

Modèles de polymère, transition d'accrochage, et désordre

Quentin Berger*

Motivations physiques. Les polymères sont de très longues molécules, constitués d'une succession de composants élémentaires, appelés monomères : l'ADN (constitué de bases A,T,C,G), les protéines (constituées d'une succession d'acides aminés), ou encore le caoutchouc en sont des exemples. L'étude de leurs propriétés et de leurs interactions avec leur environnement s'avère très complexe, et a attiré l'attention de nombreux physiciens et mathématiciens. De nombreuses situations physiques peuvent être considérées (quelques exemples sont donnés dans la Figure 1, voir aussi [2, 4]).

Et l'on se pose toujours les mêmes questions ! Quelle est la forme typique que prend le polymère ? Est-il étendu ? Si oui, quelle est la distance à laquelle il s'étend ? Est-il localisé dans une région spécifique de l'espace (par exemple proche de la surface d'une cellule) ? Et enfin, comment ces propriétés évoluent quand on fait varier les paramètres du modèle, comme la température ? Observe-t-on ce que l'on appelle une transition de phase, c'est-à-dire un changement brutal des propriétés du système lorsque la température dépasse un seuil critique ? Peut-on décrire cette transition de phase ?

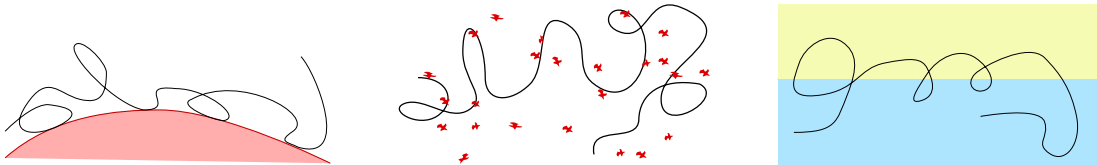


FIGURE 1. Quelques exemples de situations physiques que l'on souhaite étudier. De gauche à droite : polymère à la surface d'une cellule, polymère dans un solvant contenant des impuretés, polymère à l'interface entre deux solvants (par exemple huile et eau)...

Modélisation d'un polymère. La première chose à faire est de savoir comment l'on modélise mathématiquement un polymère constitué de N monomères, avant même de parler d'interactions. Sa forme est aléatoire (à cause de l'agitation thermique), mais il faut préciser cette nature aléatoire : comment fait-on pour prendre un polymère "au hasard" ?

Une première modélisation : les marches auto-évitantes. Pour avoir un modèle simple, on utilise le réseau \mathbb{Z}^2 (ou \mathbb{Z}^d) pour approximer les positions possibles des monomères. Un polymère de longueur N (composé de $N + 1$ monomères) est alors un chemin $\Gamma^{(N)} = (\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N)$, $\Gamma_i \in \mathbb{Z}^2$, qui relie des plus proches voisins entre eux (on note $\Gamma_i \sim \Gamma_{i-1}$ pour tout $1 \leq i \leq N$), voir la Figure 1. Pour prendre en compte les contraintes liées à la structure même des polymères, et en particulier le fait que deux monomères ne peuvent pas se superposer, on utilise des chemins (ou marches) *auto-évitants* de longueur N . En terme mathématiques, on prend Γ dans l'ensemble

$$\mathcal{A}_N = \{ \Gamma = (\Gamma_0 = 0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N); \Gamma_i \in \mathbb{Z}^2, \Gamma_i \sim \Gamma_{i-1}, \Gamma_i \neq \Gamma_j \text{ pour tout } i \neq j \}.$$

*Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), quentin.berger@upmc.fr

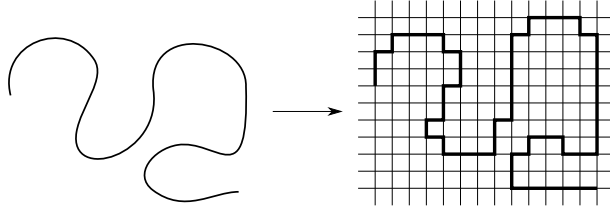


FIGURE 2. Approximation d'un polymère par un chemin Γ (auto-évitant) dans \mathbb{Z}^2 .

