)}{r(s_1)} (\kappa_1 - \kappa_2 + \bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_2) - \kappa_1 c_{01} + \kappa_2 c_{02} \quad (6.4)$$

$$\mathcal{H}_1(s_1) = \mathcal{H}_2(s_1) \quad (6.5)$$

$$\mathcal{H}_2(s_2) = 0 \quad (6.6)$$



où

$$\mathcal{H}_i = \gamma \cos \psi + \frac{\kappa_i r}{2} \left[\dot{\psi}^2 - \left(\frac{\sin \psi}{r} - c_{0i} \right)^2 \right]$$

est une fonction qui ne dépend pas de s explicitement. Elle est donc conservative[40]: $d\mathcal{H}/ds = 0$. Cette condition est très forte et permet de conclure grâce à (6.5) et (6.6) que

$$\mathcal{H}(s) = 0$$

partout. Ce système d'équations est très proche de celui obtenu par Jülicher et al.[59]. Le résultat doit donc être semblable: lorsqu'on varie la tension de ligne (ici χ_l), la membrane se déforme d'abord faiblement puis brutalement passe en bourgeon.

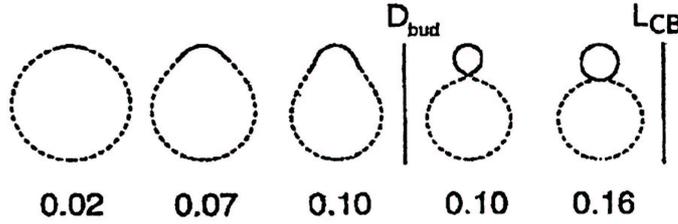


FIG. 6.2 – Evolution d'une vésicule sans contrainte de volume comportant deux types de lipides. $c_0 = 0$, $\bar{\kappa}_i = 0$, $\kappa_1 = \kappa_2$. La tension de ligne par unité de longueur est $\tau = \lambda R_0 / \kappa_1$. Ici $\lambda = 7$ et R_0 est le rayon de la vésicule gonflée. Le nombre représente la proportion de surface couverte par le spot de lipides (1). D_{bud} correspond à la transition vers un bourgeon avec un col ouvert. Le col se ferme en LCB . (extrait de [59])

En l'absence de courbure gaussienne, la figure fig. 6.2 fait apparaître deux transitions: D_{bud} et LCB . D_{bud} correspond au saut d'une petite déformation à un bourgeon dont le col est légèrement ouvert, le col se fermant en LCB . [59] montre cependant dans la suite de l'article que lorsqu'on prend en compte la différence entre les courbures gaussiennes de chaque zone, la transition D_{bud} induit directement un bourgeon avec un col infinitésimal. Nous sommes dans ce cas là, cela nous permettra d'échapper à l'étude du col après la transition: nous le supposons fermé. Dire que le col est fermé revient en fait à supposer que son énergie est négligeable. Cette dernière varie en effet en première approximation linéairement avec la taille du col[38].

L'inconvénient de cette approche est de nécessiter une résolution numérique (non triviale) dès que l'on varie un paramètre. Alors qu'il est justifié pour l'étude de deux types de lipides, il devient sans grand intérêt lorsqu'il s'agit de polymères. En effet, l'approximation des polymères par la renormalisation des constantes élastiques n'est valable que sur une faible plage, et les variations de ces constantes suivant les paramètres du polymère reposent sur des théories

qui n'évaluent que de manière approchée l'énergie. Par ailleurs, si cette approche peut être satisfaisante pour une certaine plage de paramètres du globule, ce n'est pas le cas pour les autres phases dont l'énergie ne peut pas s'écrire sous la forme d'une énergie de courbure.

Il nous a donc semblé plus judicieux de faire un modèle maniable analytiquement pour chaque phase, tout en s'inspirant du travail fait dans [59] pour comprendre les transitions de forme.

6.1.2 Modèle

On reprend alors le même type de modélisation que celle présentée au chapitre 3: la déformation sous la brosse est vue comme une portion de sphère de rayon R et d'angle d'ouverture θ (fig. 6.3). L'équation de la forme de la membrane est décrite en 3.3.1. Avec

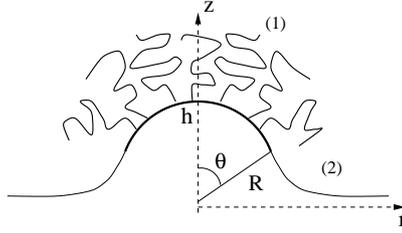


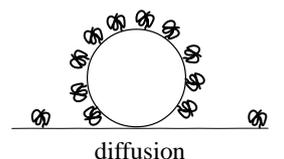
FIG. 6.3 – Modèle de déformation du globule

cette modélisation, l'approximation de renormalisation des constantes élastiques ne présente plus d'intérêt, et l'énergie totale de la membrane supportant un globule de m ancrées greffées avec une densité $\Phi = 1$ est alors, en unité de kT :

$$\begin{aligned}
 \frac{F_{glo}}{kT} &= (F_{poly} + F_{courb(1)} + F_{ligne} + F_{courb(2)})/kT \\
 &\simeq \underbrace{\frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi(1-\cos\theta)}} \ln \left(1 + \frac{n_* \sqrt{2\pi(1-\cos\theta)}}{\sqrt{m}} \right) + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{-2}{R} - c_0 \right)^2 S}_{\text{zone avec polymère}} \\
 &\quad + \underbrace{\pi \kappa \tan^2 \theta \left(\frac{R \sin \theta}{\xi} - 1 \right) + \pi \sigma \left(\frac{S}{\pi} - (R \sin \theta)^2 \right)}_{\text{zone sans polymère}} \\
 &\quad + \underbrace{2\pi \chi_{eff} \frac{R}{\sqrt{a}} \sin \theta}_{\text{énergie de ligne}}
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

La surface S est définie par la densité supposée constante, et relie R à θ :

$$S = mqa = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \tag{6.8}$$



L'expression de l'énergie (6.7) suppose que les constantes élastiques de la membrane sont les mêmes dans les deux zones. Bien que cette hypothèse soit discutable, nous conservons cette simplification en vertu de la discussion menée en 4.5. La rigidité de la membrane est notée κ et la tension de surface σ , si bien que la longueur caractéristique de corrélation de la membrane est:

$$\xi = \sqrt{\frac{\kappa}{\sigma}}$$

Par ailleurs, comme au chapitre 4, on se limite au cas où la tension de surface est la principale opposante à la déformation: $R \sin \theta \gg \xi$.

6.1.3 Effets de bords

Dans le cas où la membrane est plane, nous avons montré que la pression du polymère déstabilise l'îlot de polymère et transforme un globule en une bande cylindrique (voir 5.3.1). Lorsque la membrane se déforme, l'effet de bord demeure. Cependant, comme la courbure permet aux brins de polymère de jouir de plus d'espace, leur pression doit diminuer et la tension de ligne effective doit par conséquent dépendre de la courbure.

Une approche phénoménologique du même type qu'en 5.3.1 donne un aperçu de la dépendance de l'overspill avec la courbure.

L'énergie d'une brosse inclinée correspond au travail des forces de pression volumique ($P = -\frac{\partial F}{\partial V}$) pour faire passer un brin de sa position étirée dans la brosse à une position inclinée (fig. 6.4). Dans le formalisme d'une théorie de blobs, la pression dépend maintenant de l'altitude

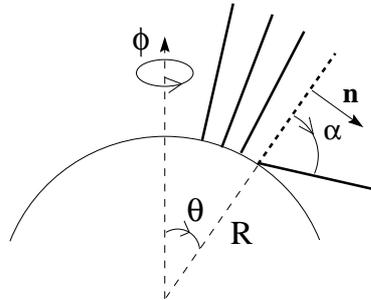


FIG. 6.4 – Approche phénoménologique de l'«overspill» sur une membrane courbée.

et s'exprime:

$$P \sim \frac{kT}{\xi(r)^3}$$

où $\xi(r)$ est ici la taille du blob à l'altitude r en coordonnées sphériques (fig. 6.4). La force de pression ressentie par un brin exercée sur la surface $d\vec{S} = r \sin \theta dr d\Phi \vec{n}$ et ramenée à unité de

longueur \sqrt{a} est alors:

$$d\vec{f} = P(r) \frac{d\vec{S}}{\sqrt{a}} = P(r) \frac{r \sin \theta}{\sqrt{a}} dr d\phi \vec{n} = P(r) \frac{r}{R} dr d\phi \vec{n}$$

Le travail par unité de longueur nécessaire pour incliner un brin est par suite:

$$W = -E_{tilt} = \int \frac{df}{dr} (r - R) dr d\alpha$$

Si on s'affranchit des facteurs numériques, la taille du blob étant donnée en géométrie sphérique par

$$\xi(r) = \frac{r}{R} \sqrt{\frac{qa}{\Phi}},$$

l'énergie E_{tilt} s'exprime de la manière suivante:

$$E_{tilt}/\sqrt{a} \simeq -\frac{P_0 L_0^2}{2\pi} \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0^2}{R^2}\right) \quad (6.9)$$

P_0 est la pression d'une brosse plane infinie (indépendante de l'altitude pour la théorie des blobs): $P_0 \simeq kT \left(\frac{\Phi}{qa}\right)^{3/2}$ et $L_0 \simeq n_* \Phi^{1/3} \sqrt{qa}$ sa hauteur. E_{tilt} est bien négative, traduisant «l'overspill» (l'étalement) des polymères par dessus la frontière marquée par les ancrés. Les coefficients numériques sont omis car ils varient d'une théorie à l'autre (théorie des blobs ou approche d'Alexander–de Gennes) et n'ont probablement pas de sens dans cette approche phénoménologique.

Une approche plus rigoureuse qui utilise une méthode variationnelle fournit un résultat semblable (annexe B). Par rapport à l'approche phénoménologique, elle révèle cependant que la perturbation du profil de concentration des monomères de la brosse due aux effets de bord se fait sentir sur une longueur caractéristique (exprimée sans coefficient numérique):

$$\lambda \sim L_0 \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0^2}{R^2}\right)$$

L'énergie de ligne totale (en unité de kT) comprend ainsi la contribution des ancrés et des polymères:

$$\chi_{eff}(R)/\sqrt{a} = \frac{\chi_l}{\sqrt{a}} - \frac{P_0 L_0^2}{kT} \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0^2}{R^2}\right) \quad (6.10)$$

et dépend de la courbure. En effet, la pression à l'intérieur de la brosse dépend elle aussi de la courbure: plus la membrane est courbée, plus les brins ont un grand volume accessible. Il semble donc raisonnable que l'effet des polymères sur la tension de ligne se fasse d'autant moins sentir que la membrane est courbée (petits R). Cependant, le développement (6.9) n'est valable que pour des rayons R grand devant la hauteur de la brosse plane L_0 . La figure 6.5 et l'équation (6.10) font apparaître une décroissance aux petits R alors qu'on attend comme limite asymptotique de la tension de ligne effective χ_l pour les petits rayons: la pression

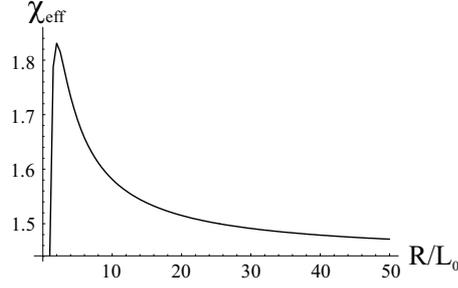


FIG. 6.5 – Variation de l'énergie effective (en unité de kT) ressentie sur la longueur élémentaire \sqrt{a} avec la courbure normalisée par la hauteur d'une brosse plane L_0 . La décroissance aux petits R est un artefact du développement limité. $\chi_l = 3kT$, $n = 50$, $q = 3$, $a = 60\text{\AA}^2$, $b = 3\text{\AA}$, $\Phi = 1$.

exercée par les polymères devient en effet négligeable à cause de la courbure, et la tension de ligne se limite à la contribution des ancrés. Cette approche donne donc des comportements faux aux petits rayons de courbure et introduit un cut-off (pour la figure fig. 6.5, le cut-off est atteint pour $R \sim 2L_0$).

Si la tension de ligne χ_{eff} augmente avec la courbure, le résultat net sur l'énergie mérite d'être spécifié: le contour $R \sin \theta$ sur lequel s'applique cette tension de ligne diminue parallèlement. Un développement limité montre que le contour varie en θ^2 (en utilisant la relation (6.8)) alors que χ_{eff} varie en θ . L'énergie associée à la tension de ligne

$$\begin{aligned} F_{ligne}/kT &= \chi_{eff} \frac{R}{\sqrt{a}} \sin \theta \\ &\simeq \chi_{eff}(\infty) \sqrt{\frac{S}{a}} \left(1 - \frac{\theta^2}{8}\right) + \frac{P_0 L_0^3}{2\pi kT} \left(\theta - \frac{L_0}{\sqrt{S}} \theta^2\right) \end{aligned} \quad (6.11)$$

résiste donc à la déformation, elle augmente au fur et à mesure que la membrane se courbe ($\chi_{eff}(\infty)/\sqrt{a}$ est la tension de ligne calculée pour une membrane plane, quand $R \rightarrow \infty$).

Remarque: ce résultat est en fait à prendre avec des pincettes: le rapport du terme $P_0 L_0^3 \theta$ avec $\chi_{eff}(\infty) \sqrt{S/a} \theta^2$ est de l'ordre de $(L_0/R) \cdot n_*^2 / (\chi_{eff}(\infty) \sqrt{q})$. Si $L_0/R \ll 1$, on ne peut rien dire sur le second terme, si ce n'est que pour des chaînes très courtes il est inférieur à 1. Dans ce cas, l'énergie de ligne approximée (6.11) ne permet pas de conclure. A toute fin pratique, pour $\chi = 3kT$, le terme en θ est dominant dès que $n \simeq 20$.

Ce résultat différencie fondamentalement l'étude des polymères greffés sur une membrane de l'étude d'un mélange binaire de lipides tel que celui présenté par Jülicher et al[58]. Dans ce dernier cas, l'énergie associée à la tension de ligne décroît avec la courbure puisque χ_l est

constant et le contour diminue avec la courbure: pour ce terme là, il est favorable de déformer la membrane, et de diminuer la zone de contact entre les deux espèces.

Dans notre cas, la tension de ligne augmente avec la déformation et s'oppose donc à la courbure. Cependant, cet effet reste perturbatif par rapport au moment exercé par les polymères (énergie de volume de la brosse):

$$\frac{P_0 L_0^3 \theta}{F_0 L_0 S / R} \sim \frac{n_*}{\sqrt{m}} \ll 1$$

La tension de ligne ne permet donc pas d'inverser la tendance générale à la déformation induite par le polymère, mais elle doit contribuer à la diminuer notablement.

En conclusion, la dépendance de la tension de ligne avec la courbure ne change pas l'évolution générale de la déformation, mais *elle en diminue par contre l'amplitude par rapport à une estimation qui négligerait cet effet.*

6.1.4 Rôle de la connectivité

On se place dans les mêmes approximations qu'au chapitre 4: à l'ordre le plus bas en $R \sin \theta / \xi$, la variation de la surface totale au cours de la déformation correspond à la différence de surface sous la phase brosse entre le plan et la portion de sphère (voir fig. 3.5). L'énergie totale de la phase globule sur une membrane déformée s'écrit alors:

$$\begin{aligned} F_{glo}/kT = & \frac{F_0(\Phi)}{kT} \frac{R}{L_0(\Phi)} \ln\left(1 + \frac{L_0(\Phi)}{R}\right) S + \left(\chi_l \Phi(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \right) \frac{S}{a} \\ & + \frac{2\kappa}{R^2} S + \frac{\sigma}{4\pi R^2} S^2 + 2\pi \chi_{eff}(\Phi, R) \frac{R \sin \theta(\Phi, R)}{\sqrt{a}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

La connectivité n'est pas à proprement parlé introduite dans cette expression, comme on l'avait fait au chapitre 5 (sect. 5.2.1), car la figure 5.3 montre que le terme élastique modifie très peu l'allure de la spinodale.

Cependant, elle apparaît de manière implicite lorsqu'on suppose l'existence du globule. En effet, des chaînes individuelles de polymère ne peuvent former qu'une brosse homogène qui couvre la surface de la membrane ou coexister avec une phase diluée. Et la coexistence avec une phase même exceptionnellement diluée introduit une contrainte sur la densité de la brosse (équilibre chimique et mécanique de la membrane). Ici, la densité n'est pas fixée par l'équilibre avec la phase diluée, mais seulement par les forces internes de l'objet. Ceci n'est possible que parce que les brins de polymères sont connectés et que l'on suppose qu'il n'y a pas assez de chaînes pour avoir une séparation de phase. Par soucis de conserver des expressions les plus légères possibles, puisqu'ils ne modifient que peu l'énergie, nous n'entrons pas explicitement les termes associés à la connectivité dans (6.12). Le minimum d'énergie est alors obtenu par

minimisation de (6.12):

$$\frac{\partial F_{glo}}{\partial \Phi} = 0 \quad (6.13)$$

$$\frac{\partial F_{glo}}{\partial R} = 0 \quad (6.14)$$

Lorsque la membrane se courbe, le volume disponible par brin de polymère augmente. La courbure va donc permettre aux ancrés de se rassembler sans augmenter la compacité des chaînes. Pour une membrane plane, on a vu que la densité du globule était très proche de $\Phi = 1$, car cette phase se situe dans une zone de forte attraction des ancrés. La déformation de la membrane allant dans le même sens de regroupement des pieds, nous allons supposer que $\Phi = 1$. L'équilibre est alors donné uniquement par (6.14).

