

**Texte de la 237<sup>e</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 24 août 2000.**

**Morphogenèse chimique : les réactions créatrices des rythmes et de formes  
par Patrick De Kepper**

La chimie est la science des transformations moléculaires de la matière. Les réactions chimiques expriment au niveau macroscopique les bilans de ces transformations, autrement dit quantifient comment les composés initiaux (dits réactifs) sont convertis en d'autres composés plus stables (dits produits). Le plus souvent, ces opérations se font à travers des cascades de composés intermédiaires. Au niveau microscopique ces transformations résultent de recombinaisons et d'échanges d'éléments constitutifs (électrons, atomes ou groupes d'atomes) au cours de collisions aléatoires entre ces composés. Les collisions sont rendues possibles grâce aux mouvements aléatoires des molécules sous l'effet de l'agitation thermique (mouvement brownien). En principe, des collisions ultérieures entre les produits peuvent redonner naissance aux réactifs de départ mais l'efficacité des conversions n'est généralement pas identique dans les deux sens. Pour des conditions données, une direction de transformation est privilégiée. Dans un système fermé, par exemple un simple flacon, une concentration fixe de toutes les molécules est atteinte au bout d'un certain temps, quand les vitesses de transformation dans les deux sens sont égales. Cet état stationnaire où plus aucun changement global n'a lieu correspond à l'état d'équilibre thermodynamique. Dans un fluide (liquide ou gaz) les mouvements aléatoires dispersent les différentes molécules dans tout le milieu. Au niveau macroscopique ce phénomène de dispersion des molécules est le moteur de ce que l'on appelle la diffusion. La diffusion est un processus homogénéisant ; c'est ce qui fait qu'une goutte d'encre déposée dans un verre d'eau non agitée se répartit lentement et uniformément dans tout le contenu du verre.

L'application la plus connue de la réaction chimique est celle de la synthèse : matériaux, engrais, médicaments, etc. L'autre grande utilisation de la réaction chimique est liée à la production de chaleur qui lui est souvent associée. C'est le cas de la combustion (oxydation par l'oxygène de l'air) du charbon ou du fuel dans nos chaudières ou dans les centrales « thermiques ». Ce dégagement de chaleur et la dilatation des gaz qu'il entraîne est aussi mis à profit dans les moteurs de nos voitures ou dans la propulsion des fusées.

Mais la réaction chimique a une propriété à laquelle on pense beaucoup moins : sa capacité à générer des signaux périodiques dans le temps ou des motifs organisés dans l'espace. Cette propriété est directement liée aux aspects dynamiques des transformations chimiques (et paradoxalement aux processus de diffusion). Pourtant, ces phénomènes sont à l'œuvre dans la plus grande « industrie chimique » qu'il soit à la surface de notre planète, celle des êtres vivants.

L'objet de cette conférence est de vous présenter cet aspect encore bien souvent méconnu de la réaction chimique.

**Des structures dissipatives**

Les lois de la thermodynamique sont formelles, quelle que soit la complexité d'une réaction, aucune variation temporelle ou modulation spatiale des concentrations n'est possible en solution, à l'équilibre thermodynamique. Dans les années 60, I. Prigogine (prix Nobel 77) et ses collaborateurs de l'École de thermodynamique de Bruxelles établissent clairement dans quelles conditions des solutions réactionnelles peuvent présenter des phénomènes d'auto organisation. Ceux-ci ne sont possibles que si le système évolue suffisamment loin de son état d'équilibre thermodynamique. Or, comme toute réaction chimique en système fermé évolue inexorablement vers l'équilibre, les pulsations et les motifs chimiques dont il sera ici question ne peuvent prendre naissance que lorsque les réactions n'ont soit pas encore consommé de façon significative les réactifs de départ, soit parce qu'elles sont maintenues loin de l'équilibre par des apports constants

de réactifs frais et par l'évacuation des produits de la réaction. Dans ce dernier cas, on dit que le système est ouvert. L'observation de nos phénomènes d'auto organisation sont donc subordonnés à une consommation d'énergie, ici il s'agit d'énergie chimique, on les qualifie de « structures dissipatives »<sup>1</sup>.

### Les réactions oscillantes

Loin de l'équilibre toutes les réactions ne donnent pas naissance à des structures dissipatives. Seules des réactions chimiques dont les mécanismes cinétiques présentent des boucles de rétroactions activatrices en sont capables. Le cas le plus simple d'une telle boucle de rétroaction est l'auto-catalyse (on entend par là qu'un produit de la réaction catalyse sa propre formation). Ce type de rétroaction est caractéristique des systèmes explosifs au sein desquels une réaction « s'emballe ». Dans les systèmes qui s'auto organisent, il est évident que cette rétroaction doit à un moment ou à un autre être tempérée, inhibée par un processus antagoniste. De tels mécanismes cinétiques où entrent en compétition des processus activateurs et inhibiteurs se retrouvent dans une classe spéciale de réactions chimiques : les réactions chimiques oscillantes. Si celles-ci sont relativement exceptionnelles dans les réactions inorganiques, elles sont au contraire très courantes dans les systèmes biochimiques où elles régissent des processus physiologiques essentiels ainsi que la régulation de ceux-ci. Mentionnons, à titre d'exemple, les réactions de la glycolyse, le moteur énergétique des cellules. La production de l'AMP-cyclique chez certains amibes accrasiales, les pulsations des cellules nodale du cœur, les rythmes circadiens.<sup>2</sup>

Découvertes à l'aube de ce siècle, les réactions chimiques oscillantes en solution homogène n'ont donné lieu à une étude extensive que dans la deuxième moitié des années 70, après que l'on ait appris à les mettre en œuvre dans des réacteurs ouverts. Toutefois, on connaissait dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle des phénomènes oscillants impliquant des réactions chimiques mais, le plus souvent, ils mettaient en jeu des échanges à l'interface entre deux phases (liquide-solide, liquide-gaz).<sup>3</sup> La première réaction chimique oscillante dont le mécanisme ne fait pas intervenir d'interface fut découverte, en 1921, par William Bray de l'université de Californie, lors de ses études sur la décomposition de l'eau oxygénée par l'ion iodate. À l'époque, le caractère homogène de la réaction fut mis en doute par une grande majorité de chimistes qui imprégnés des principes de la thermodynamique des systèmes à l'équilibre, ne pouvaient admettre que de telles oscillations puissent se produire dans des solutions monophasiques.

