

# Suspension Colloïdale au Voisinage d'une Membrane Fluide

T. Bickel\*

Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université Bordeaux 1, 33400 Talence, France

C.M. Marques

Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes, UMR CNRS-ULP, 67000 Strasbourg, France

Dans la plupart des réalisations pratiques, les suspensions de membranes fluides ne sont pas pures mais contiennent des particules colloïdales. Ainsi, les membranes biologiques sont en contact avec différents types de protéines ou macro-ions. De même, les phases de membranes utilisées en cosmétique ou dans l'industrie pharmaceutique incorporent de nombreux additifs. De fait, l'insertion d'objets colloïdaux ou macromoléculaires dans les phases de membranes fluides a fait l'objet d'intenses recherches au cours de ces dernières années. Nous présentons dans cette communication les principaux résultats concernant l'effet des colloïdes sur les propriétés élastiques des membranes.

## I. INTRODUCTION

Les membranes fluides sont des surface flexibles, composées de molécules tensio-actives [1]. Elles présentent des formes et des topologies extrêmement variées, qui sont très bien décrites en terme d'énergie de courbure [2]. Suivant Helfrich [3], l'énergie par unité de surface d'une membrane s'écrit

$$h(R_1, R_2) = \frac{\kappa}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{R_0} \right)^2 + \frac{\bar{\kappa}}{R_1 R_2}, \quad (1)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux qui paramétrisent localement la surface. La constante  $R_0$  est l'inverse de la courbure spontanée  $c_0$  de la membrane, qui reflète une éventuelle asymétrie entre les deux monocouches. Les modules élastiques  $\kappa$  et  $\bar{\kappa}$  ont la dimension d'une énergie. La rigidité de courbure  $\kappa$  contrôle l'amplitude des fluctuations thermiques de la membrane. Les valeurs typiques de ce module varient de quelques  $k_B T$  pour les membranes les plus souples à plusieurs dizaines de  $k_B T$  pour les plus rigides. La rigidité Gaussienne  $\bar{\kappa}$  intervient quant à elle dans les changements de topologie de la membrane. En effet, d'après le théorème de Gauss-Bonnet, l'énergie associée à la courbure Gaussienne est une constante topologique:  $\int dS (R_1 R_2)^{-1} = 4\pi(1 - g)$ , où  $g$  est le genre topologique de la surface ( $g = 0$  pour une sphère et  $g = 1$  pour un tore).  $\bar{\kappa}$  peut donc être vu comme un potentiel chimique fixant la topologie de la membrane.

Un problème majeur de la physico-chimie des tensio-actifs est de contrôler la forme et la topologie des membranes. Les transitions entre différentes géométries sont gouvernées par un petit nombre de paramètres (température, pression osmotique, concentrations ioniques, ...). Mais ces derniers ne sont pas toujours ajustables et il peut être plus intéressant d'agir directement sur

les constantes élastiques. Dans cet esprit, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont porté récemment sur la contribution de particules colloïdales à l'énergie de surface des bicouches. Nous allons nous efforcer dans cet article de présenter une vue d'ensemble des principaux résultats obtenus ces dernières années. Après avoir rappelé brièvement la façon dont sont évaluées les constantes de rigidité effectives, nous décrivons les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption ou la déplétion d'objets rigides ou flexibles. Nous nous concentrons ensuite plus particulièrement sur la configuration de polymères greffés sur une membrane. Enfin, nous discutons ces résultats et les comparons aux mesures expérimentales dans la dernière section.

## II. MÉTHODE D'ÉVALUATION DES CONSTANTES EFFECTIVES

Pour une membrane en l'absence de colloïdes, l'énergie de Helfrich s'évalue facilement dans des géométries simples. L'énergie par unité de surface d'une sphère de rayon  $R_1 = R_2 = R$  est

$$\Delta h_s(R) = -\frac{4\kappa c_0}{R} + \frac{2\kappa + \bar{\kappa}}{R^2}, \quad (2)$$

où  $\Delta h_s(R) = h_s(R) - h_s(\infty)$ . Pour un cylindre,  $R_1 = R$  et  $R_2 = \infty$ , on trouve

$$\Delta h_c(R) = -\frac{2\kappa c_0}{R} + \frac{\kappa}{2R^2}. \quad (3)$$

On peut déjà noter le résultat géométrique suivant: pour un rayon donné, la courbure d'une sphère vaut le double de celle d'un cylindre. On doit donc avoir un facteur 2 de différence pour le coefficient du terme linéaire en la courbure.

Au voisinage d'une interface, les propriétés d'une solution de particules colloïdales sont modifiées sur une longueur caractéristique fixée typiquement par la taille des objets. L'approche que nous détaillons suppose que l'excès d'énergie de surface, dû à la présence d'autres objets à proximité de la membrane, peut être développé en

---

\*Communication présentée à l'Ecole de Printemps *Physique de la Matière Molle et Applications*, 12-16 Avril 2004, Marrakech.  
Courriel: th.bickel@cpmoh.u-bordeaux1.fr

puissances de la courbure  $R^{-1} \ll 1$ . La renormalisation des constantes de rigidité s'obtient alors simplement par identification des différents termes du développement de Helfrich. Nous supposons la membrane initialement sans courbure spontanée:  $c_0 = 0$ . Formellement, le développement analytique de la contribution des colloïdes à l'énergie de surface du système s'écrit, pour une géométrie sphérique (indice  $i = s$ ) ou cylindrique (indice  $i = c$ )

$$\gamma_i(R) = \lambda_i + \frac{\mu_i}{R} + \frac{\nu_i}{R^2} . \quad (4)$$

En se rapportant au cas plan, la densité d'énergie libre effective d'une membrane, c'est-à-dire la densité d'énergie tenant compte des interactions colloïdes-membrane, s'écrit pour la sphère et pour le cylindre

$$\Delta f_s(R) = \Delta h_s(R) + \Delta \gamma_s(R) = -\frac{4\kappa \Delta c_0}{R} + \frac{2\kappa_{eff} + \bar{\kappa}_{eff}}{R^2} , \quad (5)$$

$$\Delta f_c(R) = \Delta h_c(R) + \Delta \gamma_c(R) = -\frac{2\kappa \Delta c_0}{R} + \frac{\kappa_{eff}}{2R^2} , \quad (6)$$

