



BIBLIOGRAPHIE

V. Slon *et al.*, **The genome of the offspring of a Neanderthal mother and a Denisovan father**, *Nature*, vol. 561, pp. 113-116, 2018.

T. Deviese *et al.*, **Direct dating of Neanderthal remains from the site of Vindija Cave and implications for the Middle to Upper Paleolithic transition**, *PNAS*, vol. 114 (40), pp. 10606-10611, 2017.

F. Welker *et al.*, **Palaeoproteomic evidence identifies archaic hominins associated with the Châtelperronian at the Grotte du Renne**, *PNAS*, vol. 113 (40), pp. 11162-11167, 2016.

S. Brown *et al.*, **Identification of a new hominin bone from Denisova Cave, Siberia using collagen fingerprinting and mitochondrial DNA analysis**, *Scientific Reports*, vol. 6, article 23559, 2016.

naturelle du Danemark, et ses collègues ont utilisé la technique pour identifier 28 fossiles d'homininés parmi les fragments d'os d'espèce indéterminée de la grotte du Renne, en Bourgogne. Il y a plusieurs décennies, des chercheurs y ont en effet découvert des os néandertaliens en association avec un ensemble d'objets étonnamment élaborés, dont des outils en os ainsi que des pendentifs et d'autres ornements corporels, autant d'artefacts de la culture châtelperronienne censée avoir marqué la transition entre le Paléolithique moyen et le Paléolithique supérieur en Europe occidentale.

Cette découverte allait à l'encontre de l'idée ancienne selon laquelle seul *H. sapiens* avait pu produire de tels objets. La controverse est allée bon train, entre ceux qui croyaient les Néandertaliens vraiment associés à ces objets perfectionnés et ceux qui avançaient qu'une perturbation des strates archéologiques du site était à l'origine d'un mélange dans les mêmes couches d'os néandertaliens et d'objets plus récents dus à *H. sapiens*.

Les 28 fragments osseux que Frido Welker et ses collègues ont identifiés comme humains grâce à ZooMS venaient tous clairement de la même couche que les outils et ornements perfectionnés. Quand ils ont séquencé les os, les résultats étaient sans équivoque: les spécimens étaient néandertaliens et non *sapiens*. Ainsi, ZooMS a clairement mené à la conclusion que l'industrie châtelperronienne et d'autres industries de la période de transition étaient bien le fait de Néandertaliens: les capacités cognitives de ces derniers étaient supérieures à l'idée que l'on s'en faisait.

DE MÈRE NÉANDERTALIENNE ET DE PÈRE DÉNISOVIE

Pendant toute la durée de nos travaux à Vindija, nous avons continué à analyser des échantillons de Denisova dans l'espoir que nous pourrions ajouter au corpus de «nouveaux» fossiles humains. Nos efforts ont payé. Nous avons découvert deux fragments supplémentaires associés à des hominidés: DC3573, qui s'est révélé appartenir à un Néandertalien d'il y a plus de 50000 ans, et DC3758, un os vieux de 46000 ans dans lequel l'ADN ancien n'avait malheureusement pas été préservé. Plus de 5000 fragments osseux nous ont à ce jour livré un total de 5 os d'homininés qui, sans ZooMS, seraient probablement restés à jamais ignorés.

Toutefois, le résultat le plus passionnant dû à cette technique devait encore venir. En mai 2017, nous nous sommes rendus à l'institut Max-Planck d'anthropologie évolutionniste afin de rencontrer Matthias Meyer et Janet Kelso, des membres éminents du laboratoire de Svante Pääbo. La rencontre était

organisée afin de nous informer sur ce qu'il en était de Denisova 11. L'extraction d'ADN nucléaire s'était-elle révélée possible? Avait-elle livré des informations sur cet individu?

Il n'arrive pas souvent en science d'apprendre quelque chose de renversant, mais c'est exactement ce que Matthias Meyer et Janet Kelso nous réservaient. L'ADN nucléaire, nous ont-ils appris, était curieusement composé: la moitié correspondait à un Néandertalien, et l'autre moitié semblait provenir d'un Denisovien. Ils pensaient que Denisova 11 était un hybride à 50/50. Pour exclure toute possibilité d'erreur, l'équipe était en train de refaire les tests pour vérifier cet extraordinaire résultat.

Quelques mois plus tard, les chercheurs ont confirmé ce résultat initial. L'ADN mitochondrial ne nous avait révélé que la moitié du tableau: l'individu humain que nous avions identifié était bien une métisse dont la mère était néandertalienne et le père denisovien – en d'autres termes, un hybride de première génération, comme disent les généticiens. L'équipe de Denisova a publié cette incroyable découverte en septembre 2018, dans la revue *Nature*.

