



Le froid qui accélère

Des réactions chimiques en phase gazeuse s'accroissent quand la température baisse!

Les marmottes hibernent lorsqu'il fait froid. Les espèces chimiques aussi. C'est du moins ce que laisse penser la loi d'Arrhénius, selon laquelle la vitesse des réactions chimiques décroît avec la température. Cette loi, vérifiée pour la majorité des réactions, est mise en défaut pour certaines réactions en phase gazeuse entre des espèces neutres à très basses températures, comme viennent de le montrer expérimentalement Bertrand Rowe, André Canosa et leurs collègues du Laboratoire d'astrochimie expérimentale de l'Université de Rennes, en collaboration avec le groupe dirigé par Ian Smith, de l'Université de Birmingham. Cette découverte bouleverse la chimie des milieux interstellaires, car les températures qui règnent dans certaines régions de l'espace sont très basses. Elle a aussi valu à ses inventeurs le Prix Descartes, qui récompense chaque année des découvertes issues d'une collaboration européenne.

Avec le froid, les molécules ralentissent et les vitesses des réactions chimiques diminuent. Pourtant, paradoxalement, au-dessous de 20 kelvins, certaines réactions s'accroissent. Ce résultat était prédit par la théorie, mais la démonstration expérimentale tardait. En effet, dans une enceinte d'expérimentation refroidie à dix kelvins, les gaz se condensent sur les parois refroidies, à l'exception d'un très petit nombre d'espèces, notamment l'hydrogène et l'hélium. Collées contre les parois, les espèces ne peuvent plus réagir. Une autre technique permet de refroidir le gaz : il suffit de le détendre à très grande vitesse. On le comprime d'abord dans un réservoir, puis on le laisse s'échapper par un minuscule orifice vers une chambre maintenue sous vide. Le gaz s'écoule à une vitesse supérieure à la vitesse du son et se refroidit à moins de 20 kelvins par une brusque détente. Les

espèces gazeuses sont libres de réagir. Toutefois, cet écoulement gazeux présente des gradients thermiques trop élevés pour que l'on puisse y mesurer des vitesses de réaction.

B. Rowe a créé des écoulements supersoniques uniformes en température, grâce à une technique inspirée des essais de maquettes aéronautiques en soufflerie. Il a placé sur l'orifice un embout, qui fait converger, puis diverger le gaz. En adaptant la forme de la tuyère à chaque gaz, il obtient des écoulements supersoniques uniformes en température sur une longueur de dix centimètres à un mètre. Pour créer les radicaux que l'on souhaite étudier, un laser à impulsions, dirigé sur l'axe de l'écoulement du gaz, casse les molécules précurseurs de ces espèces. Un second laser les excite à intervalles de temps réguliers et des photomètres mesurent la fluorescence, c'est-à-dire l'émission de photons quand le radical se désexcite. Le nombre de photons renseigne directement sur le nombre de radicaux présents. S'ils se réagissent pas, alors le nombre de photons ne varie pas. Sinon, le nombre de photons diminue. Il est proportionnel au nombre de radicaux qui n'ont pas réagi et sert d'indicateur de la cinétique de réaction.

D'après des dizaines d'expériences menées avec différents radicaux, la vitesse de réaction augmente souvent quand la température décroît! Comment l'expliquer? Les vitesses étant plus lentes, les espèces restent plus longtemps à proximité l'une de l'autre, ce qui favoriserait la formation de complexes intermédiaires et des molécules finales.

Ce résultat bouleverse l'astrochimie des milieux interstellaires. Ces milieux sont hétérogènes. Les régions les plus chaudes atteignent une température de près d'un million de degrés Celsius. Elles sont presque désertes. En revanche, dans les régions froides, la température ne dépasse pas 10 kelvins. Ces régions contiennent des nuages denses, qui sont les lieux de naissance des étoiles. Les astronomes y ont répertorié plus de 100 types de molécules. L'hydrogène et l'hélium constituent 99,9 pour cent de la composition, mais des molécules plus complexes, combinant 13 atomes, ont aussi été détectées. Jusqu'à présent, les astronomes pensaient que la chimie interstellaire reposait surtout sur des réactions entre des molécules et des ions provenant de l'ionisation des molécules par les rayons cosmiques. Les expériences menées par les équipes de Rennes et de Birmingham, montrent que de nombreuses réactions entre molécules neutres se produisent. Les expériences se poursuivent, l'enjeu restant de comprendre la formation des molécules de plus en plus complexes.

L'ADN en direct

Première observation du repliement d'une molécule d'ADN en temps réel.

Chez tous les organismes vivants, à l'exception des virus et des bactéries, le matériel génétique est localisé dans le noyau des cellules sous forme de chromatine, une structure complexe qui ressemble à un collier de perles. L'organisation de la chromatine change selon les besoins des cellules : au moment de la division cellulaire, elle se condense sous la forme de chromosomes. À l'inverse, lorsqu'un gène doit être exprimé ou réparé, la chromatine se déplie localement pour faciliter l'accès des protéines chargées d'effectuer ces opérations. Afin de percer les secrets de l'organisation de la chromatine, l'équipe de Jean-Louis Viovy, en collaboration avec celle de Geneviève Almouzni, toutes deux à l'Institut Curie, ont élaboré un dispositif expérimental qui permet de visualiser en temps réel le repliement d'une molécule d'ADN sous forme de chromatine.

Déployée, la molécule d'ADN contenue dans chaque chromosome humain serait capable d'encercler plusieurs milliers de fois le noyau d'une cellule (l'ADN d'un chromosome humain mesure un mètre de longueur). Chaque perle de la structure en collier de la chromatine est nommée nucléosome. Elle est constituée d'une région de l'ADN génomique, enroulée autour d'un cœur formé de huit protéines, les histones. Dans notre système, nous greffons de courts fragments d'ADN (16 micromètres de longueur) par une de leurs extrémités sur une lamelle de microscope. La lamelle sert de base à une petite cuve transparente où l'on



La molécule d'ADN, attachée ici par son extrémité droite, est entraînée par le flux de liquide qui s'écoule de droite à gauche (1). On ajoute alors au liquide des protéines concentrées. L'extrémité libre de la molécule commence à se replier (2) et, au bout de 60 secondes, l'ADN est complètement replié en une pelote compacte de chromatine (3).