

Qui a découvert l'expansion de l'Univers ?

p 104

RECHERCHE

Quand s'affaissent les montagnes...

Kav963

p 88

CANCER : LA SCIENCE EN ÉCHEC

p 54



Voici venue
l'ère de
la physionique

p 80

POURQUOI LE SAVON LAVE

Un ballet de molécules

p 74

“Il faut libéraliser l'euthanasie”

p 100



République Française

L'État et la Région d'Ile-de-France

lancent un appel à propositions
pour trois Chaires Internationales de Recherche
«Blaise PASCAL»

Chaque Chaire permettra au bénéficiaire scientifique étranger de haut niveau en Sciences exactes, naturelles, humaines ou sociales, d'être accueilli pendant 12 mois à plein temps répartis sur 2 ans, dans un ou des établissements d'Enseignement supérieur ou de recherche de Paris/ Ile-de-France, autour d'un projet scientifique, avec un environnement, des équipements et des moyens de fonctionnement.

- Le montant financier global consacré à chaque projet (traitements compris) pourra atteindre 1,3 MF (charges sociales, taxes et dépenses d'accompagnement à déduire*).
- Les bénéficiaires devront donner une dizaine de cours, et un séminaire public devra clore leur séjour.
- Les propositions devront exposer le projet scientifique, en préciser les besoins, et indiquer l'établissement d'accueil.
- Un jury pluridisciplinaire, associant l'**Institut de France**, sélectionnera les candidats, en fonction de l'intérêt scientifique du projet et de la qualité du dossier présenté.

Les propositions devront parvenir le plus rapidement possible, et au plus tard le 15 mars 1996, à l'adresse suivante :

Fondation de l'École normale supérieure
Chaires Internationales de Recherche «Blaise PASCAL»
45, rue d'Ulm - 75230 Paris cedex 05

(Renseignements : W. Mercouroff, ENS, (33-1) 44 32 31 85 - Fax (33-1) 44 32 31 83)
e-mail : Wladimir.Mercouroff@ens.fr

* A titre indicatif, le taux de TVA le plus courant est de 20,6 % ; les charges sociales sur les traitements sont d'environ 80 % du salaire net.

LE BALLET MOLECULAIRE DE L'HUILE ET DU SAVON

Sami Karaborni, Klaas Esselink et Berend Smit

Les ordinateurs permettent de simuler l'intimité du lavage

SAMI KARABORNI, KLAAS ESSELINK et **BEREND SMIT** travaillent au sein de la société Shell Research, au laboratoire Koninklijke/Shell à Amsterdam (Pays-Bas). Leurs recherches portent surtout sur les simulations numériques appliquées à l'étude des systèmes physico-chimiques (détergents, lubrifiants, argiles, mousses, etc.) d'intérêt industriel.

MICELLE

amas microscopique constitué d'un grand nombre de molécules identiques, en suspension dans un liquide.

POLAIRE

une molécule est dite polaire si elle possède un *moment dipolaire électrique* permanent, propriété qui traduit le fait que le centre de la répartition moyenne des charges positives (noyaux atomiques) de la molécule ne coïncide pas avec le centre de la répartition moyenne des charges négatives (électrons).

TENSION SUPERFICIELLE

du fait de leurs attractions mutuelles, les molécules d'une même substance tendent à se regrouper. Celles qui se trouvent en surface sont moins entourées que les autres ; c'est pourquoi l'état le plus favorable (d'énergie minimum) est celui où l'aire du corps est minimale (comme si la surface était élastique). La tension superficielle est la grandeur qui mesure le coût énergétique lié à la création d'une surface ou d'une interface. C'est une énergie par unité de surface, dont la valeur dépend de la nature des substances situées de part et d'autre de l'interface.

Pour faire disparaître les taches de gras sur un vêtement, l'eau et le savon font merveille. D'où vient cette propriété ? De la double et paradoxale affinité des molécules de savon, à la fois pour l'eau et pour l'huile. Mais les détails du processus de dissolution sont très mal connus. Les ordinateurs sont venus depuis quelque temps à la rescousse : en simulant les forces qui s'exercent entre les différentes molécules, on arrive à calculer leurs mouvements et à voir se dérouler des phénomènes que l'on soupçonnait mais que l'on ne pouvait observer directement.

Comment laver plus blanc que blanc ? Les poudres détergentes modernes sont des mélanges compliqués de nombreux composants, parmi lesquels figurent en bonne place les « surfactants », appelés aussi tensioactifs, dont fait partie le banal savon. Il s'agit de molécules dont une extrémité est hydrophile — qui aime l'eau — tandis que l'autre est hydrophobe, et préfère l'huile. Ce caractère amphiphile (*amphi* = les deux, *philos* = amour) fait que les surfactants tendent à se placer aux interfaces entre l'eau et l'huile. Comme on le verra, c'est cette propriété qui permet de faire disparaître les taches de gras.

La recherche industrielle en matière de détergents vise à améliorer leurs performances, tout en minimisant leur impact sur l'environnement. Nous cherchons ainsi à obtenir des détergents complètement biodégradables et qui incorporent des quantités minimales de produits chimiques très actifs. Si l'on parvient, de surcroît, à abaisser la température d'efficacité maximale des détergents, on fera évidemment des économies d'énergie. Des progrès significatifs ont déjà été accomplis. Il y a vingt ans, par exemple, il était normal de tremper le linge pendant plusieurs heures, et d'utiliser de l'eau bouillante.

Aujourd'hui, le lavage se fait le plus souvent en une seule étape, à 40 ou 60 °C, avec moitié moins de lessive.

