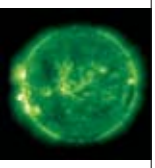
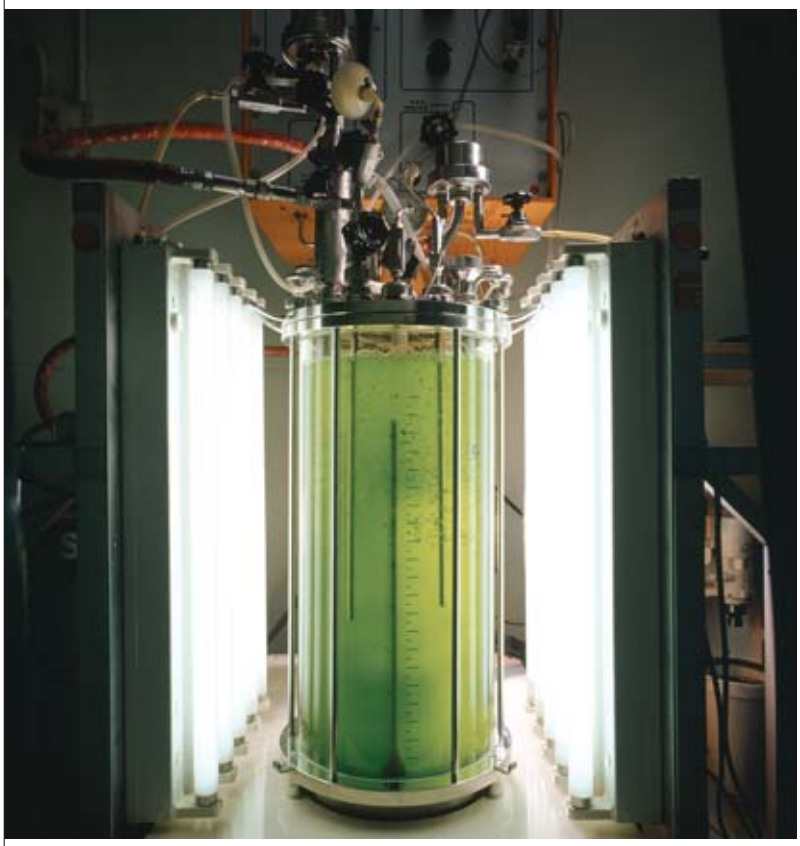


Premiers organismes capables de réaliser la photosynthèse, les cyanobactéries apparurent dans l'océan primordial du Précambrien il y a plus de trois milliards d'années. En utilisant l'énergie solaire, elles produisirent de l'oxygène qui s'accumula lentement, entraînant une véritable "révolution dans l'évolution". L'enrichissement en oxygène de l'atmosphère primitive conduisit à la création de la couche d'ozone, qui protège la Terre des rayonnements solaires ultraviolets, et provoqua des modifications du climat et de la composition de la croûte terrestre. Ces changements ont permis une colonisation des continents par de nouvelles formes de vie animale et végétale. Les végétaux, qui fabriquent leur matière organique à partir de substances minérales qu'ils puisent dans le sol ou dans le milieu aquatique, sont capables de se développer dans les endroits les plus reculés du globe et même sur des sols pollués.

La photosynthèse, une chimie verte enclenchée par l'énergie solaire

Photosynthèse et production d'oxygène



Antoine Gonin/CEA

Fermenteur de culture de cyanobactéries servant aux études biophysiques sur la photosynthèse. L'intensité de la lumière à laquelle ces organismes sont exposés augmente au fur et à mesure du cycle de croissance. Le liquide est centrifugé pour récupérer les cellules. Les enzymes photosynthétiques intéressantes seront isolées et purifiées grâce à l'utilisation de détergents. Des organismes **mutants** peuvent également être cultivés.

Du soleil, de l'eau et du gaz carbonique, voici les quelques ingrédients dont se contentent les organismes photosynthétiques. Des recherches visant à mieux comprendre les mécanismes physiques et chimiques à la base du très haut rendement de la photosynthèse, cette chimie verte qui alimente le monde vivant, ont pour objectifs principaux la mise au point de systèmes photosynthétiques artificiels et la production d'hydrogène, vecteur énergétique du futur.

La **photosynthèse** est le processus biologique mis en œuvre par les plantes, les algues et certaines **bactéries** pour convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique indispensable aux espèces vivantes (encadré E, ***Le processus de photosynthèse***, p. 90). La partie photophysique du processus correspond à l'absorption de l'énergie solaire par les **chlorophylles**, le colorant vert des feuilles des végétaux. Au sein de la cellule végétale, les chlorophylles sont portées par des **protéines** membranaires et sont organisées en réseaux collecteurs, les **antennes**, pour que, d'une part, le plus grand nombre de **photons** puissent être absorbés et que, d'autre part, les chlorophylles excitées électroniquement par l'absorption d'un photon transfèrent cette excitation de proche en proche vers une chlorophylle spécialisée P (figure 1), à qui l'environnement protéique confère des propriétés particulières. Dans

son état excité, cette chlorophylle P doit se débarrasser d'un **électron**. Il se produit donc une réaction photochimique donnant naissance à deux **espèces radicalaires** de charges opposées et extrêmement réactives. Ces radicaux sont ensuite utilisés dans des réactions chimiques qui nécessitent l'injection d'une quantité importante d'énergie.
La vie sur Terre est basée sur la chimie du carbone, dont la source est le **gaz carbonique** ou **dioxyde de carbone** (CO_2). Pour devenir utilisable dans les réactions biologiques, il doit être "énergisé", c'est-à-dire qu'il doit emmagasiner des électrons e^- et des **protons** H^+ pour compenser les charges négatives. Les électrons à haute valeur énergétique sont ceux originellement cédés par la chlorophylle P. Pour que le système fonctionne, il est indispensable que P récupère chaque électron donné. Les organismes photosynthétiques ont résolu ce problème très tôt dans l'histoire de l'évolution, il y a plus de trois milliards d'années, en développant une astuce qui a changé le monde : *ils ont pris les électrons à l'eau.*