La contribution aux constantes élastiques se déduit alors par identification des différents ordres. On tire du terme linéaire en  $1/R$  la courbure spontanée induite

$$\Delta c_0 = \frac{\mu_s}{4\kappa} = \frac{\mu_c}{2\kappa} . \quad (7)$$

Une contribution positive signifie que la membrane préfère se courber vers la solution, une sphère ayant avec notre convention une courbure négative. Il est à noter qu'une courbure spontanée ne s'obtient que dans une configuration non symétrique (colloïdes d'un seul côté de la membrane). Dans le cas où les deux côtés de la membrane sont exposés aux particules, l'excès d'énergie de surface s'écrit  $\Delta \gamma_i = \Delta \gamma_i(R) + \Delta \gamma_i(-R)$ . Ceci implique pour la contribution aux constantes élastiques

$$\Delta \kappa = \kappa_{eff} - \kappa = 4\nu_c , \quad (8)$$

$$\Delta \bar{\kappa} = \bar{\kappa}_{eff} - \bar{\kappa} = 2\nu_s - 8\nu_c . \quad (9)$$

Cette approche très générale a été appliquée dans de nombreux cas, et nous présentons les résultats obtenus par différents groupes sur la renormalisation des constantes élastiques de membranes causée par la déplétion et l'adsorption de colloïdes ou de polymères. Ceci nous permet au passage d'illustrer les méthodes classiques employées dans la description des macromolécules. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de référence sur le sujet pour un traitement plus détaillé [4–6].

### III. DÉPLÉTION DE PARTICULES MÉSOSCOPIQUES

#### A. Déplétion d'objets rigides: bâtonnets et billes sphériques

L'intérêt pour les solutions de macromolécules rigides remonte à la découverte du virus de la mosaïque du

tabac, et à l'observation que celui-ci peut présenter une phase ordonnée nématique [7]. Onsager a expliqué théoriquement en 1949 l'existence de la transition d'une phase isotrope à une phase ordonnée pour une concentration critique  $\rho_b^* = 4.2L^{-2}D^{-1}$ , où  $L$  est la longueur des bâtonnets et  $D$  leur diamètre [8]. L'interaction de bâtonnets infiniment rigides avec une paroi courbée a été considérée en premier par Auvray [9], puis plus récemment par Yaman, Pincus et Marques [10]. En particulier, ces derniers ont évalué la contribution de la couche de déplétion aux constantes élastiques de la membrane.

On peut se persuader que la déplétion de bâtonnets apporte des corrections aux modules de courbure pertinentes en comparant les ordres de grandeur des variations générées d'une part par des bâtonnets, et d'autre part par des particules sphériques. Dans une solution de colloïdes sphériques de rayon  $r_0$  et de concentration  $\rho_b$ , l'échelle typique de densité d'énergie est  $k_B T \rho_b$ . La correction à l'énergie interfaciale est alors de l'ordre de  $\Delta \gamma \simeq k_B T \rho_b r_0$ . Or dans un liquide, la tension interfaciale est donnée par  $\gamma_0 \simeq k_B T / a^2$ , où  $a$  est une taille microscopique. Pour une valeur typique de  $a = 0.1$  nm,  $\gamma_0$  vaut quelques dizaines de mN/m. Même pour une fraction volumique  $\phi = \rho_b (4\pi/3) r_0^3$  proche de l'unité, la correction de la tension de surface due à la déplétion des particules sphériques est inférieure d'un facteur  $(a/r_0)^2$  à  $\gamma_0$ . La correction au module de courbure varie quant à elle comme  $\Delta \kappa \simeq k_B T \rho_b r_0^3$  et est donc au plus d'ordre  $k_B T$ , à comparer aux valeurs typiques des rigidités des membranes fluides, de 5 à  $20k_B T$ .

Pour une solution de bâtonnets à la même concentration  $\rho_b$ , la correction à l'énergie de surface va comme  $\Delta \gamma \simeq k_B T \rho_b L$ , et est plus petite à la concentration d'Onsager et pour  $D \simeq a$  d'un facteur  $a/L$  que la valeur typique  $\gamma_0$  des liquides. Par contre, la contribution aux constantes élastiques est maintenant d'ordre  $\Delta \kappa \simeq k_B T \rho_b L^3$ , c'est-à-dire un facteur  $L/D$  plus grand que  $k_B T$  pour  $\rho_b = \rho_b^*$ . La membrane peut donc voir sa rigidité varier de manière non négligeable même pour des faibles concentrations  $\rho_b < \rho_b^*$ .

De façon plus quantitative, Yaman *et al.* étudient un gaz parfait de bâtonnets infiniment fins, de longueur  $L$ , en contact avec un surface impénétrable [10, 11]. La configuration d'un bâtonnet est définie par la position de son centre de masse  $\mathbf{r}$  et la donnée des deux angles repérant son orientation  $\omega = (\theta, \phi)$ . Le potentiel thermodynamique décrivant le système s'écrit

$$F[\rho(\mathbf{r}, \omega)] = \int d\mathbf{r} d\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) (\ln(v\rho/e) - (\mu_b - U_{ext})) , \quad (10)$$

où  $\rho$  est la concentration,  $v$  un volume de normalisation,  $\mu_b$  le potentiel chimique de la solution et  $U_{ext}$  le potentiel de contact entre les bâtonnets et la paroi. Le profil de densité d'équilibre s'obtient en minimisant l'énergie libre.

L'excès d'énergie de surface est alors donné par

$$\begin{aligned}\Delta\gamma &= \frac{1}{S} (F[\rho(z)] - F[\rho(z \rightarrow \infty)]) \\ &= \int dz [\rho_b - \rho(z)] J(z, R),\end{aligned}\quad (11)$$

où  $z$  est la distance orthogonale à la surface.  $J$  est le Jacobien qui dépend de la géométrie considérée:  $J(z, R) = 1$  pour une surface plane,  $J(z, R) = 1 + z/R$  pour un cylindre et  $J(z, R) = (1 + z/R)^2$  pour une sphère. L'expression (11) est tout à fait générale en ceci qu'elle ne dépend pas de la forme des particules déplétées: elle s'applique aussi bien pour des bâtonnets que pour des billes.