Nous savons donc grâce à l'ADN que Denisova 11 était un individu féminin qui vécut il y a entre 90000 et 100000 ans. Une analyse de la densité osseuse du fragment à l'aide de notre scanner a permis à notre collègue Bence Viola, de l'université de Toronto, d'estimer que Denisova 11 était âgée d'au moins 13 ans à sa mort. Son père denisovien avait lui-même un lointain ancêtre néandertalien, qui vécut plusieurs centaines de générations avant lui.

Nous ne pourrions bien sûr jamais savoir comment ces unions mixtes se produisaient pendant la Préhistoire, mais nous savons avec certitude qu'elles ont bien eu lieu. Nous ne pouvons pas davantage établir de quelle façon Denisova 11 est morte, mais nous savons que ses restes ont probablement été déposés dans les sédiments de la grotte par un prédateur, une hyène peut-être.

Denisova 11 est-elle morte parmi les siens, qui l'ont ensuite enterrée lors d'une cérémonie, pour être ensuite déterrée par une hyène? Ou bien a-t-elle été tuée par un prédateur? Pendant des dizaines de millénaires, ce minuscule morceau de son corps est resté intact dans l'obscurité de la grotte, et il aurait bien pu y rester très longtemps encore. Les techniques d'avant-garde de la zooarchéologie par spectroscopie de masse, de la spectrométrie de masse par accélérateur appliquée à la datation et du séquençage de l'ADN fossile ont permis d'établir quelques éléments de sa vie. Ce succès nous porte à espérer que ZooMS nous livrera encore de très nombreux autres secrets cachés dans les ossements. ■

L'ESSENTIEL

> Les premières observations fiables de nanobulles stables, formées sur une surface, datent de 2000.

> On s'attendrait à ce que des bulles de cette taille aient une pression interne très élevée, qui aurait dû les faire disparaître en quelques microsecondes.

> Leur stabilité s'explique par l'accrochage de leur contour sur la surface.

> Les nanogouttes de surface sont des systèmes analogues. Les nanobulles et nanogouttes de surface interviennent dans de nombreux processus, notamment en génie chimique.

L'AUTEUR



DETLEF LOHSE
professeur de physique
des fluides à l'université
de Twente, aux Pays-Bas,
lauréat du prix Balzan en 2018

Le paradoxe des nanobulles

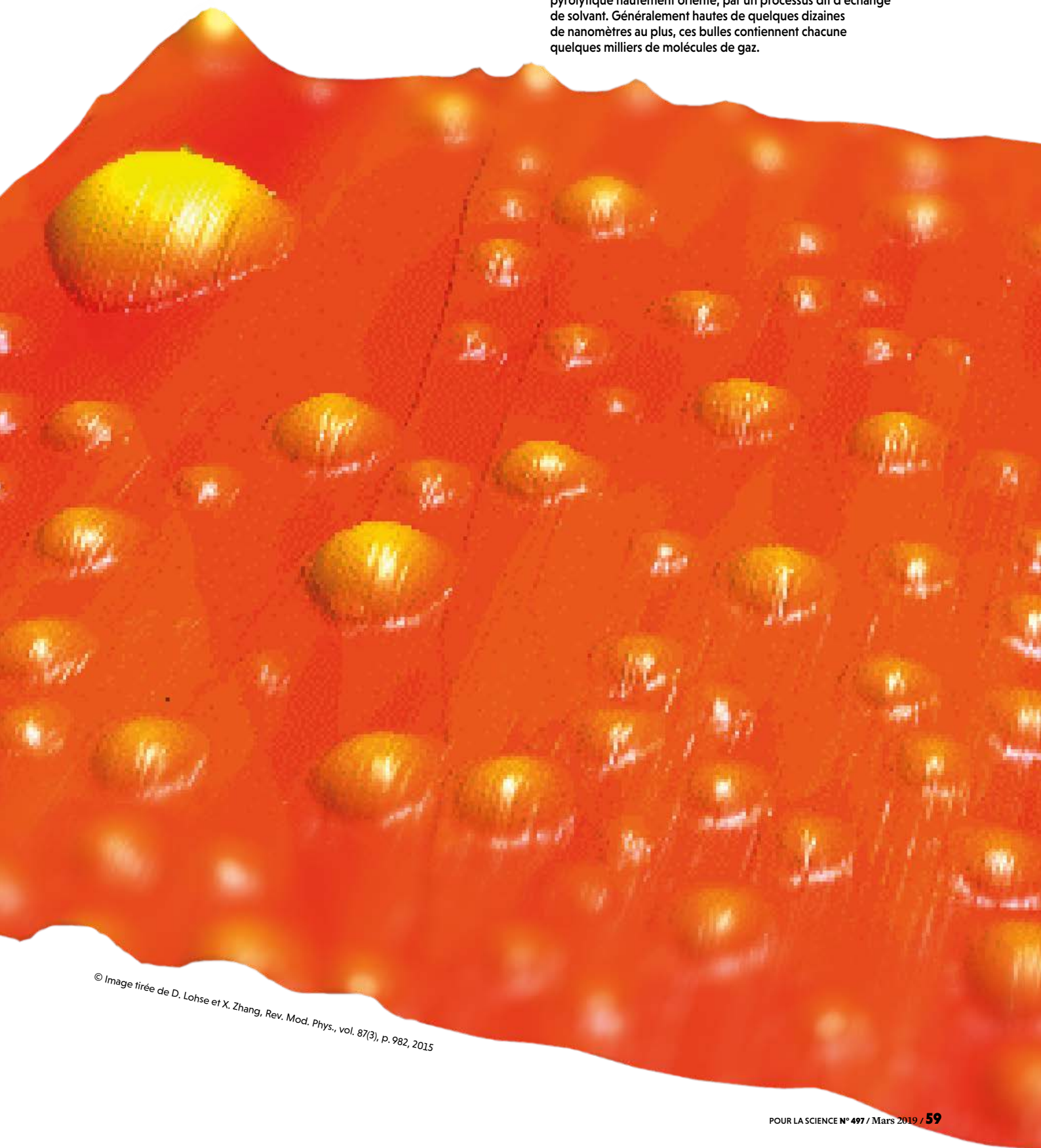
Depuis près de vingt ans, on sait que des bulles de taille nanométrique accrochées à une surface ont une durée de vie de plusieurs jours. Or les physiciens calculaient qu'elles devraient se dissoudre en quelques microsecondes... : une énigme qu'ils n'ont résolue que récemment.