Un développement pour de petites déformations ($L_0 \ll R$) conduit alors au rayon de courbure d'équilibre:

$$R \simeq \frac{4}{3} \frac{L_0}{1 - \frac{P_0 L_0^2}{\pi^{3/2} F_0 S^{1/2}}} \left(1 + \frac{6\kappa + \frac{3\sigma S}{4\pi} - \frac{3\chi_{eff}(\infty)}{8\pi} \sqrt{\frac{S}{a}}}{F_0 L_0^2} \right) \quad (6.15)$$

Comparé au chapitre 3 (eq. (3.22)), les variations du rayon avec la tension de surface sont très semblables: R croît linéairement avec σ . Plusieurs remarques s'imposent cependant:

- si on néglige les variations de la tension de ligne avec la courbure (cela revient à poser $P_0 = 0$ dans (6.15)), la courbure devient plus importante qu'en l'absence de tension de ligne (dont l'étude est faite en 3.3): la tension de ligne contribue bien à courber davantage la membrane, comme pour un système binaire de lipides[59].
- par contre, si on prend en compte la dépendance de χ_{eff} avec la courbure, on constate que R augmente, à cause du terme présent au dénominateur. Comme mentionné précédemment, la tension de ligne s'oppose à la déformation: elle œuvre dans le sens contraire de la répulsion des brins de polymère, la courbure est donc moindre qu'en l'absence de tension de ligne.

Ceci se trouve vérifié numériquement, par la minimisation de (6.12) à densité fixée (fig. 6.6).

Comme attendu, la déformation est moins importante avec la prise en compte des variations de l'effet de bord avec la courbure. L'effet de la variation de la tension de ligne avec la courbure est plus fort que l'effet de χ_l seul, comme le montre la figure 6.6 de gauche. Ceci se retrouve aussi quand on étudie l'évolution de la déformation avec l'indice de polymérisation, dans des proportions moindres.

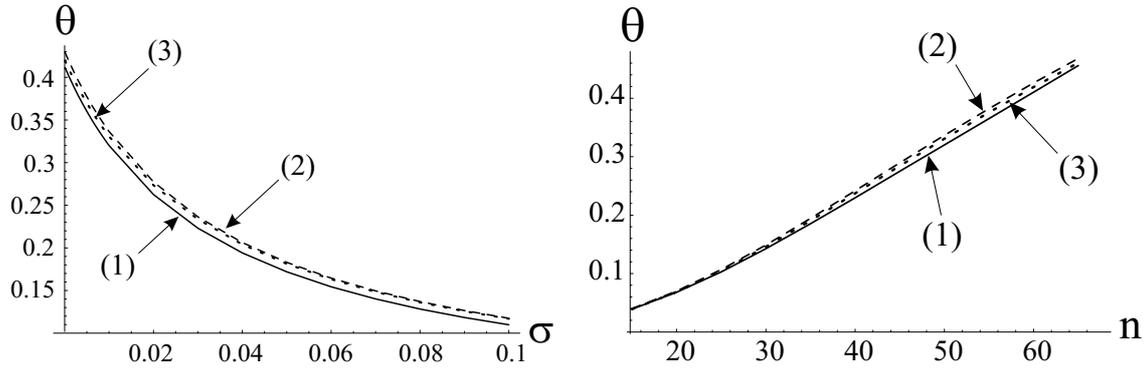


FIG. 6.6 – Angle de déformation θ en fonction de la tension de surface (fig. gauche) et de l'indice de polymérisation (fig. droite): la courbe (1) correspond au minimum de (6.12). La courbe (2) ne prend pas en compte les corrections de la tension de ligne avec la courbure. La courbe (3) est le cas traité en 3.3: pas de tension de ligne. $\kappa = 20kT$, $\chi_l = 3kT$, $m = 100$, $b^2/(qa) = .015$. Pour la courbe de gauche, $n = 50$. Pour la courbe de droite, $\sigma = 0.01kT/\text{Å}^2 \simeq 4mN/m$.

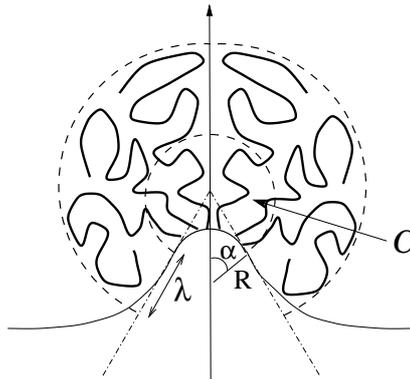


FIG. 6.7 – Modèle de déformation pour l'épi, le collier d'épi et la bande. C représente la zone de cœur.

6.2 Déformation sous les autres phases

6.2.1 L'épi et le collier d'épis

Pour une tension de ligne infinie, lorsque les chaînes de polymères dépassent la longueur critique ($n_*^2 \sim m$), le globule est en fait un épi. Si on diminue σ , cette phase doit subsister au moins sur une petite plage de la tension de surface, et induire la courbure de la membrane. On s'attend ici à une déformation ayant la même géométrie que dans le cas du globule, c'est-à-dire semblable à une capsule sphérique.

On modélise la déformation de la membrane de la même manière que précédemment: sous les ancrés, elle prend la forme une portion de sphère. Le reste de la membrane s'adapte pour raccorder avec un plan à l'infini. Malgré cette déformation simpliste, la description du polymère est problématique: la géométrie attendue ressemble à celle dessinée fig. 6.7. Pour retrouver une géométrie pour laquelle les lois d'échelle s'appliquent, on est contraint de négliger tout ce qu'il se passe dans la zone de cœur \mathcal{C} . La portion de l'épi que l'on va considérer comme dominant l'énergie du polymère est la portion de couronne allant du rayon R à $R + \lambda$ et tronquée d'une portion d'ouverture 2α .

Le modèle est alors limité drastiquement aux très petites déformations ($\alpha \ll 1$). Quand la membrane devient très courbée, $\alpha \rightarrow \pi/2$ et ce modèle omet la quasi totalité du polymère dans le calcul de l'énergie.

Ce modèle est adapté pour la description de l'épi et du collier d'épis. Dans la suite de ce paragraphe, nous parlerons donc plutôt du collier, l'épi étant le cas particulier où il n'y a qu'une seule perle.

Energies de l'épi et du collier d'épis

La largeur des couronnes dans un collier comportant p épis se calcule avec la théorie des blobs:

$$\lambda \simeq \frac{m}{p(1 + \sin \alpha)^{1/5}} n_*^{3/5} \sqrt{qa} \quad (6.16)$$

L'énergie associée est:

$$F_{epi}(p)/kT \simeq \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi p(1 + \sin \alpha)}} \ln \left(n_* \sqrt{\frac{p}{m}} \frac{(4\pi(1 - \cos \alpha))^{5/6}}{(2\pi(1 + \sin \alpha))^{1/3}} \tan \alpha^{-5/3} \right) \quad (6.17)$$

Dans ces expressions la densité des ancrés est supposée fixée à $\Phi = 1$, car comme précédemment, la courbure renforce la densité des ancrés, qui était déjà proche de 1. Lorsque $\alpha \rightarrow 0$, on retrouve les expressions obtenues sur une membrane plane (chap. 5).

Nous omettons ici un possible terme d'interaction entre les différentes déformations sous chaque perle: l'échelle d'interaction par la courbure est de l'ordre de la longueur de cohérence ξ de la membrane, et on considère que l'espacement entre les objets est supérieur. Cette hypothèse nous paraît justifiée dans la mesure où, avec les valeurs numériques utilisées, $\xi \simeq 50\text{\AA}$ alors que la longueur d'un brin de polymère qui sépare deux perles est au minimum $n^{3/5}b \simeq 80\text{\AA}$ (les perles apparaissent pour $n \simeq 250$ dans l'exemple fig. 6.8).

Evolution du collier d'épis

Comme dans le cas de la membrane plane, on constate qu'il apparaît brutalement p perles lorsque n augmente. L'évolution de l'angle change brutalement au moment de la transition.

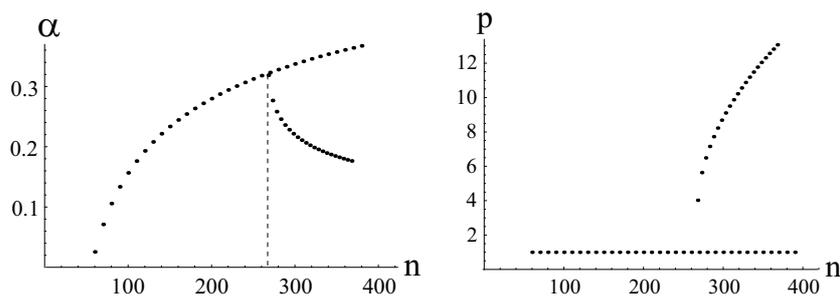


FIG. 6.8 – Angle α et nombre de perles p en fonction de n . $m = 500$, $\chi_l = 3kT$, $\sigma = 0.2kT/\text{Å}^2 = 83mN/m$.

En phase épi, l'allongement des chaînes provoque la courbure de la membrane. En phase collier, la tension de ligne n'est pas suffisante pour contenir les chaînes. Lorsque n augmente, il devient préférable de scinder le spot d'ancres pour compenser la répulsion croissante entre les brins. L'évolution de l'épi en collier est très semblable au cas de la membrane plane.

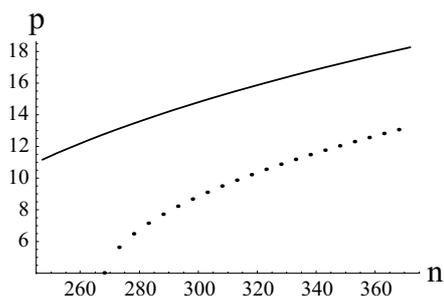


FIG. 6.9 – Nombre de perles p en fonction de n . La courbe en trait plein montre $p(n)$ pour une membrane strictement plane, la courbe en pointillés est calculée pour une tension de surface $\sigma = 0.2kT/\text{Å}^2 = 83mN/m$.

Cependant, la courbure influe sur le nombre de perles (fig. 6.9). Plus la tension de surface est faible (i.e. plus la membrane se déforme), plus le nombre de perles est faible. Ce résultat ne vient pas d'une attraction entre les différentes protubérances, bien que cette interaction doive amplifier cette tendance. La courbure est entièrement responsable de la diminution du nombre de perles avec σ . En effet, si la membrane se déforme sous une perle, la répulsion des monomères est moins forte. Il faut donc des chaînes plus longues pour compenser la tension de ligne qui maintient les ancres collées. La longueur seuil des brins de polymère pour voir apparaître plusieurs perles doit donc augmenter lorsque σ décroît, et le nombre de perles diminuer. Ceci se vérifie effectivement sur le diagramme de phase final.

6.2.2 La bande

La déformation sous la bande est de géométrie cylindrique. On la modélise par une portion de cylindre de longueur L . La vue en coupe perpendiculairement au grand axe est analogue à la figure 6.7.

On note $r = R\alpha$ la largeur réelle de la bande. Si on peut négliger la zone \mathcal{C} (voir fig. 6.7) qualifiée zone de cœur, la largeur de la couronne est alors, dans une théorie de blocs:

$$\lambda = \frac{n_*^{3/4}}{(\frac{\pi}{2} + \alpha)^{1/4}} (\Phi r)^{1/4} (qa)^{3/8}$$

L'objet est plan lorsque $\alpha = 0$. Pour retrouver les expressions du chapitre 5, il faut ajuster les coefficients numériques. Ceci est fait lors du traitement numérique mais n'est pas présenté par soucis de clarté.

L'énergie du polymère sur une déformation cylindrique de rayon R et d'ouverture 2α est alors:

$$\frac{F_{poly}}{kT} \sim mn_*^{3/8} \left(\frac{\Phi \frac{R\alpha}{\sqrt{qa}}}{1 + \frac{2\alpha}{\pi}} \right)^{5/8}$$

et l'énergie totale, si on suppose la densité des points d'ancrage fixée à $\Phi = 1$, est:

$$\begin{aligned} \frac{F_{bande}}{kT} &\simeq \frac{F_{poly}}{kT} + 2\chi_l \frac{L}{\sqrt{qa}} \\ &\quad + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{2}{R} + c_0 \right)^2 S + \sigma(S - 2LR \sin \alpha) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Comme pour le globule, cette expression néglige l'énergie associée à la déformation de la membrane qui permet de raccorder la capsule au plan sur une longueur caractéristique ξ (fig. 3.5).

Evolution de la bande lorsque σ diminue

Comme attendu (fig. 6.10), la déformation augmente lorsque la tension de surface diminue. Du coup, les brins de polymère sont moins comprimés que sur la membrane plane. La pression qu'ils exercent est moins forte, alors que l'énergie associée à la tension de ligne est très peu modifiée. Le périmètre de l'îlot formé par les ancrs va donc être plus petit. La bande déformée est ainsi moins étirée que la bande plane: le cœur est plus large, mais son contour est plus petit. Il en résulte que la couronne est plus étroite, puisque la répulsion des chaînes est plus faible. En conclusion, lorsque σ diminue, la bande devient de plus en plus carrée.

Déformation de la bande lorsque n augmente

Lorsque les brins de polymère deviennent de plus en plus longs, à tension de surface fixée, l'évolution de la bande est très semblable à ce qui se passe sur la membrane plane. Certes la

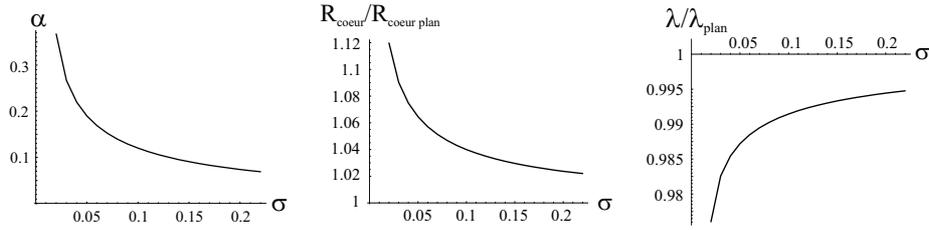


FIG. 6.10 – Angle α , largeur du cœur $r = R\alpha$ sur largeur de la bande plane, et largeur de la couronne λ normalisée par la largeur de la couronne pour la bande plane. $m = 500$, $\chi_l = 3kT$, $\kappa = 20kT$, $n = 80$.

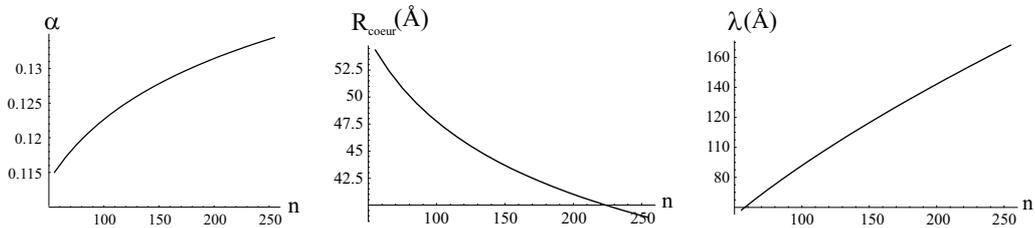


FIG. 6.11 – Angle α , largeur du cœur $r = R\alpha$, et largeur de la couronne λ . $m = 500$, $\chi_l = 3kT$, $\kappa = 20kT$, $\sigma = 0.1kT/\text{Å}^2 = 41mN/m$.

membrane se déforme d'avantage car les polymères induisent une courbure de plus en plus forte. Mais on retrouve les incohérences du modèle de la bande qui prédit que le cœur de l'objet s'affine alors que la couronne gonfle lorsque n augmente.

6.3 Bourgeonnement

Pour des tensions de surface trop faibles, la membrane se déforme fortement. On ne s'occupe que de la phase formée de bourgeons quasi-sphériques. A priori, on pourrait avoir des déformations intermédiaires, comme des bourgeons avec un col très ouvert. Dans le cadre de nos hypothèses, la courbure donne une contribution négligeable par rapport à la tension de surface (une conséquence est l'approximation présentée fig. 3.5). Former un tube ou un col d'énergie non négligeable impose d'augmenter notablement la surface. Le gain en courbure est par contre faible (bourgeon ou portion de bourgeon) avec nos hypothèses. Avec ces «fortes» tensions de surface, les déformations intermédiaires au plan et aux bourgeons devraient donc a priori être très proche de ces cas limites. Ceci se ressent déjà au niveau des petites déformations: leur amplitude est peu importante et l'énergie bascule brutalement vers le minimum de bord du modèle (demie sphère), sans montrer de déformations d'amplitudes notables (voir fig. 6.6).