### 1. Billes sphériques

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

$$\Delta\gamma_s = k_B T \rho_b r_0 \left( 1 + \frac{r_0}{R} + \frac{r_0^2}{3R^2} \right), \quad (12)$$

$$\Delta\gamma_c = k_B T \rho_b r_0 \left( 1 + \frac{r_0}{2R} \right). \quad (13)$$

Grâce aux expressions (8) et (9), on déduit la renormalisation des constantes élastiques due à la déplétion de particules sphériques

$$\Delta\kappa = 0, \quad (14)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{2}{3} k_B T \rho_b r_0^3. \quad (15)$$

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

### 2. Bâtonnets

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

$$\Delta\gamma_{ext} = k_B T \rho_b \frac{L}{4} \quad (16)$$

si les bâtonnets sont situés à l'extérieur, et

$$\Delta\gamma_{int} = k_B T \rho_b \frac{L}{4} \left( 1 - \alpha \frac{L^2}{R^2} \right) \quad (17)$$

si les bâtonnets sont situés à l'intérieur de la sphère ( $\alpha = 1/12$ ) ou du cylindre ( $\alpha = 1/32$ ). L'asymétrie dans

les expressions indique en particulier qu'une membrane exposée d'un seul côté à la solution de bâtonnets a tendance à se courber vers la solution, bien qu'il n'y ait pas de courbure spontanée au sens usuel d'une contribution linéaire en  $1/R$ . Pour une membrane exposée de manière symétrique à la solution, on extrait les variations des constantes de rigidité

$$\Delta\kappa = -\frac{1}{64} k_B T \rho_b L^3 = -k_B T \frac{\rho_b}{\rho_b^*} \frac{1}{15.2} \frac{L}{D}, \quad (18)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{1}{96} k_B T \rho_b L^3 = k_B T \frac{\rho_b}{\rho_b^*} \frac{1}{22.9} \frac{L}{D}. \quad (19)$$

On trouve une diminution de  $\kappa$  et une augmentation de  $\bar{\kappa}$ , l'amplitude de la contribution étant  $L/D$  fois plus grande que  $k_B T$ : une solution de bâtonnets très longs pourrait théoriquement déstabiliser une membrane en abaissant son module de courbure.

## B. Déplétion de polymères flexibles

Après avoir considéré des particules rigides, nous décrivons maintenant la limite opposée des polymères complètement flexibles. L'application des méthodes statistiques à la physique des macromolécules remonte aux travaux de Kuhn dans les années 1930: les polymères sont alors représentés comme des marches aléatoires [12]. En 1949, Flory va au-delà de la statistique Gaussienne et estime le gonflement des chaînes dû aux interactions de volume exclu entre les monomères [13]. Cette estimation du rayon de la chaîne est obtenue en faisant le bilan entre l'énergie d'étirement et l'énergie de volume exclu: pour une dimension de l'espace  $d = 3$ , ce rayon vaut  $R^2 \propto N^{2\nu} a^2$  avec  $\nu = 3/5$ . Les années 1960 voient des progrès importants dans la description moderne des polymères en solution. Le développement des méthodes numériques permet de tester les différents modèles théoriques en tenant compte exactement du caractère auto-évitant des marches aléatoires. D'un autre côté, Edwards applique en 1965 le formalisme des champs auto-cohérents, emprunté à la physique de la matière condensée, à la physique des polymères, fournissant une méthode systématique pour traiter les interactions intra- et inter-chaînes [14]. Mais c'est en démontrant formellement l'analogie entre statistique des polymères et physique des phénomènes critiques que de Gennes introduit en 1972 la description moderne des macromolécules [15]. Plus précisément, il établit que la fonction de partition d'une chaîne en bon solvant est reliée par une transformation simple à la fonction de corrélation d'un modèle de spin particulier. Il est alors possible de mettre en correspondance les résultats connus pour les transitions de phase avec les propriétés statistiques des polymères. En particulier, pour une dimension d'espace  $d$  supérieure à 4, les effets de corrélation à grande distance ne sont plus pertinents, la statistique étant essentiellement Gaussienne pour ces grandes dimensions. Il

est alors possible d'appliquer les méthodes du groupe de renormalisation pour évaluer les exposants d'échelle caractérisant le système par un développement perturbatif en  $\epsilon = 4 - d$ . Ainsi l'exposant  $\nu$  est calculé au deuxième ordre:  $\nu = \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{8}\epsilon + \frac{15}{256}\epsilon^2)$ , ce qui donne une valeur de  $\nu = 0.592$  pour  $\epsilon = 1$ . Des méthodes de resommation de séries donnent une valeur plus précise  $\nu = 0.588$  [16], résultat qui reste cependant très proche de l'exposant de Flory.

Cette analogie avec les phénomènes critiques a été appliquée par Hanke, Eisenriegler et Dietrich pour évaluer la contribution d'une solution diluée de polymères à l'énergie de surface d'une membrane [17]. L'esprit du calcul est le même que celui décrit plus haut, mais on se place dans un espace de dimension  $d = 4$ : il y a alors trois relations satisfaites par les deux inconnues  $\Delta\kappa$  et  $\Delta\bar{\kappa}$ , ce qui permet de vérifier la validité du calcul. Nous donnons ici les résultats au premier ordre en  $\epsilon$ . Pour la courbure spontanée

$$\Delta c_0 = 0.125 \frac{k_B T}{\kappa} \rho_b R^2 (1 - 0.131\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (20)$$

et pour les constantes de rigidité

$$\Delta\kappa = -0.133 k_B T \rho_b R^3 (1 - 0.0713\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (21)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = 0.266 k_B T \rho_b R^3 (1 - 0.177\epsilon) + \mathcal{O}(\epsilon^2), \quad (22)$$

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

#### IV. ADSORPTION DE POLYMÈRES

L'adsorption de polymères sur une membrane fluide a été considérée par plusieurs groupes à partir du début des années 1990. de Gennes a évalué le premier la contribution aux constantes élastiques avec des arguments d'échelle [18], son approche ne donnant cependant aucune indication sur le signe de cette contribution. Une approche plus systématique est utilisée par Brooks, Marques et Cates [19] qui étudient l'adsorption dans le cadre d'une théorie de champ moyen.