On peut observer quotidiennement la danse hypnotique de bulles d'air dans de l'eau ou un autre liquide. Mais ces objets familiers sont souvent éphémères :

après s'être formées, les bulles remontent rapidement à la surface du liquide, où elles éclatent. Certaines d'entre elles, cependant, restent accrochées à une surface et s'y maintiennent longtemps, ce qui est plus intrigant.

Voici une façon simple d'en produire. Remplissez un verre avec de l'eau froide du robinet et laissez-le reposer dans une pièce chaude : de petites bulles d'air se forment sur les parois internes du verre (*voir la figure page 60*). Pourquoi ces bulles naissent-elles ? L'eau du robinet est généralement saturée d'air, et les gaz se dissolvent beaucoup mieux dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Or dans le verre, l'eau froide du robinet se réchauffe peu à peu pour atteindre la température ambiante. Par conséquent, la solubilité du gaz diminue et l'eau devient sursaturée en air : des bulles d'air apparaissent alors sur les parois du verre. Selon la taille du récipient, ces bulles d'air ont une durée de vie qui peut atteindre plusieurs jours. >

Cette image obtenue par microscopie à force atomique montre des nanobulles qui se sont formées sur une surface de graphite pyrolytique hautement orienté, par un processus dit d'échange de solvant. Généralement hautes de quelques dizaines de nanomètres au plus, ces bulles contiennent chacune quelques milliers de molécules de gaz.



© Image tirée de D. Lohse et X. Zhang, Rev. Mod. Phys., vol. 87(3), p. 982, 2015

> Les bulles qui apparaissent sur la paroi du verre sont plutôt petites, mais on peut se demander quelle est leur taille minimale. Est-il possible de créer ainsi des bulles nanométriques, c'est-à-dire dont le diamètre est de quelques milliardièmes de mètre? Les physiciens ont longtemps pensé que non.

Pourquoi? La raison est assez simple: selon une loi physique bien connue, plus les bulles sont petites, plus leur pression interne est élevée par rapport à la pression externe. Plus précisément, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle, que l'on nomme pression de Laplace, est égale à $2\sigma/R$, où σ désigne la tension superficielle du liquide et R est le rayon de la bulle (voir l'encadré page ci-contre). Il s'ensuit que pour une toute petite bulle, sa pression interne est si élevée qu'une partie du gaz qui la remplit diffuse dans le liquide environnant et s'y dissout. De ce fait, la bulle rétrécit, ce qui fait encore augmenter la pression interne, et ainsi de suite: la bulle devient de plus en plus petite et finit par disparaître.



© D. Lohse

Dans un verre où l'on verse de l'eau froide du robinet et qu'on a laissé reposer dans un endroit où la température est plus douce, des bulles d'air se forment sur les parois. Le phénomène est dû au fait que la solubilité de l'air dans l'eau diminue quand la température augmente: des bulles naissent quand l'eau devient sursaturée en air.