La question du lavage (du linge, de la vaisselle, des surfaces, etc.), ainsi que le rôle joué par les molécules amphiphiles dans le monde vivant (par exemple les membranes des cellules sont des doubles couches de telles molécules) montrent tout l'intérêt qu'il y a à étudier le comportement des surfactants à l'échelle moléculaire. Des recherches en ce sens ont été entreprises dès les années 1960. Et depuis quelques années, les ordinateurs puissants permettent de simuler les processus moléculaires à l'œuvre dans le lavage (fig. 1), aidant ainsi à mieux comprendre ces systèmes fascinants que sont les surfactants.

D'abord, quelques idées de base. Pour nettoyer un tissu, la meilleure méthode dépend du type de saleté. Les taches de gras s'enlèvent facilement avec des surfactants. Celles de thé ou de vin, en revanche, sont fortement accrochées aux fibres, de sorte que leur traitement nécessite des produits de blanchiment. Quant aux taches dues à des protéines (du jaune d'œuf par exemple), il faut procéder autrement : on utilise des enzymes. A l'instar des surfactants, les produits de blanchiment et les enzymes font l'objet de nombreuses études, mais nous ne parlerons ici que des tensioactifs et de leur action à l'échelle moléculaire.

Les taches de gras disparaissent sous l'effet de deux principaux mécanismes : l'encapsulation et la dissolution

Si l'on ne comprend pas très bien, au niveau moléculaire, comment les détergents retirent les taches de graisse, les scientifiques ont tout de même pu identifier divers mécanismes possibles. Les principaux d'entre eux sont l'encapsulation et la dissolution.

Il faut en premier lieu savoir que les surfactants ont une plus grande affinité pour les fibres polaires* — comme les

fibres de coton dont on fait les chemises — que pour l'huile. C'est pourquoi les surfactants mouillent mieux les substrats fibreux que ne le fait une tache d'huile. On comprend donc qu'un film de surfactant puisse s'introduire entre la fibre et la tache, ce qui a pour effet de soulever celle-ci. A mesure qu'arrivent les molécules tensioactives, l'angle de contact entre l'huile et les fibres augmente et l'huile finit par se séparer complètement de la surface de la fibre. La tache est alors « emballée » à l'intérieur d'une goutte. L'agitation du linge extrait facilement les gouttes d'huile ainsi encapsulées, et les met en suspension.

Certaines fibres synthétiques ne sont pas aussi polaires que les fibres de coton. Dans cette situation, c'est plutôt un mécanisme de dissolution qui serait à l'œuvre : la tache n'est pas retirée en un seul bloc mais dispersée en toutes petites quantités de molécules d'huile, qui s'incorporent à l'intérieur d'agrégats de molécules tensioactives appelés micelles* (fig. 2). Ce mécanisme de dissolution augmente par ailleurs l'efficacité de l'encapsulation, les gouttes d'huile étant fragmentées en unités plus petites.

En 1980, Nico van Os et Fred Kerkhof ont réalisé dans notre laboratoire une expérience visant à étudier systématiquement l'effet des surfactants sur la solubilité de l'huile. Fondée sur une méthode proposée en 1981 par Brendan Carroll, des laboratoires de recherche d'Unilever (à Port-Sunlight, en Grande-Bretagne), elle consiste à attacher une petite goutte d'huile à une fine fibre, puis d'immerger cette fibre dans une solution aqueuse à travers laquelle on peut suivre l'évolution de la taille de la goutte. La vitesse de variation de la taille de la goutte mesure l'activité d'un surfactant donné.

Le constat est simple : sans surfactant, la taille de la goutte reste longtemps inchangée (pendant des jours), mais dès qu'on ajoute du surfactant, la taille de la goutte diminue rapidement, en quelques minutes, jusqu'à disparition complète.

Il est assez facile de comprendre dans les grandes lignes ce qui se passe. Considé-

... dérons tout d'abord la solution aqueuse de surfactant. La partie hydrophobe de la molécule de surfactant rechigne à être au contact des molécules d'eau, et préfère la proximité de la queue des autres molécules de surfactant. Cette préférence pousse le surfactant à former des micelles. Dans ces amas de molécules tensioactives, la partie hydrophile de celles-ci est tournée vers l'eau, de sorte que le contact entre les molécules d'eau et les queues hydrophobes est minimal.

Si l'on place une goutte d'huile au sein de cette solution de micelles, des molécules de surfactant sont attirées vers la goutte, à la surface de laquelle elles s'adsorbent. Cette adsorption a pour conséquence d'abaisser la *tension superficielle** eau-huile. Par la suite, les molécules de surfactant retirent des particules d'huile de la goutte et les transfèrent à l'intérieur de la micelle.

D'importantes questions demeurent néanmoins. On ignore en particulier

léculaire », introduite il y a quarante ans par les Américains Berni J. Alder et Tom E. Wainwright⁽¹⁾.

Le principe est simple : supposant connues les interactions entre les molécules, on calcule le mouvement de celles-ci en résolvant les équations de Newton (force = masse × accélération). Il suffit de suivre le mouvement pendant un temps assez long pour estimer les grandeurs physiques statistiques telles que la température ou la pression de cet ensemble de molécules. S'il n'y avait que deux particules, on pourrait calculer le mouvement avec simplement du papier et un crayon. Mais dès que le nombre de particules est supérieur ou égal à trois, les équations sont impossibles à résoudre exactement. Il faut recourir à des méthodes numériques, qui approximent le processus étudié par la succession d'un grand nombre d'étapes élémentaires. Pour calculer la pression d'un liquide, par exemple, on doit simuler l'évolution d'une centaine de molécules pendant 100 picosecondes (1 picoseconde = 10^{-12} s). Avec un pas de temps correspondant à une femtoseconde (1 femtoseconde = 10^{-15} s), cela fait quelque 100 000 étapes élémentaires par molécule à calculer. Autant dire un travail très fastidieux que seul un ordinateur est capable d'effectuer.