On modélise la déformation de la membrane par un collier de p perles (fig. 6.12). On a en

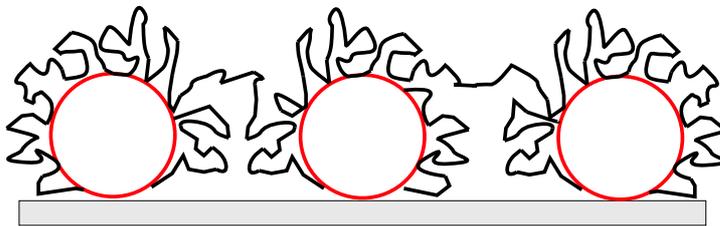


FIG. 6.12 – Collier de p bourgeons.

fait déjà traité ce problème au chapitre 4, lorsqu'on a supposé que l'équilibre entre la phase dense et la phase diluée pouvait prendre un temps très long, si bien que l'état metastable où les deux phases ne s'équilibrent pas présentait un intérêt expérimental. On est ici dans ce même cas: le système ne coexiste avec aucune autre phase, la densité de greffage (et donc le nombre de perles) s'ajuste en fonction de la tension de surface ou de la longueur des chaînes. Par rapport à la section 4.4.1, il y a cependant une petite différence. Lorsque l'entropie domine, on avait précédemment formation d'un bourgeon couvert de champignon. Il n'était pas possible de supprimer le bourgeon pour ne considérer que des champignons sur une membrane plane car le système plan homogène était au dessus de son point critique. Ici, il n'y a rien qui impose la présence du bourgeon. L'énergie de champignons greffés sur un plan est bien entendu plus basse que s'ils sont greffés sur une sphère. La dernière transition, gouvernée par l'entropie mène donc à une phase différente (fig. 6.13 et 6.14).

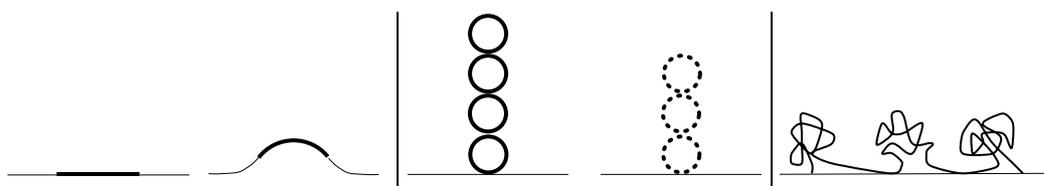
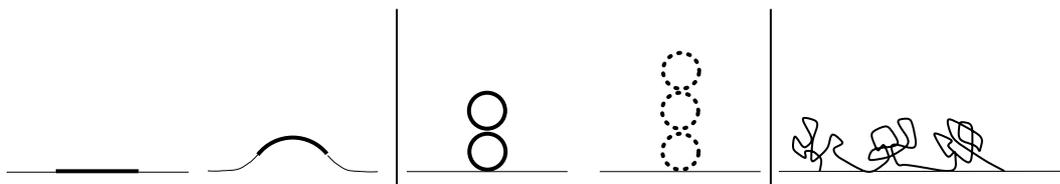


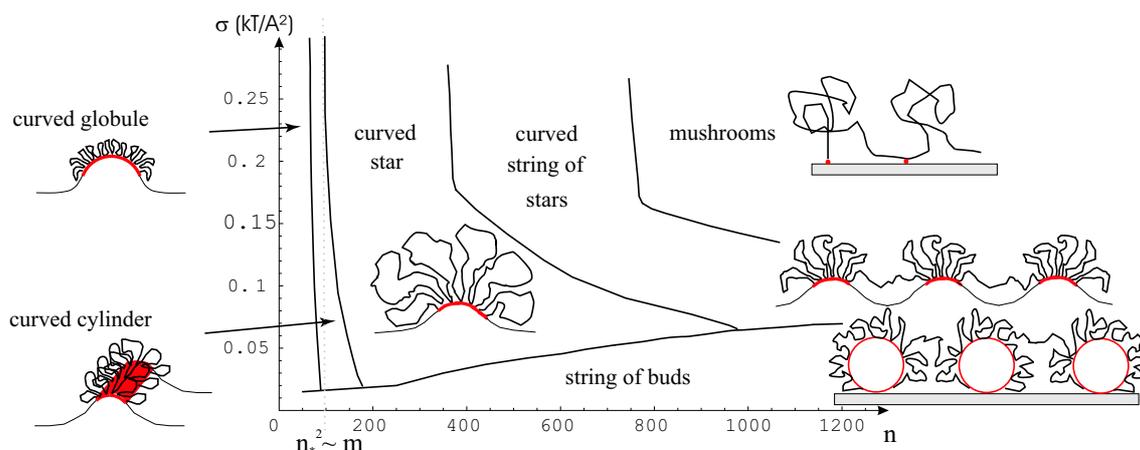
FIG. 6.13 – Evolution de la membrane pour les temps courts, lorsque σ décroît. L'espacement entre les pointillés est une représentation de la densité des ancrés.

6.4 Diagramme des phases

Comment est ce que la tension de surface modifie le diagramme des phases établi sur la membrane plane (fig.5.12)?


 FIG. 6.14 – Déformation de la membrane aux temps courts lorsque n croît.

La déformation de la membrane diminue l'énergie du polymère, surtout dans les conformations où il est comprimé. Le choix d'une tension de surface faible permet donc de stabiliser les phases globule ou bande par exemple. En effet, le passage du globule à l'épi arrive lorsque la couronne de polymère de l'objet est du même ordre de taille que son cœur. Pour une membrane plane, cela correspond à $m \sim n_\star^2$. Si la membrane est élastique, la déformation diminue la taille de la couronne et permet donc de rester en phase globule pour des longueurs de chaînes n_\star plus élevées que \sqrt{m} . On peut en fait montrer analytiquement ou numériquement suivant les phases que les différentes frontières entre les phases évaluées sur la membrane plane sont toutes déplacées vers des zones où n est plus grand.


 FIG. 6.15 – Diagramme des phases pour $m = 500$, $\chi_l = 3kT$, $\kappa = 20kT$.

Les différentes frontières tracées ici sont sujettes à caution. Elles dépendent en effet fortement des facteurs numériques qui interviennent dans l'énergie. Les énergies comparées ici ont été ajustées pour être cohérentes sur la membrane plane (les coefficients numériques sont choisis pour que les énergies aient même valeur sur la frontière). Cependant, tout dépend du choix de la référence (ici l'énergie du globule est prise avec un coefficient 1).

Bien que ce diagramme soit essentiellement qualitatif, il donne quelques indications. On constate par exemple que toutes les phases présentes sur la membrane plane survivent lorsque la membrane se déforme, à part aux faibles valeurs de la tension de surface où il se forme des bourgeons. Les frontières se décalent vers des n plus grands lorsque σ diminue, car la courbure stabilise les structures comprimées. Par ailleurs, pour des chaînes très longues, toutes les phases mènent aux champignons. La transition bourgeons/champignons est gouvernée par l'entropie (sect. 6.3). Il en est de même pour la transition collier/champignon: le nombre de perles augmente avec l'indice de polymérisation (fig. 6.8) jusqu'à ce qu'il soit entropiquement favorable de casser le collier.

6.5 Conclusion

Bien que ces résultats ne soient à ce jour pas confrontés à des expériences, l'article de Simon et al[106] décrit des comportements qui vont dans le sens de nos modèles. Ce papier montre en effet qu'il est possible d'avoir une séparation de phase sur la membrane lorsqu'on greffe ce type de polymères en bon solvant (la température est utilisée comme réglage de la qualité du solvant): des amas sont visibles, mais il s'agit dans leur cas d'un problème mettant en jeu plusieurs chaînes. Nous avons pour notre part essayé d'aborder ce même problème avec plusieurs chaînes greffées sur une membrane plane. On est maintenant à nouveau à la limite thermodynamique, et il y a séparation de phase. Les différentes conformations de chaînes évoquées sont alors dans une phase «diluée» et coexistent généralement avec une brosse de polymère. Le problème se corse car la phase «diluée» n'est pas si diluée que cela: en raison de l'encombrement stérique d'un épi ou d'une bande (qui occupe une surface très nettement supérieure à celle que couvre leurs ancrés), ces objets interagissent et forment des gels (interaction de «bridging» [11, 105]). La coexistence entre trois phases doit alors être envisagée. La résolution du problème nécessite ensuite d'avoir une expression à peu près réaliste pour les énergies des différentes conformations car les densités ne sont plus extrêmes et le diagramme des phases est très sensible aux coefficients numériques (et a fortiori à l'expression de l'énergie). A ce jour, nous ne sommes jamais parvenu à construire un diagramme cohérent, et c'est pourquoi nous nous limitons à évoquer la problématique sans présenter de résultat précis.

7

Equilibre avec des polymères en solution

Les expériences concernant la greffe de polymères sur une membrane font la plupart intervenir un équilibre avec des polymères en solution. Une fois la vésicule formée, le polymère est injecté dans le bain. Pour une concentration supérieure à la concentration micellaire critique, les chaînes s'ancrent dans la membrane. Dans ce chapitre, on s'interroge sur les conséquences de l'équilibre de la membrane «poilue» avec le bain de polymères. Cela introduit en effet un degré de liberté supplémentaire: les chaînes peuvent être éjectées de la membrane. Des expériences annoncent effectivement une évolution des déformations en fonction du temps[115], ce qui peut laisser penser que les chaînes s'équilibrent entre la membrane et la solution après un laps de temps.

Nous choisissons ici de revenir aux cas étudiés aux chapitres 2 et 3: les chaînes de polymères greffées sur la membrane forment une phase homogène dense ou diluée, qui sont maintenant en équilibre avec une solution de polymères. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'équilibre stationnaire de ce système, sans nous soucier des aspects cinétiques, et nous dégageons les effets dominants de la coexistence entre les polymères greffés et la solution à l'aide de l'étude de systèmes modèles. Les énergies et les potentiels chimiques seront toujours exprimées en unité de kT .

7.1 Adsorption d'une phase homogène de polymère sur une membrane libre

Considérons une membrane libre, supportant des polymères greffés sur un feuillet. La membrane est dite libre si son énergie se limite à une énergie de courbure, avec une surface

S_0 constante (elle n'a donc pas de tension de surface): c'est un feuillet qui baigne dans le solvant. Notre intention est d'étudier l'influence d'un réservoir de polymères qui autorise des échanges entre la membrane et le solvant. D'un point de vue expérimental, l'affaire n'est pas simple car on exige que les polymères ne se greffent que sur une face du feuillet. Cela implique donc la présence d'une paroi osmotique qui sépare le réservoir en deux et permet de ne présenter qu'un côté de la membrane à la solution de polymères (fig. 7.1). La membrane «libre» est alors fixée à la paroi osmotique. Cependant, lorsqu'elle se déforme, la paroi osmotique est étirée: son élasticité introduit ainsi l'équivalent d'une tension de surface. Le moyen d'avoir effectivement une membrane libre est de pouvoir négliger cette tension de surface induite par la paroi osmotique devant l'énergie de courbure.

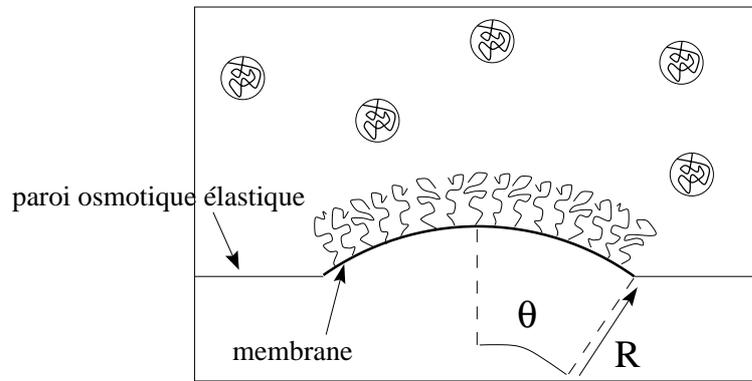


FIG. 7.1 – Schéma de principe pour étudier une membrane libre.

Si les polymères greffés forment une phase homogène (cela dépend du choix des paramètres (χ_l, n)), la déformation est a priori une portion de sphère, que l'on caractérise par son angle d'ouverture θ et son rayon de courbure R (fig. 7.1). L'énergie de courbure est alors:

$$F_{courb} = \frac{2\kappa}{R^2} S_0$$

où S_0 est la surface (constante) de la portion de sphère. Par ailleurs, l'énergie associée à l'étirement de la paroi osmotique est:

$$F_{tension} = \sigma \Delta S_{osmotique} = \sigma \frac{S_0^2}{4\pi R^2}$$

Pour des valeurs données des constantes élastiques, la tension de surface devient négligeable si la surface de la membrane n'est pas trop grande:

$$F_{courb} \gg F_{tension} \implies 8\pi\xi^2 \gg S_0$$

où $\xi = \sqrt{\kappa/\sigma}$. Pour $\kappa = 20kT$ et $\sigma \sim 1mN/m$ (nous reviendrons sur cette valeur de σ), cette condition impose:

$$S_0 \ll 0.2\mu m^2 \tag{7.1}$$

Lorsque cette condition est respectée, notre système consiste donc en un récipient séparé en deux compartiments par la membrane «libre» et la paroi osmotique. Un seul compartiment contient des polymères, si bien qu'il s'exerce une pression sur la membrane.

La différence de pression entre les deux compartiments due à l'écart de composition est:

$$\Delta P \simeq \frac{n}{V}RT$$

où n/V est la concentration en polymères. Pour un polymère amphiphile de masse $5000g/mol$ [57] en quantité $0.5g/l$, la pression exercée sur la membrane est alors de l'ordre de $2.10^{-3}P_0$ à $300K$, où P_0 est la pression atmosphérique. Le rayon de courbure engendré par cette pression est ainsi:

$$R = \frac{2\sigma}{\Delta P} \sim 10\mu m$$

pour une tension de surface de $1mN/m$. Tant que l'on regarde des déformations de la membrane importantes devant ce rayon, ce sont bien les polymères greffés sur la membrane qui imposent la courbure. Par contre, pour des tensions de surface trop faibles ou pour une concentration trop élevée, on ne peut pas s'affranchir de la pression exercée par la solution de polymère sur la membrane. Nous travaillerons ici en supposant qu'elle est effectivement négligeable. Cela nous impose une tension de surface suffisamment élevée. L'ordre de grandeur du mN semble convenir. L'énergie de la membrane libre s'écrit alors:

$$F_{libre} \simeq F_{polymere} + \frac{2\kappa}{R^2}S_0$$

Notre système nous permet donc d'étudier le rôle de la courbure lorsqu'il y a un équilibre avec des polymères en solution. Dans un premier temps, on s'intéresse uniquement à l'influence de la solution de polymère. On étudie pour cela la répartition des polymères sur une membrane plane et rigide en équilibre avec la solution diluée de polymères. Dans un deuxième temps, nous étudierons le couplage entre l'organisation des polymères et la courbure pour une déformation en portion de sphère, puis pour un collier de bourgeons. On va en fait montrer que la courbure intervient de façon marginale dans la répartition des polymères, cette dernière étant déterminée principalement par l'équilibre avec la solution de polymères, indépendamment de la courbure.

7.1.1 Répartition homogène de polymère sur une membrane rigide

Comme on l'a vu au chapitre 2, la stabilité d'une phase homogène de polymères greffés sur la membrane est entièrement déterminée par le paramètre d'interaction des ancrés χ_l et la longueur des chaînes (indice de polymérisation n). Le nombre de chaînes ancrées n'intervient donc pas. En choisissant de manière adéquate ces deux paramètres, on favorise ainsi la phase homogène, et ce quelque soit le nombre de chaînes greffées, c'est-à-dire indépendamment du

potentiel chimique du réservoir. Par contre, les échanges avec le réservoir fixent la concentration de cette phase homogène.

Supposons qu'en solution la concentration initiale en polymère N_0/V est telle que les différentes chaînes n'interagissent pas. C'est un gaz parfait de pelotes de polymère. Le potentiel chimique dans la solution est ainsi:

$$\mu_r = \mu_0 + \ln \frac{N_r}{N_0} \quad (7.2)$$

L'état de référence correspond à l'ensemble des N_0 chaînes en solution. Par ailleurs, on note μ_m le potentiel chimique de la membrane, dont l'expression dépend de la phase qu'elle supporte. Il ne dépend cependant que de la densité de greffage, car l'énergie par unité de surface est uniquement fonction de la densité:

$$F_m = \frac{S_0}{a} F_m^{site}(\Phi) \Rightarrow \mu_m = \frac{\partial F_m}{\partial N_m} = q \frac{dF_m^{site}}{d\Phi}$$

où N_m est le nombre de chaînes ancrées sur la membrane de surface S_0 , Φ est la densité de greffage, et $F_m^{site} = (a/S_0)F_m$ est l'énergie par unité de site d'aire a . Comme pour les paragraphes précédents, les chaînes sont adsorbées dans la membrane par une ancre d'aire qa , si bien que la nombre de chaînes est relié à la densité par:

$$\Phi = \frac{N_m qa}{S_0}$$

Le nombre de particules en solution est alors donné par l'équilibre des potentiels chimiques:

$$\mu_0 + kT \ln \frac{N_r}{N_0} = \mu_m(\Phi)$$

La figure 7.2 présente un exemple de la répartition des polymères en fonction de la valeur du potentiel chimique de référence μ_0 (qui traduit en fait la propension des polymères à s'ancrer). Lorsque μ_0 est important, les chaînes migrent en masse vers la membrane, et la densité de greffage est maximum. Dans l'exemple traité, cela correspond à une phase brosse. La diminution de μ_0 entraîne la diminution du nombre de chaînes ancrées, et pour de faibles potentiels chimiques, la phase greffée devient une phase champignon ($\Phi < n_*^{-6/5}$). Les courbes de la figure 7.2 présentent une discontinuité au passage de la brosse aux champignons. L'énergie d'une phase à l'autre est en effet bien continue, mais ce n'est pas le cas du potentiel chimique. Dans cette zone voisine de $\Phi \sim n_*^{-6/5}$, où les boucles de champignons se recouvrent, les deux modèles utilisés sont une mauvaise description car la brosse n'est pas étirée et les champignons interagissent.