L'apparition de l'oxygène sur Terre : un cataclysme écologique

Prendre des électrons à l'eau (H_2O) a eu pour conséquence de produire du dioxygène (O_2) et des protons. Pendant une longue période, après l'apparition de la photosynthèse, la concentration d'O_2 dans l'atmosphère est restée très faible en raison de la forte capacité des minéraux à le piéger. Cet événement dans l'histoire de la Terre est clairement enregistré dans des couches géologiques riches en oxyde de fer (Fe_2O_3) jusqu'à environ - 2,5 milliards d'années(1). Après saturation des minéraux en oxygène, celui-ci s'est alors répandu dans l'atmosphère avec des conséquences majeures. Jusqu'à cette période, la quantité d'oxygène rencontrée par les espèces vivantes était très faible. Les quantités issues de la photosynthèse étaient d'un tout autre ordre de grandeur, au point de devenir un poison pour les espèces vivantes à son contact. Pour celles qui ont survécu, la présence d'O_2 a été mise à profit dans un nouveau processus énergétique : un type de **respiration** avec O_2 comme accepteur terminal des électrons. Les molécules carbonées riches en énergie produites par la photosynthèse sont devenues le combustible, et le déchet O_2 le comburant. Ce type de respiration, d'un bon rendement énergétique, a favorisé le développement d'organismes multicellulaires puis de formes vivantes plus complexes. Sous l'effet du **rayonnement ultraviolet** (**UV**) solaire, l'apparition d'O_2 a eu comme conséquence l'accumulation d'**ozone** dans les couches supérieures de l'atmosphère, protégeant ainsi les espèces vivantes des effets dommageables des radicaux libres engendrés par le rayonnement UV. Ce filtre naturel anti-UV permit pour la première fois à la vie de sortir "au grand air". Ce sont les espèces photosynthétiques qui sont responsables de la création et du maintien des conditions nécessaires à la vie sur Terre, telle que nous la connaissons. Pareille réussite tient au peu de besoins : du soleil, de l'eau et du gaz carbonique.

(1) Voir le site : http://www.ac-montpellier.fr/ressources/99/99en0328.html

Antoine Gonin/CEA

Expérience de résonance paramagnétique électronique (RPE) à champ magnétique intense pour l'étude des radicaux libres en photosynthèse et en biologie. Elle permet de caractériser très précisément les espèces radicalaires formées lors des réactions photochimiques se produisant au cœur du photosystème II, l'enzyme productrice d'oxygène.

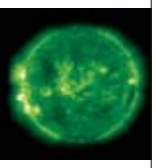
Il n'est pas exagéré de dire que l'apparition de l'**oxydation** photosynthétique de l'eau est l'événement le plus important vécu par notre planète. Elle a produit, et continue de produire, l'oxygène que nous respirons. Elle a permis le développement de formes vivantes multicellulaires et a modifié les caractéristiques physico-chimiques de la Terre.

L'apport de l'énergie photosynthétique dans le développement humain

La photosynthèse reste la principale source d'énergie pour l'homme. Notre nourriture vient de l'agriculture, dont seule la photosynthèse autorise le développement, soit directement (végétaux), soit indirectement (viande d'herbivores). L'**énergie fossile** dérive entièrement d'anciens organismes photosynthétiques. La biomasse constitue également une source importante d'énergie. Comprendre les mécanismes physiques et chimiques à la base du très haut rendement de la photosynthèse permettra d'imaginer des systèmes artificiels **photocatalytiques** efficaces.

Les mécanismes au cœur de l'enzyme

La photochimie chlorophyllienne, le transfert des électrons et l'oxydation de l'eau ont lieu dans la même **enzyme** : l'enzyme productrice d'oxygène, un **complexe** appelé **photosystème II** ou **centre réactionnel PSII** ou encore eau-plastoquinone



oxydoréductase (encadré 1). Cette enzyme verte est constituée d'une association de plus de vingt protéines enfouies dans une membrane **lipidique**. Toutes les réactions photochimiques importantes prennent place dans deux de ces protéines dans lesquelles se trouvent les chlorophylles spécialisées et les **pigments** nécessaires à la séparation des charges (figure 1).

Le mécanisme se déroule ainsi : la chlorophylle est excitée par la lumière et, dans les quelques millionièmes de millionième (10^{-12}) de seconde suivants, une séparation de charges se produit. La chlorophylle excitée a donné un de ses électrons à une autre molécule, une **phéophytine** qui est une chlorophylle sans atome de magnésium dans son centre. La paire formée, c'est-à-dire le pigment avec un électron supplémentaire et

Les cyanobactéries, des organismes de choix pour les recherches sur la photosynthèse