Simuler le lavage par ordinateur nécessite un modèle simplifié du système moléculaire eau-huile-savon

Avec les stations de travail actuelles, il est possible de mener un calcul sur un millier de particules, couvrant une nanoseconde d'évolution, en une dizaine de jours. Malgré la performance, ces systèmes sont très petits comparés aux expériences réelles, qui impliquent un grand nombre de molécules, de l'ordre du nombre d'Avogadro (6.10^{23}).

Autre difficulté : la modélisation des forces intermoléculaires. Si ces interactions sont représentées de façon très fidèle, on peut, en principe, réaliser une simulation couvrant plusieurs nanosecondes. Mais cette durée ne permet pas d'accéder aux phénomènes qui se déroulent dans les surfactants réels.

Pour les micelles, par exemple, on constate que l'échelle de temps pertinente va de 10^{-8} s — le temps mis par le surfactant pour entrer ou sortir de la micelle — à 10^{-2} s — le temps de fusion de deux micelles. Compte tenu de l'énorme différence entre ces échelles de temps, les phénomènes intéressants ne se révéleraient qu'au bout d'un temps de simulation tout à fait irréaliste.

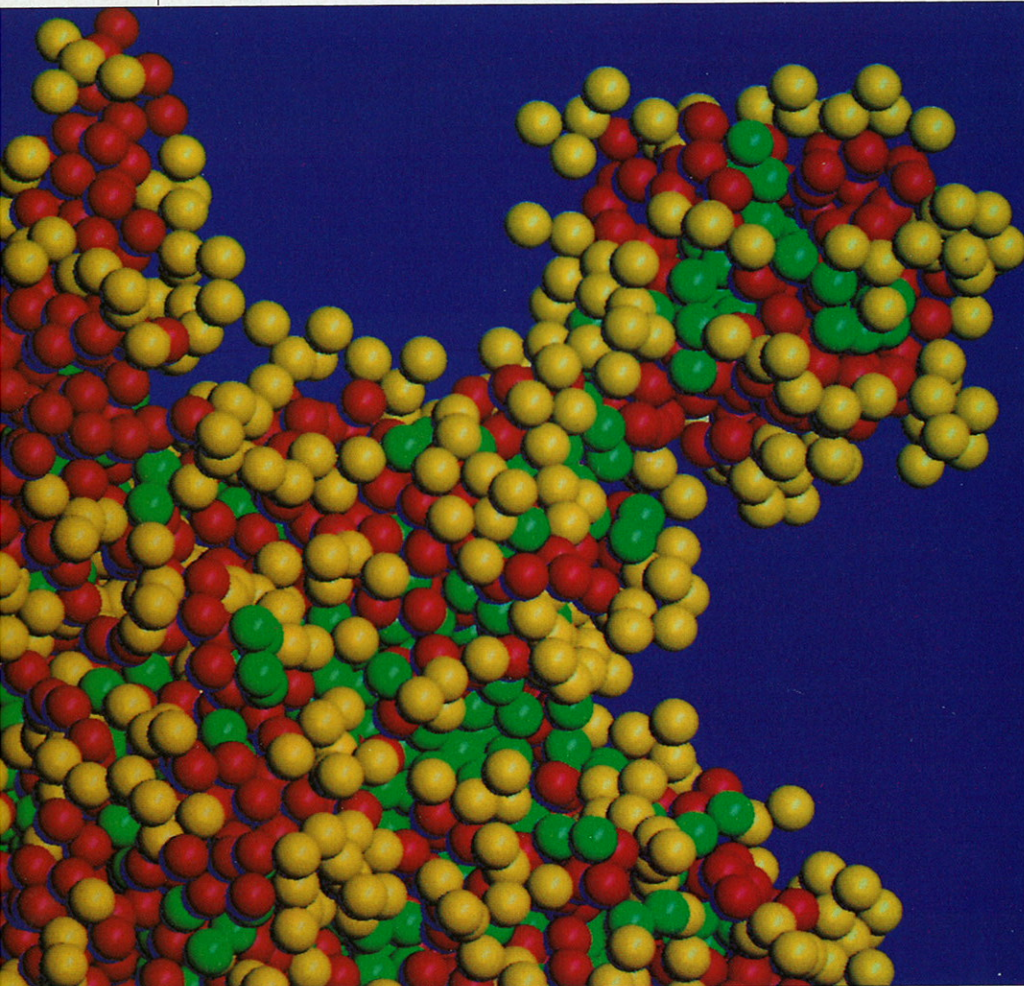


Figure 1. Comment l'eau savonneuse dissout-elle l'huile à l'échelle moléculaire ?

Dans l'un des mécanismes envisagés, les molécules de surfactant s'adsorbent à la surface des taches d'huile.

De ce fait, elles abaissent la tension superficielle entre l'eau et l'huile.

La particule d'huile peut alors se déformer plus facilement, si bien que de petits morceaux peuvent s'en détacher.

Dans cette figure, résultat d'une simulation numérique, on voit une petite partie de la goutte d'huile, entourée de molécules de surfactant, qui s'apprête à se détacher.

Les constituants des molécules d'huile sont représentés en vert ;

les boules jaunes symbolisent les têtes hydrophiles des molécules de surfactant et les rouges sont les queues hydrophobes.

Les molécules d'eau ne sont pas représentées. (Cliché auteurs)

quel est le mécanisme responsable du transfert des molécules d'huile vers l'intérieur de la micelle. Comprendre ce processus, dont l'étude expérimentale est malheureusement très difficile, aiderait grandement à développer de nouveaux surfactants.