La découverte, en 1951, d'une autre réaction oscillante par Boris P. Belousov, biochimiste soviétique, ne reçut pas un meilleur accueil de la part de ses pairs. Ce n'est qu'en 1958 que Belousov réussit à publier sa découverte dans un obscur journal de médecine. Mais sa découverte éveilla l'attention d'autres physico-chimistes et électrophysiologistes russes parmi lesquels Anatol Zhabotinsky, alors jeune étudiant à Moscou. Celui-ci proposa entre autre une version modifiée de la réaction de Belousov constituée d'une solution contenant initialement les ions bromate et céréux, de l'acide malonique, et un indicateur red-ox la ferroïne, permettant d'obtenir de spectaculaires changements périodiques de couleur, du rouge au bleu. Cette réaction, maintenant connue sous le nom de « réaction de Belousov-Zhabotinsky » (ou « réaction BZ »), est encore l'une des plus populaires. Le caractère homogène du processus oscillant de cette réaction fut admis, par un nombre croissant de chimistes au cours des années 70, grâce à élucidation du mécanisme cinétique de la réaction par Richard Noyes et de ses collaborateurs de l'université de

<sup>1</sup> G. Nicolis et I. Prigogine « Self Organization in Nonequilibrium Systems », Wiley (1977).

<sup>2</sup> « Cellular Oscillators », Eds M.J. Berridge, P.E. Rapp et J.E. Treherne, Cambridge University Press (1979).

<sup>3</sup> S. Veil, Actualités scientifiques et industrielles (1934).

l'Oregon. L'histoire du développement des réactions oscillantes est rapportée dans un ouvrage récent par A. Pacault et J.J. Perraud.<sup>4</sup>

Les premières réactions oscillantes avaient été découvertes par pur hasard. Bien à la fin des années 70, de nombreuses variantes des deux premières réactions fussent connues, il n'existait pas de méthode systématique pour découvrir des réactions chimiques oscillantes réellement nouvelles. Durant toutes ces années, la plupart des études sur les réactions oscillantes étaient menées en réacteur fermé. Nous savons maintenant que, dans ces conditions, la grande majorité des réactions atteignent leur état d'équilibre en un temps plus court qu'une période d'oscillation et qu'en conséquence de tels réacteurs sont inappropriés pour la recherche de nouvelles réactions oscillantes. Pour une démonstration spectaculaire de réaction oscillante voir **annexe 1**.

### **Des réacteurs continûment alimentés et agités**

Notre équipe au centre de recherche Paul Pascal à Bordeaux a été la première à faire un usage systématique de réacteurs ouverts dans l'étude des réactions oscillantes. Nous avons utilisé Des réacteurs de volume constant, vigoureusement brassés, pour assurer l'homogénéité des solutions, et alimentés en continu par des solutions de réactifs frais, la conception de ces réacteurs a été empruntée au génie chimique. Dans de tels systèmes, le comportement oscillant d'une réaction peut être maintenu tant que le réacteur est alimenté. On a pu ainsi, non seulement observer de nombreux comportements périodiques mais aussi des oscillations non périodiques (chaos déterministe) et des phénomènes de multistabilité (phénomènes de mémoire dynamique). L'utilisation de ces réacteurs continus agités a aussi permis de développer des méthodes pour découvrir de nombreuses autres réactions chimiques oscillantes dont la réaction entre les ions chlorite, iodure et l'acide malonique, dite réaction CIMA. Celle-ci a joué un rôle important dans les développements récents de structures spatiales chimiques. On compte maintenant une trentaine de familles de telles réactions totalisant plus de trois cents variantes. Elles sont essentiellement fondées sur la chimie des composés oxygénés des halogènes, du manganèse, du soufre et de certains composés azotés.<sup>5</sup>

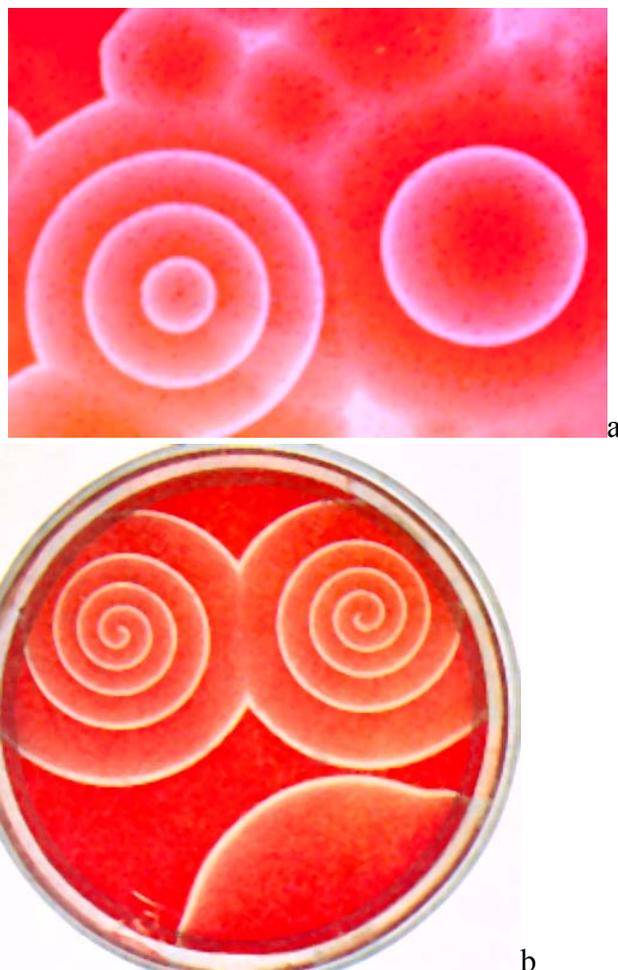
### **Les ondes chimiques et les réacteurs « spatiaux ouverts »**