7.1.2 Influence de la courbure

Lorsque la membrane est couverte de polymères, elle se déforme et adopte un rayon de courbure caractéristique R_{libre} (cf 3.2). Les polymères greffés peuvent maintenant varier leur

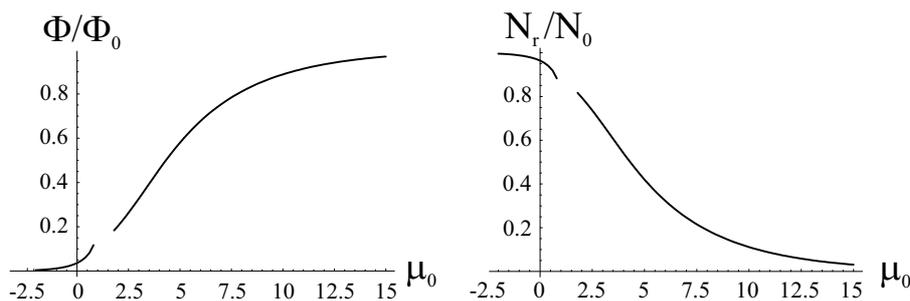


FIG. 7.2 – Densité de chaînes greffées sur la membrane et pourcentage de chaînes dans le réservoir en fonction de μ_0 (en unité de kT). La discontinuité des courbes est la conséquence du changement de phase pour les polymères: nos modèles ne décrivent pas le passage de la phase brosse à la phase champignon. $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 1.5kT$, $N_0 = 10^3$, $N_0qa/S_0 = 1$.

densité en échangeant avec la solution. La question est de savoir si les polymères vont être expulsés de la membrane et diminuer ainsi la courbure, ou plutôt profiter de la courbure pour s'ancrer en plus grand nombre.

Le nombre de chaînes ancrées et la forme sont deux variables indépendantes. L'énergie totale s'écrit ainsi:

$$F_{tot} = F_m(N_m, R) + F_r(N_r)$$

où F_m est l'énergie de l'ensemble polymère+membrane:

$$F_m = F_0 S_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) + \frac{2\kappa}{R^2} S_0 + (\chi_l \Phi(1 - \Phi) + \frac{\Phi}{q} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi)) \frac{S_0}{a} \quad (7.3)$$

Le minimum d'énergie est donc atteint lorsque:

$$\mu_m = \mu_r \quad (7.4)$$

$$\left. \frac{\partial F_m}{\partial R} \right)_{N_i} = 0 \quad (7.5)$$

Ce système d'équations dissocie les deux variables Φ (ou de manière équivalente N_m) et R , si bien que (7.5) conduit au même minimum qu'en l'absence de réservoir:

$$R = R_{libre}(\Phi)$$

La densité est par contre fixée par l'équilibre chimique (7.4), et fait varier la valeur du rayon de courbure.

Conformément à l'intuition, la membrane est de moins en moins courbée lorsque μ_0 diminue puisque l'adsorption des molécules sur la membrane devient de moins en moins favorable (fig.

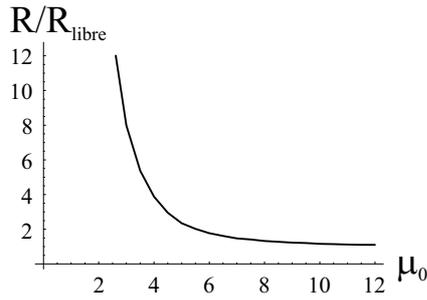


FIG. 7.3 – Variation du rayon de courbure en fonction du potentiel chimique de référence μ_0 . $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 1.5kT$, $N_0qa/S_0 = 1$, $S_0 = 10^3qa$.

7.3). Cependant, contrairement à toute attente, la courbure intervient de manière marginale dans la réorganisation du polymère (fig. 7.4): l'équilibre avec les polymères en solution influe fortement sur la courbure, mais la courbure ne modifie que peu l'organisation des polymères. On constate cependant que cette dernière permet d'augmenter très légèrement la densité de polymère sur la membrane, c'est-à-dire que les polymères profitent de la courbure pour s'adsorber en plus grand nombre dans la membrane.

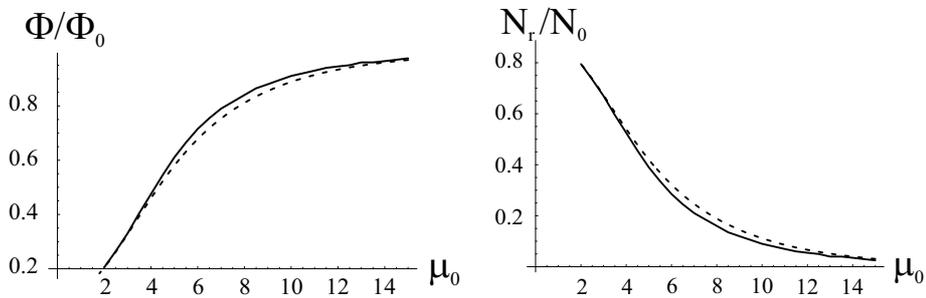


FIG. 7.4 – Evolution de la densité et du nombre de chaînes dans le réservoir en fonction du potentiel chimique de référence μ_0 . En trait plein (—), membrane courbée, en pointillés, membrane plane et rigide. $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 1.5kT$, $N_0 = 10^3$, $N_0qa/S_0 = 1$.

Remarque: On n'a pas représenté sur ces figures ce qu'il se passe pour des potentiels chimiques trop faibles, car la membrane est alors couverte d'une phase de polymères très diluée. Si les polymères n'interagissent plus, il n'y a plus de moment exercé sur la membrane, et celle-ci reste plane. On retrouve alors pour cette gamme de potentiels chimiques la figure 7.2.

7.1.3 Cas du bourgeonnement

Lorsque la surface de la membrane dépasse la surface critique (3.12)

$$S_* = 4\pi R_{libre}^2 \sim \left(\frac{\kappa}{n_*^2} \Phi^{-13/6} \right)^2$$

toutes choses égales par ailleurs (densité et longueur de chaînes) il devient plus favorable de fermer la membrane et de former un collier de bourgeons. On est maintenant dans le cas d'une vésicule ayant une tension de surface infinie: c'est une sphère ou un collier de sphères dont le nombre s'ajuste en fonction des polymères adsorbés, mais sans modifier la surface totale. Le système expérimental se simplifie: une vésicule (surface fermée) très tendue ayant une aire donnée mais pas de contrainte sur son volume, est plongée dans un bain de polymères. Il n'y a plus la contrainte sur la surface imposée par le système expérimental (contrairement au système évoqué en début de section – cf eq. (7.1)–). Par ailleurs, comme la tension de surface est très grande, la pression exercée par les polymères en solution sur la membrane devient négligeable.

L'énergie d'un collier de p bourgeons supportant une phase homogène de polymère est identique à (7.3). Comme on a choisi les mêmes valeurs numériques pour les paramètres du systèmes dans les deux études, la résolution de (7.4) et (7.5) conduit au même minimum: le rayon d'une perle est $R_{libre}(\Phi)$ où Φ est identique à la figure fig. 7.4. Le nombre de perles est quand à lui déterminé par (fig. 7.5):

$$p = \frac{S_0}{4\pi R_{libre}^2}$$

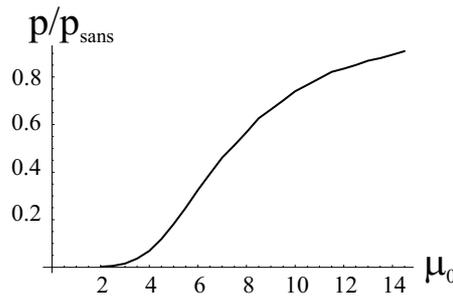


FIG. 7.5 – Variation du nombre de bourgeons en fonction du potentiel chimique de référence μ_0 . $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 1.5kT$, $N_0qa/S_0 = 1$, $S_0 = 10^5qa$.

En conclusion, la courbure ne semble pas, dans le cas traité ici, modifier beaucoup la répartition des polymères entre la membrane et la solution. Dans la suite, on va supposer que

cela reste vrai en première approximation, même si on introduit une tension de surface: le nombre de chaînes (qui est la variable thermodynamique, contrairement à la densité) greffé sur la membrane est indépendant de la courbure, il est uniquement fixé par le potentiel chimique de la solution, *sans rétroaction de la forme sur le nombre de chaînes ancrées*.

7.2 Influence de la tension de surface

Dans le paragraphe précédent, on a montré que dans le cas d'une membrane libre, le nombre de chaînes ancrées sur la membrane est le résultat de l'équilibre avec les polymères en solution et dépend très peu de la courbure. Nous allons faire l'hypothèse dans ce paragraphe que cela reste vrai pour une membrane ayant une tension de surface. Comment est ce que la tension de surface réagit à la présence de cet échange de polymères, et quelle déformation en résulte?

7.2.1 Le système

L'objet de ce paragraphe est de se focaliser sur les effets de la tension de surface. On choisit donc un système composé d'une membrane possédant un réservoir de lipides, et qui baigne dans la solution de polymères (fig. 7.6). Une paroi sépare le récipient en deux compartiments, percée d'un orifice circulaire qui permet de mettre juste une portion de membrane en contact avec la solution de polymères.

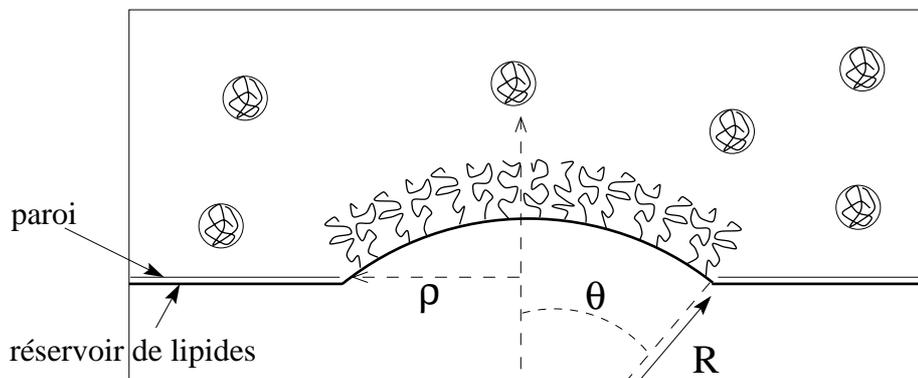


FIG. 7.6 – Membrane ayant une tension de surface en contact avec une solution de polymères.

Avec un tel système, les polymères se greffent sur la portion exposée de la membrane. Lorsqu'ils sont en concentration suffisante (en phase brosse), ils induisent alors un couple mécanique. La membrane se courbe, ce qui l'oblige à augmenter sa surface. Si les polymères greffés forment une phase homogène, la déformation est une portion de sphère, que l'on

caractérise par son angle d'ouverture θ ou son rayon de courbure R . Ces deux quantités sont en effet reliées (voir fig. 7.6 pour les notations):

$$R = \frac{\rho}{\sin \theta} \quad (7.6)$$

De la même manière qu'en 7.1, il faut que la tension de surface de la membrane soit suffisamment importante pour pouvoir négliger la pression des polymères. En travaillant avec des tensions de surface de l'ordre du mN/m , cette approximation est justifiée.

7.2.2 Evolution de la déformation à potentiel chimique μ_0 infini

Si le potentiel chimique de référence μ_0 de la solution de polymère est infini, toutes les chaînes viennent se greffées dans la mesure du possible. L'état d'équilibre correspond à la membrane entièrement couverte de polymère ($\Phi = 1$), ou à l'absence de chaînes en solution.

Ce système ne possède qu'une variable ajustable que l'on choisit être l'angle d'ouverture θ . La densité d'ancrage des polymères est alors fixée, car le nombre de chaînes est constant et la surface est:

$$S = 2\pi R^2(1 - \cos \theta) = 2S_0 \frac{1 - \cos \theta}{\sin^2 \theta} \quad (7.7)$$

où $S_0 = \pi\rho^2$ est la surface de l'orifice circulaire dans la paroi séparant les deux compartiments (fig. 7.6).

L'état d'équilibre s'obtient alors en minimisant l'énergie:

$$F = F_0 \frac{R}{L_0} \ln \left(1 + \frac{L_0}{R} \right) S + \frac{2\kappa}{R^2} S + \sigma \frac{S^2}{4\pi R^2} + F_a(\Phi) \frac{S}{a} \quad (7.8)$$

où F_0 est l'énergie par unité de surface d'une brosse plane de densité Φ (eq. (2.9)), L_0 sa hauteur (eq. (2.8)), et F_a est l'énergie des ancrages des chaînes de polymères (eq. (2.11)).

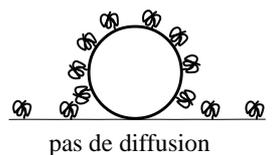
On obtient un résultat tout à fait intuitif (fig. 7.7): lorsque la tension de surface diminue, les brins de polymères courbent davantage la membrane (courber la membrane nécessite d'augmenter la surface).

7.2.3 Si la membrane échange avec la solution...

Le nombre de chaînes ancrées est alors le résultat de l'équilibre chimique entre les polymères greffés et les polymères en solution. Il y a maintenant deux variables indépendantes: le nombre de chaînes greffées N_m , et la forme, définie par θ . Le minimum d'énergie est ainsi caractérisé par:

$$\mu_m(N_m, \theta) = \mu_r(N_r) \quad (7.9)$$

$$\left. \frac{\partial F_m}{\partial \theta} \right)_{N_m} = 0 \quad (7.10)$$



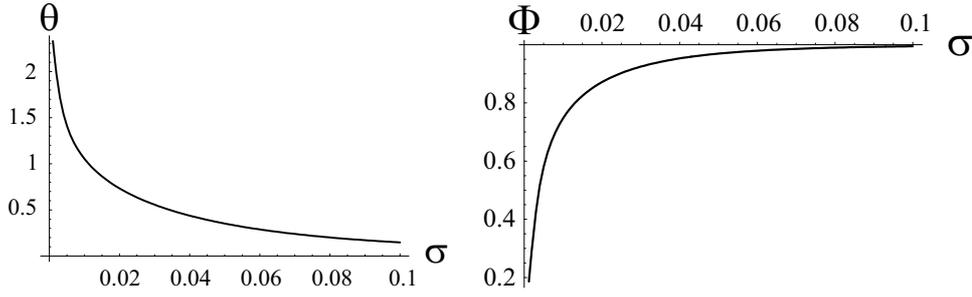


FIG. 7.7 – Variation de l'angle de déformation et de la densité en fonction de la tension de surface (unité $kT/\text{Å}^2$), en l'absence d'échange avec la solution de polymères. $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 1.5kT$, $N_0 = 10^3$, $\Phi_0 = N_0qa/S_0 = 1$.

N_r est le nombre de chaînes en solution et est défini par la conservation de la matière: $N_r = N_0 - N_m$.

Pour résoudre (7.9) et (7.10), on utilise les résultats du paragraphe 7.1: le nombre de chaînes greffées sur la membrane est quasiment indépendant de la courbure, il peut être calculé à l'ordre le plus bas comme résultant de l'équilibre d'une membrane plane avec la solution de polymères. Cette approximation simplifie grandement le calcul: il suffit seulement de calculer la forme, le nombre de chaînes étant connu (la densité n'est pas une variable commode ici, car elle dépend de la surface). La minimisation numérique de (7.10) conduit à la figure 7.8.

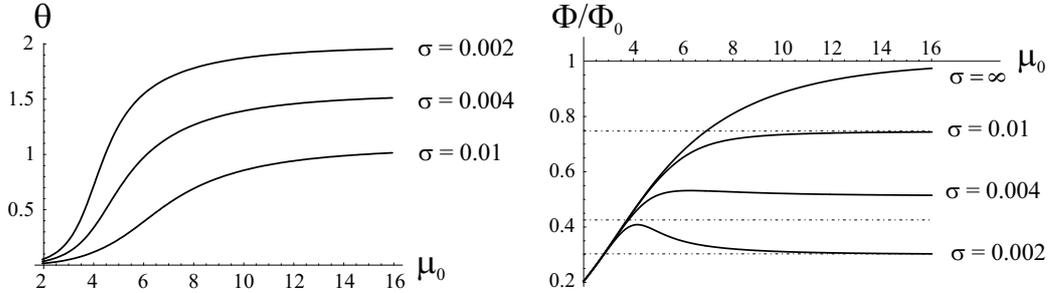


FIG. 7.8 – Variation de l'angle de déformation et de la densité en fonction du potentiel chimique de référence μ_0 pour différentes valeurs de la tension de surface (unité $kT/\text{Å}^2$). Les pointillés représentent la limite de la densité lorsque toutes les chaînes sont greffées. $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $\chi_l = 1.5kT$, $N_0 = 10^3$, $\Phi_0 = N_0qa/S_0 = 1$.