Les simulations par ordinateur représentent l'un des moyens mis en œuvre pour analyser ce phénomène. Que se passe-t-il au niveau moléculaire ? Les atomes s'attirent ou se repoussent en permanence, ce qui fait perpétuellement varier les forces, les vitesses et les positions en jeu. Partant de ces données, on peut décrire les propriétés thermodynamiques d'une assemblée d'atomes, comme la température, la pression, la chaleur spécifique, et ainsi de suite. C'est l'idée sous-jacente à la technique de simulation dite de « dynamique mo-

... L'alternative : élaborer un modèle simplifié de système eau-huile-surfactant. Encore faut-il savoir quelles sont les propriétés que le modèle doit obligatoirement intégrer. Benjamin Widom et ses collaborateurs de l'université Cornell (Etats-Unis) ont été les premiers à se poser la question, à la fin des années 1960⁽²⁾. Ils sont partis de deux faits simples et bien connus : l'huile et l'eau ne se mélangent pas, et une molécule de surfactant est dotée d'un côté hydrophile et d'un côté hydrophobe. Leur modèle, dans lequel les particules se trouvent sur un réseau de sites bien définis et ne peuvent sauter que d'un site à un autre site voisin, a été très étu-

dié. Une molécule d'eau correspond à une particule e unique, tandis qu'une molécule tensioactive est représentée par une ou plusieurs particules t (la tête), reliées par des ressorts à une ou plusieurs q (la queue).

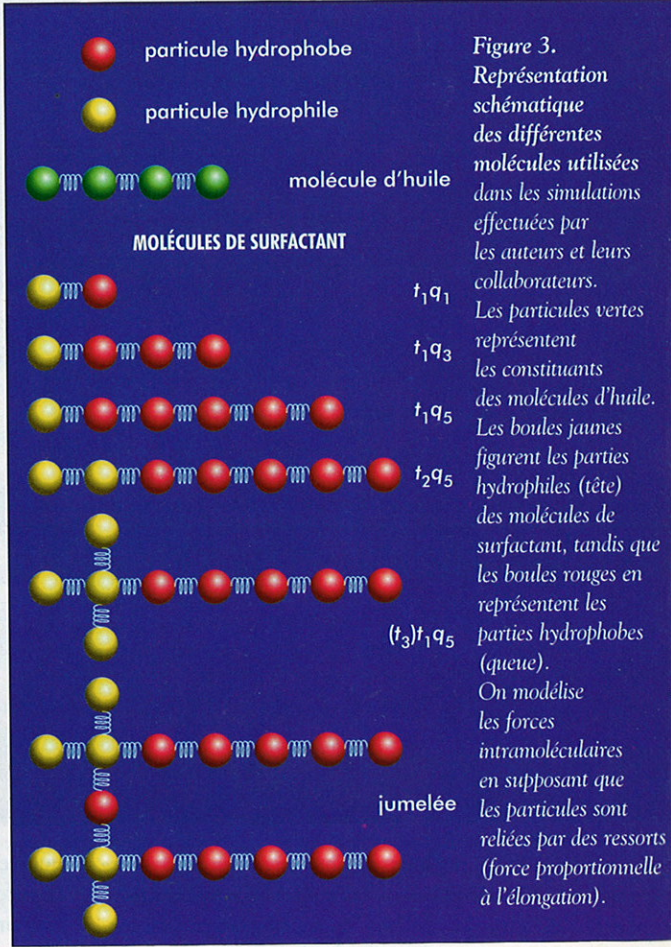
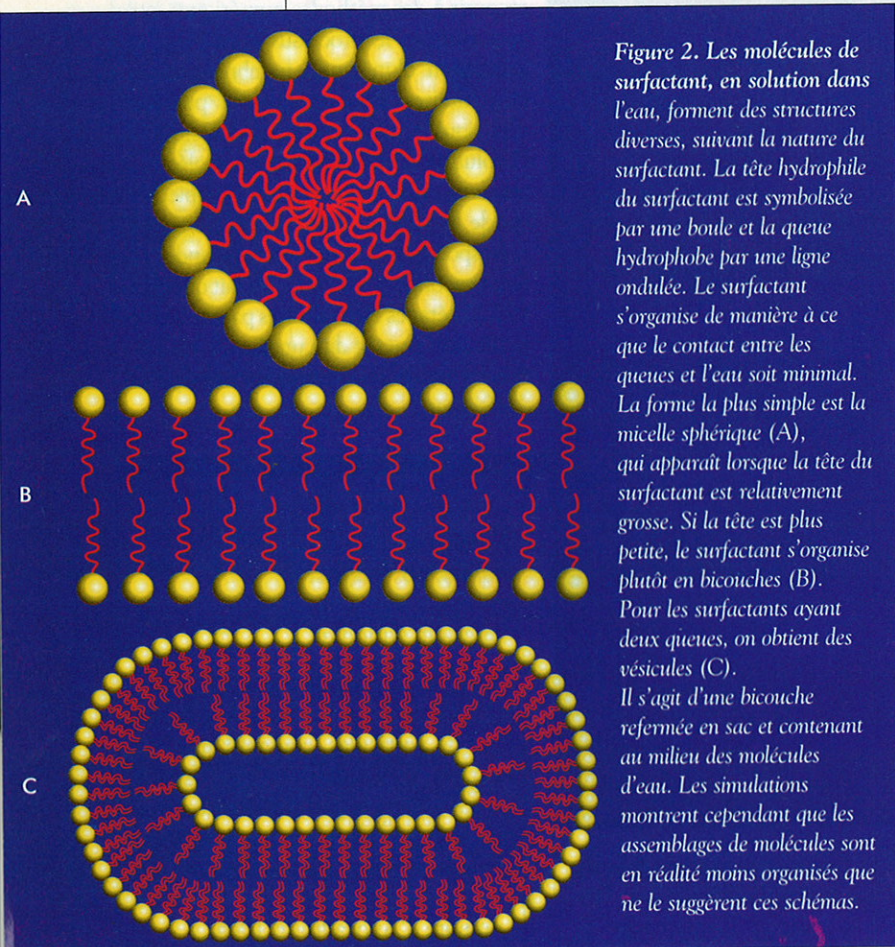
Malgré ses hypothèses simplificatrices, le modèle numérique reproduit l'essentiel du comportement du système réel