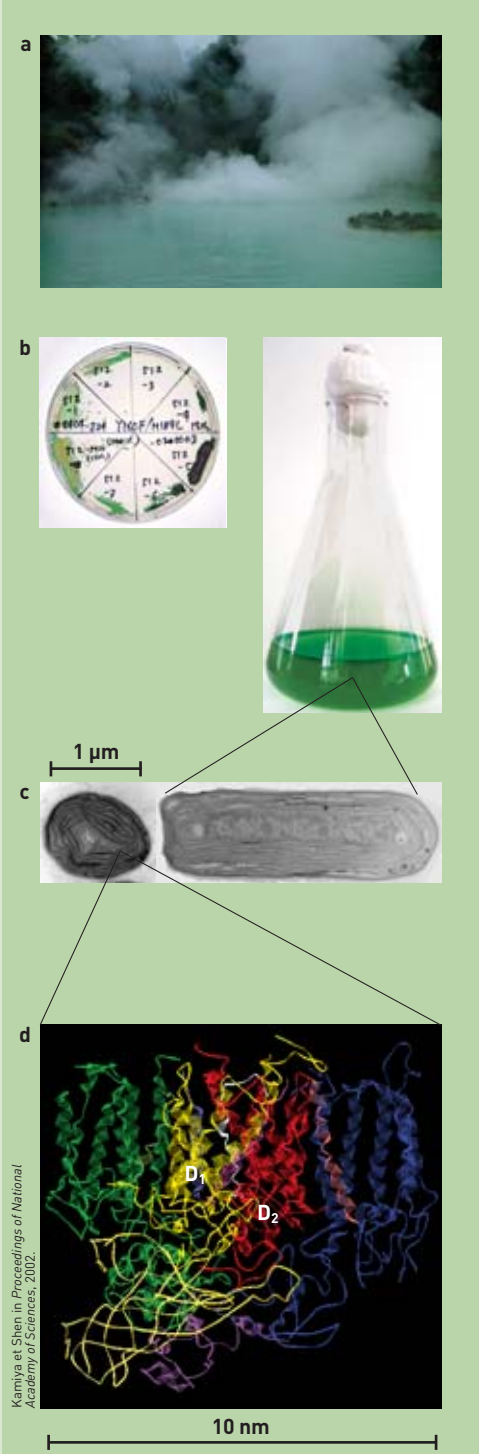
1

Les cyanobactéries sont à l'origine de l'oxygène planétaire. Elles illustrent l'extrême adaptabilité des organismes photosynthétiques. La cyanobactérie thermophile *Thermosynechococcus elongatus* (*T. elongatus*) est particulièrement intéressante. Elle a été découverte à Beppu au Japon dans une source chaude. Dans cette espèce, l'enzyme productrice d'oxygène (photosystème II, PSII) est beaucoup plus stable que celle des plantes, bien qu'elle lui soit pratiquement identique. Très récemment, son génome a été entièrement séquencé. Cette cyanobactérie est considérée comme étant semblable aux premiers organismes qui ont acquis la capacité d'oxyder l'eau. L'enzyme a peu changé au cours de l'évolution.

Cette cyanobactérie peut être cultivée sur boîte et son ADN manipulé. Des techniques appropriées d'ingénierie des protéines ont permis d'établir un protocole de purification de l'enzyme PSII. C'est un complexe membranaire d'environ 300 kDa (1 dalton = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg) avec au moins 17 sous-unités. Il contient au moins 13 cofacteurs[1] actifs dans le transport des électrons et plus de 35 chlorophylles. La stabilité du PSII purifié est tout à fait favorable à la réalisation d'expériences d'enzymologie dans lesquelles des contraintes biochimiques extrêmes peuvent être mises en œuvre pour piéger des états intermédiaires dans les réactions clés de l'oxydation de l'eau. La structure tridimensionnelle de cette enzyme a été récemment élucidée.

Ainsi, parce que l'on connaît son génome, parce que son enzyme PSII est facilement manipulable, et parce que l'on en connaît la structure tridimensionnelle, la cyanobactérie *T. elongatus* est un organisme de choix pour les recherches sur la photosynthèse.

(1) Cofacteurs : petites molécules organiques ou ions inorganiques liés à une protéine, participant à sa structure et le plus souvent nécessaires à son activité. Dans le photosystème II, les principaux cofacteurs impliqués directement ou indirectement dans le transfert des électrons sont des chlorophylles, des phéophytines, des plastoquinones, des ions manganèse et calcium.



Kamiya et Shen in *Proceedings of National Academy of Sciences*, 2002.

En (a), source chaude à Beppu, au Japon, dans laquelle a été trouvée la cyanobactérie *T. elongatus*. Ses cellules peuvent croître sur boîte de Pétri et en milieu liquide (b). En (c), vues transversale et longitudinale par microscopie électronique d'une cellule. De forme très allongée, elle est remplie de membranes lipidiques qui portent les protéines contenant les chlorophylles et les autres protéines impliquées dans la machinerie énergétique (encadré E, *Le processus de photosynthèse*, p. 90). En (d), structure du cœur du PSII obtenue par cristallographie par rayons X. L'enzyme productrice d'oxygène contient plus de vingt protéines différentes. Les deux sous-unités centrales (D_1 et D_2) renferment tous les cofacteurs importants et sont le siège des réactions photochimiques et catalytiques.

la chlorophylle ayant perdu le sien, contient pratiquement toute l'énergie de la lumière. Si ces espèces chargées étaient seules, elles réagiraient entre elles. L'électron reviendrait sur la chlorophylle et l'énergie lumineuse absorbée serait réémise sous forme de chaleur ou de lumière de plus faible énergie, c'est-à-dire plus rouge : c'est le phénomène de fluorescence. Au lieu de cela, les pigments donneurs et accepteurs d'électrons sont positionnés dans la protéine de façon à ce que les charges positives et négatives migrent en sens opposé tout au long de la chaîne des transporteurs d'électrons. Dans les quelques millionièmes (10^{-6}) de seconde qui suivent la séparation de charges, les réactions de transfert d'électron se produisent et les deux charges (la positive et la négative) se retrouvent dans des régions distantes de la protéine à l'opposé l'une de l'autre. Cet état est stable quelques secondes et contient encore la moitié de l'énergie lumineuse excitatrice. Cette énergie est d'environ 1 **électronvolt** stocké par photon. Étonnamment, la plupart de ces réactions fonctionnent encore à la température de l'**hélium** liquide, - 269 °C, presque le plus froid qu'il est possible d'atteindre. Cette aptitude que possède une partie du système à fonctionner à une température aussi extrême ne présente aucun intérêt dans la nature, mais a été d'une aide capitale pour le physicien et le chimiste dans l'étude de l'enzyme.

Le pourcentage de l'énergie solaire stockée par l'enzyme n'est pas mauvais pour une **cellule photovoltaïque** qui effectue à la fois de la chimie et de l'électronique à l'état solide. L'oxydation de l'eau requiert l'extraction de quatre électrons de deux molécules d'eau et donne naissance à quatre protons et une molécule d'oxygène gazeux. Or, la séparation des charges photo-induite engendre une seule charge positive capable, en principe, d'arracher seulement un électron à l'eau. Pour que l'oxydation de l'eau ait lieu, il faut donc quatre séparations de charges pour produire les quatre charges positives. Le photosystème II s'est développé pour stocker ces quatre charges positives. Pour cela, il utilise un groupe de quatre **ions** manganèse associés à un ion calcium (Mn_4Ca) (figure 2). Ces métaux constituent aussi le site de fixation des deux molécules d'eau : le site catalytique de l'enzyme. Le mécanisme réactionnel dans le **site actif** reste très mal connu et de nombreux efforts de recherche sont mis en œuvre pour son élucidation.