L'adsorption réversible des macromolécules est décrite par une fonctionnelle du paramètre d'ordre  $\psi$ , qui est défini à partir de la fraction volumique locale  $\phi$  par  $\psi^2 = \phi$ . La taille d'un monomère est notée  $a$ ,  $\rho$  est la concentration et  $\phi = \rho a^3$ . A potentiel chimique fixé, l'énergie de Cahn-de Gennes s'écrit [20]

$$F[\psi] = -k_B T \frac{\gamma}{a^2} \int dS \psi^2 + \frac{k_B T}{a^3} \int dV \left( \frac{a^2}{6} (\nabla\psi)^2 + \frac{1}{2} \tilde{v} (\psi^2 - \psi_b^2)^2 \right). \quad (23)$$

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

Il est important de noter que les monomères adsorbés sont connectés aux autres monomères appartenant à la même chaîne, ces derniers s'accumulant près de la surface. Par conséquent, l'énergie interfaciale ne dépend pas uniquement de la concentration de surface mais de toute la couche d'adsorption. Les équations gouvernant le profil de concentration sont déterminées en minimisant l'énergie (23)

$$\frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi - \tilde{v} \psi^3 + \tilde{v} \psi_b^2 \psi = 0, \quad (24)$$

avec la condition aux bords

$$\left. \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial n} \right|_{surf} = -\frac{1}{2D}, \quad (25)$$

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

L'autre longueur caractéristique du problème est la longueur de corrélation de la solution  $\xi_b = a/(3v\rho_b)^{1/2}$  introduite par Edwards [14]. Pour des solutions concentrées ou semi-diluées,  $\xi_b$  caractérise la décroissance exponentielle des corrélations. C'est aussi la taille des "blobs": aux échelles supérieures à  $\xi_b$  les interactions de volume exclu sont écartées et le comportement des chaînes est essentiellement Gaussien. En solution diluée,  $\xi_b$  est simplement donné par le rayon des chaînes.

Brooks et collaborateurs ont résolu l'équation d'Euler-Lagrange (24) dans la limite des faibles adsorptions  $\xi_b \ll D$  pour des conditions aux limites correspondant à des géométries sphérique et cylindrique. A partir des variations d'énergie de surface, ils extraient la contribution à la courbure spontanée

$$\Delta c_0 = \frac{3}{8} \gamma^2 \frac{k_B T}{\kappa} \rho_b \xi_b^2. \quad (26)$$

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

la rigidité de courbure et augmente la rigidité Gaussienne

$$\Delta\kappa = -\frac{9}{8}\gamma^2 k_B T \rho_b \xi_b^3, \quad (27)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{3}{4}\gamma^2 k_B T \rho_b \xi_b^3. \quad (28)$$

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

Les auteurs vont au-delà de la théorie de champ moyen en modifiant la fonctionnelle (23) suivant une forme d'échelle suggérée par de Gennes, qui prend en compte les corrélations de concentration dues aux interactions de volume exclu. La résolution numérique des équations non-linéaires qui s'en suivent donne qualitativement les mêmes comportements, seuls les préfacteurs étant affectés. Ils traitent également de manière numérique la limite des fortes adsorptions  $\xi_b \gg D$ , mais ce sont Clément et Joanny [21] qui ont résolu analytiquement le problème dans cette limite par un développement du paramètre d'ordre  $\psi$  en la courbure. Pour les fortes adsorptions, ces derniers obtiennent

$$\Delta\kappa = -\frac{8}{9}k_B T \rho_b a \xi_b^2 \quad (29)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = \frac{4}{3}k_B T \rho_b a \xi_b^2 \quad (30)$$

Dans les deux limites, les variations des constantes élastiques vont comme  $\sim k_B T \rho_b [\text{longueur}]^3$ , la longueur effective dépendant du régime d'adsorption. Pour les adsorptions faibles, où les effets de volume sont dominants, les variations sont proportionnelles à  $\xi_b^3$ , alors que dans la limite des fortes adsorption, le problème est essentiellement de dimension 2 et ne dépend plus de  $\gamma$ : le préfacteur est  $a\xi_b^2$ . On peut noter que le signe des variations semble être indépendant du régime d'adsorption. Dans le cas de l'adsorption irréversible, les effets sont du même ordre de grandeur, avec éventuellement une dépendance logarithmique en  $\xi_b/D$  [19]. Plus récemment, ces calculs ont été étendus pour inclure les effets de taille finie [22].

## V. POLYMÈRES ANCRÉS SUR UNE MEMBRANE

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

Dans cette partie, nous commençons par décrire succinctement le régime de brosse, puis nous détaillons plus particulièrement la configuration champignon.

### A. Quelques mots concernant les brosses

Les approches classiques de Alexander et de Gennes font appel à des arguments d'équilibre d'énergie et de lois d'échelle, tout en supposant une concentration en monomères constante dans la brosse. Dans une approche "à la Flory", la hauteur d'équilibre est obtenue en écrivant le bilan entre l'énergie d'étirement d'une chaîne et les interactions de volume exclu [23]. L'épaisseur de la brosse varie alors comme  $h_{eq} \sim N\sigma^{1/3}$ , et son énergie comme  $F_{eq} \sim N\sigma^{5/3}$ . En complément de cette approche de champ moyen, les propriétés physiques peuvent être estimées en lois d'échelle [24]: les chaînes sont décrites comme des colliers de blobs dont le rayon est fixé par la densité de greffage,  $\xi \sim \sigma^{-1/2}$ . Chaque blob contenant  $g \sim \xi^{5/3}$  monomères, l'épaisseur de la brosse vérifie la même loi d'échelle  $h_{eq} \sim (N/g)\xi \sim N\sigma^{1/3}$ , mais la densité d'énergie est maintenant  $F_{eq} \sim (N/g)k_B T \sigma \sim k_B T N \sigma^{11/6}$ .