Un polymère pris aléatoirement sera alors un chemin pris uniformément au hasard dans \mathcal{A}_N , chaque chemin Γ ayant donc une probabilité $1/\text{Card}(\mathcal{A}_N)$. Cette modélisation est très simple, mais est la source de nombreux problèmes très complexes, beaucoup d'entre eux n'ayant toujours pas été résolus !

- Premier problème : il n'existe pas de formule donnant $\text{Card}(\mathcal{A}_N)$. Il est facile d'avoir que $(\text{Card}(\mathcal{A}_N))^{1/N}$ converge vers une constante μ_c (on a $\text{Card}(\mathcal{A}_N) \approx \mu_c^N$), appelée constante de connectivité de \mathbb{Z}^2 . Cette constante n'est pas connue exactement (on sait juste que $2,62 \leq \mu_c \leq 2,68$), et il est conjecturé que ce n'est même pas un nombre algébrique.

- D'un point de vue probabiliste, une question naturelle est de savoir à quelle distance s'étend en moyenne un chemin Γ pris au hasard. Il a été conjecturé que cette distance est de l'ordre de $N^{3/4}$, mais cela n'a toujours pas été prouvé. Pour rappel, sans la contrainte d'auto-évitement, cette distance est de l'ordre $N^{1/2}$.

Une simplification : les marches dirigées. Pour être capable d'étudier les interactions d'un polymère avec son environnement, on simplifie de nouveau le modèle, en considérant des chemins dirigés, ce qui règle la contrainte d'auto-évitement. On prend des chemins du type $\Gamma = ((n, S_n))_{0 \leq n \leq N}$, où $S = (S_n)$ est une marche aux plus proches voisins dans \mathbb{Z} , partant de 0, voir la Figure 3. On prend donc Γ uniformément au hasard dans l'ensemble

$$\Omega_N = \{ \Gamma = ((n, S_n))_{0 \leq n \leq N}; S_0 = 0; |S_n - S_{n-1}| = 1 \text{ pour tout } 1 \leq n \leq N \}.$$

Ici, le calcul est simple, $\text{Card}(\Omega_N) = 2^N$, et chaque chemin a donc une probabilité $1/2^N$. On peut alors étudier les propriétés d'un chemin pris au hasard, ce qui revient à étudier une marche aléatoire simple $(S_n)_{0 \leq n \leq N}$. On obtient par exemple que $\mathbf{P}(S_{2n} = 0) = \frac{1}{2^{2n}} \binom{2n}{n} \stackrel{n \rightarrow \infty}{\approx} \frac{1}{\sqrt{\pi n}}$. Le nombre de passage en 0 de S (noté $\mathcal{C}_N = \sum_{n=1}^N \mathbf{1}_{\{S_n=0\}}$) est ainsi en moyenne $\mathbf{E}[\mathcal{C}_N] = \sum_{n=1}^N \mathbf{P}(S_n = 0) \stackrel{n \rightarrow \infty}{\approx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{N}$.

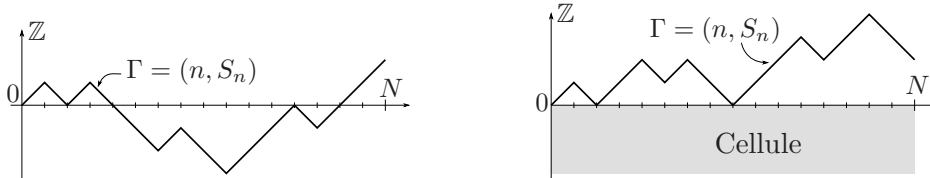


FIGURE 3. Exemples de chemins de longueur $N = 16$, pris dans Ω_N (à gauche) et dans Ω_N^+ (à droite). Le premier modélise un polymère dirigé sans contrainte spatiale, le deuxième un polymère au voisinage de la surface d'une cellule.