Il est assez facile d'imaginer que, lorsqu'une solution chimique oscillante n'est plus rapidement uniformisée par brassage mécanique, l'on puisse, au moins temporairement, produire une différence de phase entre les différents points du système réactionnel et ainsi engendrer une onde de phase. Cette onde fait naître des différences de concentrations locales, qui peuvent être assez importantes. En principe, la diffusion moléculaire devrait graduellement estomper ces différences et, à terme, la solution devrait osciller uniformément, sans déphasage ; mais de telles inhomogénéités spatiales ne régressent pas toujours et des ondes peuvent subsister aussi longtemps le système réactionnel évolue suffisamment loin de l'équilibre. Dans certains cas ces ondes sont liées aux propriétés fortement relaxationnelles de certains états oscillants ou des états stationnaires voisins de ces états oscillants. Le mécanisme de propagation sans amortissement de ces ondes est associé à un phénomène d'amplification chimique locale des variations de concentration, elles-mêmes induites de proche en proche par la diffusion. Par analogie avec la propagation d'un stimulus le long d'un axone, on qualifie ces ondes « d'ondes d'excitabilité ». Lorsque des mélanges appropriés de la réaction BZ (**voir annexe 2**) sont répandus en couche mince dans une boîte de Pétri ces ondes d'excitabilité peuvent former des motifs soit en forme de « cible » (**figure 1a**) dont les anneaux s'éloignent du centre pendant que, périodiquement, un autre

<sup>4</sup> « Rythmes et formes en chimie », Que sais-je ? n°3235 (1997).

<sup>5</sup> « Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems », Eds. R.J. Field et M. Burger, Wiley interscience (1985).

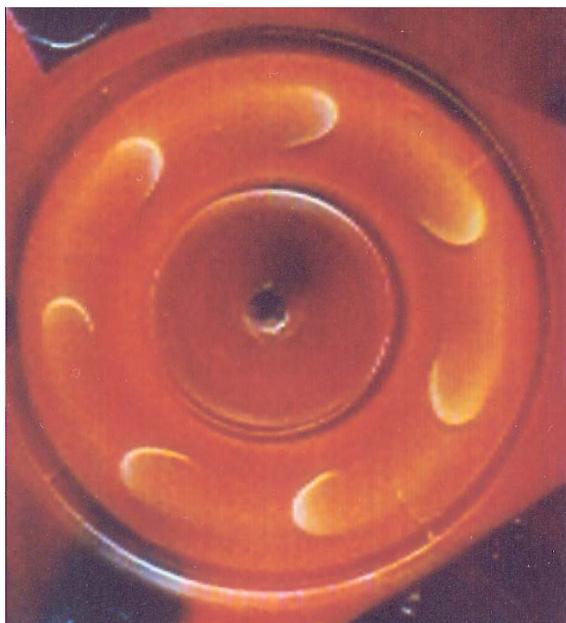
anneau émerge au centre de la « cible » ; soit en forme de spirale d'Archimède (**figure 1b**) obtenue par rupture volontaire ou non d'un front d'onde circulaire. Mais dans ces expériences en réacteur fermé le milieu évolue inexorablement vers son état d'équilibre thermodynamique et les ondes disparaissent au bout d'un temps plus ou moins court. Dans ces conditions, seules les propriétés les plus simples et les plus robustes de ces trains d'ondes pouvaient être examinées.



*Figure 1 : Ondes d'oxydation se propageant dans une solution de la réaction de Belousov-Zhabotinsky (BZ) pour des conditions où cette solution réactionnel est excitable ; a) Structures « cibles » b) Structure en spirales obtenues après rupture d'un front d'onde (image A.-T. Winfree).*

À partir du milieu des années 80, un petit nombre d'équipes dont la notre ont commencé à concevoir et construire différents réacteurs spatiaux ouverts. Ceux-ci devaient satisfaire à deux exigences apparemment contradictoires : alimenter en permanence des mélanges réactionnels en réactifs frais, en tous points, et éviter de créer des écoulements fluide qui perturberaient le transport diffusif des molécules. Ceci a été résolu en travaillant dans des réacteurs constitués par de minces blocs d'hydrogel (en forme de bande parallépipédique, d'anneau ou de disque) alimentés à l'intérieur par diffusion de réactifs à partir de faces opposées en contact avec des réservoirs de réactifs constamment renouvelés. Rappelons qu'un gel est généralement constitué d'un réseau plus ou moins lâche de longues chaînes entrelacées de polymères, l'ensemble étant gonflé par un solvant (comme dans nos gélatines alimentaires). Dans notre cas le polymère est soit de l'agarose soit du polyacrylamide tandis que le solvant est de l'eau. La finesse des mailles du gel permettent de nous affranchir de tout grand mouvement convectif sans faire opposition aux processus de diffusion.