UNE STABILITÉ INATTENDUE

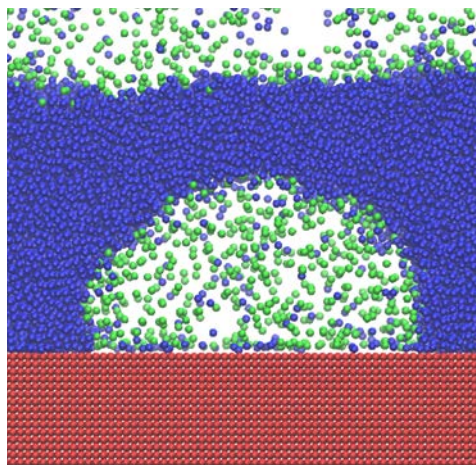
Les équations d'Epstein-Plesset (du nom des physiciens américains Paul Epstein et Milton Plesset qui les ont étudiées en 1950) décrivent la dynamique de cette diffusion du gaz dans le liquide. Elles permettent ainsi de calculer la durée de vie d'une bulle dans l'eau. On trouve qu'une bulle d'air mesurant 10 nanomètres de diamètre devrait se dissoudre en un millionième de seconde. Et des bulles plus petites devraient disparaître encore plus rapidement...

Pourtant, les bulles nanométriques – les nanobulles – ont souvent une durée de vie beaucoup plus longue, assez pour être observables dans les expériences. Les premières tentatives d'observation de nanobulles, qui datent des années 1990, ont laissé sceptiques la plupart des spécialistes. Cependant, en 2000, deux équipes, l'une (Shi-Tao Lou et ses collègues) à l'Institut de recherches nucléaires de Shanghai, en Chine, l'autre (Naoyuki Ishida et ses collègues) à l'université de Kyoto, au Japon, ont publié des images, obtenues par microscopie à force atomique, de ce qui semblait bien être des nanobulles de surface. Depuis, grâce à l'amélioration des techniques expérimentales, d'autres travaux ont confirmé l'existence de ces structures (voir la figure page 58) et montré que les nanobulles peuvent subsister plusieurs jours sur une surface – soit une durée supérieure de plus de 11 ordres de grandeur à celle prédite par le calcul d'Epstein-Plesset!

Face à un aussi grand désaccord entre les observations et la théorie, il faut aborder le problème sous un nouvel angle. En particulier, la

confrontation avec des simulations numériques du phénomène peut se révéler utile. C'est ce que nous avons fait en 2012. Nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire de nanobulles posées sur une surface (voir la figure ci-dessous). Dans une telle simulation, l'ordinateur calcule le mouvement de chacune des molécules, celles-ci étant en nombre limité pour que le calcul soit faisable. Les nanobulles simulées se dissolvaient en moins d'une microseconde, ce qui était en bon accord avec le modèle théorique, mais très éloigné de la réalité!

Ainsi, depuis le début des années 2000, le paradoxe posé par la stabilité des nanobulles



Des simulations de dynamique moléculaire réalisées par l'auteur et ses collègues, comme celle représentée ici, indiquaient que les nanobulles devaient se dissoudre dans le liquide en quelques microsecondes, comme le prévoyaient les calculs théoriques mais contrairement à ce que l'on observait. Ces simulations ne prenaient pas en compte l'accrochage du contour de la bulle sur la surface, phénomène qui s'est révélé jouer un rôle crucial.

a intrigué les physiciens. Comme nous allons le voir, il n'a été résolu que récemment, vers 2015. Il s'agit d'une avancée importante, d'autant que l'intérêt d'une bonne compréhension de la physique des nanobulles n'est pas qu'académique : des bulles ou des gouttes nanométriques se forment et interviennent dans un grand nombre de processus naturels ou industriels, et j'en donnerai plus loin quelques exemples.

Avant d'expliquer comment le paradoxe de la stabilité des nanobulles a été résolu, précisons comment on produit ces objets en laboratoire. La façon la plus simple de les obtenir est le procédé dit d'échange de solvant. Typiquement, on recouvre une surface solide (généralement hydrophobe) avec de l'éthanol (alcool) saturé en gaz, puis on remplace ce très bon solvant en le chassant avec un autre solvant (de l'eau par exemple) dans lequel le gaz est moins soluble. Le mélange d'éthanol et d'eau qui se forme localement est alors sursaturé en gaz, ce qui entraîne la nucléation de bulles sur la surface.

Venons-en à présent au problème de la stabilité. Dans un premier temps, les physiciens ont tenté d'expliquer la persistance des nanobulles de surface par la présence d'impuretés ou de « salissures ». Une hypothèse particulièrement populaire était celle d'une

stabilisation par des agents tensioactifs (qui diminuent la tension superficielle), constitués par les inévitables et minuscules particules qui subsistent même au plus haut niveau de propreté et qui s'accumuleraient à la surface des bulles. Mais cette hypothèse a fini par être écartée pour diverses raisons.