L'ensemble Ω_N sert si l'on souhaite étudier un polymère dans un milieu hétérogène, ou bien à l'interface entre deux solvants (l'interface serait alors la ligne $\mathbb{N} \times \{0\}$), voir la Figure 3. Mais on peut considérer un polymère à la surface d'une cellule : cela rajoute une

contrainte spatiale. On considère alors des chemins contraints de rester dans le demi-plan supérieur, voir la Figure 3 : on prend Γ dans l'ensemble

$$\Omega_N^+ = \Omega_N \cap \{S_n \geq 0 \text{ for all } 0 \leq n \leq N\}.$$

Dans ce cas, chaque chemin $\Gamma \in \Omega_N^+$ a une probabilité $\mathbf{P}(\Gamma) = \frac{1}{\text{Card}(\Omega_N^+)}$, où la quantité $\text{Card}(\Omega_N^+)$ est cependant plus difficile à calculer.

Prendre en compte les interactions = changer les probabilités. Concentrons-nous maintenant sur le cas d'un polymère à la surface d'une cellule (Figure 3, droite). S'il n'y a aucune interactions, la probabilité de n'importe quel chemin $\Gamma \in \Omega_N^+$ est $\mathbf{P}(\Gamma) = \frac{1}{\text{Card}(\Omega_N^+)}$. Maintenant, si le polymère interagit avec la surface de la cellule, on veut que les différents chemins ne soient pas équiprobables : les chemins ayant de nombreux contacts doivent être "favorisés".

On utilise ici une idée essentielle de la physique statistique : les distributions dites de *Boltzmann-Gibbs*. Chaque $\Gamma \in \Omega_N^+$ possède une énergie $H(\Gamma)$, et on introduit de nouvelles probabilités : la probabilité d'un chemin Γ est proportionnelle à $e^{-\beta H(\Gamma)}$, où $\beta = 1/(k_B T)$ (T est la température, k_B la constante de Boltzmann). Au final, un chemin Γ aura une probabilité d'autant plus élevée que son énergie est faible : les configurations de basse énergie sont privilégiées.

Dans notre cadre, pour un chemin $\Gamma = ((n, S_n))_{1 \leq n \leq N} \in \Omega_N^+$, on définit $H(\Gamma) = -\mathcal{C}_N(\Gamma)$, où $\mathcal{C}_N(\Gamma) = \sum_{n=0}^N \mathbf{1}_{\{S_n=0\}}$ est le nombre de contacts du polymère avec la surface de la cellule : l'énergie d'un chemin $H(\Gamma)$ est d'autant plus faible (et donc sa probabilité d'autant plus forte) que le nombre de contacts \mathcal{C}_N est élevé. Ainsi, pour tout $\beta > 0$, on a une nouvelle probabilité $\mathbf{P}_{N,\beta}$ sur Ω_N^+ , pour laquelle tous les chemins n'ont pas la même probabilité :

$$\mathbf{P}_{N,\beta}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{N,\beta}} e^{-\beta H(\Gamma)} = \frac{1}{Z_{N,\beta}} \exp(\beta \mathcal{C}_N(\Gamma)).$$

Le terme $Z_{N,\beta}$ est une constante, appelée *fonction de partition*, utilisée pour renormaliser $\mathbf{P}_{N,\beta}$, afin que cela soit une probabilité (sinon, on n'a pas $\sum_{\Gamma \in \Omega_N^+} \mathbf{P}_{N,\beta}(\Gamma) = 1$),

$$Z_{N,\beta} = \sum_{\Gamma \in \Omega_N^+} \exp(\beta \mathcal{C}_N(\Gamma)).$$