Ces descriptions sont néanmoins trop restrictives en ce qui concerne la concentration en monomères à l'intérieur de la brosse. Suivant une idée originale de Semenov pour des brosses en fondu [25], deux groupes [26, 27] ont déterminé par une méthode auto-consistante que le profil de concentration d'une brosse à l'équilibre en solvant suivait une forme parabolique, mais que cela ne changeait pas les dépendances d'échelle de l'épaisseur et de l'énergie. Dans ce cadre, Milner et Witten ont calculé la contribution d'une brosse à l'énergie interfaciale pour des géométries sphérique et cylindrique [28]. Ils en tirent la variation des constantes de rigidité en champ moyen

$$\Delta\kappa = k_B T \frac{9}{64} \left(\frac{12}{\pi}\right)^{1/3} N^3 (\sigma a^2)^{7/3}, \quad (31)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -k_B T \frac{3}{35} \left(\frac{12}{\pi}\right)^{1/3} N^3 (\sigma a^2)^{7/3}. \quad (32)$$

Ce calcul a été repris par Hiergeist et Lipowsky [29] avec des arguments d'échelle, et donne des exposants différents

$$\Delta\kappa = k_B T \frac{65}{72} N^3 (\sigma a^2)^{5/2}, \quad (33)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -k_B T \frac{5}{18} N^3 (\sigma a^2)^{5/2}. \quad (34)$$

Il a cependant été argumenté récemment que cette dernière approche n'est pas consistante dans le sens où l'équilibre mécanique des brosses n'est pas respecté pour une surface concave [30]. Nous ne discutons donc pas plus ce point, qui fait l'objet de travaux en cours. Nous pouvons toutefois noter qu'à la concentration de recouvrement  $\sigma^* \sim N^{-6/5} a^{-2}$ , les corrections varient comme  $\Delta\kappa \sim \Delta\bar{\kappa} \sim k_B T$ .

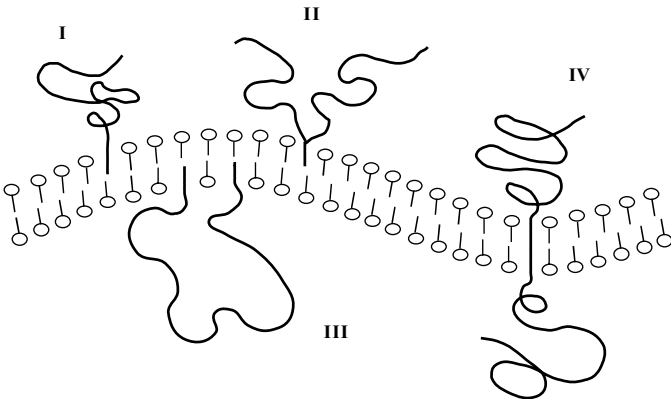


FIG. 1: Les différentes architectures des molécules que nous considérons: cheveu (I), molécule siamoise (II), boucle (III) et gémeau (IV).

### B. Régime champignon

Dans le cas que nous considérons ici,  $\mathcal{N}$  polymères sont greffés de chaque côté de la membrane d'aire totale  $\mathcal{S}$ , avec une densité moyenne  $\sigma = \mathcal{N}/\mathcal{S}$ . La densité de greffage est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre chaînes, *i.e.*  $\sigma < \sigma^* \simeq R_p^{-2}$  où  $R_p$  est la taille typique du polymère. Pour des chaînes Gaussiennes,  $R_p$  est proportionnel à la racine carrée de l'indice de polymérisation,  $R_p = R_G = N^{1/2}a$ , alors que pour des chaînes en bon solvant, les interactions de volume exclu gonflent la chaîne et augmentent l'exposant à la valeur de Flory:  $R_p = R_F \sim N^{3/5}a$ . Pour des polymères flexibles, la taille  $a$  des monomères vaut typiquement une fraction de nanomètre.

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

Les effets d'architecture et de qualité du solvant interviennent dans la valeur des préfacteurs des corrections, que nous évaluons maintenant. Nous considérons quatre architectures différentes, représentées sur la figure 1. Nous parlons de "cheveux" pour des chaînes accrochées par une extrémité (I), de molécules "siamoisés" pour des chaînes accrochées par leur milieu (II), de "boucles" dans le cas où les deux extrémités sont ancrées (III) et de "gémeaux" pour les chaînes transmembranaires (IV). Nous supposons toujours que les polymères sont constitués de  $N$  monomères et calculons analytiquement les contributions aux constantes élastiques en solvant theta.

### C. Constantes élastiques effectives

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

$$\Delta\gamma^{(i)} = -\frac{k_B T}{\mathcal{S}} \ln \left( \mathcal{Z}_N^{(i)} / \mathcal{Z}_N^{(p)} \right), \quad (35)$$

où  $\mathcal{Z}_N^{(i)}$  est la fonction de partition d'un polymère greffé sur une sphère ( $i = s$ ) ou un cylindre ( $i = c$ ). Le calcul des fonctions de partition pour des chaînes idéales est détaillé en annexe. Dans le cas de plusieurs chaînes mais avec un faible taux de greffage  $\sigma$ , les interactions peuvent être négligées et les contributions s'additionnent. Au niveau des chaînes Gaussiennes, nous obtenons les mêmes contributions aux modules élastiques pour les cheveux, les siamois et les gémeaux

$$\Delta\kappa = \frac{\pi + 2}{2} k_B T \sigma R_g^2, \quad (36)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = -2 k_B T \sigma R_g^2. \quad (37)$$

Ce résultat a été obtenu initialement par Hiergeist et Lipowsky [29]. De manière un peu surprenante, nous prédisons le signe contraire pour les boucles

$$\Delta\kappa = -k_B T \sigma R_g^2, \quad (38)$$

$$\Delta\bar{\kappa} = 2 k_B T \sigma R_g^2. \quad (39)$$

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

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

$$\Delta c_0 = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g \quad \text{pour les cheveux}, \quad (40)$$

$$\Delta c_0 = -\frac{\sqrt{2\pi}}{4} \frac{k_B T}{\kappa} \sigma R_g \quad \text{pour les siamois}. \quad (41)$$