Alors, que se passe-t-il ? La clé de la stabilité des nanobulles se situe au niveau de leur angle de contact avec la surface solide (voir la figure page 62). Cette grandeur est une autre particularité intrigante des nanobulles. En effet, l'angle de contact des bulles de taille ordinaire garde une valeur constante, qui dépend uniquement des tensions superficielles des interfaces liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz. C'est la loi classique dite de Young-Dupré. Or les mesures effectuées sur des nanobulles de surface ont montré que leur angle de contact (mesuré entre la surface et le côté interne de la bulle) est bien plus petit que l'angle de Young et que, de plus, il varie avec la taille de la nanobulle.

L'ACCROCHAGE SUR LA SURFACE JOUE UN RÔLE CLÉ

En 2013, Xuehua Zhang, de l'université de Melbourne, en Australie, et trois de ses collègues ont réalisé des expériences qui ont permis de franchir un pas considérable dans la résolution de cette question et de celle de la stabilité. Ces chercheurs ont constaté que les nanobulles placées dans de l'eau sous-saturée en gaz se dissolvent non pas *via* une diminution de leur taille latérale (le diamètre du disque que la bulle occupe sur la surface), mais *via* une diminution de leur angle de contact (voir la figure page 64). Autrement dit, la ligne de contact solide-liquide-gaz de la bulle reste bloquée, et la diminution de la quantité de gaz contenue dans la bulle se traduit par un aplatissement de celle-ci, et donc par une augmentation du rayon de courbure.

Cet accrochage de la nanobulle, qui est dû aux minuscules hétérogénéités physiques ou chimiques de la surface, change radicalement les choses. En effet, la pression au sein de la bulle, inversement proportionnelle à son rayon de courbure, décroît alors vers zéro au fur et à mesure que le gaz se dissout dans le liquide. Ainsi, la pression interne n'augmente plus, mais au contraire diminue, ce qui réduit la vitesse de dissolution du gaz et rend la bulle plus stable.

En effet, en 2015, en généralisant le calcul d'Epstein-Plesset, Xuehua Zhang et moi avons pu calculer avec précision la dynamique de diffusion d'une nanobulle en tenant compte de son accrochage sur la surface. Nos calculs montrent que, dans un liquide qui n'est pas saturé en gaz, l'angle de contact ne peut que diminuer avec le temps, jusqu'à ce que la bulle disparaisse.

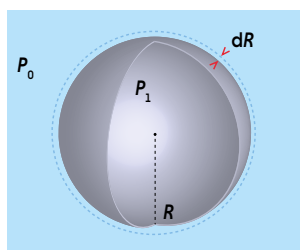
TENSION SUPERFICIELLE ET PRESSION DE LAPLACE

En raison des interactions des molécules, un liquide tend à présenter la plus petite surface possible. Sa surface se comporte comme si elle était élastique, et la tension superficielle est la grandeur qui caractérise cette élasticité : elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour accroître la surface d'une unité d'aire. Elle dépend du liquide et du milieu situé de l'autre côté de l'interface.

Une conséquence de la tension superficielle est que, à l'équilibre, les gouttes ou les bulles sont sphériques : la sphère est la forme qui, pour un volume donné, a la superficie minimale (pour une goutte ou une bulle accrochée à une surface, il s'agira d'une calotte sphérique).

Une autre conséquence de la tension superficielle est qu'à l'intérieur d'une bulle règne une pression plus élevée que dans le liquide environnant. Pour une bulle sphérique, la différence de pression, appelée pression de Laplace, est égale à $2\sigma/R$ où σ est la tension superficielle et R le rayon de la bulle. Voici un raisonnement qui établit ce résultat.

On considère une bulle de rayon R dans un liquide où règne la pression P_0 . Notons P_1 la pression à l'intérieur de la bulle. Si le rayon augmente d'une quantité infinitésimale dR , la pression effectue un travail (force $\times$ déplacement) égal à $[(P_1 - P_0) \times 4\pi R^2] \times dR$, la superficie initiale de la bulle étant $4\pi R^2$. Mais en même temps, quand le rayon augmente de dR , la superficie de la bulle s'accroît de $8\pi R dR$, ce qui nécessite une énergie égale à $\sigma 8\pi R dR$. À l'équilibre, les deux énergies doivent se compenser, ce qui donne $P_1 - P_0 = 2\sigma/R$.



➤ En revanche, lorsque le liquide est sursaturé en gaz, nous avons montré qu'il peut y avoir un équilibre stable pour une certaine valeur d'équilibre de l'angle de contact. En effet, dans cette situation, du gaz tend à pénétrer continûment dans la bulle à partir du liquide sursaturé, mais aussi tend à s'échapper sous l'effet de la pression interne de la bulle. Pour la valeur d'équilibre de l'angle de contact, la pression de Laplace et la surpression de gaz s'équilibrent et ces deux tendances se compensent.