Approfondir les connaissances de l'étape catalytique

Des décennies de recherches en biologie, en chimie et en physique dans des dizaines d'universités et centres de recherche, souvent parmi les plus prestigieux dans le monde, ont fourni une vision détaillée de l'enzyme productrice d'oxygène. L'identification des différents partenaires, des protéines aux pigments, a nécessité des études de biochimie, de biologie moléculaire et de spectroscopie. Ces mêmes disciplines, avec l'aide de la **modélisation moléculaire**, de considérations sur l'évolution et plus récemment de la cristallographie tridimensionnelle par **rayons X**, ont apporté les informations structurales. Le modèle mécanistique du transfert des électrons et de l'oxydation de l'eau découle d'études spectroscopiques détaillées et de mesures

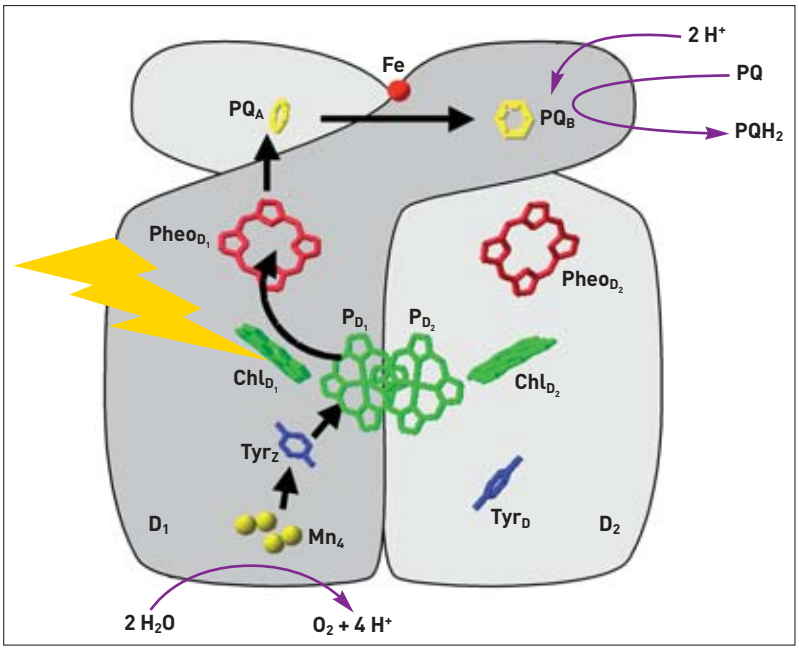


Figure 1.
Réactions photochimiques et catalytiques se déroulant au cœur du photosystème II. La lumière est absorbée par les chlorophylles (Chl et P dans les protéines D_1 et D_2). L'une d'elles, Chl_{D_1}, donne un électron à une phéophytine Pheo, formant une paire de radicaux de charges opposées (Chl^+, $Pheo^-$). La paire de chlorophylles P cède un électron à Chl^+ et $Pheo^-$ en transfère un à la plastoquinone PQ_A. Les transferts d'électrons suivants conduisent à l'oxydation du complexe Mn_4Ca et à la réduction de la seconde plastoquinone PQ_B. Il faut noter qu'une tyrosine, un des vingt acides aminés constituant les protéines, a un rôle de transporteur d'électrons dans cette séquence : en effet, la tyrosine Tyr_Z donne un électron à P^+ et oxyde ensuite le complexe Mn_4Ca. En fin de séquence, la plastoquinone PQ_B doublement réduite fixe deux ions H^+ et quitte le PSII pour diffuser dans la membrane sous la forme PQH_2.

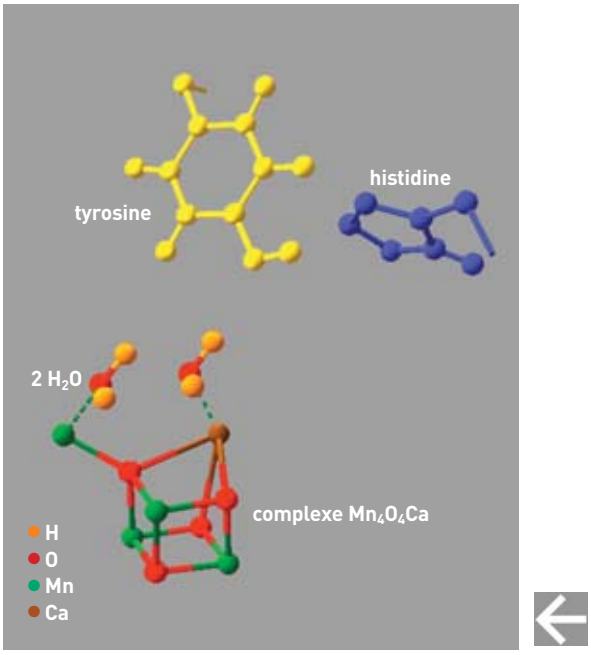
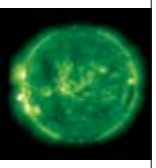


Figure 2.
Structure cristallographique de la tyrosine Tyr_Z et du site catalytique Mn_4Ca oxydé de l'enzyme (Ferreira *et al.*, *Science*, 2004, sous presse). Bien que cette structure représente une avancée remarquable dans la connaissance du photosystème II, elle ne permet ni d'expliquer comment l'eau est oxydée, ni de définir les positions des deux molécules d'eau avant leur oxydation. Cette figure illustre une hypothèse où les molécules d'eau seraient susceptibles de se lier au calcium et au manganèse adjacent. Cette hypothèse implique que la tyrosine Tyr_Z pourrait arracher les électrons et les protons à l'eau dans l'étape catalytique. L'oxydation de la tyrosine ne peut se faire que si elle éjecte son proton. C'est l'histidine (un acide aminé) voisine qui le capture.



E Le processus de photosynthèse

La photosynthèse est le processus biologique par lequel l'énergie solaire est utilisée par des cellules vivantes pour leurs besoins énergétiques. Ce phénomène très complexe est réalisé par les plantes mais aussi par les algues et par de nombreuses bactéries. Parmi ces dernières, les cyanobactéries (voir encadré 1, p. 88) mettent en œuvre le même type de photosynthèse que les plantes et les algues, qui les rend capables d'oxyder l'eau et de dégager de l'oxygène. Ces organismes photosynthétiques sont autotrophes : ils synthétisent leur matière organique à partir de substances minérales qu'ils puisent dans le sol ou dans le milieu aquatique (eau et sels minéraux). Une formulation symbolique de cette photosynthèse dite oxygénée est la suivante :

n [CO_2 (gaz carbonique) + H_2O (eau)] + énergie solaire → $(CH_2O)_n$ (glucide) + n O_2 (oxygène).

L'ensemble des étapes de la photosynthèse se déroule dans les chloroplastes, organites internes aux cellules végétales. Les chloroplastes, de même que les cyanobactéries, contiennent des membranes spécialisées dans lesquelles se trouvent toutes les structures moléculaires nécessaires aux premières étapes de la photosynthèse. Ces membranes sont organisées en structures fermées (sortes de vésicules aplaties nommées thylakoïdes dans les chloroplastes).