Le cas des boucles est un peu plus subtil. Lorsque les ancrés sont proches l'une de l'autre, le polymère tend à repousser la surface. Par contre, lorsque les ancrés sont éloignées, le polymère gagne en entropie si la surface se courbe vers lui, comme l'illustre la figure 2. Il y a donc deux effets en compétition, qui se compensent exactement lorsqu'on laisse à la molécule explorer son espace des configurations:  $\Delta c_0 = 0$ . Pour comprendre un peu mieux ce point, considérons une boucle attachée sur une sphère:  $R_1 = R_2 = R$ . Grâce à un calcul perturbatif du

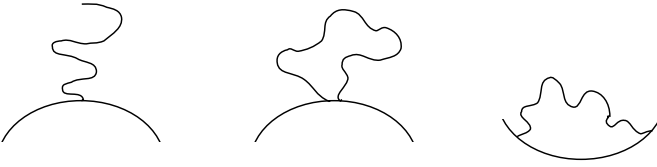


FIG. 2: Une chaîne accrochée par une extrémité voit son entropie de conformation augmenter lorsque la surface adopte une courbure négative. Il en va de même pour une boucle dont les deux points d'ancrage sont proches l'un de l'autre. Par contre si la chaîne est dans une configuration étirée, une courbure positive de la surface est plus favorable.

propagateur [31], on peut montrer que la courbure spontanée est une fonction de la distance  $l$  entre les points d'ancrage [32]

$$\Delta c_0(l) = -\frac{\sqrt{\pi}}{8} \left(1 - \frac{2l^2}{R_{\parallel}^2}\right) \frac{k_B T R_{\parallel}}{\kappa \mathcal{S}}, \quad (42)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Delta c_0 \rangle &= \int_0^{\infty} dl \mathcal{P}(l) \Delta c_0(l) \\ &\propto \int_0^{\infty} dl \left(1 - \frac{2l^2}{R_{\parallel}^2}\right) e^{-l^2/R_{\parallel}^2} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (43)$$

L'interprétation géométrique de ce résultat est montré sur la figure 3.

#### D. Boucles: effet de l'anisotropie

Dans cette section, nous prolongeons l'analyse en considérant le cas plus général où la surface est décrite localement par ses deux rayons de courbure principaux  $R_1 \neq R_2$ . On se propose d'étudier les couplages avec l'anisotropie de courbure de la surface, pour une distance fixée entre les point d'ancrage. Expérimentalement, cette configuration peut être réalisée en utilisant par exemple des tensioactifs gémellaires [33]. Nous nous restreignons au cas où les deux extrémités sont attachées à une altitude  $a$  au-dessus de la surface, de manière symétrique par rapport à l'origine:  $x' = -x$ ,  $y' = -y$ , et  $z = z' = a - \frac{l^2}{4} \left( \frac{\cos^2 \theta}{R_1^2} + \frac{\sin^2 \theta}{R_2^2} \right)$ . Nous appelons  $\mathbf{l} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  le vecteur reliant les ancrés, et  $\theta$  l'angle entre  $\mathbf{l}$  et, par exemple, l'axe principal de courbure  $1/R_1$ . A l'ordre linéaire, on peut montrer que la fonction de partition est alors donnée

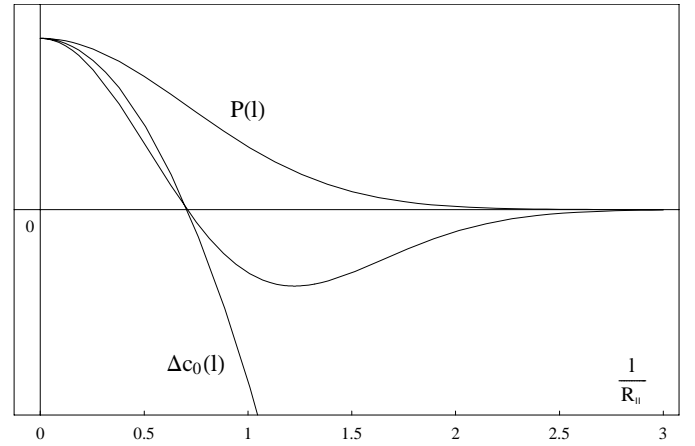


FIG. 3: La courbure spontanée  $\Delta c_0$  et la probabilité  $\mathcal{P}(l)$  d'avoir un écartement  $l$  entre les points d'ancrage sont tels que l'intégrale du produit de ces deux fonctions est nulle.

par [32]

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N(\mathbf{l}) &= \frac{4a^2}{\pi^{3/2} R_{\parallel}^5} \exp(-l^2/R_{\parallel}^2) \left\{ 1 + \frac{\sqrt{\pi} R_{\parallel}}{4R_1} \left(1 - \frac{4l^2 \cos^2 \theta}{R_{\parallel}^2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{\pi} R_{\parallel}}{4R_2} \left(1 - \frac{4l^2 \sin^2 \theta}{R_{\parallel}^2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^2}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (44)$$

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

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \lambda \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \mu \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \cos 2\theta, \quad (45)$$

les coefficients  $\lambda$  et  $\mu$  étant donnés par

$$\lambda = -k_B T \frac{\sqrt{\pi} R_{\parallel}}{4} \left(1 - \frac{2l^2}{R_{\parallel}^2}\right) \quad \text{et} \quad \mu = k_B T \frac{\sqrt{\pi} l^2}{2R_{\parallel}}. \quad (46)$$

Pour  $l$  de l'ordre de la taille d'un monomère, l'anisotropie dans la courbure spontanée  $\mu/\lambda$  est négligeable. Par contre, lorsque  $l$  devient comparable au rayon du polymère, la rapport  $\mu/\lambda$  présente une non-analyticité.