La première réaction oscillante étudiée dans ce type de réacteur ouvert fut la réaction BZ. Des études effectuées à l'université d'Austin, dans des réacteurs ouverts constitués de minces disques de gel, ont montré l'extraordinaire complexité de la dynamique des cœurs des ondes spirales, dynamique prévue depuis déjà de nombreuses années par les théoriciens mais mal contrôlés dans les expériences antérieures. Pour notre part, nous avons, étudié avec cette même réaction de nouvelles formes d'ondes d'excitation, dans un réacteur constitué d'un anneau plat de gel. Celles-ci ont alors une forme de fer à cheval et tournent perpétuellement en rond le long de la partie médiane de l'anneau, comme illustré dans la **figure 2**. Nous avons appelé « excylons » ce type d'ondes d'excitation tournant comme un carrousel. Ces ondes sont généralement de forme identique et réparties de façon équidistantes le long de l'anneau. Toutefois, la symétrie de l'ensemble peut être inférieure au nombre des ondes et même varier au cours du temps de façon très complexe.



*Figure 2 : Excylons : Train de sept ondes d'excitation de la réaction BZ tournant indéfiniment dans un réacteur en forme d'anneau plat alimenté en réactif par diffusion à partir de ses bords intérieur et extérieur.*

### **Les motifs chimiques immobiles**

Tous les motifs chimiques qui bougent reposent sur des instabilités qui agissent dans le temps mais il existe d'autres mécanismes d'auto organisation qui eux sont indépendants du temps et engendrent des motifs chimiques stationnaires. Un tel mécanisme d'apparition spontané de structures spatiales chimiques stationnaires fut proposé clairement pour la première fois en 1952 par le mathématicien anglais Alan Turing, dans un mémoire resté fameux et intitulé *Les bases chimiques de la morphogenèse*. Alan Turing est avant tout célèbre pour avoir décrypté les codes secrets des armées du III<sup>e</sup> Reich. Dans ce but, il a conçu et construit, en 1943, le premier ordinateur électronique, *Colossus*. Pour ce fait et pour ses études de logique, il est considéré à juste titre comme l'un des pères de l'informatique. Grâce à son article de 1952 cité plus haut, Alan Turing est aussi l'un des pères de la biologie théorique moderne. Dans ce travail, Turing propose un mécanisme ingénieux d'apparition de formes fondé sur la synergie entre réactions chimiques et processus de diffusion.

Le secret des structures proposées par Turing réside dans la cinétique non linéaire de la réaction associée à des différences de diffusivité des espèces chimiques mises en œuvre. Plus précisément, l'inhibiteur doit diffuser plus vite que l'activateur. Ces conditions, assez difficiles à réunir dans les milieux chimiques classiques, sont fréquentes dans les systèmes biologiques où processus d'auto activation et d'inhibition sont la règle, et où certaines molécules diffusent plus difficilement que d'autres du fait de leur très grande différence de masse ou de leur forte interaction avec le milieu. Les structures stationnaires obtenues résultent d'un bilan équilibré (d'un « équilibre dynamique ») entre vitesse de transformation chimique et vitesse de diffusion des constituants de la réaction. Ce ne sont pas, comme les cristaux, des structures d'équilibre. Quand on cesse de fournir des réactifs, la réaction s'épuise, le caractère homogénéisant de la diffusion reprend ses droits et les structures s'effacent.

Toutes les réactions chimiques oscillantes peuvent a priori satisfaire aux conditions cinétiques nécessaires à l'apparition de structures de Turing sauf que dans toutes les réactions non biologiques connues les espèces mises en jeu sont de faible masse moléculaire et, en solution, ont toutes un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. La nécessaire différence entre les coefficients de diffusion des composés activateurs et inhibiteurs ne peuvent donc pas être directement satisfaites. Heureusement dans les systèmes chimiques à plus de deux variables la conditions n'est pas aussi restrictive. En fait, il suffit que la « diffusion apparente » de l'activateur soit plus faible que celle de l'inhibiteur. Cette subtilité n'a pas été clairement réalisée avant la première mise en évidence expérimentale de structures de Turing, en 1989, par notre équipe près de quarante ans après leur prédictions par Turing.<sup>6</sup>

On sait maintenant que le mécanisme de Turing fondé sur une activation locale couplée à une inhibition à longue portée est en fait un mécanisme assez répandu dans de nombreux autres domaines que la chimie. Il fournit une explication simple à un grand nombre de motifs que nous observons dans la nature et au laboratoire. Cette instabilité créatrice d'ordre brise la symétrie de translation de l'état initial pour donner naissance à une auto-organisation spatiale. Dans un système à une dimension celle-ci se présente sous la forme d'un alignement de pics d'activateur régulièrement espacés. La distance moyenne entre les pics est déterminée par des paramètres intrinsèques tels que les constantes cinétiques ou les coefficients de diffusion. Cette propriété différencie les structures de Turing d'un grand nombre de structures dissipatives comme par exemple les cellules convectives observées en hydrodynamique dont la longueur d'onde caractéristique est fixée par les dimensions géométriques du système. Selon la dimension de l'espace une plus ou moins grande variété de solutions géométriques sont possibles. À deux dimensions on prévoit aussi bien des taches réparties en motifs hexagonaux que des bandes. À trois dimensions, les structurations spatiales prédites théoriquement sont des feuillettes parallèles, des réseaux de prismatiques hexagonaux de colonnes ainsi qu'un « cristal chimique dissipatif » dans lequel les maxima de concentration occupent les nœuds d'un réseau cubique centré. De telles organisations spatiales supra-moléculaires peuvent également apparaître dans des systèmes à l'équilibre thermodynamique comme dans les alliages polymères ou les cristaux liquides mais dans ce cas, la taille des motifs est intimement liée aux dimensions des molécules constitutives. Les structures chimiques de Turing n'ont par contre aucune relation de taille avec celles des molécules mise en jeu !