La lumière solaire visible est absorbée par des molécules colorées : principalement des chlorophylles, le pigment universel de la photosynthèse, et diverses molécules qui diffèrent selon les organismes (caroténoïdes, phycobilines, phycocyanines...). Ces pigments photorécepteurs sont fixés sur des protéines, elles-mêmes incluses pour la plupart dans la membrane photosynthétique. Ces protéines et leurs pigments sont associés en vastes ensembles regroupant environ 300 chlorophylles, et appelés photosystèmes. Chaque photosystème est organisé autour d'une zone centrale, le centre réactionnel, dont le cœur est une paire spécialisée de molécules de chlorophylle. Seule cette paire est chimiquement réactive. Elle reçoit, sous forme d'excitation électronique, l'énergie des photons solaires captés par l'ensemble des pigments du photosystème. Ces derniers ont donc une fonction d'antenne collectrice et une fonction de transfert d'énergie électronique. Ainsi excitée, la paire "spéciale" de chlorophylles est capable de transférer un électron à une succession de sites accepteurs et donneurs d'électrons présents dans le centre réactionnel. Elle est donc nommée "donneur primaire" d'électrons. Les transferts d'électrons sont précisément organisés au sein de la membrane photosynthétique pour aboutir, d'une part, à la réduction chimique d'un composé, le nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (**NADP⁺**), par une enzyme, la NADP-réductase (aussi appelée **FNR**), et, d'autre part, au stockage de protons H^+ dans l'espace intérieur des thylakoïdes. Le potentiel d'énergie chimique résultant de cette différence de concentrations des protons entre les deux faces de la membrane photosynthétique est utilisé par une protéine membranaire, l'**ATP-synthase**, pour synthétiser de l'adénosine triphosphate (ATP), dont l'hydrolyse ultérieure libérera de façon contrôlée l'énergie chimique ainsi stockée. Au total, l'énergie des photons solaires est convertie en deux formes d'énergie chimique, dans le $NADP^+$ réduit (**NADPH**) et dans l'ATP.

Les organismes photosynthétiques capables de dégager de l'oxygène possèdent deux types bien distincts de photosystèmes, appelés I et II. Associés dans la même membrane photosynthétique, ils couplent énergétiquement leurs deux réactions photochimiques sur la chaîne de transferts d'électrons qui va de l'oxydation de l'eau en oxygène à la synthèse de NADPH et d'ATP. Ils travaillent ainsi énergétiquement en série (figure).

Le photosystème II, PSII, a un donneur primaire d'électrons nommé P680 (cette paire de chlorophylles absorbant la lumière à 680 nm). Le départ photo-induit d'un électron laisse le P680 porteur d'une charge positive, donc dans un état oxydé. Pour ramener le $P680^+$ à son état neutre et permettre un nouveau cycle photochimique, va s'opérer au niveau de PSII une étape majeure de la photosynthèse, la photolyse de l'eau :

$2\,H_2O$ (eau) → O_2 (oxygène) + $4\,H^+$ (protons) + $4\,e^-$ (électrons).

Les électrons issus de la photolyse de l'eau sont transférés jusqu'au P680, et de l'oxygène gazeux est libéré. Les électrons arrachés au P680 circulent jusqu'au photosystème I, PSI, par une suite de réactions d'oxydoréduction faisant intervenir des transporteurs d'électrons liés au cœur du PSII (voir *Photosynthèse et production d'oxygène*). Ils quittent le PSII sous la forme de plastoquinones doublement réduites PQH_2 qui diffusent dans la membrane, et transfèrent ce pouvoir réducteur à un cytochrome membranaire (cyt b_6f) puis à une plastocyanine **Pc**, petite protéine soluble contenant du cuivre.

Quand l'électron transmis par le PSII par l'intermédiaire de la plastocyanine

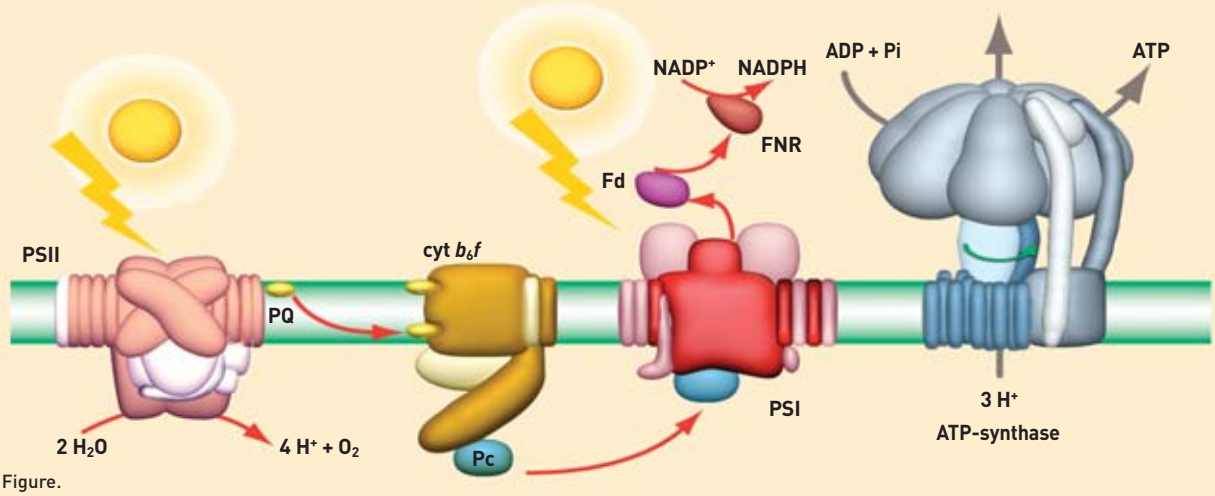


Figure.
Les étapes membranaires du processus de photosynthèse se déroulant chez les plantes vertes, les algues et les cyanobactéries.

atteint le PSI, il remplace l'électron perdu par le donneur primaire **P700** de ce photosystème qui a également été excité indirectement par un deuxième photon. L'électron cédé par le PSI va suivre une chaîne de transporteurs au sein du centre réactionnel, pour être finalement transféré à une ferrédoxine **Fd**, petite protéine contenant du fer. L'électron est alors transmis à la NADP-réductase, qui réduit le $NADP^+$ en NADPH.