Ce type d'inclusion anisotrope engendre des courbures spontanées différentes dans les directions parallèle et perpendiculaire à leur orientation. Fournier a étudié de manière tout à fait générale ce type de système [34]. Il a montré en particulier que, alors que la courbure spontanée de deux inclusions se compensent lorsqu'elles sont disposées symétriquement de part et d'autre de la membrane, l'effet correspondant pour des inclusions anisotropes s'additionne quand elles s'orientent suivant l'angle adéquat. Pour une densité d'inclusion  $\sigma$  et une contribution à l'énergie de la forme (45), le terme du premier ordre en la courbure renormalise les constantes

de rigidités suivant

$$\Delta\kappa = -\frac{1}{2}\Delta\bar{\kappa} = -\frac{\sigma\mu^2}{k_B T}. \quad (47)$$

Pour les molécules siamoises considérées par Marques et Fournier, cette contribution vaut [35]

$$\Delta\kappa = -\frac{9\pi}{16}k_B T\sigma R_g^2, \quad (48)$$

et nous trouvons pour les boucles

$$\Delta\kappa = -\frac{\pi}{4}k_B T\sigma\frac{l^4}{R_{\parallel}^2}, \quad (49)$$

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

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

## VI. DISCUSSION

Dans cette présentation, nous avons regroupé les principaux résultats concernant l'effet de particules colloïdales sur les constantes élastiques de la membrane. Nous avons mis en évidence une *diminution* de la rigidité lors de l'adsorption ou la déplétion de particules. Par contre, les polymères greffés ont plutôt tendance à *augmenter* le module de courbure de la membrane, à l'exception des inclusions anisotropes considérées dans la dernière section. De manière générale, les corrections à  $\kappa$  sont au plus d'ordre  $k_B T$  à la concentration de recouvrement  $\sigma R^2 \sim 1$  en surface, ou  $\rho_b R^3 \sim 1$  en volume. La vérification expérimentale de ces prédictions nécessite donc des méthodes de mesure extrêmement sensibles.

Utilisant des techniques de micropipette, Evans et Rawicz ont mesuré le module de courbure d'une vésicule décorée [36]. La rigidité de la membrane "nue" est d'environ  $10k_B T$ , les polymères greffé étant des PEG (polyéthylène glycol) composés de  $N = 45, 114, \text{ et } 273$  monomères. Les auteurs observent que dans le régime intermédiaire  $1 < \sigma R^2 < 10$ , la contribution au module de courbure est bien linéaire en  $\sigma R^2$ . Par contre pour les plus fortes densités, il ne semble pas que l'on

atteigne le régime d'échelle prédit pour les brosses. Ce type de comportement a également été mis en évidence par Endo *et al.* [37]. Les auteurs considèrent des copolymères diblocs dans un système amphiphile ternaire eau/huile/tensioactif: la partie PEO (polyéthylène oxyde) se solubilise dans l'eau, alors que le bloc PEP (polyéthylène propylène) se solubilise dans l'huile. Ils montrent alors que l'effet des polymères sur la fraction volumique de membrane dans la phase bicontinue de la microémulsion est linéaire avec la densité adimensionnée  $\sigma R^2$ .

Enfin, nous avons toujours supposé que la contribution des colloïdes à l'énergie de surface pouvait s'écrire comme un développement en puissances de la courbure. Or, il a été montré récemment que ceci n'est vrai qu'aux grandes échelles, *i.e.* pour des distances grandes devant la taille des objets. Aux échelles plus petites, les couplages avec les configurations de la surface font également apparaître d'autres contributions, en particulier des termes de tension de surface [38, 39].

## Remerciements

L'un des auteurs (T.B.) tient à remercier chaleureusement la Société Marocaine de Physique pour son invitation à l'Ecole de Printemps: *Physique de la Matière Molle et Applications*, qui s'est tenue à Marrakech du 12 au 16 Avril 2004.

## Annexe: Fonction de partition pour une chaîne Gaussienne

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

$$G_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi N a^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{2N a^2}\right). \quad (50)$$

Pour des polymères de grande masse  $N \gg 1$ , une simplification consiste à regarder l'indice de polymérisation comme une variable continue. Le propagateur d'une chaîne Gaussienne soumise à un potentiel extérieur  $v(\mathbf{r})$  est alors solution de l'équation de Edwards [14]

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{v(\mathbf{r})}{k_B T}\right) G_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = 0 \quad (51)$$

avec la condition initiale  $G_{n \rightarrow 0}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Pour résoudre cette équation, les méthodes développées dans le cadre l'équation de Schrödinger sont directement transposables (développement de la solution sur une base de vecteurs propres, approximation de phase aléatoire, ...).



La principale différence entre les propagateurs quantique et Gaussien réside dans le fait que la fonction d'onde quantique est une densité de probabilité, alors que le propagateur Gaussien est un vrai poids statistique.

### A. Polymère ancré par une extrémité

Le propagateur d'une chaîne Gaussienne au voisinage d'une surface infiniment répulsive est donné par la solution de l'équation de Edwards (51), avec la condition supplémentaire d'impenétrabilité

$$G_N^{(p)}(\mathbf{r}', (x, y, 0)) = 0. \quad (52)$$

En fait, cette condition n'affecte que la direction orthogonale à la surface. Ce problème se résout alors par la méthode des images

$$G_N^{(p)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_N(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, z - z') - G_N(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, z + z'), \quad (53)$$

où l'on définit  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z)$ , et le propagateur Gaussien  $G_N$  est donné en (50). La fonction de partition d'une chaîne greffée en  $\mathbf{a} = (0, 0, a)$  est obtenue en intégrant sur les positions du bout libre

$$\mathcal{Z}_N^{(p)}(a) = \int d\mathbf{r}' G_N^{(p)}(\mathbf{a}, \mathbf{r}') = \text{erf}\left(\frac{a}{2R_g}\right) \simeq \frac{a}{\sqrt{\pi}R_g}, \quad (54)$$

pour  $a \ll R_g$ . Ici,  $R_g = (Na^2/6)^{1/2}$  est le rayon de giration de la chaîne et  $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x du e^{-u^2}$  la fonction erreur [40]. Nous estimons maintenant la contribution entropique du polymère pour les géométries sphérique et cylindrique, dans la limite des faibles courbures. Trois échelles de longueur interviennent dans le problème: le rayon de courbure  $R$  de la surface, le rayon  $R_g$  du polymère et la taille  $a$  du monomère. Nous nous plaçons dans la limite des faibles courbures et des chaînes très longues, *i.e.* nous supposons toujours réalisée la hiérarchie suivante

$$a \ll R_g \ll R. \quad (55)$$

La fonction de partition  $\mathcal{Z}_N(r)$  d'un polymère greffé est solution de l'équation de diffusion (51) avec les conditions aux limites  $\mathcal{Z}_N(r = R) = 0$  et  $\mathcal{Z}_{N \rightarrow 0}(r) = 1$ . Ce