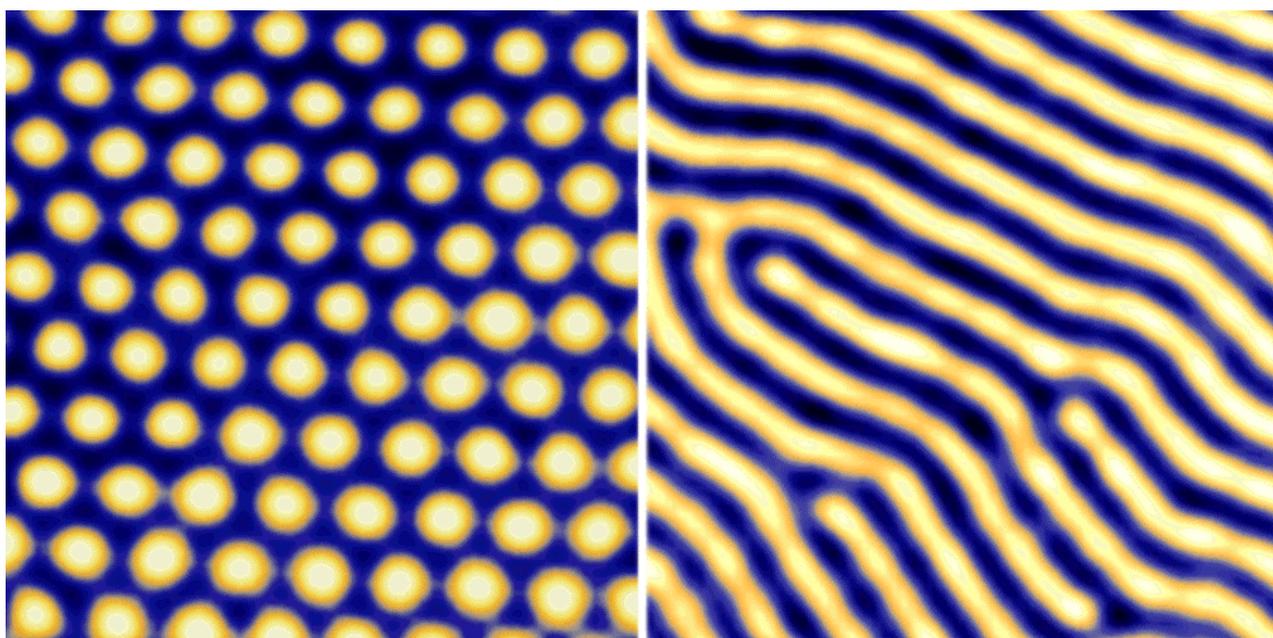
Dans la réaction CIMA, utilisée dans la première mise en évidence de structures de Turing les espèces jouant les principaux rôles d'activateur et d'inhibiteur sont respectivement les ions iodure et les ions chlorite. Le gel était imprégné d'amidon, indicateur coloré qui, en présence d'iode et d'iodure, forme un complexe bleu quand la concentration de l'iodure dépasse un certain seuil. Or l'amidon est une très grosse molécule qui reste bloqué entre les mailles du gel ; sa diffusivité est alors très inférieure à celle des autres espèces solvatées. Quand l'iodure se complexe

---

<sup>6</sup> « Chemical Waves and Patterns », Eds. R. Kapral et K. Showalter, Kluwer Academic Publisher (1994).

à l'amidon, sa diffusivité effective s'en trouve fortement réduite par rapport aux autres espèces de faible masse moléculaire, sans interaction avec l'amidon, et la boucle est bouclée : la formation sélective d'un complexe réversible et immobile de l'activateur de la réaction oscillante introduit *de facto* la différence de diffusivité nécessaire à l'émergence de structures de Turing.

Les expériences, conduites dans des réacteur « à disque de gel », produisent entre autre les magnifiques réseaux hexagonaux de taches, ou bandes parallèles prévus par la théorie, comme cela est illustré dans la **figure 3**. Ces organisations se sont développées spontanément au-delà d'une valeur critique des concentrations dans les flux d'alimentation des réservoirs dont les contenus sont en contact avec la pièce de gel. Elles brisent uniformité de l'alimentation imposée sur les faces du disque à l'intérieur desquelles elles se développent, phénomène caractéristique des structures prévues par Turing.