L'énergie chimique ainsi produite par les processus membranaires de la photosynthèse, qui viennent d'être décrits, va rendre possibles les réactions de synthèse de molécules organiques (dont celles de glucides) au sein de la cellule. Ces réactions, qui exigent un apport d'énergie et se déroulent en phase aqueuse, forment le *cycle de Calvin*.

Cette dernière étape de la photosynthèse met en œuvre l'ATP et le NADPH engendrés par les réactions membranaires. La réaction principale de la fixation du carbone, dans laquelle un **atome** de carbone inorganique est converti en carbone organique, se déroule ainsi : le CO_2 atmosphérique réagit avec un sucre, le ribulose 1,5-diphosphate ou RuBP, et de l'eau pour donner deux molécules de 3-phosphoglycérate. Cette réaction de fixation du carbone est **catalysée** par une enzyme volumineuse, la ribulose diphosphate carboxylase ou **Rubisco**. Les autres étapes du cycle aboutissent à la régénération du RuBP. Pour chaque molécule de CO_2 convertie en glucide, trois molécules d'ATP et deux de NADPH sont consommées. L'équation globale du cycle de Calvin est donc la suivante :

$3\ CO_2 + 9\ ATP + 6\ NADPH + eau \rightarrow$ glycéraldéhyde 3-phosphate + 8 Pi (phosphate inorganique) + 9 ADP (adénosine diphosphate) + 6 $NADP^+$.

Le glycéraldéhyde 3-phosphate va se transformer en saccharose et en amidon, qui constituent des réserves d'énergie des cellules végétales.

La Rubisco est une enzyme bifonctionnelle, également capable de fixer l'oxygène O_2. Cette réaction donne naissance à du 2-phosphoglycolate, qui n'entre pas dans le cycle de Calvin. Elle paraît donc inutile pour la plante. Elle déclenche un processus complexe appelé **photorespiration**, qui a pour but de consommer le 2-phosphoglycolate. Certains végétaux, tel le maïs, ont développé des structures foliaires et des voies biochimiques qui concentrent le CO_2 près de la Rubisco et limitent ainsi son utilisation de l'oxygène.

biophysiques et, en ce qui concerne le complexe Mn_4Ca, de contributions de la chimie inorganique.

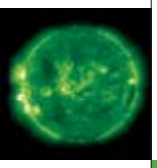
Il apparaît que la partie photochimique de l'enzyme est mieux connue que la chimie réalisée par le site catalytique. L'arrangement structural des métaux qui le constituent vient seulement d'être publié en février 2004. Ceci est un progrès considérable mais qui ne règle pas la question parce que la **résolution** n'est pas parfaite, et il existe de nombreux arguments forts en faveur d'un changement de structure du complexe Mn_4Ca au cours du stockage des quatre charges positives. Un travail important reste donc à accomplir avant de connaître les structures du complexe Mn_4Ca dans ses différents **états d'oxydation**. Néanmoins, avec la publication de cette première structure du site actif, le sujet entre dans une nouvelle ère : celle dans laquelle les spectroscopistes et biologistes moléculaires peuvent se focaliser sur la compréhension du mécanisme chimique basé sur la structure tridimensionnelle. De plus, avec cette structure, les chimistes, dont le but est de mettre au point des catalyseurs **biomimétiques**, vont trouver une nouvelle source d'inspiration.

Optimiser les recherches avec deux objectifs majeurs

Pourquoi continuer les recherches en photosynthèse ? Tout d'abord, la photosynthèse joue le premier rôle dans la création et le maintien de la **biosphère**. Elle est aussi à l'origine de l'apport d'énergie au monde vivant. Par ailleurs, les recherches dans ce domaine constituent un moteur pour la biophysique en général (encadré 2). De plus, ce domaine a fourni un paradigme

Antoine Gonin/CEA

Éclairement d'un échantillon de photosystème II, l'enzyme productrice d'oxygène. L'utilisation de la basse température permet de piéger un état intermédiaire de la réaction photochimique.



Une recherche pluridisciplinaire 2

Dans le monde entier, le développement de nouvelles méthodes biophysiques a souvent été associé aux recherches en **photosynthèse**. Ceci est particulièrement vrai pour la spectroscopie cinétique rapide d'absorption après des flashes **laser**, certaines spectroscopies dans l'**infrarouge** et la spectroscopie vibrationnelle en général, et les spectroscopies de résonance magnétique. Le Service de bioénergétique du centre de Saclay a joué un rôle majeur dans l'étude de la biophysique de la photosynthèse et est internationalement renommé pour toutes ces méthodes. Sa force vient, d'une part, de l'utilisation synergique de toute la gamme des techniques biophysiques centrées sur un problème particulier et, d'autre part, de sa maîtrise à la fois du "bio" et du "physique" dans le terme biophysique. En fait, il regroupe non seulement des physiciens mais aussi des physico-chimistes, des biochimistes, des biologistes moléculaires et des physiologistes. Outre les chercheurs du CEA, des chercheurs du CNRS (Centre national de la recherche scientifique), de l'Inra (Institut national de la recherche agronomique), de l'Université, ainsi que de nombreux chercheurs étrangers travaillent ensemble sur ce sujet fascinant.
Les nouvelles spectroscopies développées en association avec les recherches en photosynthèse ont été largement mises à profit dans d'autres programmes de recherche. Les recherches au centre de Saclay sur des thèmes comme la réparation de l'**ADN**, la production d'hydrogène, les **stress oxydants**, les processus impliqués dans le vieillissement et certaines maladies bénéficient toutes de l'expertise acquise en photosynthèse. Malgré la diversification, ces dernières années, des sujets de recherche, dont certains ont connu un succès remarquable, la photosynthèse continue d'être le moteur de la recherche biophysique à Saclay.