problème classique se résout en transformée de Laplace:  $\tilde{\mathcal{Z}}_s(r) = \int_0^\infty dn e^{-sn} \mathcal{Z}_n(r)$ , et nous donnons ici directement les résultats. En factorisant la fonction de partition du cas plan  $\mathcal{Z}_N^{(p)}(a) = a/(\sqrt{\pi}R_g)$  et en négligeant les puissances de  $a/R$ , nous obtenons

$$\mathcal{Z}_N^{(s)}(a) = \mathcal{Z}_N^{(p)}(a) \left(1 + \sqrt{\pi} \frac{R_g}{R}\right), \quad (56)$$

$$\mathcal{Z}_N^{(c)}(a) = \mathcal{Z}_N^{(p)}(a) \left(1 + \frac{\sqrt{\pi} R_g}{2 R} - \frac{1}{4} \left(\frac{R_g}{R}\right)^2\right). \quad (57)$$

### B. Polymère ancré par les deux extrémités

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

$$\mathcal{Z}_N^{(i)}(z, z') = \int d\mathbf{r}_{\parallel} d\mathbf{r}'_{\parallel} G_N^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (58)$$

Pour le cas plan, nous trouvons ( $z = z' = a$ )

$$\mathcal{Z}_N^{(p)}(a) = \frac{\mathcal{S}}{(4\pi R_g^2)^{1/2}} \left(1 - e^{-a^2/R_g^2}\right), \quad (59)$$

avec  $\mathcal{S}$  la surface totale de la membrane. Dans les cas sphérique et cylindrique, il nous faut résoudre l'équation de Edwards (51), la condition aux limites quand  $N \rightarrow 0$  ayant pour effet d'introduire une discontinuité à l'altitude  $z = z'$  dans la dérivée de  $\mathcal{Z}_N$ . Pour des surfaces faiblement courbées et dans la limite des longues chaînes  $a \ll R_g \ll R$ , nous pouvons résumer les résultats sous la forme suivante

$$\mathcal{Z}_N^{(s)}(a) = \mathcal{Z}_N^{(p)}(a), \quad (60)$$

$$\mathcal{Z}_N^{(c)}(a) = \mathcal{Z}_N^{(p)}(a) \left(1 + \frac{1}{4} \left(\frac{R_g}{R}\right)^2\right). \quad (61)$$

toujours en négligeant les puissances de  $a/R$ .

- 
- [1] S. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes* (Addison-Wesley, Reading, MA), 1994.  
[2] U. Seifert, *Advances in Physics* **46**, 13 (1997).  
[3] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **28c**, 693 (1973).  
[4] M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford), 1986.

- [5] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymers Physics* (Cornell University Press, Ithaca, NY), 1979.  
[6] W.B. Russel, D.A. Saville, W. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge, NY), 1989.  
[7] F.C. Badwen, N.W. Pirie, J.D. Bernal and I. Fankuchen, *Nature* **138**, 1051 (1936).

- [8] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [9] L. Auvray, *J. Phys. (France)* **42**, 79 (1981).
- [10] K. Yaman, P. Pincus and C.M. Marques, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4514 (1997).
- [11] K. Yaman, M. Jeng, P. Pincus, C. Jeppesen and C.M. Marques, *Phys. A* **247**, 159 (1997).
- [12] W. Kuhn, *Kolloid. Z.* **68**, 2 (1934).
- [13] P. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).
- [14] S.F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 613 (1965).
- [15] P.-G. de Gennes, *Phys. Lett. A* **38**, 339 (1972).
- [16] J.C. le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. D* **15**, 1544 (1977).
- [17] A. Hanke, E. Eisenriegler and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **59**, 6853 (1999).
- [18] P.-G. de Gennes, *J. Phys. Chem.* **94**, 8407 (1990).
- [19] J.T. Brooks, C.M. Marques and M.E. Cates, *J. Phys. II (France)* **1**, 673 (1991).
- [20] P.-G. de Gennes, *Macromolecules* **14**, 1637 (1981).
- [21] F. Clément et J.-F. Joanny, *J. Phys. II (France)* **7**, 973 (1997).
- [22] K.I. Skau and E.M. Blokhuis, *Macromolecules* **36**, 4637 (2003).
- [23] S. Alexander, *J. Phys. (France)* **38**, 983 (1977).
- [24] P.-G. de Gennes, *J. Phys. (France)* **37**, 1443 (1997).
- [25] A.N. Semenov, *JETP Lett.* **61**, 733 (1985).
- [26] S.T. Milner, T.A. Witten and M.E. Cates, *Macromolecules* **21**, 2610 (1988).
- [27] Y.B. Zhulina, V.A. Pryamitsin and O. Borisov, *Polymer Sci. U.R.S.S.* **31**, 205 (1989).
- [28] S.T. Milner and T.A. Witten, *J. Phys. (France)* **49**, 1951 (1988).
- [29] C. Hiergeist and R. Lipowsky, *J. Phys. II (France)* **6**, 1465 (1996).
- [30] M. Manghi, M. Aubouy, C. Gay and C. Ligoure, *Eur. Phys. J. E* **5**, 519 (2001).
- [31] R. Podgornik, *Europhys. Lett.* **21**, 245 (1993).
- [32] T. Bickel, *Interactions polymères-membranes: une approche local*, Thèse de Doctorat, Université Strasbourg 1, 2001. Ce document peut être téléchargé depuis le site internet: <http://tel.ccsd.cnrs.fr/>
- [33] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S.J. Candau and F.C. Mackintosh, *Nature* **399**, 566 (1999).
- [34] J.-B. Fournier, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4436 (1996).
- [35] C.M. Marques and J.-B. Fournier, *Europhys. Lett.* **35**, 361 (1996).
- [36] E. Evans and W. Rawicz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2379 (1997).
- [37] H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann and R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 102 (2000).
- [38] T. Bickel and C.M. Marques, *Eur. Phys. J. E* **9**, 349 (2002).
- [39] J.-B. Fournier, D. Lacoste, and E. Raphaël, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 018102 (2004).
- [40] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (National Bureau of Standards, Washington, DC), 1964.