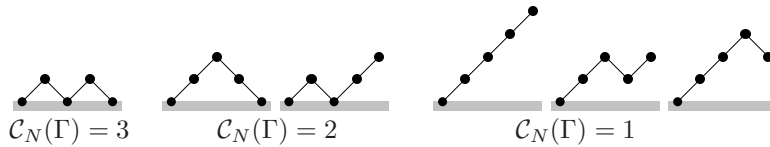


FIGURE 4. Ensemble des chemins de Ω_N^+ quand $N = 4$. Si l'on ne prend pas en compte les interactions, chaque chemin a une probabilité $1/6$, et le nombre moyen de contacts est $5/3$. Si on considère $\mathbf{P}_{N,\beta}$, la probabilité d'un chemin dépend de son nombre de contact avec la surface. On calcule $Z_{N,\beta} = e^{3\beta} + 2e^{2\beta} + 3e^\beta$, et $\mathbf{P}_{N,\beta}(\Gamma) = \frac{e^{2\beta}}{e^{2\beta} + 2e^\beta + 3}$, $\frac{e^\beta}{e^{2\beta} + 2e^\beta + 3}$, $\frac{1}{e^{2\beta} + 2e^\beta + 3}$, suivant que $\mathcal{C}_N(\Gamma)$ vaille 3, 2 ou 1. Le nombre moyen de contacts sous $\mathbf{P}_{N,\beta}$ est alors $\frac{3e^{2\beta} + 2e^\beta + 1}{e^{2\beta} + 2e^\beta + 3}$.

Pour résumer, la probabilité $\mathbf{P}_{N,\beta}(\Gamma)$ prend en compte les interactions du polymère avec la surface de la cellule, et "favorise" les chemins avec de nombreux contacts (cela

correspond à donner une récompense β à chaque contact). Le but est désormais de comprendre les propriétés d'un chemin pris au hasard selon $\mathbf{P}_{N,\beta}$, en particulier lorsque N tend vers l'infini, et la dépendance en β . On se rend compte que l'étude de $\mathbf{P}_{N,\beta}$ devient rapidement compliquée lorsque N devient grand, et que l'on a besoin d'une autre approche que la simple énumération des possibilités, comme cela est fait dans la Figure 4.

Y a-t-il une transition de phase ? Regardons de plus près la fonction de partition $Z_{N,\beta}$, car il s'avère qu'elle contient déjà de nombreuses informations. Par exemple, si on la dérive par rapport à β , on obtient

$$\frac{\partial}{\partial \beta} Z_{N,\beta} = \sum_{\Gamma \in \Omega_N^+} \mathcal{C}_N(\Gamma) \exp\left(\beta \sum_{n=0}^N \mathbf{1}_{\{S_n=0\}}\right) = \sum_{\Gamma \in \Omega_N^+} \mathcal{C}_N(\Gamma) Z_{N,\beta} \mathbf{P}_{N,\beta}(\Gamma).$$

On s'aperçoit alors que le terme $\sum_{\Gamma \in \Omega_N^+} \mathcal{C}_N(\Gamma) \mathbf{P}_{N,\beta}(\Gamma)$ est la moyenne du nombre de contacts $\mathcal{C}_N(\Gamma)$ lorsque l'on tire Γ avec la probabilité $\mathbf{P}_{N,\beta}$. On a donc montré que $\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{N,\beta} = \mathbf{E}_{N,\beta}[\mathcal{C}_N(\Gamma)]$, et on a relié une information sur $Z_{N,\beta}$ à des propriétés d'un chemin pris aléatoirement avec la probabilité $\mathbf{P}_{N,\beta}$.

Les physiciens introduisent $F(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_{N,\beta}$, qui est l'énergie libre, ou énergie par monomère. Cette limite existe, et $F(\beta)$ est une fonction positive, croissante et convexe en β . En particulier, on voit qu'il existe un paramètre critique β_c tel que $F(\beta) = 0$ si $\beta \leq \beta_c$, et $F(\beta) > 0$ si $\beta > \beta_c$, voir la Figure 5 : c'est le signe d'une transition de phase.