pour les protéines membranaires (prix Nobel en 1988), pour la théorie du transfert des électrons (prix Nobel en 1992), pour la chimie des **acides aminés** à l'état radicalaire, pour la chimie des complexes multinucléaires à base de manganèse et pour la catalyse oxydante de l'eau. L'importance de la photosynthèse en agriculture ne se situe pas seulement à un niveau fondamental, mais concerne également l'effet des herbicides. L'enzyme photosystème II est la cible de nombreux herbicides commerciaux et son fonctionnement peut représenter une étape limitante dans la croissance des plantes. En outre, la photosynthèse est au cœur de préoccupations écologiques comme les puits de carbone(2) ou le blanchiment des coraux dû au réchauffement des océans. Il ne s'agit ici que de quelques exemples.
Le CEA s'intéresse plus particulièrement à la photosynthèse comme source d'énergie, avec deux objectifs majeurs : le "photobiohydrogène", c'est-à-dire la production d'hydrogène par les organismes photosynthétiques, et le développement de systèmes photosynthétiques artificiels.
Chez certaines espèces photosynthétiques, les électrons extraits de l'eau, qui normalement servent à **réduire** le CO_2 en sucres, peuvent être utilisés pour réduire les ions H^+ en *hydrogène gazeux* (H_2). À Grenoble, au sein de l'Institut de biologie structurale Jean-Pierre Ebel (CEA/CNRS/Université Joseph Fourier), travaillent des experts mondiaux de l'enzyme qui produit l'hydrogène. Le Service de bioénergétique de Saclay est spécialisé dans l'enzyme oxydant l'eau et tous les processus qui participent à la migration des électrons riches en énergie vers le site où ils seront utilisés par l'enzyme productrice d'hydrogène. Le CEA de Cadarache abrite des experts du **métabolisme** végétal et d'autres aspects physiologiques de ces processus. Des efforts sont en cours pour coordonner et optimiser les recherches afin de mieux comprendre comment des espèces photosynthétiques tirent parti de l'énergie lumineuse pour fabriquer de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau.
Le Service de bioénergétique de Saclay collabore également avec un laboratoire de chimie inorganique de l'Université d'Orsay, un Laboratoire de recherche correspondant (LRC) du CEA, sur la mise au point de *systèmes photosynthétiques artificiels* mimant le système biologique. Le but ultime est le développement de catalyseurs "photoactivables" et réalisant l'oxydation de l'eau et la production d'hydrogène. L'étude en parallèle du modèle biologique et de systèmes chimiques en mettant en œuvre de nouvelles méthodes physiques est le meilleur atout dans cette recherche. Il est envisageable que le processus biologique qui fournit l'énergie au monde vivant et qui est à l'origine des énergies fossiles puisse être utilisé comme une source d'hydrogène, le vecteur énergétique du futur.

> **A. William Rutherford** et **Alain Boussac**
Service de bioénergétique
URA CNRS 2096
Direction des sciences du vivant
CEA centre de Saclay

Remerciements à Renée Gobin, Diana Kirilovsky, Miwa Sugiura, Jean-Marc Verbavatz, Sun Un, Marc Lutz et Pierre Legrain.

(2) Puits de carbone : présent dans notre environnement sous diverses formes, le carbone est stocké dans l'atmosphère, l'océan, les sols, la végétation et les animaux. Il fait l'objet de nombreux échanges entre ces compartiments.
La biomasse et l'océan qui absorbent le carbone sont appelés puits de carbone.

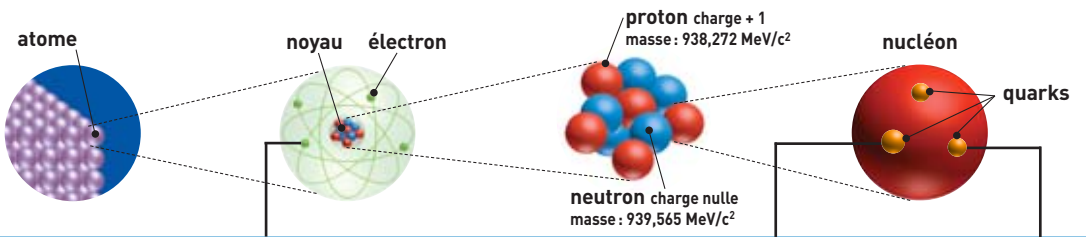
Antoine Gonin/CEA

Mise en place d'un échantillon pour l'étude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) du complexe Mn_4Ca du photosystème II. L'échantillon est maintenu dans le spectromètre RPE à une température de - 269 °C, température de l'hélium liquide.

C Particules élémentaires et interactions fondamentales

Les **neutrinos** sont les plus furtives des particules du **modèle standard de la physique des particules**, cadre théorique qui décrit toutes les **particules élémentaires** connues et les **interactions fondamentales** auxquelles elles participent (tableau).

Les constituants élémentaires de la matière, les **fermions**, se partagent en deux grandes catégories, les **leptons** qui ne répondent pas à l'**interaction forte**, et les **quarks** qui subissent toutes les interactions. Les six quarks forment trois paires (bas/haut, étrange/charmé et beauté/top). Dans la catégorie des leptons, les **leptons chargés** (**électron** e^-, **muon** μ, **tau** τ) participent à l'**interaction électromagnétique** et à l'**interaction faible** et les **leptons neutres** (**neutrino électronique** ν_e, **neutrino muonique** ν_μ, **neutrino tauique** ν_τ) ne



		leptons peuvent se déplacer librement		quarks prisonniers de particules plus grandes, ils ne sont pas observés individuellement	
Fermions La matière ordinaire est composée de particules de ce groupe.	première famille	**électron** responsable de l'électricité et des réactions chimiques sa charge est - 1 masse : 0,511 MeV/c²	**neutrino électronique** sans charge électrique et interagissant très rarement avec le milieu environnant	**bas** sa charge électrique est - 1/3 le proton en contient un, le neutron deux masse : 5 – 8,5 MeV/c²	**haut** sa charge électrique est + 2/3 le proton en contient deux, le neutron un masse : 1,5 – 4,5 MeV/c²
Pour la plupart, ces particules étaient présentes juste après le big bang. Aujourd'hui, on ne les trouve que dans les rayons cosmiques et auprès des accélérateurs.	deuxième famille	**muon** un compagnon plus massif de l'électron masse : 105,658 MeV/c²	**neutrino muonique** propriétés similaires à celles du neutrino électronique	**étrange** un compagnon plus lourd du "bas" masse : 80 – 155 MeV/c²	**charmé** un compagnon plus lourd du "haut" masse : 1 000 – 1 400 MeV/c²
	troisième famille	**tau** encore plus lourd masse : 1 777 MeV/c²	**neutrino tauique** propriétés similaires à celles du neutrino électronique	**beauté** encore plus lourd masse : 4 000 – 4 500 MeV/c²	**top** le plus lourd de la famille (observé en 1995) masse : 174 300 ± 5 100 MeV/c²
Bosons vecteurs Particules fondamentales qui assurent la transmission des forces de la nature.		**photon** grain élémentaire de la lumière, porteur de la force électromagnétique	**gluon** porteur de la force forte entre quarks	**$W^\pm$, Z^0** porteurs de la force faible, responsables de certaines formes de désintégration radioactive	
Boson de Higgs ?		responsable de la "brisure de symétrie électrofaible"			