Reste à modéliser les interactions. Sans préciser la forme détaillée que nous avons choisie, disons seulement que les

identiques) $e-e$, $h-h$, $e-t$, $h-q$, et les forces répulsives $e-h$, $t-q$ et $t-t$ auxquelles s'ajoutent les forces associées aux ressorts liant les t et les q au sein d'une même molécule.

Avant d'examiner si ce modèle permet de décrire la dissolution de l'huile, il faut se demander s'il prend en compte les propriétés essentielles d'un système surfactant. La tension superficielle est-elle réduite par les molécules de surfactant ? Se forme-t-il des micelles ?

Il est intéressant pour les industriels de pouvoir relier la structure du surfactant à sa faculté de réduire la tension superficielle. Nous avons ainsi, en 1990, étudié expérimentalement l'effet



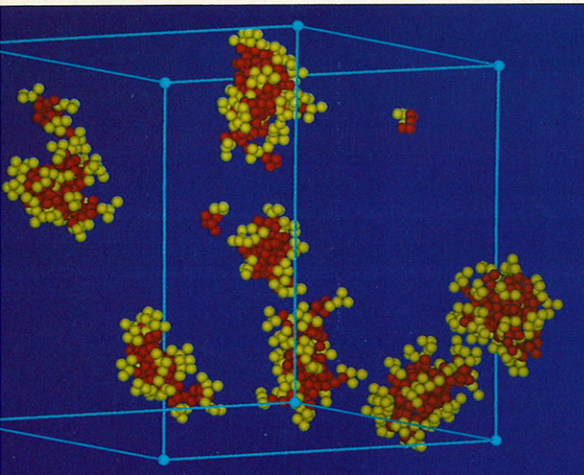
dié⁽³⁾. Pour l'essentiel, il permet de montrer explicitement que les surfactants réduisent la tension de surface entre l'eau et l'huile.

S'inspirant des idées de Widom, nous avons conçu en 1988 un modèle dans lequel les particules ne sautent pas d'un site à un autre, mais peuvent se mouvoir continûment, en fonction des forces qu'elles subissent de la part de leurs voisines. Notre construction comporte quatre types de particules (fig. 3), notées h (pour *huile*), e (pour *eau*), t (pour *tête*) et q (pour *queue*). Une molécule d'huile est assimilée à une ou plusieurs particules h reliées par des ressorts. Une mo-

simplifications par rapport à la réalité sont radicales : les forces agissent en deçà d'une certaine distance, avec des interactions $h-h$ et $e-e$ prises identiques et attractives, et avec une force $e-h$ répulsive. Ces seules propriétés garantissent que, dans le cadre du modèle, l'eau et l'huile ne se mélangent pas⁽⁴⁾.

Les molécules de surfactant ont une partie hydrophile (les t) rattachée à une partie hydrophobe (les q). Du point de vue des interactions, nous avons donc supposé que les particules t se comportent comme les particules e , et les q comme les h . En d'autres termes, le modèle intègre les forces attractives (et

d'un changement de la longueur de la chaîne moléculaire sur la tension superficielle⁽⁵⁾. Notre modèle permet, lui aussi, de reproduire les effets consécutifs à une modification de structure du surfactant. Par exemple, on peut étudier des surfactants dont la chaîne est de longueur différente en ajoutant d'autres segments hydrophobes à la queue (fig. 3). Nous avons établi des comparaisons entre des surfactants dont la chaîne contient un, trois ou cinq segments. Les simulations montrent que plus la chaîne est longue, plus le surfactant est efficace, c'est-à-dire qu'il en faut moins pour produire une réduction équivalente de la



tension superficielle entre l'eau et l'huile. Et c'est exactement ce que l'on constate dans les expériences⁽⁵⁾.

Il est bien connu que, à une concentration donnée, la morphologie des agrégats micellaires obtenus dépend du surfactant utilisé. Ces effets sont bien connus du point de vue expérimental et les chercheurs ont même été capables d'énoncer des règles empiriques reliant la structure du surfactant au type de micelles qu'il formera⁽⁶⁾.

Pour observer la formation d'agrégats dans le cadre de simulations, il faut re-

courir à des systèmes comportant un nombre relativement élevé de particules (de l'ordre de 40 000), ce qui nécessite des moyens informatiques puissants. Nous avons utilisé notre modèle pour étudier l'influence de la forme du groupe de tête du surfactant sur la structure des micelles (fig. 4). Les simulations confirment que de petites modifications de la structure du surfactant peuvent avoir des conséquences énormes sur les architectures formées. Comme point de départ de la simulation, on prend une distribution complètement aléatoire des molécules de surfactant au sein de l'eau. On voit alors des micelles et des bicouches* se former spontanément, par auto-assemblage (fig. 4). Les simulations couvraient des durées suffisamment longues pour que l'on puisse observer des molécules de surfactant individuelles quitter une micelle et entrer dans une autre, ainsi que des micelles fusionner. Nous avons également remarqué que des micelles stables en apparence peuvent finalement se désagréger. En fait, c'est un véritable équilibre dynamique entre micelles que nous avons pu simuler⁽⁷⁾. Les simplifications inhérentes au modèle semblent ainsi permettre de reproduire toute la physique des systèmes eau-surfactant à une échelle de temps accessible à nos machines.

and les surfactants s'agrègent : micelles et bicouches

Figure 4.
Auto-assemblages
de particules de surfactant
de la forme

(t_3t-q_5) (A), t_2q_5 (B), et de
forme jumelée (C), obtenus
par simulation sur
ordinateur (voir fig. 3).