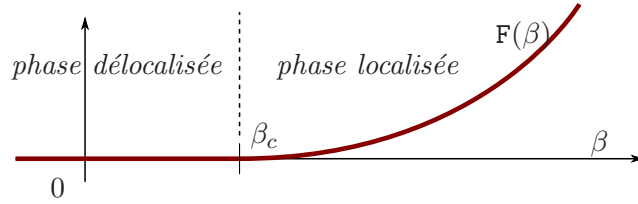


FIGURE 5. Énergie libre $F(\beta)$ en fonction de β . On observe la présence d'un point critique β_c , qui sépare les phases dites délocalisées et localisées.

Avec les calculs précédents, on montre que $\frac{\partial}{\partial \beta} F(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \mathbf{E}_{N,\beta} \left[\frac{1}{N} \mathcal{C}_N(\Gamma) \right]$. La dérivée de l'énergie libre est ainsi égale à la densité de contacts moyenne sous la probabilité $\mathbf{P}_{N,\beta}$. Au final, on a bien une transition de phase, marquée par le point critique β_c . Si $\beta < \beta_c$, on a que $F(\beta) = 0$, $\frac{\partial}{\partial \beta} F(\beta) = 0$ (voir Figure 5), et il y a une densité nulle de contact : on parle de phase *délocalisée*. En revanche, si $\beta > \beta_c$, alors $F(\beta) > 0$, $\frac{\partial}{\partial \beta} F(\beta) > 0$, et il y a une densité positive de contacts : on parle de phase *localisée*.

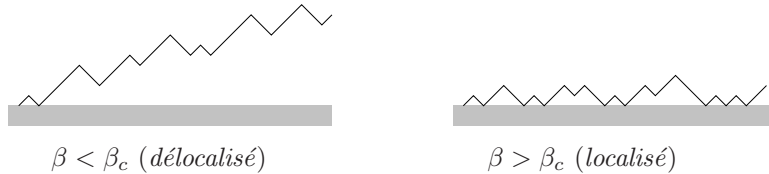


FIGURE 6. Exemple de trajectoires typiques prises sous $\mathbf{P}_{N,\beta}$: si $\beta < \beta_c$, il y a une densité nulle de contacts (phase délocalisée), et si $\beta > \beta_c$, il y a une densité positive de contacts (phase localisée). On parle de transition d'accrochage de polymère.

Maintenant que l'on sait qu'il y a une transition de phase, tout l'enjeu est de la décrire : peut-on calculer le point critique ? peut-on calculer $F(\beta)$? Une question essentielle est celle du comportement critique : peut-on décrire à quelle vitesse la densité de contact augmente lorsque β dépasse le point critique β_c ? Cette question est liée au comportement de $F(\beta)$ lorsque β s'approche de β_c . S'il existe un ν tel que $F(\beta) \approx \text{cst.}(\beta - \beta_c)^\nu$ lorsque $\beta \downarrow \beta_c$, on appelle ce ν *ordre de la transition de phase*, et ν décrit le comportement critique. En effet, la densité de contacts, $\frac{\partial}{\partial \beta} F(\beta)$, croît alors comme $(\beta - \beta_c)^{\nu-1}$: par exemple, si $\nu = 1$, alors il y a un saut dans la fraction de contacts, alors que si $\nu = 2$, la fraction de contacts croît linéairement en $(\beta - \beta_c)$.

Théorème. *Pour le modèle d'accrochage sur la surface d'une cellule présenté ici, on a $\beta_c = \ln 2$. On peut calculer explicitement l'énergie libre : $F(\beta_c + u) = -\ln(1 - (1 - e^{-u})^2)$. On a donc $F(\beta_c + u) \approx u^2$ lorsque $u \downarrow 0$, et la transition de phase est d'ordre 2.*

Et si la composition du polymère est aléatoire ? Tout ce qui précède suppose que les interactions entre le polymère et la surface de la cellule sont homogènes : on donne une récompense β pour chaque contact, quel que soit le point de contact. Mais la réalité est toute autre : par exemple, dans le cas de l'ADN, la composition du polymère est aléatoire, ce qui rend les interactions inhomogènes.