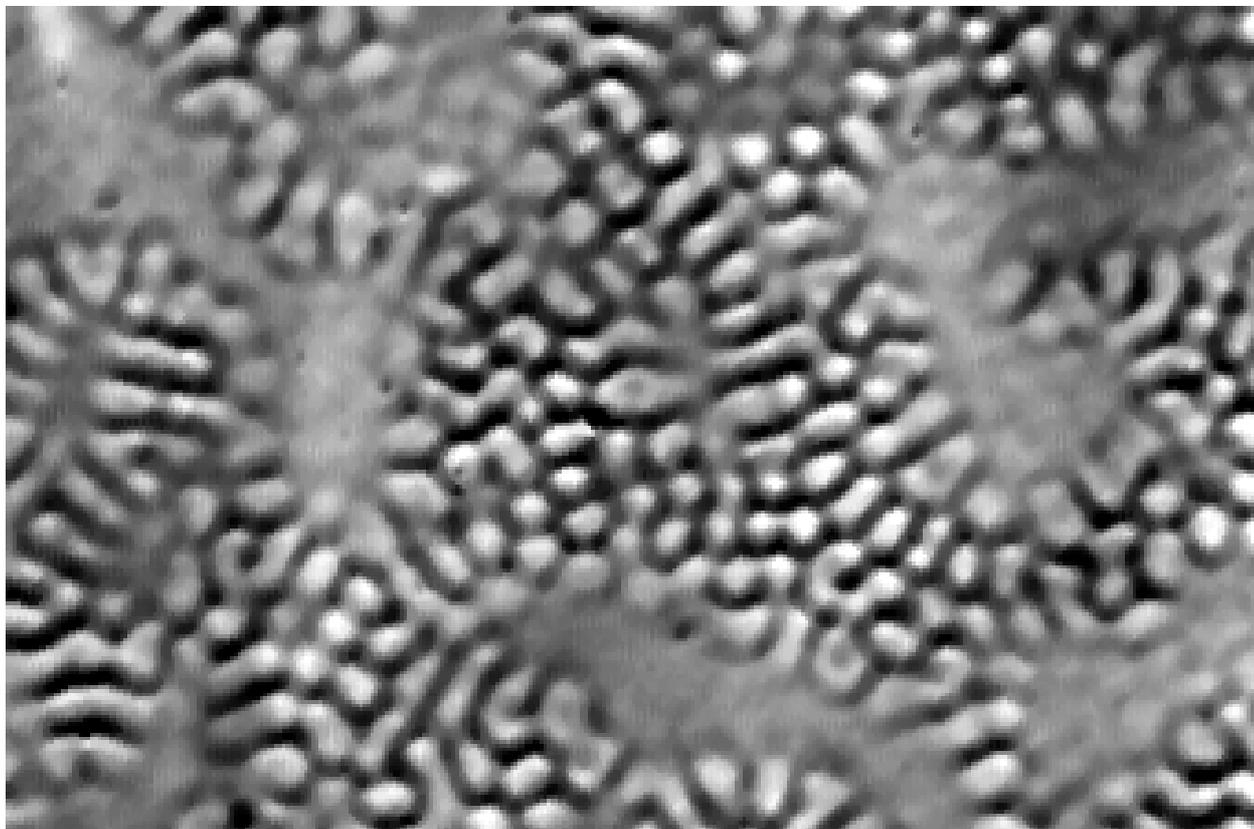


*Figure 3 : Motifs chimiques stationnaires, dits de Turing, observés dans un réacteur spatial ouvert, constitué d'un disque de gel d'agarose, lors que celui-ci est alimenté en permanence par des solutions de chlorite et iodure de potassium et d'acide malonique en présence d'amidon, un indicateur coloré d'iodométrie. Les réactifs sont amenés uniformément à la surface du disque. Les motifs de taches formant un réseau hexagonal ou en bandes parallèles se développent spontanément au-delà de certaines valeurs critiques de la concentration des réactifs dans les solutions d'alimentation. La sélection du motif dépend aussi de cette variable de contrôle. Les changements de couleur du jaune au bleu traduisent les modulations spontanées de la concentration des ions iodure qui se développent à l'intérieur du gel.*

### **Intermittences spatio-temporelles et fleurs chimiques**

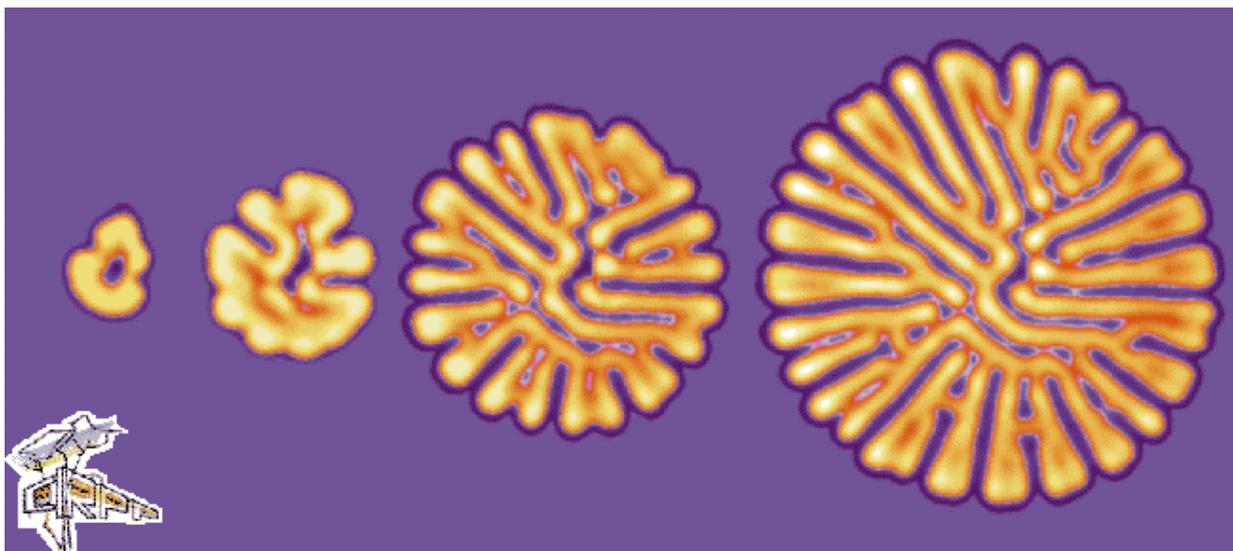
Les systèmes chimiques, de par leur aptitude à s'organiser spontanément à la fois dans le temps et dans l'espace offrent une panoplie très riche de comportements possibles, du fait d'interactions entre différentes classes d'auto organisations. La réaction CIMA peut non seulement produire des structures stationnaires de Turing mais aussi pour d'autres valeurs des paramètres chimiques des structures d'ondes. Ces deux instabilités peuvent occuper des domaines adjacents du diagramme d'état du système de réaction-diffusion. Au voisinage des frontières entre ces deux types de structures les instabilités spatiales et oscillantes peuvent se combiner pour faire émerger

des comportements dynamiques inédits ou oscillations et structures stationnaires se partagent l'espace de façon apparemment aléatoire dans le temps et dans l'espace pour donner naissance à ce que les spécialistes dénomment de l'intermittence spatio-temporelle. La **figure 4** présente un instantané d'une telle distribution où les zones purement oscillantes qui apparaissent lisses, s'enchevêtrent dans des zones structurées de Turing à l'organisation très tourmentée.