Les variations de la déformation ne sont pas surprenantes: à tension de surface donnée, lorsque le potentiel μ_0 diminue, il y a de moins en moins de chaînes ancrées sur la membrane. Le moment exercé sur la membrane est donc plus faible, et la membrane est de moins en

moins courbée. Par ailleurs, plus la tension de surface est élevée, moins la membrane est déformée. Par contre, la densité varie de manière plus inattendue: il apparaît un seuil σ_c au-dessous duquel les variations de la densité ne sont plus monotones. En dessous de ce seuil, lorsque le nombre de chaînes ancrées est important (μ_0 élevé), la surface diminue en fait plus vite que le nombre de brins greffés: la densité augmente alors.

Quelle est l'origine de cette tension seuil?

La résolution de (7.10) effectuée au voisinage de μ_0 infini et pour une petite déformation θ conduit à l'angle d'équilibre:

$$\theta_{min}(\mu_0) = \theta_{min}(\infty) \left(1 + 2 \frac{\delta\Phi_r}{\Phi_0} \right) \quad (7.11)$$

$\delta\Phi_r$ est la variation de la densité avec le potentiel chimique de référence, résultat de l'équilibre entre les polymères greffés et la solution de polymère. Cette quantité dépend exclusivement de μ_0 , car nous avons fait l'approximation que le nombre de chaînes greffées est indépendant de la courbure. La densité a par ailleurs comme autre source de variation l'évolution de la surface, qui dépend de θ mais pas directement du potentiel chimique de la solution (le nombre de chaînes greffées est constant):

$$\Phi = \Phi_0 + \delta\Phi_r - \frac{\theta_{min}^2}{4} \Phi_0 \quad (7.12)$$

Φ_0 est la densité maximale qui est greffée sur la membrane plane: $\Phi_0 = N_0 qa / S_0$.

L'angle $\theta_{min}(\infty)$ est la déformation de la membrane lorsque toutes les chaînes sont greffées:

$$\theta_{min}(\infty) \simeq \frac{F_0 \frac{L_0}{\rho}(\Phi_0)}{\left(\frac{1}{4} - \frac{11}{24\Phi_0}\right)F_0(\Phi_0) + \frac{8\pi\kappa + \sigma S_0}{4S_0} + \frac{F_{mix}(\Phi_0)}{2} - \frac{\Phi_0 \mu_{mix}(\Phi_0)}{4q}} \quad (7.13)$$

Les deux types d'évolution de la densité représentés sur la figure 7.8, en dessous et au-dessus de la tension seuil σ_c , se distinguent par le signe de la dérivée $\frac{\partial\Phi}{\partial\mu_0}$ à l'infini. Lorsqu'on injecte l'expression (7.11) de θ_{min} dans Φ (eq. (7.12)), on constate effectivement que l'échange avec la solution et la courbure jouent en sens contraire:

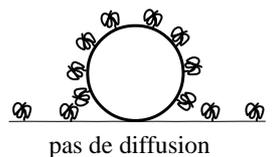
$$\frac{\partial\Phi}{\partial\mu_0} = \frac{\partial\delta\Phi_r}{\partial\mu_0} (1 - \theta_{min}^2(\infty)) \quad (7.14)$$

$\frac{\partial\delta\Phi_r}{\partial\mu_0}$ est toujours positif (fig. 7.8 pour $\sigma \rightarrow \infty$). Mais la dérivée totale $\frac{\partial\Phi}{\partial\mu_0}$ change de signe lorsque:

$$\theta_{min}(\infty) \sim 1 \quad (7.15)$$

et définit ainsi une tension de surface seuil entre deux régimes. En effet, pour de faibles densités, (7.15) s'écrit de manière approchée:

$$\sigma_c qa \sim \frac{11}{6} \frac{F_0}{\Phi_0} qa \sim \mu_b(\Phi_0) \quad (7.16)$$



μ_b est le potentiel chimique de la brosse de polymère: c'est l'énergie à payer pour ajouter une chaîne dans une brosse greffée sur une surface donnée. La condition (7.16) traduit en fait *la compétition entre les deux réservoirs*: celui de polymères, versus le réservoir de lipides.

Lorsque $\mu_b \ll \sigma qa$, ajouter une chaîne à la brosse ne coûte rien, par contre il est difficile d'augmenter la surface. Si μ_0 augmente, les chaînes s'ancrent ainsi très facilement, mais elles ne parviennent pas à s'espacer et à augmenter la surface. La densité augmente alors, comme on le voit sur les courbes fig. 7.8 pour les forts σ .

Inversement, lorsque $\sigma qa \ll \mu_b$, il est très coûteux d'ancrer une chaîne supplémentaire dans la brosse si on conserve la même surface. Cependant, augmenter la surface est très facile. Ainsi, lorsque μ_0 augmente, les chaînes ont besoin que la surface augmente beaucoup pour pouvoir s'ancrer. La densité diminue alors.

Lorsque $\sigma < \sigma_c$, la densité présente un maximum en fonction du potentiel chimique μ_0 (ou en fonction du nombre de chaînes greffées, qui est un paramètre équivalent à μ_0). En effet, ce maximum apparaît dans le cas où $\sigma qa < \mu_b$. Aux faibles potentiels chimiques, cette relation n'est pas vérifiée car la densité est trop faible: le potentiel chimique de la brosse de polymère est proche de zéro. Au départ donc, la tension de surface domine l'énergie nécessaire pour ancrer une chaîne, si bien que tout se passe comme sur une membrane libre: la surface varie très peu, et la densité augmente. Cela reste vrai jusqu'à ce que ces deux énergies deviennent du même ordre de grandeur:

$$\mu_b(\Phi) \sim \sigma qa \tag{7.17}$$

(7.17) définit le maximum des courbes $\Phi(\mu_0)$, présentées en figure 7.8. Passée ce point, lorsque la tension de surface devient inférieure au potentiel chimique de la brosse, la surface augmente beaucoup pour chaque chaîne greffée, et la densité décroît.

Conclusion

Alors que pour une membrane libre, tous les paramètres évoluent de manière monotone (fig. 7.4), la tension de surface introduit deux régimes distincts, résultat de la compétition entre le réservoir de lipides et l'échange avec la solution de polymères (fig. 7.8):

- au-dessus de la tension de surface seuil σ_c (7.16), il est plus facile d'ancrer une chaîne que d'étendre la surface, si bien que la tension de surface ne modifie pas le comportement général du système comparé à une membrane libre. Elle se limite seulement à modifier l'amplitude de la déformation.
- au-dessous du seuil, à partir du moment où un nombre suffisant de chaînes est greffé (eq. 7.17), l'ancrage d'une chaîne nécessite une forte augmentation de la surface, si bien que la densité décroît .

7.2.4 Solution numérique: influence de la courbure

Dans le paragraphe précédent, nous avons fait l'hypothèse que la courbure n'intervient pas dans l'équilibre entre les polymères greffés sur la membrane et la solution. Cette approximation simplifie en effet notablement la résolution de (7.9) et (7.10).

Nous avons effectué la résolution numérique de ce même système sans cette approximation: le nombre de chaînes greffées sur la membrane s'ajuste maintenant avec la courbure. Les résultats sont présentés fig. 7.9 et 7.10.

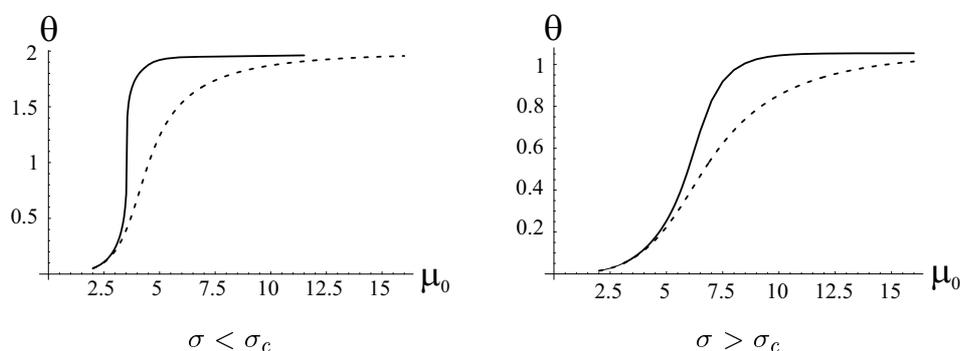
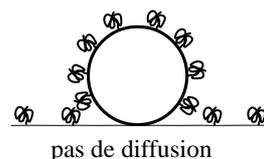


FIG. 7.9 – Evolution de la déformation de la membrane avec le potentiel chimique de référence μ_0 . Courbe en trait plein: traitement numérique, courbe en pointillé: avec approximation (cf 7.2.3). $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $N_0 = 10^3$, $N_0qa/S_0 = 1$. Figure de gauche: $\sigma = 0.002kT/\text{Å}^2 \simeq 0.8mN/m$, figure de droite: $\sigma = 0.01kT/\text{Å}^2 \simeq 4mN/m$.

En dessous de la tension de surface seuil σ_c définie de manière approchée par (7.16), il apparaît une bifurcation dans l'évolution de la déformation: la pente de la courbe $\theta(\mu_0)$ est infinie pour la valeur de μ_0 qui correspond au maximum de la densité (eq. (7.17) et fig. 7.10): le système saute brutalement d'une déformation conséquente à une petite déformation. Cette transition transparaît dans la forme de la densité: on passe brutalement du régime où la tension de surface domine l'énergie nécessaire pour ancrer une chaîne (densité croissante) au cas contraire (densité décroissante). Cette bifurcation n'a lieu que pour $\sigma < \sigma_c$. Dans le cas contraire, on ne change pas de branche de solution, cette dernière est toujours unique. Cela vient probablement du fait que dans le cas où $\sigma > \sigma_c$, on reste toujours dans la configuration où la tension de surface est le paramètre limitant de la déformation, quelque soit la densité.

Cependant, indépendamment de la valeur de la tension de surface σ , on constate que le système radicalise son comportement lorsqu'on laisse le nombre de chaînes greffées réagir à



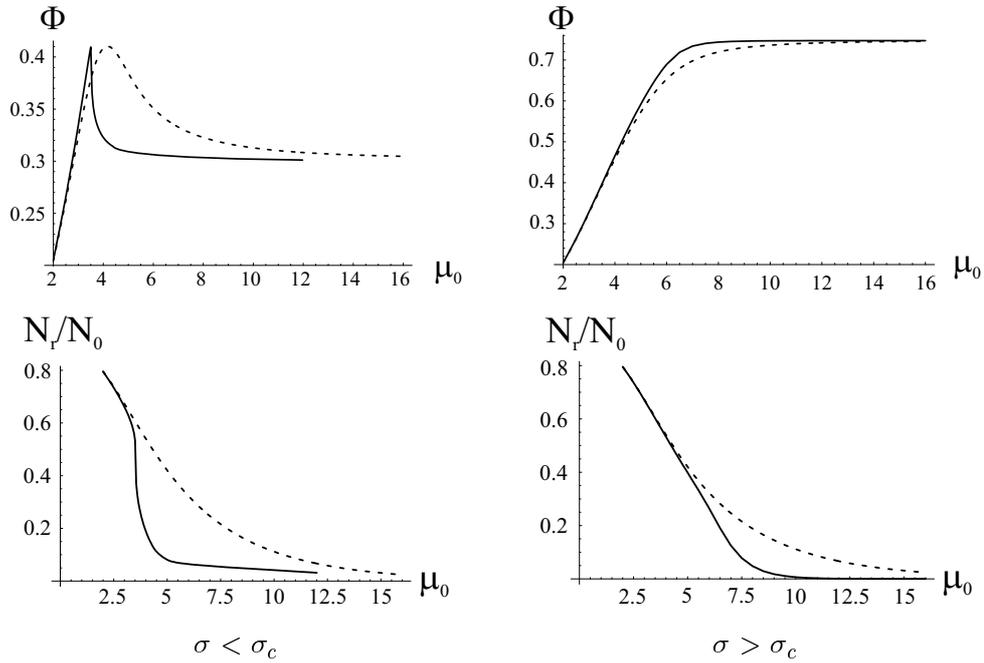


FIG. 7.10 – Evolution de la densité de greffage et du nombre de chaînes en solution en fonction du potentiel chimique de référence μ_0 . Courbe en trait plein: traitement numérique, courbe en pointillé: avec approximation (cf 7.2.3). $\kappa = 20kT$, $n = 50$, $N_0 = 10^3$, $N_0qa/S_0 = 1$. Figure de gauche: $\sigma = 0.002kT/\text{Å}^2 \simeq 0.8mN/m$, figure de droite: $\sigma = 0.01kT/\text{Å}^2 \simeq 4mN/m$.

la courbure. On peut ainsi distinguer deux zones:

- pour les potentiels chimiques faibles, la membrane est faiblement déformée et sa forme est très peu sensible à la tension de surface, comme c'était déjà le cas précédemment (cf fig. 7.8): la densité croît au fur et à mesure que les chaînes se greffent, comme sur une membrane libre.
- pour les potentiels élevés, la déformation est quasiment indépendante de μ_0 (fig. 7.9), de même les autres paramètres (fig. 7.10).

Le passage d'une zone à l'autre est brutale en dessous du seuil σ_c alors qu'il est progressif lorsque $\sigma > \sigma_c$.

7.3 Conclusion: la présence de polymères en solution modifie-t-elle la déformation de la membrane?

Pour une membrane libre...

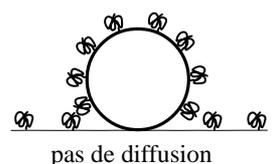
Dans le cas d'une membrane libre, on a vu que la courbure modifiait peu le nombre de chaînes ancrées sur la membrane. Celui-ci, déterminé par l'équilibre de la solution de

polymères avec la membrane plane, reste sensiblement constant au cours de la déformation. Le réservoir de polymères fixe donc le nombre de chaînes greffées mais n'influe plus après sur la déformation: celle-ci est très proche de ce que subirait une membrane possédant le même nombre de chaînes ancrées sans être en équilibre avec des polymères en solution.

Si la membrane possède une tension de surface...

L'approximation comme quoi le nombre de chaînes ancrées est indépendant de la courbure devient plus litigieuse en présence d'une tension de surface, tout spécialement en dessous de la tension seuil σ_c définie par (7.16): le nombre de chaînes greffées sur la membrane diffère alors notablement de celui obtenu sur une membrane plane (fig. 7.10). Cependant, malgré les écarts quantitatifs observés, l'évolution qualitative est la même avec et sans approximation: sans prendre en compte le réajustement du nombre de chaînes ancrées, on reproduit le changement de régime résultant de la compétition entre la tension de surface et l'équilibre avec la solution de polymères. La seule chose que le modèle avec approximation ne montre pas est la bifurcation entre ces deux régimes. Le modèle avec l'approximation présente le passage de la domination de la tension de surface vers la domination du potentiel chimique de la brosse (qui exprime la difficulté d'ancrer une chaîne supplémentaire dans la brosse) comme quelque chose de progressif. Lorsque le nombre de chaînes greffées peut s'ajuster, on s'aperçoit qu'un grand nombre sont expulsées brutalement au moment du changement de régime (fig. 7.10).

En conclusion, l'équilibre avec une solution de polymères ne modifie pas l'évolution qualitative de la déformation avec ou sans tension de surface. En l'absence de tension de surface, l'adéquation avec un modèle qui néglige le réservoir est quantitative. Par contre, dans le cas où un autre réservoir entre en compétition avec le réservoir de polymères (un réservoir de lipides par exemple, dès qu'il y a de la tension de surface), la présence de polymères en solution modifie quantitativement les déformations: les évolutions douces pronostiquées sans prendre en compte la solution de polymères peuvent se transformer en bifurcations, et accentuer alors les variations des paramètres observables (déformation, densité, surface...).



Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons proposé une approche phénoménologique pour étudier les membranes «poilues». La simplicité de notre modélisation nous a permis de dégager les forces dominantes, responsables de la déformation de la membrane. Un paramètre important que prend en compte ce travail est la fluidité de la membrane. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait que la courbure locale de la membrane induit un réajustement global de l'organisation des polymères. On montre ainsi que la variation de la tension de surface donne lieu à une évolution de la déformation qui dépend de l'échelle de temps d'observation. Ce réarrangement à grande échelle exposé au chapitre 4 joue probablement un rôle important dans les membranes biologiques, qui sont généralement à la limite de la séparation de phase[60]. La variation d'un paramètre chimique est alors susceptible de modifier leur agencement et de créer une déformation locale.

Dans le cadre de l'étude des macromolécules greffées par plusieurs ancras, nous avons présenté la variété de phases que peut adopter le polymère, et les déformations qu'elles engendrent. Cette étude, faite pour une chaîne polymère en bon solvant, mériterait d'être prolonger au cas du mauvais solvant. Cela permettra alors d'évaluer la déformation induite par une protéine ou par un amas de protéines, ces dernières pouvant en effet être en première approche modélisées par des polymères en mauvais solvant[32].

