



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).

peut observer les fragments d'ADN au microscope.

Ces fragments sont préalablement marqués par une molécule fluorescente, qui se fixe sur toute leur longueur. Lorsque les molécules d'ADN évoluent librement, elles sont brassées par un mouvement d'agitation aléatoire (le mouvement brownien) et se replient en une pelote lâche autour de leur point d'ancrage. Lorsqu'on crée un flux de liquide dans la cuve, les molécules d'ADN se déplient et sont étirées dans le sens de l'écoulement. Pour étudier le mécanisme d'assemblage de l'ADN en chromatine, nous avons ajouté dans la cuve des extraits riches en protéines, qui contiennent notamment les histones et les facteurs d'assemblage nécessaires à l'organisation de l'ADN en chromatine.

En présence de ces extraits protéiques, et malgré la force de cisaillement, les molécules d'ADN commencent rapidement à s'enrouler, par leur bout libre, jusqu'à l'extrémité liée à la lamelle. À l'aide d'un microscope à force atomique, qui permet d'explorer des surfaces à l'échelle de l'atome, nous avons étudié la structure de l'ADN en fin de condensation : elle ressemble beaucoup à la structure de la chromatine que l'on extrait directement des cellules. Nous avons ainsi modélisé la formation des nucléosomes et mesuré les constantes cinétiques des réactions chimiques associées : d'après notre modèle, l'ADN ne s'enroule autour des histones, qui constitueront le cœur du nucléosome, que lorsque ces histones sont déjà parfaitement assemblés.

L'organisation de l'ADN en chromatine joue un rôle important dans la régulation de l'expression des gènes. Il est donc primordial pour les cellules que cette structure soit conservée au cours des différents événements où l'ADN est concerné : la division cellulaire, la synthèse des protéines, ou la réparation de l'ADN. Ainsi, la dynamique d'assemblage et de désassemblage de la chromatine est la clé du maintien de l'intégrité fonctionnelle du génome. Notre méthode permettra d'étudier les différentes molécules qui participent à ces mécanismes. On espère établir un catalogue des agents nécessaires au maintien de l'intégrité du génome ; étudier l'organisation de l'ADN lorsque celui-ci subit des lésions, par exemple celles que l'on observe dans les maladies génétiques ou dans les cancers ; enfin, préciser les mécanismes de diverses maladies liées à l'instabilité chromosomique, telle la maladie de Fanconi, rare, mais responsable de malformations multiples.

Benoît LADOUX, Physico-chimie et séparation de l'ADN, Institut Curie-CNRS

L'intérieur de la neige

La microstructure de la neige a été photographiée aux rayons X.

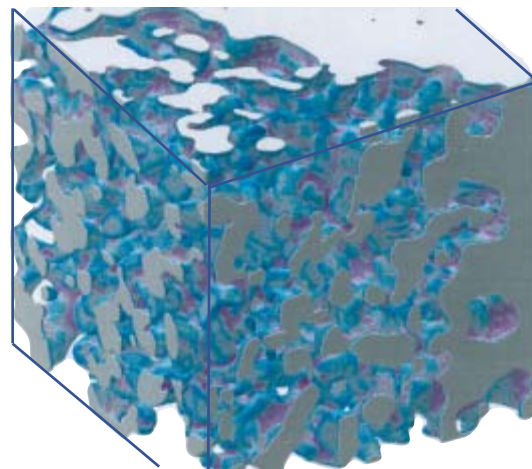
La neige ressemble-t-elle plus à un tas de billes ou à une éponge ? À l'un et à l'autre, répondent les physiciens du Centre d'études de la neige de Météo-France, à Grenoble, d'après des images de la microstructure de la neige obtenues au synchrotron de Grenoble. La neige fraîche est un enchevêtrement des cristaux de glace. Sa structure évolue en fonction de la température et de l'humidité. Les particules de glace grossissent, soit par diffusion de la vapeur d'eau dans la neige sèche (quand la température est négative), soit par échange de molécules d'eau à l'état liquide ou à l'état de glace dans la neige humide (quand la température est proche de 0 °C). La forme, l'arrangement des grains et leurs liaisons déterminent les propriétés mécaniques des couches de neige. Or une couche fragile, ou mal ancrée aux couches déjà déposées, constitue un maillon faible dans le manteau neigeux. Elle risque de se détacher et de déclencher une avalanche. L'étude de la microstructure de la neige est déterminante pour que l'on puisse expliquer les avalanches et, peut-être, les prévoir.

Pourquoi utilise-t-on un rayonnement synchrotron pour étudier quelques centimètres cube de neige ? Jusqu'à présent, les techniques utilisées ne fournissaient, sur la structure de la neige, que des valeurs moyennes sur des volumes importants : on perdait toute information sur la structure fine. Au contraire, le synchrotron fournit des images très précises de la structure des différents grains qui constituent une couche neigeuse. Dans un synchrotron, des électrons sont accélérés et déviés, et cette déviation s'accompagne de l'émission d'un rayonnement X qui sert à l'observation des échantillons. Ce rayonnement chauffe les échantillons, mais la taille de la zone chauffée ne dépasse pas un micromètre. Pour éviter la fusion des zones proches de la zone chaude, on maintient la neige à -50 °C pendant l'expérience.

Les rayons qui traversent la neige sans être absorbés sont détectés et à partir des images du cœur de l'échantillon enregistrées sous différentes incidences, un logiciel reconstruit l'objet en relief et fournit des images dont la résolution est proche de dix micromètres. Pour la première fois, on a observé la microstructure de différentes neiges (plus ou moins sèches ou humides) : on a cartographié le « relief » interne d'un échantillon de glace. On a constaté que le rayon

de courbure local de la structure interne de la neige change (la courbure est positive pour une surface arrondie, comme une bille, et négative pour une surface en creux, tels les pores d'une éponge). Plus la courbure est élevée, plus l'eau s'évapore : les métamorphoses de la neige dépendent de cette courbure locale. Par exemple, dans le cas d'une couche de neige sèche, à faible gradient thermique (la température est homogène dans la couche), la neige s'organise en un enchevêtrement de grains et de pores, une configuration intermédiaire entre une éponge (courbures négatives presque partout) et un tas de billes (courbures positives presque partout).

Les physiciens ont évalué la courbure de la glace en tout point de l'échantillon analysé, à partir des images obtenues avec le synchrotron. Les valeurs des courbures calculées varient d'un point à l'autre, ce qui montre bien que les aspérités (billes) jouxtent les creux (éponge) dans la neige. L'analyse a été réalisée sur un échantillon à un moment précis. L'enjeu est de prévoir l'évolution d'une telle couche dans le temps. Maintenant qu'ils ont découvert la structure intime de la neige, les physiciens vont établir des modèles d'évolution d'une couche de neige en fonction des paramètres extérieurs (les variations de température et d'humidité) ; ils vont modéliser la diffusion de vapeur au sein de la neige, les transferts thermiques, les métamorphoses des différentes microstructures neigeuses. Ils espèrent en déduire comment une couche de neige se transforme et, par conséquent, comment ses liens avec les couches sous-jacentes changent. Peut-être saura-t-on alors prévoir le moment où une couche superficielle instable se détachera de son support.



Cet échantillon de neige observé aux rayons X révèle des courbures locales positives en forme de billes (en bleu) et des courbures locales négatives (en rose) en creux. La répartition des courbures locales influe sur le comportement global d'une couche de neige.

Centre Météo-France
Grenoble