DES NANOBULLES DE SURFACE EN ÉQUILIBRE STABLE

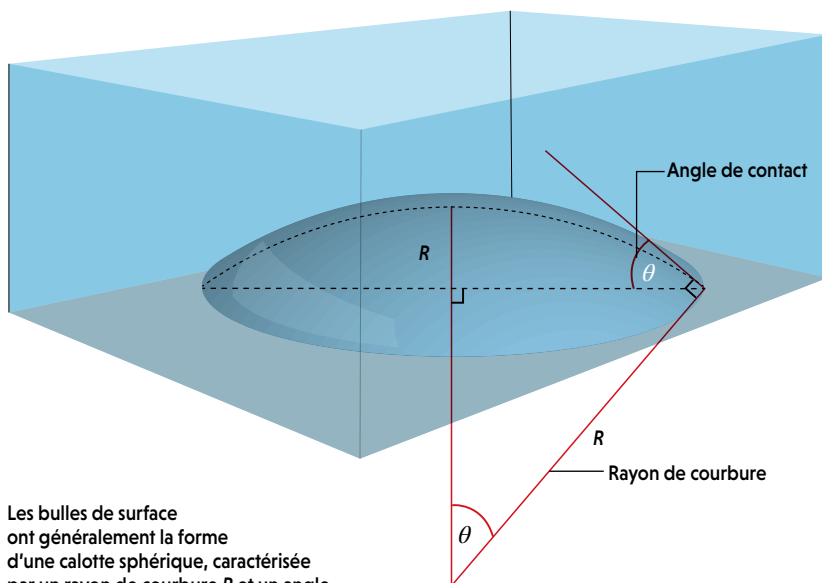
Cependant, cet équilibre n'existe pas toujours. En effet, si la taille de la bulle dépasse une valeur critique (qui dépend de la sursaturation, de la pression du liquide et de la tension superficielle), l'angle de contact augmente indéfiniment. Et lorsque cet angle atteint sa valeur maximale de 180 degrés, la bulle décolle de la surface. Dans cette situation, la sursaturation gagne contre la pression de Laplace : c'est le phénomène que l'on observe quotidiennement dans un verre de bière ou d'eau pétillante.

C'est précisément pourquoi les bulles de surface ne sont stables qu'à l'échelle nanométrique. À l'échelle macroscopique, le mécanisme de stabilisation ne fonctionne pas, car dans ce cas la pression interne de la bulle est trop faible et ne peut compenser la surpression du gaz de l'extérieur.

Nos calculs montrent enfin qu'à l'échelle microscopique, l'angle de contact de la bulle ne suit pas la relation de Young, comme on l'observe expérimentalement. Les simulations de dynamique moléculaire que nous avons effectuées avec Xuehua Zhang et deux autres collègues, en intégrant cette fois l'accrochage des nanobulles, confirment ce résultat.

Ainsi, pour un liquide sursaturé en gaz, nous avons pu expliquer pourquoi des bulles de surface suffisamment petites sont stables. Cependant, en pratique, les nanobulles se dissolvent en quelques jours. En effet, la sursaturation en gaz d'un liquide placé dans un récipient ouvert ne dure qu'un temps, car le gaz dissous dans le liquide diffuse et s'échappe en atteignant la surface libre.

En 2013, Joost Weijs et moi avons estimé le temps nécessaire pour que le gaz dissous au voisinage de la bulle s'échappe. Pour une distance de 3 centimètres séparant la bulle de la surface libre du liquide, ce temps de diffusion est de l'ordre de 5 jours. C'est précisément sur cette échelle de temps que se dissolvent des bulles d'air formées sur les parois d'un verre rempli d'eau froide du robinet, initialement saturée en gaz.



Les bulles de surface ont généralement la forme d'une calotte sphérique, caractérisée par un rayon de courbure R et un angle de contact (du côté du gaz) θ . Pour les nanobulles, cet angle de contact s'est révélé bien inférieur à celui prédit par la loi classique de Young-Dupré, qui est valide pour des bulles macroscopiques.

À PROPOS DE L'AUTEUR ET DU PRIX BALZAN

Detlef Lohse, de nationalité allemande, est professeur à l'université de Twente depuis 1998. Le prix Balzan récompense ses « contributions exceptionnelles à des domaines variés de la dynamique des fluides » : nanobulles et nanogouttes, sonoluminescence, transition vers la turbulence dans la convection de Rayleigh-Bénard, etc.