Par ailleurs, cette dernière partie était consacrée aux conformations d'une chaîne polymère unique. La chaîne unique est un premier pas avant l'étude d'une solution de telles chaînes greffées sur la membrane. Le diagramme des phases établi pour une chaîne unique (fig. 5.12) laisse présager une physique très riche pour le problème à plusieurs chaînes. Cependant, nous avons pour notre part échoué à finaliser ce travail, si bien qu'il n'est pas présenté dans la thèse. En effet, dans le problème à plusieurs chaînes, les différentes conformations présentées interagissent maintenant entre elles ou coexistent. Certaines phases deviennent des gels au-dessus d'une concentration seuil, d'autres sont de type cristaux liquides avec une transition nématique, d'autres encore forment des amas denses éparpillés sur la membrane. Il semble qu'on retrouve en fait beaucoup de phases observées en 3D, bien que les raisons



de cette organisation ne soient pas les mêmes (balance des forces opposées des polymères et des ancrés au lieu des contraintes géométriques imposées par la molécule amphiphile en 3D). Cette grande variété de phases s'ordonne en un diagramme assez complexe, que nous ne sommes pas parvenu à rendre cohérent. Il serait intéressant de reprendre cette étude: les différentes organisations de la solution de polymères modifient en effet la forme de la membrane et ses propriétés de surface. Un tel système permet alors de *choisir un état de surface en fixant les paramètres du polymère* (indice de polymérisation, interaction des ancrés avec les lipides) et la tension de surface de la membrane.

Nous espérons ainsi dans ce travail avoir montré qu'une description schématique des membranes «poilues» donne déjà lieu à une grande variété de phénomènes, qui interviennent dans des problèmes aussi différents que la protection et le ciblage de liposomes, ou la reconnaissance et l'adhésion des systèmes bio-mimétiques. Il serait naturellement intéressant de voir si ces résultats sont confirmés par l'expérience.

Annexe A

Entropie de mélange d'une solution de polymères

L'objet de cet appendice est de mettre en évidence des résultats non triviaux sur l'entropie d'une chaîne de polymère dans le cadre de la théorie de Flory-Huggins[37] (théorie sur réseau). On va montrer que:

- l'entropie de mélange telle qu'on la calcule dans l'approximation de Flory ne dépend que du poids moléculaire relatif et non des détails structurels du polymère. Seules le nombre de cases occupées sur le réseau importe et non de savoir si le polymère est branché, s'il est flexible ou si les monomères ont une géométrie particulière.
- elle ne dépend pas non plus de la dimensionnalité.

On considère N_1 chaînes de polymère baignant dans un solvant. Le solvant est formé de N_2 molécules d'aire a , alors que chaque chaîne de polymère contient n monomères de volume qa . Le réseau utilisé pour calculer l'entropie de mélange a une maille a . Chaque monomère couvre donc plusieurs cases.

Le nombre de possibilité de construire 1 chaîne de polymère sur ce réseau dépend de la géométrie des monomères, de la dimensionnalité, du nombre de premiers voisins etc., mais il ne dépend pas du nombre total de cases N_0 du réseau ni du nombre de chaînes N_1 . On le note ψ dans la suite, et on ne cherche surtout pas à l'exprimer.

Supposons que i chaînes soient déjà en place sur le réseau. On cherche le nombre de possibilités d'en placer une de plus.

Chaque monomère comporte q sous unités. La première sous unité du monomère n°1 voit $N_0 - (qn)i$ cases libres. Mais il ne peut prendre place que si il y a $q - 1$ autres cases "à côté"

libre. Le "à côté" dépendant de la géométrie du monomère. Or la probabilité d'avoir une case libre est:

$$(1 - f_i) = 1 - \frac{(qn)^i}{N_0}$$

donc le nombre de possibilités de placer le premier monomère complet de la chaîne $i + 1$ est:

$$(N_0 - nqi)(1 - f_i)^{q-1}\psi_1$$

ψ_1 prend en compte la géométrie du polymère et le nombre de premiers voisins. Le nombre de possibilités de construire le $k^{\text{ème}}$ monomère est, de la même manière:

$$(1 - f_i)^q \psi_k$$

car on est dans une approximation de champ moyen (hypothèse de Flory-Huggins). Si bien que le nombre total de construction possible de la chaîne $i + 1$ est:

$$\begin{aligned} \nu_{i+1} &= (N_0 - nqi)(1 - f_i)^{nq-1} \prod_{k=1}^n \psi_k \\ &= N_0 \left(1 - \frac{nqi}{N_0}\right)^{nq} \psi \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Le nombre de configurations totales différentes est alors:

$$\Omega = \frac{1}{N_1!} \prod_{i=1}^{N_1} \nu_i \quad (\text{A.2})$$

En utilisant une approximation astucieuse due a Flory $((n - xi)^x \simeq (n - xi)! / (n - x(i + 1))!)$, (A.2) devient:

$$\Omega \simeq \frac{N_0!}{N_1! N_2!} \frac{\psi^{N_1}}{N_0^{N_1(nq-1)}} \quad (\text{A.3})$$

L'entropie par unité de site a associée est donc:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &\simeq -k \left(\frac{\Phi}{nq} \ln \frac{\Phi}{nq} + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) - \frac{\Phi}{nq} \ln(e^{-(nq-1)} \psi) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

où Φ est la fraction de volume (ou de surface, suivant la dimensionnalité) occupée par les polymères:

$$\Phi = \frac{N_1 nq}{N_0}$$

L'entropie de mélange est définie par rapport aux deux états de référence solvant pure, polymère pur:

$$S_{mix} = S(\Phi) - \Phi S(1) - (1 - \Phi) S(0)$$

Il en résulte donc que l'entropie de mélange par site est:

$$S_{mix} = -k \left(\frac{\Phi}{nq} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) \right) \quad (\text{A.5})$$

Cette expression ne dépend absolument plus de la géométrie du polymère ni de la dimensionnalité. Il s'avère donc que cette entropie n'est pas seulement limitée aux polymères flexibles comme il est communément admis, mais son utilisation est plus large. Elle reste vraie pour n'importe quel objet connecté, polymère ou pas (entre autre, elle doit pouvoir être utilisé pour des protéines ou l'ADN sans que cela induise d'hypothèse autre que celle d'une théorie champ moyen).

Annexe B

Approche variationnelle de l'overspill

Cette annexe présente le calcul variationnel qui permet de quantifier la diminution de l'énergie d'une brosse de polymère quand on prend en compte sa taille finie. Ce calcul est très fortement inspiré du travail d'E. Raphaël et al qui se trouve présenté sommairement dans [95, 97]. Ces articles décrivent les effets de bord pour une brosse plane semi-infinie. En premier lieu, je détaille le raisonnement pour une brosse plane semi-infinie (sect. B.1). Dans un deuxième temps (sect. B.2), on généralise cette approche au cas d'une brosse de taille finie dont la frontière est circulaire, et qui est greffée sur une portion de sphère. Cette dernière étude permet d'évaluer l'overspill pour un globule plan (rayon de courbure infini) et pour une brosse courbée.

B.1 Brosse semi-infinie greffée sur une membrane plane

On considère une brosse semi-infinie greffée avec une densité $1/D_0^2$. Au niveau de la frontière, elle a plus d'espace disponible et les brins s'inclinent pour diminuer leur interaction répulsive. Le but de cette annexe est de calculer l'énergie que la brosse gagne à s'incliner au lieu de rester comprimée transversalement.

Soit une chaîne de polymère: elle est décrite par un vecteur \vec{R} constituée d'une somme de segments $\overrightarrow{M_i M_{i+1}}$ de longueur a , qui représentent les monomères.

L'inclinaison du polymère est traduite par la polarisation:

$$P = \frac{\langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle}{Na} = \frac{\langle \overrightarrow{M_i M_{i+1}} \cdot \vec{e}_x \rangle}{a} = \frac{1}{Na} \sum_{i=1}^N \overrightarrow{M_i M_{i+1}} \cdot \vec{e}_x \quad (\text{B.1})$$

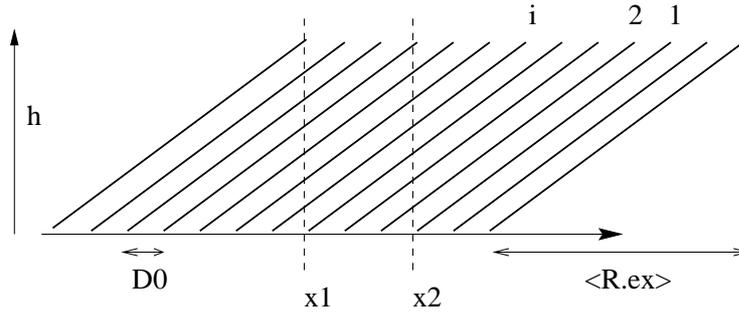


FIG. B.1 – Brosse uniformément inclinée

Si le polymère est globalement vertical, $P = 0$, et s'il est plutôt horizontal, $P = 1$. Il s'agit maintenant d'évaluer le nombre de monomères à l'intérieur du volume de base $(x_2 - x_1)$ dans la direction x , D_0 dans la direction y et h dans la direction z (fig. B.1), afin de pouvoir accéder à l'énergie de cette brosse inclinée.

Il y a $\frac{\langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle}{D_0}$ chaînes qui traversent le plan x_2 . Combien de monomères de ces chaînes se trouvent à droite de ce plan? La chaîne n°1 possède tous ces monomères à droite du plan, alors que la chaîne n°2 en a $N - \frac{ND_0}{\langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle}$ qui l'ont traversé. La chaîne n° i a ainsi $N - (i - 1) \frac{ND_0}{\langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle}$ monomères concernés.

Le nombre total de monomères se trouvant maintenant à droite du plan x_2 tout en appartenant à une chaîne greffée à gauche, est:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\frac{\langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle}{D_0}} N - (i - 1) \frac{ND_0}{\langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle} &\simeq \frac{N \langle \vec{R} \cdot \vec{e}_x \rangle}{2 D_0} \\ &\simeq \frac{N^2 a}{2 D_0} P \end{aligned}$$

si bien que le nombre de monomères dans le volume élémentaire $(x_2 - x_1)D_0h$ est:

$$n \simeq N \left(\frac{x_2 - x_1}{D_0} - \frac{Na}{2D_0} P(x_2) + \frac{Na}{2D_0} P(x_1) \right)$$

À la limite où $x_2 - x_1 = dx \rightarrow D_0$, cette quantité devient:

$$n \simeq N \left(1 - \frac{Na}{2} \frac{dP}{dx} \right) \quad (\text{B.2})$$

On obtient ainsi la densité de monomères n/D_0^2 qui se trouvent dans le cylindre de hauteur h perpendiculaire à un ancrage. Le modèle d'Alexander-de Gennes permet alors de calculer l'énergie de la brosse inclinée.

L'énergie de volume exclus dans le volume \mathcal{V} de surface D_0^2 et de hauteur h est:

$$F_{int} = a^3 \left(\frac{n}{D_0^2 h} \right)^2 * (D_0^2 h)$$

L'énergie élastique pour ce même volume est:

$$F_{el} = \left(\frac{h^2}{2Na^2} + \frac{(NaP)^2}{Na^2} \right) * \frac{n}{N}$$

si bien que la hauteur de la brosse qui minimise $F_{int} + F_{el}$ est:

$$h = n^{1/3} N^{2/3} a \left(\frac{a}{D_0} \right)^{2/3}$$

et l'énergie dans le volume infinitésimal \mathcal{V} devient:

$$f = nP^2 + \frac{3}{2}N \left(\frac{a}{D_0} \right)^{4/3} \left(1 - \frac{dP}{dx} \frac{Na}{2} \right)^{5/3}$$

Un développement limité pour les faibles inclinaisons ($P \ll 1$, $\frac{dP}{dx} D_0 \ll 1$) permet d'écrire l'énergie sous la forme:

$$f = \frac{\kappa}{2} P^2 - f' \frac{dP}{dx} + \frac{f''}{2} \left(\frac{dP}{dx} \right)^2 \quad \text{avec} \quad \text{(B.3)}$$

$$\kappa = 2N \quad f' = \frac{5}{4} N^2 a \left(\frac{a}{D_0} \right)^{4/3} \quad f'' = \frac{5}{12} N^3 a^2 \left(\frac{a}{D_0} \right)^{4/3}$$

On suppose que la frontière de la brosse se trouve en $x = 0$. L'énergie totale $F_{tot} = \int_{-\infty}^0 f(x) \frac{dx}{D_0^2}$ est extrémale lorsque f vérifie l'équation d'Euler-Lagrange suivante:

$$\frac{\partial f}{\partial P} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \dot{P}} = 0$$

La brosse n'est pas perturbée en $x \rightarrow -\infty$, donc $P = 0$. La polarisation est finalement de la forme:

$$P(x) = A e^{x/\lambda}$$

où λ est la longueur caractéristique sur laquelle les chaînes passent de $P = 0$ à $P = 1$:

$$\lambda = \sqrt{\frac{f''}{\kappa}} \sim N D_0 \left(\frac{a}{D_0} \right)^{2/3} \sim L_{brosse}$$

Le coefficient A minimise l'énergie totale F_{tot} :

$$A = \frac{f'}{\kappa \lambda} \sim \left(\frac{a}{D_0} \right)^{2/3}$$

Les coefficients numériques sont omis car ils dépendent de la théorie choisie pour décrire les polymères. Ils semblent cependant être de l'ordre de 1.

La variation de l'énergie totale de la brosse lorsqu'on prend en compte sa taille finie est alors, dans une théorie de champ moyen:

$$dF_{tot} \sim -N^2 \left(\frac{a}{D_0} \right)^3 \frac{dy}{D_0}$$

Cette énergie se présente comme une *énergie de ligne négative*: au bord, les brins disposent de plus de volume et l'énergie de la brosse est abaissée d'une quantité proportionnelle à la longueur du contour.

On retrouve ce même résultat en raisonnant phénoménologiquement, de la même manière qu'au chapitre 5 où on évalue le travail nécessaire pour incliner un brin de polymère. La vision phénoménologique reste cependant la seule manière de déduire l'énergie de bord de la brosse en utilisant la théorie des blobs, car la variation exponentielle de l'inclinaison P ne vérifie pas une loi d'échelle et interdit donc l'usage de ce formalisme. L'approche variationnelle reste intéressante pour confirmer l'intuition. Elle introduit néanmoins une longueur caractéristique que le raisonnement «avec les mains» ne permet pas d'appréhender: la longueur $\lambda \sim L_{brosse}$ sur laquelle l'effet de la présence de la frontière se fait sentir.

B.2 Brosse de taille finie greffée sur une portion de sphère

On s'intéresse maintenant au même calcul pour une brosse axisymétrique greffée sur une portion de sphère. La question sous-jacente est de déterminer de quelle manière la courbure intervient dans cette énergie de ligne effective qui rend compte de la présence du bord.

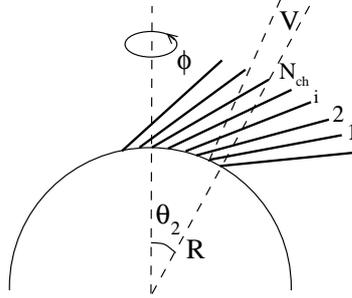


FIG. B.2 – Brosse régulièrement inclinée, greffée sur une portion de sphère avec une densité $1/D_0^2$.

On utilise la même description à l'aide de la polarisation que dans la section précédente. Les coordonnées sont maintenant sphériques, si bien que la polarisation s'écrit:

$$P = \frac{1}{Na} \sum_{i=1}^N M_i \vec{M}_{i+1} \cdot \vec{u}_\theta = \frac{\langle \vec{R} \cdot \vec{u}_\theta \rangle}{Na}$$

où \vec{u}_θ est le vecteur unité tangentiel à la surface, N le nombre de monomères par chaîne et a leur taille. La polarisation vaut $P = 1$ lorsque les brins sont tangents à la sphère, 0 s'ils sont normaux à la surface. On va comme précédemment évaluer le nombre de monomères dans le

volume \mathcal{V} de section unitaire (fig. B.2).