*Figure 4 : Intermittence spatio-temporelle : Motif irrégulier, en perpétuel mouvement, résultant de la synergie entre l'instabilité spatiale de Turing et l'instabilité oscillante dans la réaction CIMA conduite dans un réacteur spatial ouvert.*

On sait aussi que les systèmes chimiques avec rétroaction présentent très souvent, quand ils sont maintenus hors d'équilibre, des bistabilités entre différents états homogènes. Dans ce cas d'autres types d'organisations spatiales peuvent apparaître et se combiner avec l'instabilité de Turing et engendrer soit des croissances de structures par division de tache, rappelant des division cellulaires, soit le déploiement de magnifiques motifs floraux transitoires lors de la naissance d'une structure de Turing en bandes (**voir figure 5**).



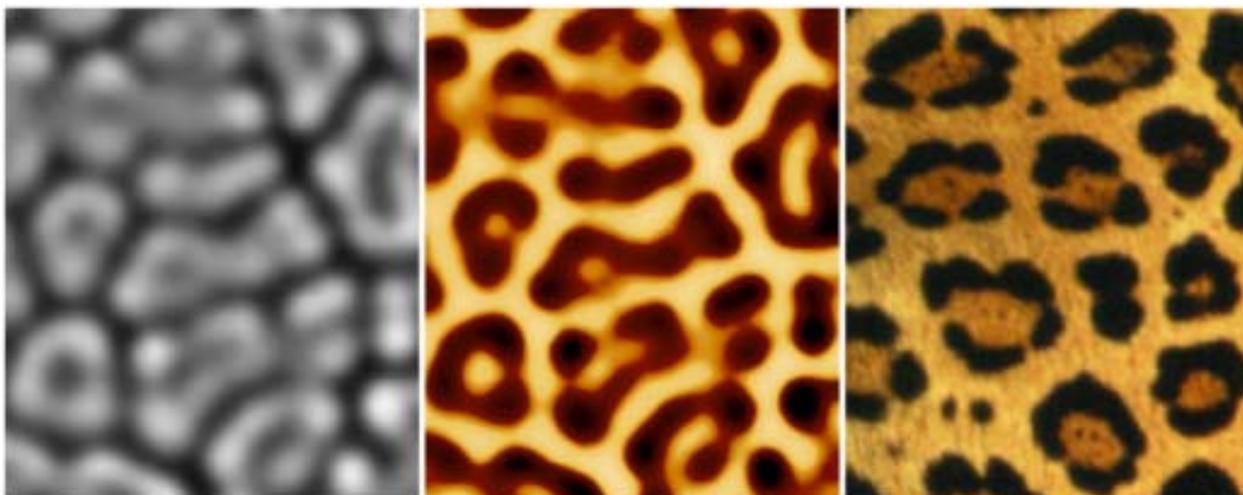
*Figure 5 : Motif floral au cour du développement d'une structure de Turing en bande dans des conditions où l'instabilité de Turing interagit avec une autre instabilité, « instabilité latérale de front » Les images successives correspondent au même motif à des stades différents de son développement.*

### **Universalité et motifs biologiques**

La très grande variété des phénomènes d'auto organisation spontanée dans les systèmes chimiques récompense largement les chercheurs qui se penchent sur la dynamique de ces systèmes hors d'équilibre. Au-delà de la production de belles images, l'étude des motifs chimiques permet également d'aborder la question plus philosophique de l'universalité des formes qui apparaissent dans la nature. En effet, on remarque que de nombreuses organisations spatiales et temporelles obéissent dans la nature souvent aux mêmes symétries (motifs sur le pelage des mammifères ou sur les coquillages, spirales en phyllotaxie). Il est tentant de penser que tous ces comportements sont régis par les mêmes lois fondamentales. Il ne faut certainement pas généraliser à outrance. Néanmoins, il est certain que les mécanismes décrits ici et qui sous-tendent les instabilités créatrices de formes se retrouvent dans d'autres domaines que les systèmes de réaction-diffusion. En effet, les processus d'activation et d'inhibition à la base des motifs chimiques ont des équivalents dans des domaines aussi variés que l'hydrodynamique, l'optique, la catalyse hétérogène et les semi-conducteurs par exemple. De même, à l'équilibre thermodynamique, la compétition entre forces antagonistes telles qu'une attraction à courte portée et une répulsion à grande distance peut donner naissance aux motifs en forme de labyrinthe que l'on observe dans les films magnétiques et les couches de ferrofluides. Le concept unificateur de ces diverses observations est celui de brisure de symétrie : ce qui compte d'abord c'est la diminution du nombre de symétries du système lors de la transition. Le détail du mécanisme physique, chimique ou autre à la base de l'instabilité devient alors secondaire car la nouvelle structuration peut être décrite en termes de la seule amplitude de la structure périodique par rapport à celle de l'état uniforme de référence. Les équations mathématiques décrivant l'évolution de cette amplitude prennent une forme universelle qui dépend uniquement des types de symétries brisées quand le système uniforme et stationnaire devient instable. C'est un peu magique de pouvoir ainsi unifier l'auto organisation de systèmes très différents en terme d'un même formalisme. Notons toutefois que dans le détail les différents systèmes peuvent présenter leurs spécificité mais il faut alors approfondir l'analyse.