Le prix Balzan a été instauré en 1957 par la fondation Balzan, elle-même créée par la fille d'Eugenio Balzan (1874-1953), un journaliste italien devenu directeur administratif du *Corriere della Serra* et qui a fait fortune. Ce prix prestigieux est décerné chaque année dans quatre disciplines, choisies parmi « les lettres, les sciences morales et les arts » et « les sciences physiques, mathématiques, naturelles et médicales ».

Son montant est de 750 000 francs suisses (670 000 euros), dont la moitié doit être consacré à des projets de recherche.

Un cinquième prix pour « l'humanité, la paix et la fraternité entre les peuples » est aussi de temps en temps attribué, ce qui fut le cas en 2018.

Notre modèle nous a ainsi permis de comprendre le comportement d'une seule nanobulle accrochée sur une surface idéale. La réalité, cependant, est plus compliquée. En général, les surfaces ne sont jamais parfaites à l'échelle microscopique et les nanobulles ne sont pas isolées : des bulles voisines sont ainsi susceptibles d'interagir.

Si les nanobulles se comportaient comme les bulles « classiques », on s'attendrait à ce qu'un groupe de nanobulles côte à côte aient toutes le même rayon de courbure. Cet équilibre est atteint à l'issue d'un processus, le « mûrissement d'Ostwald », où les plus petites bulles rétrécissent, en raison de leur plus grande pression interne, au profit des bulles voisines plus grandes. Mais est-ce vraiment le cas pour les nanobulles ? La question a fait l'objet d'études détaillées.

En 2016, avec Benjamin Dollet, de l'Institut de physique de Rennes, nous avons étudié théoriquement la stabilité de deux bulles adjacentes. Nos résultats suggéraient que le processus de mûrissement d'Ostwald est supprimé ou du moins retardé par l'accrochage. Et en 2018, avec Xuehua Zhang et deux autres collègues, nous avons calculé numériquement le comportement d'une rangée de nanobulles voisines, avec un résultat similaire : l'interaction des bulles d'échelle nanométrique est très différente de ce que l'on observe pour des bulles plus grosses.

Tout cela reste à confirmer par les observations ; malheureusement, il est très difficile de réaliser des expériences sur des nanobulles dans des conditions bien contrôlées. En particulier, pour contrôler la saturation en gaz du liquide, il faut sceller parfaitement le dispositif, de façon à empêcher le gaz de s'échapper.

Cependant, il existe un système physique analogue aux nanobulles de surface, mais

L'ÉVAPORATION D'UNE GOUTTE D'OUZO

Que se passe-t-il quand on dépose sur une surface de verre une goutte d'ouzo et que l'on attend qu'elle s'évapore ? Au début, la goutte déposée prend la forme habituelle d'une calotte sphérique (pour peu que l'effet du poids du liquide soit négligeable) et est transparente. Le liquide (mélange d'alcool, d'eau et d'anéthol ou huile d'anis) se met à s'évaporer peu à peu.

C'est surtout l'alcool (éthanol) qui s'évapore en premier, et cela surtout au niveau de la ligne de contact verre-liquide-air, le liquide étant à cet endroit plus exposé qu'ailleurs.

À un moment donné, la concentration en alcool au niveau de la ligne de contact n'est plus suffisante pour maintenir l'anéthol en solution, puisque sa solubilité diminue à mesure que la concentration en alcool baisse. Des nanogouttes et microgouttes d'anéthol naissent alors au niveau de la ligne de contact : le bord de la goutte devient blanc laiteux, car les gouttelettes microscopiques diffusent la lumière dans toutes les directions.

Cependant, l'évaporation sélective de l'alcool a un deuxième effet. La tension superficielle de l'eau est beaucoup plus élevée que celle de l'éthanol. Il se crée donc