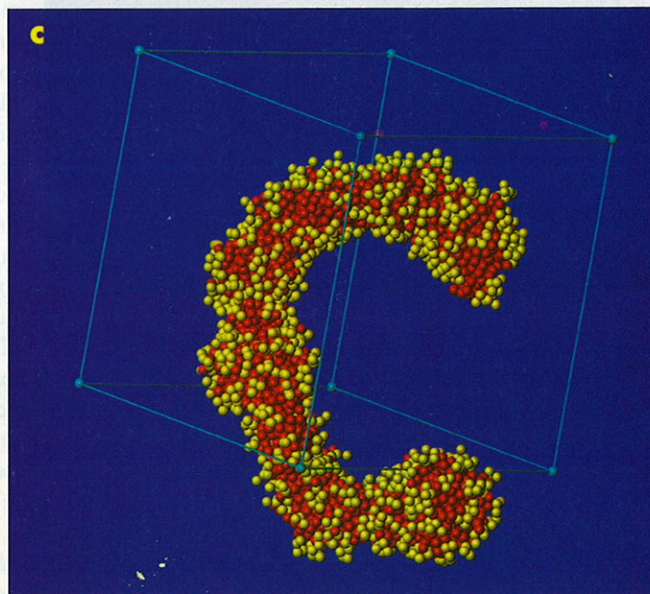
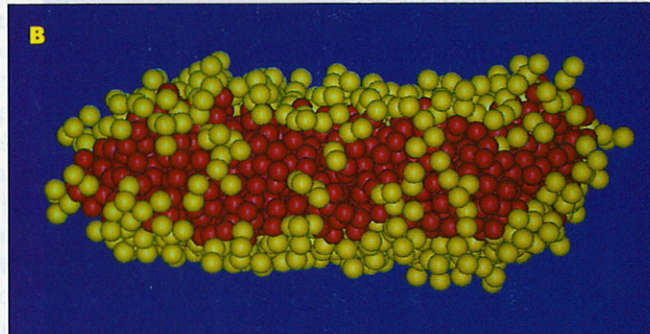
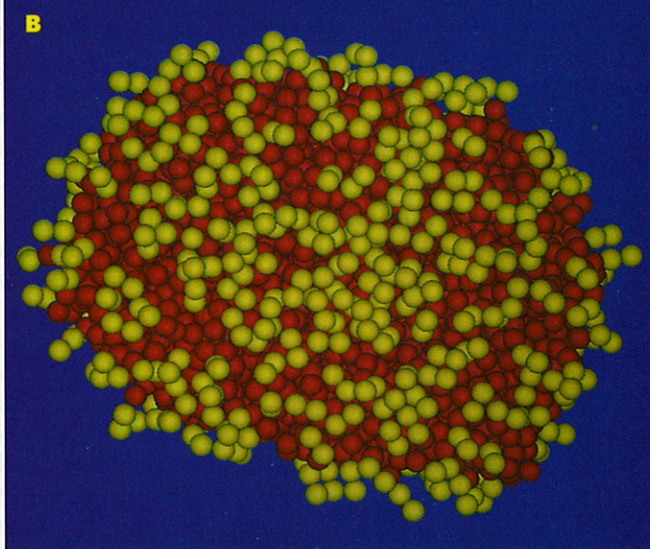
En A : un assemblage
typique de molécules de
surfactant en micelles.

Différence importante avec
les schémas classiques :
les têtes ne font pas
complètement écran à la
partie interne hydrophobe de
la micelle ;
de plus, la forme n'est pas
aussi sphérique qu'attendu.

En B, une vue de dessus
d'une bicouche typique, et
une vue de côté.

En C, des structures
tubulaires formées par les
surfactants jumelés.

(Clichés auteurs)



ICHE

plage de deux
s de surfactants,
têtes (hydrophiles)
molécules sont
es vers le milieu
extérieur et les
s (hydrophobes)
ntérieur.

ON HYDROGÈNE

de nature
statique entre deux
ules, dans laquelle
me d'hydrogène (lié
tome électronégatif)
molécule est attiré
atome
onégatif) de l'autre.
emple, les
ules d'eau H₂O
uvent liées entre
ar des liaisons
ène (H d'une
ule avec O d'une

Les simulations et certaines expériences montrent que les liaisons hydrogène ne sont pas indispensables pour que se forment des micelles

Nos simulations contribuent en outre à éclairer la controverse qui porte sur l'importance relative de différentes interactions dans la formation des assemblages moléculaires. On a longtemps cru qu'une architecture particulière formée par les molécules d'eau autour des queues hydrophobes était à l'origine de l'agrégation⁽⁸⁾. Mais en réexaminant les données thermodynamiques, on constatait que l'agrégation avait lieu même à haute température, là où les particularités de la structure de l'eau sont pratiquement négligeables. De plus, on a constaté la formation de micelles dans d'autres liquides tels que l'hydrazine, le nitrate d'éthylammonium, le formamide, et divers glycols⁽⁹⁾. Ce qui frappe, c'est que tous ces liquides peuvent former des liaisons hydrogène*. Cette observation a poussé dans les années 1980 Fennel Evans et ses collaborateurs, à l'université du Minnesota (Etats-Unis), à étudier la formation de micelles dans des liquides où les liaisons hydrogène sont absentes⁽⁹⁾. Ils n'y ont pas détecté d'agrégation des surfactants, et ont donc

... conclu que les liaisons hydrogène sont essentielles pour que des micelles se forment.