La création de formes dans les systèmes chimiques trouve un grand intérêt dans toutes les applications impliquant une réactivité qui soit fonction de la localisation dans le système considéré. Il ne faut pas oublier que la chimie, on dira communément la biochimie, est à l'œuvre dans les êtres vivants et de nombreux chercheurs suggèrent que les processus de réaction-diffusion joueraient un rôle dans le développement de formes et de motifs chez les embryons, ce qu'on appelle la morphogenèse. Cette idée était d'ailleurs la motivation initiale de Turing.

Dans la partie la plus popularisée de ses travaux, J.D. Murray autre mathématicien britannique, s'efforce de rendre compte de la diversité des motifs sur le pelage des mammifères : par exemple rayures du zèbre, taches du léopard. Pour lui, l'organisation en taches ou en bandes serait liée à une distribution spatiale de la concentration d'un morphogène. Cette distribution résulterait d'une instabilité de réaction-diffusion de type Turing et constituerait un pré-motif, formé très tôt au cours du développement embryonnaire. Celui-ci serait figé puis « lu » à un stade ultérieur. Le motif final sur le pelage des mammifères ne ferait que refléter ce pré-motif : la forte ou la faible concentration de morphogène, suivant la position considérée dans le pré-motif, influencerait la localisation ultérieure des mélanocytes (cellules sécrétrices du pigment, la mélanine)<sup>7</sup>. La **figure 6** compare un motif chimique complexe que nous pouvons facilement reproduire dans nos réacteurs spatiaux ouverts avec les motifs du pelage du léopard, la similitude est quelque fois saisissante.



*Figure 6 : Analogie biologique : Motif chimique complexe pouvant simuler des motifs observés sur la fourrure du léopard lors la réaction CIMA est mise en œuvre dans un réacteur spatial ouvert. L'image de gauche est le résultat brute de l'expérience de chimie, l'image centrale correspond à la colorisation de l'observation expérimentale, l'image de droite correspond au dos d'un léopard.*

D'une façon similaire Hans Meinhardt, biologiste théoricien allemand, est capable de reproduire avec une étonnante similitude les motifs les plus complexité observés sur une grande variété de coquillages à partir de modèles des réaction-diffusion fondés sur ce qui est connu de la physiologie des mollusques et des mécanismes de sécrétion des coquilles et des pigments.<sup>8</sup>

Aussi troublant que puissent être les analogies, elles n'en constituent pas des preuves des mécanismes mis en œuvre. Comme nous l'avons vu le caractère universel des instabilités brisant les symétries ne permettent pas de les attribuer de façon univoque à un mécanisme particulier mais seulement que le modèle mathématique ou expérimental appartient à la même classe

<sup>7</sup> J.D. Murray, « Mathematical biology », Springer (1993).

<sup>8</sup> H. Meinhardt, « The algorithmic Beauty of Sea Shells », Spriger (1995).

d'instabilité. Les approches en termes de systèmes de réaction-diffusion des systèmes biologiques ne peuvent être considérés que comme des approches minimales ou simplifiées servant de support à la réflexion. Dans les systèmes biologiques réels bien d'autres mécanismes physiques sont connus pour intervenir dans les processus de morphogenèse telles que la tension superficielle, l'élasticité des tissus, la pression capillaire, les champs électriques et le champ gravitationnel. Toutes choses qui peuvent rendre le système encore plus non linéaire donc élargissant singulièrement les différentes voies pour que ces systèmes s'organisent spontanément dans le temps et dans l'espace. Le dernier mot aux biologistes pour l'identification des couples antagonistes agissant respectivement comme activateur local et comme inhibiteur à longue portée, c'est un travail qui est encore loin d'être achevé.

### Annexes : expériences de chimie

**Recette 1** : Réaction chimique oscillante. Cette réaction initialement proposée par T.S. Briggs et C.W. Raucher<sup>9</sup> produit de spectaculaires changements périodiques de couleur de l'incolore au jaune-orangé puis au bleu. Préparer les trois solutions de base suivantes puis mélanger des volumes égaux de ces trois solutions dans un flacon :

Solution 1 – eau oxygénée  $[H_2O_2]=3,2M$  + acide perchlorique  $[HClO_4]=0,17M$

Solution 2 – acide malonique  $[CH_2(COOH)_2]=0,15M$  + sulfate de manganèse  $[MnSO_4]=0,024M$  + [Thiodène]=20g/litres, indicateur coloré de iodométrie dérivé de l'amidon fabriqué par Prolabo

Solution 3 – iodate de potassium  $[KIO_3]=0,14M$

Ne pas boucher le flacon durant l'expérience car il se produit un fort dégagement d'oxygène

**Recette 2** : Structures spatiales – ondes d'excitabilité de la réaction BZ. Des structures « cibles » ou « spirales » peuvent être obtenues en mélangeant, dans les proportions les instructions indiquées, les solutions suivantes :

Solution 1 – bromate de potassium  $[KBrO_3]=0,6M$  + acide sulfurique  $[H_2SO_4]=0,6M$

Solution 2 – acide malonique  $CH_2(COOH)_2=0,48M$

Solution 3 – bromure de potassium  $[KBr]=0,007M$

Solution 4 – ferroïne, indicateur redox solution commerciale à 0,025M

Mélanger dans un flacon les volumes suivants (en  $cm^3$ ) des différentes solutions 14 de 1, 7 de 2, 2 de 3. Boucher le flacon. Il se forme alors du brome reconnaissable à sa couleur brune. Continuer à agiter jusqu'à disparition de toute coloration brune puis seulement ajouter  $1cm^3$  de 4. Verser le mélange rouge sombre en couche mince (1mm d'épaisseur environ) dans une boîte de Pétri. Recouvrir la boîte d'une plaque transparente pour éviter les courants d'air. Observer les ondes bleues apparaître après quelques minutes. « Déchirer » ces ondes pour obtenir des spirales

<sup>9</sup> T.S. Briggs et C.W. Raucher, J. Chem. Educ. 496,50,1973.