On introduit alors une séquence de variables aléatoires centrées $\varepsilon = (\varepsilon_i)_{i \geq 0}$, indépendantes et identiquement distribuées, attachées au polymère : cela modélise les inhomogénéités. On ne donne alors plus une récompense β à chaque contact, mais $\beta + \varepsilon_n$ si le $n^{\text{ème}}$ monomère est en contact avec la surface (ce qui correspond à une pénalité si cette quantité est négative). La probabilité d'un chemin Γ devient

$$\mathbf{P}_{N,\beta,\varepsilon}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{N,\beta,\varepsilon}} \exp\left(\sum_{n=0}^N (\beta + \varepsilon_n) \mathbf{1}_{\{S_n=0\}}\right),$$

où là encore, la fonction de partition $Z_{N,\beta,\varepsilon}$ sert à renormaliser $\mathbf{P}_{N,\beta,\varepsilon}$ afin que cela soit une mesure de probabilité. Mais attention ! Cette fois, la probabilité $\mathbf{P}_{N,\beta,\varepsilon}$ dépend de la suite (aléatoire) ε , c'est à dire de la composition du polymère. On doit donc désormais étudier les propriétés d'un chemin pris au hasard selon $\mathbf{P}_{N,\beta,\varepsilon}$, pour des ε (aléatoires) typiques...

Il s'avère que l'on peut de nouveau définir l'énergie libre $F(\beta, \varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_{N,\beta,\varepsilon}^{\varepsilon}$ et son point critique $\beta_c(\varepsilon)$ pour presque tout ε : on a aussi une transition de phase en présence de désordre. Il n'est par contre généralement plus possible de calculer explicitement le point critique, et encore moins l'énergie libre, et on doit se contenter de résultats partiels. Par exemple, Alexander et Sidoravicius [1] ont montré que $\beta_c(\varepsilon) < \beta_c$: cela signifie qu'avoir du désordre favorise l'accrochage du polymère.

De manière générale, on se pose la question de l'influence du désordre sur la transition de phase : on cherche à savoir si les transitions de phase avec et sans désordre (*i.e.* avec ou sans ε) ont des ordres différents. Si tel est le cas, on dit que le désordre est *pertinent*. Un physicien, A. B. Harris a prédit que le caractère pertinent ou non du désordre ne dépend que de l'ordre ν de la transition de phase sans désordre : si $\nu < 2$, alors le désordre est pertinent (l'ordre de la transition de phase avec désordre est $\nu_\varepsilon < \nu$), et si $\nu > 2$, alors le désordre est non-pertinent (l'ordre de la transition de phase avec désordre est $\nu_\varepsilon = \nu$). Cette question a été l'objet de nombreux travaux dans le cadre du modèle d'accrochage,

et est désormais résolue : le critère de Harris a été établi, et le cas marginal $\nu = 2$ (qui est le cas qui nous intéresse !) est aussi traité.

Cependant, lorsque le désordre est pertinent, on sait que $\nu_\varepsilon \neq \nu$, mais on ne connaît toujours pas sa valeur ! Il est d'ailleurs conjecturé que l'on a dans ce cas $\nu_\varepsilon = +\infty$. On peut se référer à [3] pour avoir un aperçu des nombreux travaux mathématiciens qui se sont attaqués à ce problème...

Références

- [1] K. Alexander and V. Sidoravicius, *Pinning of polymers and interfaces by random potentials*, Ann. Appl. Probab., Vol. 16, Num. 2, 636–669, 2006.
- [2] G. Giacomin, *Random polymer models*, Imperial College Press, World Scientific, 2007.
- [3] G. Giacomin, *Disorder and critical phenomena through basic probability models*, Lecture notes in Mathematics, Springer, 2011.
- [4] F. den Hollander, *Random Polymers*, Lecture Notes in Mathematics, Springer, Berlin, 2009.