Notre modèle ne contient pas explicitement de liaisons hydrogène et pourtant nous y voyons naître des micelles. Ces simulations montrent par conséquent que les liaisons hydrogène ne sont pas absolument nécessaires pour que se constituent des micelles et des bicouches. Dans ce contexte, il convient de citer les expériences récentes conduites en 1993 par Pierandrea Lo

les liaisons hydrogène sont absolument nécessaires. Or les expériences de Lo Nostro et Chen démontrent sans ambiguïté que des micelles se forment dans ce système.

Une autre étude que nous avons menée très récemment concerne les surfactants dimériques ou « jumelés ». Ces molécules comportent deux systèmes tête hydrophile-queue hydrophobe liés par un « pont » (fig. 3). Les surfactants jumelés jouissent de propriétés très différentes des surfactants à une seule queue. Pour essayer de comprendre pourquoi, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire. Celles-ci montrent que, dans les conditions où les surfactants à queue unique s'assemblent en micelles sphériques (fig. 4A), les molécules jumelées se regroupent en micelles filiformes (fig. 4C)⁽¹¹⁾. Ces structures confèrent à la solution aqueuse une forte viscosité et renforcent son pouvoir dissolvant, ce qui fait des surfactants jumelés des détergents très intéressants⁽¹²⁾. Les simulations ont également montré qu'à haute concentration, des micelles filiformes mais ramifiées peuvent se former. Une surprise, car nul n'avait vu jusqu'à présent de telles structures. Mais une surprise qui s'est révélée *a posteriori* agréable : tout dernièrement, Yeshayahu Talmon et Raoul Zana et leurs collaborateurs (au Technion de Haïfa en Israël et à l'Institut Charles-Sadron à

factant à l'interface, et la constitution de micelles ou de bicouches. Maintenant permet-il d'obtenir des éclaircissements sur la façon dont une molécule d'huile rentre à l'intérieur d'une micelle⁽¹⁴⁾ ?

La réponse est oui. Dans l'une de nos simulations, nous avons pris comme état initial une goutte d'huile située au sein d'une solution aqueuse de micelles (fig. 5A). En peu de temps, des molécules de surfactant s'adsorbent à l'interface eau-goutte d'huile. Cette adsorption se produit en deux étapes. Dans l'étape initiale, les micelles percutent la goutte d'huile, et le surfactant de la micelle se répand sur sa surface.

L'ordinateur « voit » comment les molécules d'huile quittent leur goutte d'origine pour s'incorporer à l'intérieur d'une micelle

Ensuite, les collisions micelles-goutte continuent de se produire, mais n'aboutissent pas à une adsorption complète de la micelle ; il ne se produit que des échanges de molécules tensioactives entre la surface de la goutte et la micelle. Lorsque la surface de la goutte ne peut plus accueillir des micelles entières, l'adsorption et la désorption de surfactant devient le processus dominant.

La forme de la gouttelette d'huile en suspension dans l'eau dépend de la tension superficielle à l'interface huile/eau. Si cette tension superficielle est élevée, la gouttelette adopte une forme sphérique (fig. 5A), de façon à minimiser l'énergie de surface (qui est égale à la tension superficielle multipliée par l'aire de la gouttelette). Au fur et à mesure que la quantité de surfactant présente à l'interface eau-huile augmente, la tension superficielle diminue de façon significative, et la gouttelette peut s'éloigner d'autant plus facilement d'une forme parfaitement sphérique. Dans notre simulation, on voit la gouttelette initialement sphérique subir de fortes fluctuations morphologiques qui entraînent un « éclatement » en gouttelettes plus petites (fig. 5B). Evans et ses collaborateurs ainsi que Carroll avaient émis en 1981 l'hypothèse que cette pulvérisation de la goutte d'huile sous l'effet des fluctuations de l'interface eau-huile est à l'origine de la dissolution⁽¹⁵⁾. Il est impossible à l'heure actuelle d'observer directement ces phénomènes, mais les simulations présentées ici apportent les premières indications que ce mécanisme de dissolution se produit effectivement.

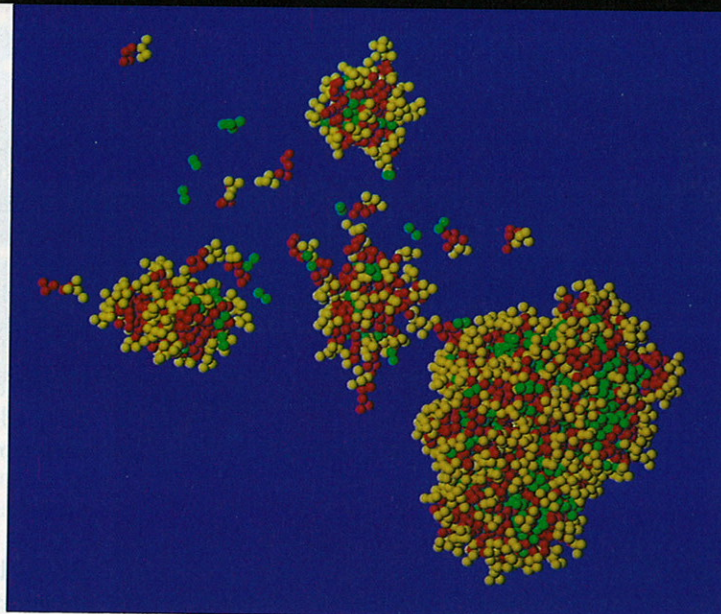
Les simulations révèlent deux autres mécanismes de dissolution de l'huile. Bien que la solubilité de l'huile en phase

Scénario pour « Une goutte d'huile disparaît... »

Figure 5. Simulation de la dissolution de l'huile.