La i^{eme} chaîne possède ν_i monomères qui traversent le cône d'ouverture θ_2 . Un peu de trigonométrie conduit au résultat:

$$\nu_i = N - \frac{R}{a} \frac{\tan(\Delta\theta_i)}{P - \sqrt{1 - P^2} \tan(\Delta\theta_i)} \quad (\text{B.4})$$

On note N_{ch} le nombre total de chaînes qui coupent le cône θ_2 . La dernière chaîne concernée a juste son extrémité sur le cône, si bien que N_{ch} est défini par:

$$R \tan(\Delta\theta_{N_{ch}}) = Na(P - \sqrt{1 - P^2} \tan(\Delta\theta_{N_{ch}})) \quad (\text{B.5})$$

Par ailleurs, si on note ϕ l'angle azimutal, la surface unité est $R^2 \sin\theta \Delta\theta \Delta\phi$. Comme la densité de greffage est $1/D_0^2$, l'angle $\Delta\theta_i$ entre la chaîne i et le cône θ_2 est:

$$\Delta\theta_i = i \frac{D_0^2}{R^2 \sin(\theta_2) \Delta\phi} \quad (\text{B.6})$$

Les équations (B.5) et (B.6) permettent de calculer N_{ch} , moyennant les approximations $\Delta\theta_i \ll 1$ et $R \gg Na$ (rayon de courbure grand devant la hauteur d'une brosse plane):

$$N_{ch} \simeq P \frac{Na R^2 \sin(\theta_2) \Delta\phi}{R D_0^2} \quad (\text{B.7})$$

Le nombre total de monomères issus des N_{ch} qui se trouvent à l'extérieur du cône θ_2 à cause de leur inclinaison est alors, au deuxième ordre en P :

$$\sum_{i=1}^{N_{ch}} \nu_i \simeq P \frac{N^2 a}{2D_0^2} R \sin(\theta_2) \Delta\phi \quad (\text{B.8})$$

Ces expressions permettent maintenant de déduire la nombre de monomères à l'intérieur du volume unité \mathcal{V} contenant un ancrage: $D_0^2 \simeq R^2 \sin(\theta_2) \Delta\phi (\theta_2 - \theta_1)$.

$$\begin{aligned} \nu &\simeq N \left(1 - \frac{Na}{2} \frac{1}{R \sin(\theta)} \frac{\partial \sin \theta P}{\partial \theta} \right) \\ &\simeq N \left(1 - \frac{Na}{2} \text{div} \vec{P} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

L'énergie par unité de surface de la brosse inclinée est ainsi, dans la théorie de Flory:

$$F = \left(\frac{L^2}{2Na^2} + \frac{(NaP)^2}{Na^2} \right) \frac{\nu}{n} + \frac{\nu^2 a^3}{\mathcal{V}} \quad (\text{B.10})$$

La minimisation de (B.10) par rapport à L détermine, à l'ordre 2 en L_0/R la hauteur de la brosse inclinée:

$$L \simeq L_0 \left(\frac{\nu}{N} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{2}{9} \left(\frac{\nu}{N} \right)^{2/3} \frac{L_0^2}{R^2} \right) \quad (\text{B.11})$$

où $L_0 \sim Na^{5/3}/D_0^{2/3}$ est la hauteur d'une brosse plane. Pour de petites inclinaisons, l'énergie par chaîne se retranscrit alors sous la forme:

$$F \simeq \frac{\kappa}{2}P^2 - f' \operatorname{div} \vec{P} + \frac{f''}{2}(\operatorname{div} \vec{P})^2 \quad (\text{B.12})$$

avec

$$\begin{aligned} \kappa &= 2N \\ f' &= \frac{5L_0^2}{4b} \left(1 - \frac{4L_0}{5R} + \frac{28L_0^2}{45R^2}\right) \\ f'' &= \frac{5}{12}NL_0^2 \left(1 - \frac{6L_0}{5R} + \frac{56L_0^2}{45R^2}\right) \end{aligned}$$

La polarisation $\vec{P} = P(\theta)\vec{u}_\theta$ qui minimise l'énergie totale $F_{tot} = \int_0^{\theta_m} F R^2 / D_0^2 \sin \theta d\theta d\phi$ est solution de l'équation d'Euler-Lagrange:

$$\ddot{P} + \frac{1}{\theta}\dot{P} - P\left(\frac{\kappa R^2}{f''} + \frac{1}{\theta}\right) = 0$$

Comme la brosse est normale à la surface en $\theta = 0$, la solution est la fonction de Bessel I_1 d'ordre 1 et d'argument imaginaire: $P(\theta) \propto I_1(\theta/\theta_0)$. Cette solution définit une échelle caractéristique sur laquelle la brosse ressent la présence du bord:

$$\lambda = R\theta_0 \sim L_0 \left(1 - \frac{3L_0}{5R} + \frac{199L_0^2}{450R^2}\right)$$

On détermine de la même manière qu'en B.1 l'énergie optimale, en sélectionnant la polarisation qui minimise F_{tot} :

$$F_{tot} \simeq -\sqrt{S} \frac{N^2 a^3}{D_0^4} \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0^2}{R^2}\right) \quad (\text{B.13})$$

Cette expression suppose que la taille de la brosse non perturbée est grande devant l'échelle caractéristique λ , et résulte du développement au deuxième ordre en L_0/R .

Comme au paragraphe précédent, les coefficients numériques sont omis. On peut remarquer que le préfacteur de (B.13) s'écrit aussi $N^2 a^4 / D_0^4 = P_0 L_0^2$, où P_0 est la pression volumique de la brosse. On retrouve alors les mêmes expressions qu'au chapitre 5. Cette remarque permet aussi d'interpoler la forme de F_{tot} dans une théorie des blobs:

$$F_{tot} \simeq -\sqrt{S} \frac{N^2}{a} \left(\frac{a}{D_0}\right)^{13/3} \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0^2}{R^2}\right)$$

Annexe C

Fluctuation de la bande

Dans cette annexe, on calcule la longueur de persistance d'un agrégat cylindrique de polymère (phase bande). Le polymère est en phase brosse dans la zone de cœur alors qu'il forme une demie micelle cylindrique dans la couronne. Deux calculs distincts sont donc nécessaires, suivant que les chaînes sont étirées ou gonflées.

C.1 Principe du calcul

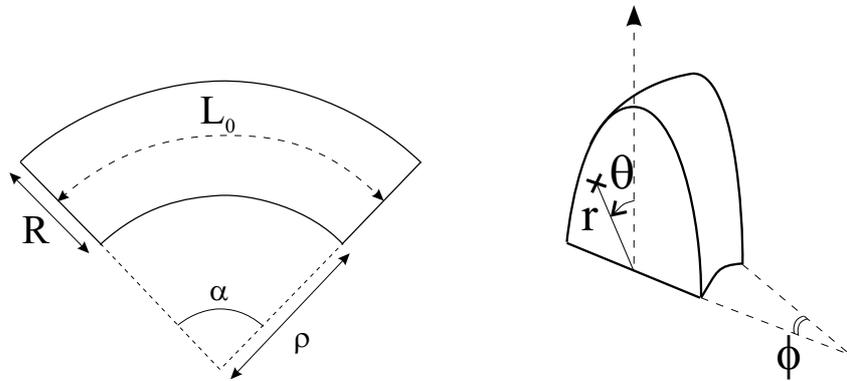


FIG. C.1 – Courbure d'un demi cylindre. Notations utilisées

On utilise la théorie d'élasticité sur la flexion des barres minces ($R \ll L$, $\lambda \ll h$) pour évaluer l'énergie que coûte la courbure de la bande dans le plan du support[68]. Pour un rayon de courbure ρ constant, la variation d'énergie due à la courbure définit la rigidité de flexion κ de la bande (unité: énergie \times longueur):

$$(F_{courbe} - F_{droit})/kT = \frac{\kappa}{kT} \frac{L}{\rho^2}$$

La longueur de persistance, qui est la longueur caractéristique sur laquelle les vecteurs tangents sont corrélés, est reliée à la rigidité de flexion:

$$l_p = \frac{\kappa}{kT} \quad (\text{C.1})$$

Les deux paragraphes suivant exposent le calcul de la variation d'énergie induite par la flexion pour la couronne de polymère puis pour le cœur de la bande.

C.2 Rigidité de la couronne

Lorsque l'on courbe la bande, la taille de la couronne varie et son énergie aussi. La taille du blob dépend moins de l'inclinaison θ (fig. C.1):

$$\xi(r, \theta) = \xi(r, 0) (r \sin \theta + \rho)$$

où $\xi(r, 0)$ est la taille du blob situé sur la ligne neutre, dont la taille est par conséquent la même quelque soit la flexion:

$$\xi(r, 0) = \sqrt{\frac{rqa}{R}}$$

La longueur de la bande est aussi indépendante de la courbure sur la ligne neutre:

$$L_0 = \left(\rho + \frac{R}{2}\right)\alpha$$

La surface totale doit rester constante car les ancrages ne s'espacent pas, ils doivent donc se réorganiser sur la membrane. La largeur du spot d'ancres s'ajuste alors:

$$R \simeq R_0 \left(1 - \frac{1}{4} \frac{R_0^2}{\rho^2}\right) \quad (\text{C.2})$$

où R_0 est la largeur obtenue dans le cas plan: $R_0 L_0 = S = mqa$ La conservation du nombre de monomères permet de calculer la largeur λ de la couronne (calcul identique à 5.3.2). Si on suppose que la largeur R du spot d'ancrages est négligeable devant la largeur de la couronne, on obtient, sans mentionner les coefficients numériques:

$$mn = \int_R^{R+\lambda} \frac{\xi^{-4/3}}{b^{5/3}} r (r \sin \theta + \rho) dr d\theta d\phi \quad (\text{C.3})$$

↓

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda_0} \sim - \left(\frac{\lambda_0}{\rho}\right)^2$$

La couronne rétrécit donc si on courbe une micelle cylindrique en conservant la longueur sur la ligne neutre constante. La chaîne va donc disposer de moins de volume, et on doit voir son énergie augmenter. En effet, le calcul mené avec les mêmes approximations que précédemment conduit au résultat:

$$F = \int_R^{R+\lambda} \frac{1}{\xi^3} d^3 r \simeq F_0 \left(1 + \frac{\lambda_0^2}{\rho}\right) \quad (\text{C.4})$$

avec $F_0 \sim m(R_0 \lambda_0 / qa)^{1/2}$. L'énergie augmente donc lorsqu'on fléchit la bande, et cette expression respecte la symétrie: les rayons de courbures positifs et négatifs ne sont pas différenciés. (C.4) permet de déduire la rigidité de flexion de la bande et sa longueur de persistance:

$$\left(\frac{l_p}{L}\right)_{\text{couronne}} \sim \frac{F_0 \lambda_0^2}{L_0} \sim \left(\frac{\chi l \sqrt{q}}{n_*^2}\right)^{25/13} \frac{n_*^5}{m} \sim n_*^{15/13} \quad (\text{C.5})$$

La phase cylindrique existe lorsque la tension de ligne effective est négative: $\chi l \sqrt{q} / n_*^2 < 1$. L'expression (C.5) montre donc que lorsque les boucles sont courtes, la bande est fluctuante: $l_p < L$. Par contre, elle se rigidifie au fur et à mesure que l'indice de polymérisation augmente, conformément à l'évolution de λ_0 : la couronne grossit et devient carrée.

C.3 Rigidité du cœur

On a vu dans le chapitre 5 que l'évolution du cœur était tout à fait différente de la couronne: lorsque l'indice de polymérisation augmente, il s'affine. Sa longueur de persistance va en faire de même: le cœur devient de plus en plus flexible lorsque l'indice de polymérisation augmente.

Le polymère dans le cœur est en phase brosse, la taille du blob doit donc être indépendante de l'altitude. Elle ne dépend que de l'éloignement au centre de courbure:

$$\xi(r, \theta) = \sqrt{qa} \left(1 + \frac{r}{\rho} \sin \theta\right)$$

L'énergie de flexion s'écrit alors:

$$F \sim F_0 \left(1 + \frac{R_0^2}{\rho^2}\right)$$

La longueur de persistance associée au cœur est ainsi:

$$\left(\frac{l_p}{L}\right)_{\text{coeur}} \sim \left(\frac{\chi l \sqrt{q}}{n_*^2}\right)^{40/13} \frac{n_*^5}{m} \sim n_*^{-15/13} \quad (\text{C.6})$$

Annexe D

Tension de ligne dans un mélange binaire non miscible

L'objet de cette annexe est de calculer l'énergie associée à la frontière entre deux domaines dans un mélange binaire non miscible, et de relier cette quantité au paramètre de Flory χ_l associé à l'énergie de mélange.

Considérons un réseau carré sur lequel se trouve un mélange binaire de particules A et B de même taille. Les interactions entre particules sont modélisées par des attractions de type Van der Waals: χ_{aa} traduit l'interaction entre les particules A, χ_{bb} et χ_{ab} représentent respectivement les interactions B-B et A-B.

Si les deux espèces sont parfaitement mélangées et compte N_i particules i , l'énergie du système fait intervenir trois contributions:

$$\begin{aligned} \text{interactions A-A:} & \quad \frac{1}{2}\chi_{aa}N_A\frac{N_A}{N_0}kT \\ \text{interactions B-B:} & \quad \frac{1}{2}\chi_{bb}N_B\frac{N_B}{N_0}kT \\ \text{interactions A-B:} & \quad \chi_{ab}N_A\frac{N_B}{N_0}kT \end{aligned}$$

où N_0 est le nombre total de particules: $N_0 = N_A + N_B$. N_i/N_0 est ainsi la probabilité de trouver une particule i sur une case du réseau. L'énergie de mélange de ce système homogène est définie par:

$$E_{mix} = E(N_A) - \frac{N_A}{N_0}E(N_A = N_0) - \frac{N_B}{N_0}E(N_A = 0)$$

La simplification de cette expression fait finalement intervenir une combinaison des trois constantes χ_{ij} : le paramètre de Flory.

$$\begin{aligned} \frac{E_{mix}}{kT} &= (\chi_{ab} - \frac{1}{2}(\chi_{aa} + \chi_{bb}))\frac{N_A N_B}{N_0} \\ &= \chi_l \frac{N_A N_B}{N_0} \end{aligned} \tag{D.1}$$

Supposons maintenant que toutes les particules A soient regroupées et forment un amas. Quelle est la valeur de la tension de ligne, comparée au paramètre de Flory χ_l ?

Le système est constitué d'un amas de N_A particules A de densité locale 1. Parmi ces N_A particules, N_f se trouvent sur la frontière. Le nombre total de particules est N_0 , chacune d'entre elles ayant z premiers voisins. Les différentes énergies en jeu pour ce système sont:

$$\begin{aligned} \text{interactions A-A:} & \quad \frac{1}{2}\chi_{aa}z(N_A - N_f) + \frac{1}{2}\chi_{aa}(z - 1)N_f kT \\ \text{interactions A-B:} & \quad \chi_{ab}N_f kT \\ \text{interactions B-B:} & \quad \frac{1}{2}\chi_{bb}(zN_0 - z(N_A - N_f) - (z - 1)N_f - N_f)kT \end{aligned}$$

L'énergie totale est ainsi:

$$\frac{E}{kT} = \chi_{aa} \frac{zN_A}{2} + \chi_{bb} \frac{z}{2}(N_0 - N_A) + \left(-\frac{\chi_{aa}}{2} - \frac{\chi_{bb}}{2} + \chi_{ab}\right)N_f$$

Le premier terme correspond à l'interaction de N_A particules seules, alors que le deuxième concerne les $N_0 - N_A$ particules B seules. Ces deux termes disparaissent lorsque l'on calcule l'énergie de mélange (c'est l'énergie du système à qui l'on retire les contributions qu'auraient chacune des parties si elle se trouvait seule présente). Quand au dernier terme, il est l'énergie associé à la frontière entre les deux domaines. L'énergie de mélange de ce système s'écrit alors:

$$\frac{E_{mix}}{kT} = \left(-\frac{\chi_{aa}}{2} - \frac{\chi_{bb}}{2} + \chi_{ab}\right)N_f \quad (D.2)$$

L'énergie de mélange est ainsi proportionnelle au nombre de particules situées à la frontière. Elle est l'analogie d'une énergie de ligne:

$$E_{ligne}/kT = \tau N_f \sqrt{a} \quad (D.3)$$

où τ est la tension de ligne (énergie par unité de longueur) et a l'aire d'un site du réseau considéré.

La comparaison entre (D.2) et (D.3) conduit à définir la tension de ligne τ (à un coefficient numérique près, résultant de la géométrie du réseau):

$$\frac{\tau}{kT} \sim \frac{\chi_l}{\sqrt{a}}$$

χ_l est le paramètre de Flory précédemment défini (eq. D.1). La tension de ligne est ainsi définie exclusivement par le paramètre de Flory χ_l et ne fait pas intervenir les quantités χ_{ij} de manière indépendante.

Remarque: ce raisonnement utilise explicitement le fait que le réseau est carré. Le nombre de plus proche voisins pour une particule située à la frontière est $z - 1$. Cependant, si on

considère un réseau triangulaire, le résultat reste le même car les différentes contributions à l'énergie de mélange s'écrivent:

$$\begin{aligned} \text{interactions A-A:} & \quad \frac{1}{2}\chi_{aa}z(N_A - N_f) + \frac{1}{2}\chi_{aa}(z - 2)N_f kT \\ \text{interactions A-B:} & \quad \chi_{ab}N_f kT \\ \text{interactions B-B:} & \quad \frac{1}{2}\chi_{bb}(zN_0 - z(N_A - N_f) - (z - 2)N_f - 2N_f)kT \end{aligned}$$

Ce facteur 2 intervient car chaque particule de la frontière interagit avec deux voisins pour une interface plane. En conclusion, le choix du réseau ne semble pas remettre en cause le résultat.

Bibliographie

- [1] S. M. Aharoni. On entanglements of flexible and rodlike polymers. *Macromol.*, 16:1722–1728, 1983.
- [2] A. Albersdorfer, T. Feder, and E. Sackmann. Adhesion-induced domain formation by interplay of long-range repulsion and short-range attraction force: A model membrane study. *Biophys. J.*, 73:245–257, 1997.
- [3] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, and K. Roberts A.D J. D. Watson. *Molecular Biology of the Cell*. Garland Publishing Co., New York, 1989.
- [4] S. Alexander. Adsorption of chain molecules with polar head: a scaling description. *J. Phys. (France)*, 38:983–987, 1977.
- [5] D. Andelman, T. Kawakatsu, and K. Kawasaki. Equilibrium shape of two-component unilamellar membranes and vesicles. *Eur. Phys. Lett.*, 19(1):57–62, 1992.
- [6] P. Auroy, Y. Mir, and L. Auvray. Local structure and density profile of polymer brush. *Phys. Rev. Lett.*, 69(1):93–95, 1992.
- [7] A. Bernheim-Grosswasser, R. Zana, and Y. Talmon. Sphere to cylinder transition in aqueous micellar solution of a dimeric(gemini) surfactant. *J. Phys. Chem. B*, 104:4005–4009, 2000.
- [8] T. Bickel. *Interactions polymères-membranes: une approche locale*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001.
- [9] T. Bickel, C. Jeppesen, and C. Marques. Local entropic effects of polymers grafted to soft interfaces. *Eur. Phys. J. E*, 4:33–43, 2001.
- [10] T. Bickel, C. Marques, and C. Jeppesen. Pressure patches for membranes: The induced pinch of a grafted polymer. *Phys. Rev. E*, 62:1124–1126, 2000.
- [11] O.V. Borisov and A. Halperin. Micelles and polysoaps: The role of bridging interactions. *Macromolecules*, 29:2612–2617, 1996.
- [12] J. Brandrup and E. H. Immergut, editors. *Polymer handbook*. Interscience publishers, 1990.
- [13] M. Breidenich, R. R. Netz, and R. Lipowsky. The shape of polymer decorated membranes. *Eur. Phys. Lett.*, 49:431–437, 2000.