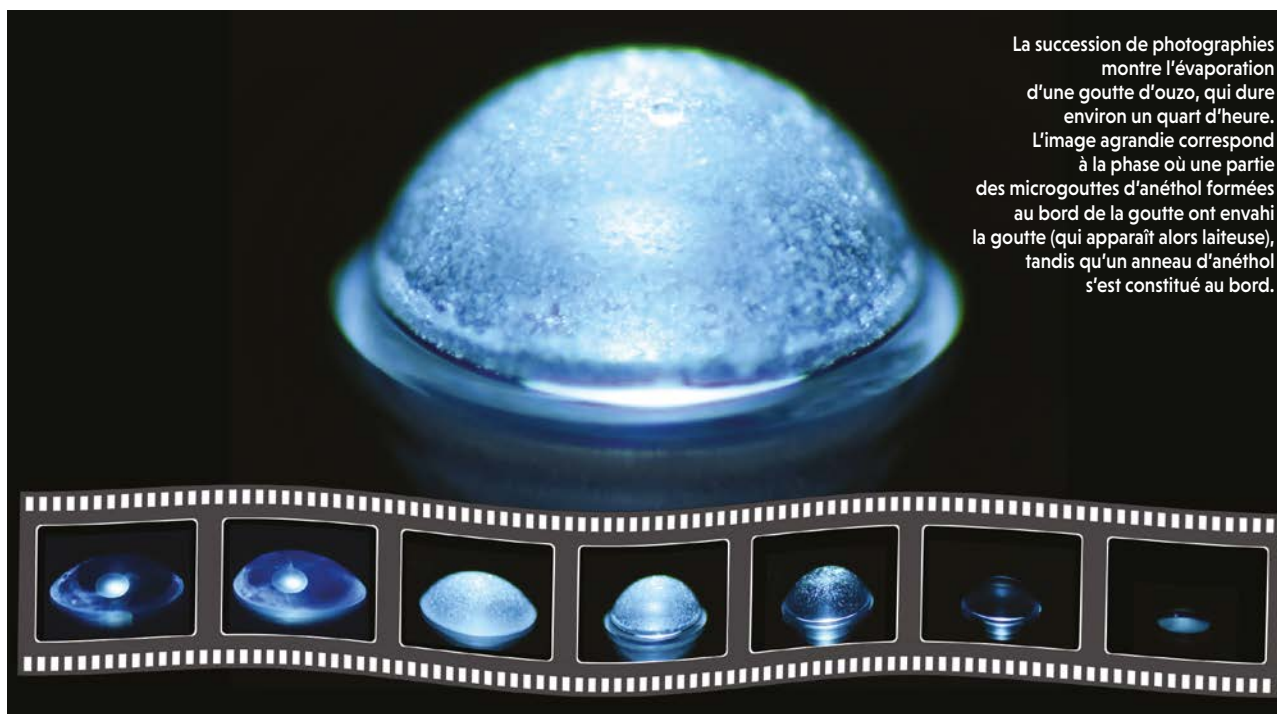
un gradient (une variation spatiale) de la tension superficielle à la surface de la gouttelette en direction de la ligne de contact, ce qui produit au sein de la goutte des écoulements, des mouvements de convection dite de Marangoni. Ces mouvements sont nettement visibles et peuvent atteindre une vitesse de un millimètre par seconde ; ils entraînent au sein de la goutte les microgouttes et nanogouttes d'huile d'anis nées sur le bord. Dans la deuxième phase d'évaporation de la goutte d'ouzo, la goutte entière devient donc rapidement laiteuse, tandis que de l'huile d'anis commence à se rassembler autour de la goutte.

À un moment donné, tout l'alcool de la goutte d'ouzo s'est évaporé. Dans cette troisième phase du processus d'évaporation, la goutte

redevient transparente, car les nombreuses petites gouttelettes d'anéthol se sont réunies pour former un anneau sur lequel repose l'eau restante, où l'anéthol n'est quasiment pas soluble. La goutte n'a alors plus la forme d'une calotte sphérique, mais présente deux angles de contact : celui entre l'anéthol et la surface du verre, et celui entre la goutte d'eau et l'anneau d'anéthol.

Dans la quatrième et dernière phase, enfin, l'eau s'est complètement évaporée. Ne subsiste qu'une goutte d'anéthol pur, transparente, dont la forme est celle d'une calotte sphérique et dont le volume est typiquement le 1/70^e du volume initial de la goutte d'ouzo.

L'ensemble du processus d'évaporation dure environ un quart d'heure.



La succession de photographies montre l'évaporation d'une goutte d'ouzo, qui dure environ un quart d'heure. L'image agrandie correspond à la phase où une partie des microgouttes d'anéthol formées au bord de la goutte ont envahi la goutte (qui apparaît alors laiteuse), tandis qu'un anneau d'anéthol s'est constitué au bord.

beaucoup plus facile à étudier expérimentalement : les nanogouttes de surface. Comme les bulles dans l'eau, les gouttes d'un liquide A formées dans un autre liquide B sont également contrôlées par les processus de diffusion. Leur comportement est décrit par la même théorie que celle développée pour les nanobulles, mais les nanogouttes sont bien plus faciles à manipuler expérimentalement, en jouant notamment sur la concentration du liquide B en liquide A. En choisissant soigneusement les liquides pour que leurs

solubilités ne soient ni trop faibles ni trop grandes, les processus de diffusion se déroulent sur une échelle de temps bien adaptée aux observations.

De plus, en utilisant des liquides polymérisables par ultraviolets, comme le diacrylate d'hexanediol-1,6 (ou HDODA), on peut stopper le processus de dissolution à tout moment par polymérisation et examiner ensuite tranquillement les gouttes ainsi solidifiées, par microscopie à force atomique ou même par microscopie électronique à balayage.