Ci-dessus, une configuration initiale d'une goutte d'huile dans une solution savonneuse. La simulation porte sur 31 735 molécules en tout (y compris les molécules d'eau).

Ci-contre, une configuration du système à un moment très ultérieur. Les molécules de surfactant se présentent sous trois formes (adsorbées à la surface de la goutte d'huile, faisant partie des micelles ou libres en solution). On trouve maintenant des molécules d'huile dans les micelles et dans l'eau, et plus seulement dans la goutte d'huile. (Clichés auteur)



Nostro et Sow-Hsin Chen au MIT (Massachusetts Institute of Technology), dans lesquelles ils ont étudié par diffusion de neutrons l'agrégation de *n*-alcanes semi-fluorés, molécules amphiphiles par rapport au perfluorooctane, le solvant utilisé⁽¹⁰⁾. Comme ces molécules ne forment pas de liaisons hydrogène, elles étaient idéales pour déterminer si

Strasbourg) ont réussi à observer des micelles ramifiées au moyen d'un microscope électronique à transmission, en procédant à basse température⁽¹³⁾.

Pour récapituler l'essentiel, notre modèle simplifié de système eau-huile-surfactant reproduit deux caractéristiques attendues : la diminution de la tension superficielle eau-huile par insertion du sur-

...

aqueuse soit faible, quelques molécules d'huile y sont pourtant dissoutes. Ces molécules d'huile libres sont immédiatement « dévorées » par les micelles présentes dans la solution.

Un troisième mécanisme apparaît lors de la collision entre les micelles et la goutte d'huile. Lorsqu'une micelle percute la goutte, le contact dure suffisamment pour que des molécules d'huile passent directement de la goutte vers l'intérieur de la micelle. C'est un mécanisme assez étrange, dans lequel les micelles jouent un rôle analogue à celui des cellules dans les êtres vivants. Un mécanisme qui pourrait effectivement apporter quelque lumière sur des systèmes biologiques analogues.

On ne se rend généralement pas compte qu'une activité aussi ordinaire que le blanchissage met en jeu des mécanismes compliqués, dans lesquels les molécules de surfactant s'organisent et des micelles assurent le transport de certaines substances chimiques. Nous nous sommes ici concentrés sur l'un des phénomènes importants sous-jacents aux performances des détergents : la dissolution des gouttelettes d'huile par les micelles. C'est grâce aux ordinateurs que nous pouvons « voir » comment les molécules d'huile passent de la goutte à l'intérieur des micelles. Bien sûr, ces simulations portent sur un modèle eau-huile-surfactant simplifié, et bien que nous ayons tenté de démontrer qu'un modèle aussi simple contient l'essentiel de la physique, reconnaissons que notre blanchissage quotidien utilise, lui, des surfactants bien réels. Aussi reste-t-il à élaborer des techniques expérimentales permettant de confirmer les résultats des simulations. C'est là un véritable défi.

S.K., K.E. et B.S. ■

Pour en savoir plus

Sur les applications des surfactants aux détergents :

■ W. Gale Cutler et E. Kissa (eds.), « Detergency : theory and technology », *Surfactant Science Series*, vol. 20, Marcel Dekker, 1987.

Sur les aspects techniques des simulations numériques :

■ M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon, 1987.

Sur les débuts historiques des simulations numériques :

■ G. Ciccotti et al., *Simulation of Liquids and Solids : Molecular Dynamics and Monte-Carlo Methods in Statistical Mechanics*, North-Holland, 1987.

Sur les simulations discutées dans l'article :

■ B. Smit et al., *Nature*, 348, 624, 1990.

■ S. Karaborni et al., *Science*, 266, 254, 1994.

APPEL D'OFFRES

PRIX

INSERM/ACADEMIE DES SCIENCES

1996

Un prix d'un montant total de 200 000 FF, destiné à apporter un soutien important aux travaux de recherche d'une équipe signataire d'une Note de grande portée scientifique publiée dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, dans les domaines de la biologie fondamentale, des sciences biomédicales et de la santé, sera attribué en 1996.

Les notes concourant pour ce Prix auront été publiées dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences des années 1993, 1994, 1995, Série III (Sciences de la Vie).

Elles doivent faire l'objet d'une proposition par une personnalité scientifique ou par les auteurs eux-mêmes.

L'évaluation des dossiers sera effectuée par le Conseil scientifique de l'INSERM et l'Académie des Sciences.

Les dossiers de candidature, disponibles à l'INSERM et au secrétariat de l'Académie des Sciences, doivent être adressés à l'INSERM.

Date limite de dépôt des candidatures : 31 mars 1996.

La décision d'attribution du Prix sera communiquée fin juillet 1996.

Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
Département de l'Information et de la Communication
101, rue de Tolbiac 75654 Paris cedex 13
Tél. : (1) 44.23.60.71

Académie des Sciences
Secrétariat
23, quai de Conti - 75006 Paris
Tél. : (1) 44.41.43.83

ACADEMIE DES SCIENCES

INSTITUT NATIONAL DE LA SANTE
ET DE LA RECHERCHE MEDICALE