- [14] R. Bruinsma, A. Behrish, and E. Sackmann. Adhesive switching of membranes: experiment and theory. *Phys. Rev. E*, 61(4):4253–4267, 2000.
- [15] P. B. Canham. The minimum energy of bending as a possible explanation of the biconcave shape of the human red blood cell. *J. Theor. Biol.*, 26:61–81, 1970.
- [16] I. Cantat. *Dynamique de vésicules en adhésion*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1999.
- [17] F. Castro-Roman, G. Porte, and C. Ligoure. Renormalization of helfrich’s interactions between fluid membranes in a lyotropic lamellar phase by addition of amphiphilic copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, 82:109–112, 1999.
- [18] J. P. Cotton. Polymer excluded volume component: an experimental verification of the n vector model with $n=0$. *J. Phys. Lett.*, 41(9):231–234, 1980.
- [19] M. Daoud and J.P. Cotton. Star shaped polymers: a model for the conformation and concentration dependence. *J. Phys. II, France*, 43:531–538, 1982.
- [20] M. Daoud and G. Jannink. Temperature-concentration diagram of polymer solutions. *J. Phys. (France)*, 37:973–979, 1976.
- [21] P.-G. de Gennes. *Scaling Concept in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [22] P.-G. de Gennes and J. Prost. *The physics of liquid crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [23] P.G. de Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromol.*, 13:1069–1075, 1980.
- [24] P.G. de Gennes. Interaction between polymers and surfactants. *J. Phys. Chem.*, 8407-8413:294–300, 1990.
- [25] G. Decher, E. Kuchinka, H. Ringsdorf, J. Venzmer, D. Bitter-Suermann, and C. Weisgerber. Interaction of amphiphilic polymers with model membranes. *Angew. Makromol. Chem.*, 166/167:71–80, 1989.
- [26] J. des Cloizeaux and C. Jannink. *Les polymères en solution: leur modélisation et leur structure*. Editions de physique, 1987.
- [27] B. M. Discher, Y.-Y. Won, D. S. Edge, J.C-M. Lee, F.S. Bates, D. E. Fischer, and D. A. Hammer. Polymerosomes: Tough vesicles made of diblock copolymers. *Science*, 284:1143–1146, 1999.
- [28] F. Divet. *Fluctuation d’une membrane en interaction avec un champ diffusif*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [29] H. G. Döbereiner. On curvature of membranes.
- [30] M. Doi. *Introduction to polymer physics*. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [31] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.

-
- [32] O. du Roure, E. Perret, H. Feracci, and P. Silberzan. Mesures de forces entre protéines: quelques propositions et mises en garde. l'exemple des cadhérines. In *Energies et forces de l'interaction entre macromolécules biologiques: l'aspect quantitatif*, volume 2 of *Les écoles physique et chimie du vivant*, pages 33–37. CNRS, 2000.
- [33] M. G. L. Elferink, J. G. de Wit, G. In't Veld, A. Reichert, A. J. M. Driessen, H. Ringsdorf, and W. N. Konings. The stability and functional properties of proteoliposomes miwed with dextran derivatives bearing hydrophobic anchor groups. *Biochim. Biophys. Acta*, 1106:23–30, 1992.
- [34] A. Elgsaeter, B. T. Stokke, A. Mikkelsen, and D. Branton. The molecular basis of erythrocyte shape. *Science*, 234:1217–1223, 1986.
- [35] D. F. Evans and H. Wennerström. *The colloidal domain*. Wiley-VCH, New York, 1999.
- [36] V. Fishetti. La protéine m des streptocoques. *Pour la Science*, 166:56–65, 1991.
- [37] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [38] B. Fourcade, L. Miao, M. Rao, M. Wortis, and R. K. P. Zia. Scaling analysis of narrow necks in curvature models of fluid lipid bilayer vesicles. *Phys. Rev. E*, 49:5276–5286, 1994.
- [39] V. Frette, I. Tsafrir, M.-A. Guedeau-Boudeville, L. Jullien, D. Kandel, and J. Stavans. Coiling of cylindrical membrane stacks with anchored polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 83:2465–2468, 1999.
- [40] H. Goldstein. *Classical mechanics*. Addison-Wesley, 2 edition, 1980.
- [41] G. Gregoriadis. Targeting of drugs. *Nature*, 265:407–411, 1977.
- [42] A. Y. Grosberg and A.R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*. A.I.P. Press, Woodbury, 1994.
- [43] J. T. Groves, S. G. Boxer, and H.M. McConnell. Electric field-induced critical demixing in lipid bilayer membranes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 95:935–938, 1998.
- [44] E. A. Guggenheim. *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [45] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin. Critical exponents for the n-vector model in three dimensions from field theory. *Phys. Rev. Lett.*, 39(2):95–99, 1977.
- [46] A. Halperin. *On Polymer Brushes and Blobology: An Introduction, in Soft Order in Physical Systems*, ed. Y. Rabin and R. Bruinsma. Plenum Press, New York, 1994.
- [47] A. Halperin. *In Supramolecular Organization; Polymeric vs Monomeric Amphiphiles: Design parameters*. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [48] A. Halperin, M. Tirrell, and T. P. Lodge. Tethered chains in polymer microstructures. *Adv. Polym. Sci.*, 100:31–71, 1992.
- [49] W. Helfrich. Elastic poperties of lipid bilayers. *Z. Naturforsch.*, 28c:693–703, 1973.
- [50] W. Helfrich and R. M. Servus. Undulations, steric interaction and cohesion of fluid membranes. *Il Nuovo Cimento*, 3D(1):137–151, 1984.

- [51] C. Hiergeist and R. Lipowsky. Elastic properties of polymer-decorated membranes. *J.Phys. II (France)*, 6:1465–1481, 1996.
- [52] K. Hristova, A. Kenworthy, and T. J. McIntosh. Effect of bilayer composition on the phase behavior of liposomal suspensions containing poly(ethylene glycol)-lipids. *Macromol.*, 28:7693–7699, 1995.
- [53] K. Hristova and D. Needham. The influence of polymer-grafted lipids on the physical properties of lipid bilayers: a theoretical study. *J. of colloid and interface science*, 168:302–314, 1994.
- [54] K. Hristova and D. Needham. Phase behavior of a lipid/polymer-lipid mixture in aqueous medium. *Macromol.*, 28:991–1002, 1995.
- [55] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 1st edition, 1985.
- [56] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 72:1525–1568, 1976.
- [57] R. Joannic, L. Auvray, and D.D. Lasic. Monodisperse vesicles stabilized by grafted polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3402–3405, 1997.
- [58] F. Julicher and R. Lipowsky. Domain-induced budding of vesicles. *Phys. Rev. Lett.*, 70(19):2964–67, 1993.
- [59] F. Julicher and R. Lipowsky. Shape transformations of vesicles with intramembrane domains. *Phys. Rev. E*, 53(3):2670–83, 1996.
- [60] S.L. Keller, W.H. Pitcher III, W.H. Huestis, and H.M. McConnell. Red blood cell lipids form immiscible liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5019–5022, 1998.
- [61] A. K. Kenworthy, S. A. Simon, and T. J. McIntosh. Structure and phase behavior of lipid suspensions containing phospholipids with covalently attached poly-ethylene-glycol. *Biophys. J.*, 68:1903–1920, 1995.
- [62] Y. W. Kim and W. Sung. Vesicular budding induced by a long flexible polymer. *Eur. Phys. Lett.*, 47(3):292–297, 1999.
- [63] A. Kloboucek, A. Behrisch, J. Faix, and E. Sackmann. Adhesion-induced receptor segregation and adhesion plaque formation: A model membrane study. *Biophys. J.*, 77:2311–2328, 1999.
- [64] S. Komura and S. A. Safran. Scaling theory of mixed amphiphilic monolayers. *Eur. Phys. J. E.*, 5:337–351, 2001.
- [65] P. B. Sunil Kumar, G. Gomper, and R. Lipowsky. Modulated phases in multicomponent fluid membranes. *Phys. Rev. E*, 60(4):4610–4618, 1999.
- [66] P. B. Sunil Kumar, G. Gomper, and R. Lipowsky. Budding dynamics of in multicomponent membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 86(17):3911–3914, 2001.

-
- [67] P.B. Sunil Kumar and Madan Rao. Shape instabilities in the dynamics of a two component fluid membrane. *Phys. Rev. Lett.*, 80(11):2489–92, 1998.
- [68] L. Landau and E. Lifchitz. *Elasticité*. Editions Mir, Boca Raton, 1995.
- [69] D. Lasic and F. Martin, editors. *Stealth Liposomes*. C.R.C. Press, Moscow, 1969.
- [70] D. D. Lasic. Liposomes. *American Scientist*, 80:20–31, 1992.
- [71] D. D. Lasic and D. Needham. The "stealth" liposome, a prototypical biomaterial. *Chemical Reviews*, 95:2601–2628, 1995.
- [72] D.D. Lasic and Y. Barenholz, editors. *Handbook of Nonmedical Applications of Liposomes*, volume 1. C.R.C. Press, Boca Raton, 1996.
- [73] D.A. Lauffenburger and J.J. Linderman. *Receptors: Models for Binding, Trafficking, and Signaling*. Oxford University Press, New York, 1993.
- [74] S. Leibler. Curvature instability in membranes. *J. Phys. France*, 47:507–516, 1986.
- [75] H. Li and T. A. Witten. Polymers grafted to convex surface: a variational approach. *Macromol.*, 27:449–457, 1994.
- [76] R. Lipowsky. Budding of membranes induced by intramembrane domains. *J. Phys. II, France*, 2(10):1825–1840, 1992.
- [77] R. Lipowsky. Bending of membranes by anchored polymers. *Euro. Phys. Letters*, 30:197–202, 1995.
- [78] R. Lipowsky. Vesicles and biomembranes. In *Encyclopedia of applied physics*, volume 23. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [79] R. Lipowsky, H. G. Döbereiner, C. Hiergeist, and V. Indrani. Membrane curvature induced by polymers and colloids. *Physica A*, 249:536–543, 1998.
- [80] R. Lipowsky and S. Sackmann, editors. *Structure and Dynamics of Membranes: From Cells to Vesicles*, volume 1A. Elsevier Science B.V., 1995.
- [81] F. C. MacKintosh and S. A. Safran. Phase separation and curvature of bilayer membranes. *Phys. Rev. E*, 47(2):1180–1183, 1993.
- [82] J. Majewski, T. L. Kuhl, M. C. Gerstenberg, J. N. Israelachvili, and G. S. Smith. Structure of phospholipid monolayers containing polyethylene glycol lipids at the air-water interface. *J. Phys. Chem. B*, 101:3122–3129, 1997.
- [83] M. Manghi, M. Aubouy, C. Gay, and C. Ligoure. Inwardly curved polymer brushes: concave is not like convex. *Eur. Phys. J. E*, 5:519–530, 2001.
- [84] J. B. Manneville. *Fluctuations de membranes actives*. PhD thesis, Université Denis Diderot, Paris 7, 1999.
- [85] J. F. Marko and T. A. Witten. Phase separation in a grafted polymer layer. *Phys. Rev. Lett.*, 66(11):1541–1544, 1991.
- [86] C. M. Marques and J. B. Fournier. Deviatoric spontaneous curvature of lipid membranes induced by siamese macromolecular cosurfactants. *Europhys. Lett.*, 35:361–365, 1996.

- [87] X. Michalet. *Etude expérimentale des vésicules phospholipidiques de genre topologique non sphérique*. PhD thesis, Université Denis Diderot, Paris 7, 1994.
- [88] S.T. Milner. Polymer brushes. *Science*, 251:905–914, 1991.
- [89] S.T. Milner and T.A. Witten. Bending moduli of polymeric surfactant interfaces. *J. Phys. France*, 49:1951–62, 1988.
- [90] A. Nicolas, B. Fourcade, and A. Halperin. The flory mixing free energy: the effects of solute topology and monomer size. *Macromol. Theory Simul.*, 9(9):755, 2000.
- [91] A. Nicolas, B. Portelli, B. Fourcade, and A. Halperin. Poly lipids anchored to membranes: modulated phases and collapse. *Europhys. Lett.*, 53(5):687–692, 2001.
- [92] G. Porte. Giant micelles in ideal solutions.either rods or vesicles. *J. Chem. Phys.*, 87:3541–3550, 1983.
- [93] G. Porte and C. Ligoure. Mixed amphiphilic bilayers: Bending elastic elasticity and formation of vesicles. *J. Chem. Phys.*, 102:4290–4298, 1995.
- [94] G. Porte, Y. Poggi, J. Appell, and G. Maret. Large micelles in concentrated solutions. the second critical micellar concentration. *J. Chem. Phys.*, 88:5713–5720, 1984.
- [95] E. Raphaël and P.G. de Gennes. Plates, fences and needles: an example of the Skoulios effect. *Physica A*, 177:294–300, 1991.
- [96] E. Raphaël and P.G. de Gennes. Agregation of flexible-rigid-flexible triblock copolymers. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 62:1–17, 1992.
- [97] E. Raphaël and P.G. de Gennes. Energie de bord d'une brosse en solvant polymère. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 315(Série II):937–939, 1992.
- [98] H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer. Models for the study of organization, surface recognition, and dynamics of biomembranes. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, 27:113–158, 1988.
- [99] H. Ringsdorf and B. Schmidt. How to bridge the gap between membrane biology ad polymer science. In P. M. Bungay et al, editor, *Synthetic Membranes: science, engineering and applications*, pages 701–712. D. Reidel Publishing Company, 1986.
- [100] S. A. Safran. *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces and membrane*. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [101] U. Seifert. Curvature-induced lateral phase segregation in two-component vesicles. *Phys. Rev. Lett.*, 70(9):1335–38, 1993.
- [102] U. Seifert. Configurations of fluid membranes and vesicles. *Adv.in Phys.*, 46(1):13–137, 1997.
- [103] U. Seifert, K. Berndl, and R. Lipowsky. Shape transformations of vesicles: phase diagram for spontaneous-curvature and bilayer-coupling models. *Phys. Rev. A*, 44(2):1182–1202, 1991.

-
- [104] U. Seifert and R. Lipowsky. Morphology of vesicles. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Handbook of Physics of Biological Systems*, volume 1, chapter 8, pages 383–438. Elsevier Science B.V., 1995.
- [105] A.N. Semenov, J.F. Joanny, and A.R. Kholov. Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity. *Macromol.*, 28:1066–1074, 1995.
- [106] J. Simon, M. Kuhner, H. Ringsdorf, and E. Sackmann. Polymer-induced shape changes and capping in giant liposomes. *Chem. Phys. of Lipids*, 76:241–258, 1995.
- [107] D. M. Small. *The physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids*, volume 4. Plenum Press, New York, 1994.
- [108] K. Stahler, J. Selb, and F. Candau. Multicompartment polymeric micelles based on hydrocarbon and fluorocarbon polymerizable surfactants. *Langmuir*, 15:7565–7576, 1999.
- [109] S. Svetina and B. Zeks. Elastic properties of closed bilayer membranes and shapes of giant phospholipid vesicles. In D.D. Lasic and Y. Barenholz, editors, *Handbook of nonmedical applications of liposomes*, volume 1, pages 13–42. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [110] I. Szleifer and M.A. Carignano. Tethered polymer layers. *Advances in Chemical Physics*, XCIV:165–260, 1996.
- [111] C. Tanford. *Physical Chemistry of Macromolecules*. J. Wiley and Sons, New York, 1966.
- [112] T. Tanigushi, K. Kawasaki, D. Andelman, and T. Kawakatsu. Phase transitions and shapes of two component membranes and vesicles i. *J. Phys. II France*, 3:971–997, 1993.
- [113] T. Tanigushi, K. Kawasaki, D. Andelman, and T. Kawakatsu. Phase transitions and shapes of two component membranes and vesicles ii. *J. Phys. II France*, 4:1333–1362, 1994.
- [114] V. P. Torchilin. Effect of polymers attached to lipid headgroups on properties of liposomes. In D.D. Lasic and Y. Barenholz, editors, *Handbook of nonmedical applications of liposomes*, volume 1, pages 263–284. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [115] I. Tsafir, D. Sagi, T. Arzi, V. Frette, M.-A. Guedeau-Boudeville, L. Jullien, D. Kandel, and J. Stavans. Pearling instabilities of membrane tubes with anchored polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 86(6):1138–1141, 2001.
- [116] M. G. Watts. *J. Phys. A: Math. Nucl. Gen.*, 7:489, 1974.
- [117] Y. Yang, R. Prudhomme, K.M. McGrath, P. Rochette, and C.M. Marques. Confinement of polysoaps in membrane lyotropic phases. *Phys. Rev. Lett.*, pages 2729–2733, 1998.