Tableau.
Constituants élémentaires.

sont assujettis qu'à l'interaction faible. Au sein du modèle standard, les neutrinos sont de masse nulle mais des expériences ont prouvé qu'ils en possèdent une, très faible, dont la valeur exacte reste inconnue à ce jour.
La participation des constituants élémentaires aux interactions fondamentales est conditionnée par leurs nombres quantiques, ou charges d'interaction (charge électrique, charge de couleur[1]...). À chaque constituant de la matière est associée son **antiparticule**, particule de même masse et de charges opposées. La **force gravitationnelle**, qui n'est pas incluse dans le modèle standard, s'exerce sur tous les fermions proportionnellement à leur masse.
Le tableau des constituants élémentaires de la matière montre une autre classification, indépendante de leur participation aux interactions fondamentales, en trois générations ou familles. D'une famille à l'autre, les quarks et les leptons chargés de mêmes charges ne diffèrent que par leurs masses. L'électron, le quark haut et le quark bas, qui appartiennent à la première famille, sont les particules massives les plus légères. Stables, elles sont les constituants de la matière ordinaire. Par exemple, le **proton** contient deux quarks haut et un quark bas ; le **neutron** deux quarks bas et un quark haut. Les particules des deux autres familles sont instables et se désintègrent rapidement en particules stables de première génération. C'est la raison pour laquelle toute la matière stable de l'Univers est faite des constituants de la première famille.
D'après la mécanique quantique, pour qu'il y ait interaction, il faut qu'au moins une particule élémentaire, un **boson**, soit émise, absorbée ou échangée. Le **photon** est le vecteur de l'interaction électromagnétique, les bosons **W^+**, **W^-** et **Z^0** sont les médiateurs de l'interaction faible et les **gluons** les messagers de l'interaction forte.
Les quarks et les leptons chargés échangent des photons mais conservent leur charge électrique après l'échange, le photon n'ayant pas de charge électrique. Comme la masse du photon est nulle, la portée de l'interaction électromagnétique est infinie.
Dépourvus de charge électrique, les neutrinos sont les seuls fermions élémentaires à ne pas être sensibles à l'interaction électromagnétique.
Dans la théorie électrofaible (unification des interactions faible et électromagnétique), l'interaction faible présente deux aspects : l'**interaction faible par courants chargés** où les vecteurs de l'interaction sont W^+ et W^-, et l'**interaction faible par courant neutre** où le médiateur de l'interaction est Z^0. Ces deux formes de l'interaction faible agissent entre tous les fermions élémentaires (quarks, leptons chargés et neutrinos). La masse de ces bosons étant très élevée (80 400 MeV/c^2 pour $W^\pm$ et 91 180 MeV/c^2 pour Z^0), la portée de l'interaction faible est infime, de l'ordre de 10^{-18} m. Les bosons $W^\pm$ possédant une charge électrique non nulle, les fermions qui les échangent changent de charge électrique et également de nature (**saveur**). Par contre, le boson Z^0 étant dépourvu de charge électrique, les fermions ne changent pas de nature. En fait, l'interaction faible par courant neutre est assez similaire à l'échange d'un photon. En règle générale, si deux fermions peuvent échanger un photon, ils sont aussi capables d'échanger un Z^0. De son côté, un neutrino a la faculté d'échanger un Z^0 avec une autre particule, mais pas un photon.
Seuls les quarks qui possèdent une charge de couleur échangent des gluons, lesquels portent eux-mêmes une charge de couleur. Ainsi, lors d'un échange de gluon entre quarks, ces derniers échangent leurs couleurs respectives. La masse des gluons est nulle, mais étant dotés d'une charge de couleur ils peuvent interagir. La portée de l'interaction forte est donc très courte, de l'ordre de 10^{-15} m.
Le **graviton**, vecteur de l'interaction gravitationnelle, n'a pas encore été observé.
La théorie prédit l'existence d'un autre mécanisme d'interaction fondamentale, responsable de la masse des particules élémentaires, dont le messager est le **boson de Higgs** qui reste à découvrir. Le champ de Higgs permet, selon cette théorie, de donner une masse aux fermions élémentaires interagissant avec lui.

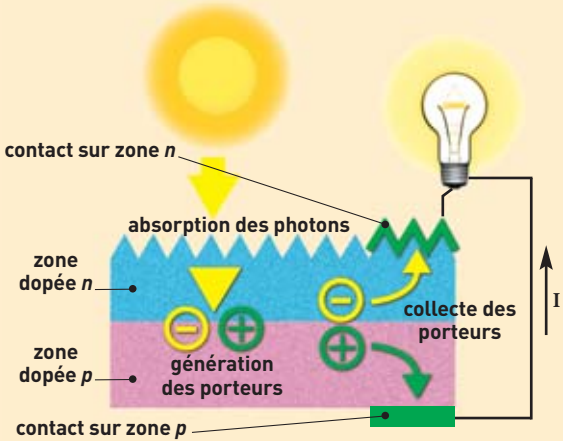
interaction fondamentale	messager	actions
gravitationnelle	graviton ?	fait s'attirer deux masses entre elles et est responsable de la chute des corps
électromagnétique	photon	est responsable de l'attraction entre électrons et noyaux atomiques, et donc de la cohésion des atomes et des molécules
faible	W^+, W^-, Z^0	à la base de la **fusion thermonucléaire** dans le Soleil, elle assure sa longévité. La **radioactivité** β^- et β^+ et les réactions impliquant le neutrino sont des interactions faibles
forte	gluons	assure la cohésion du noyau atomique

Tableau.
Interactions fondamentales.

(1) Charge de couleur : nombre quantique qui détermine la participation aux interactions fortes. La charge de couleur peut prendre trois valeurs : "rouge", "verte" ou "bleue", ces couleurs n'ayant rien à voir avec les couleurs visibles. Chaque quark porte l'une des trois charges de couleur et chaque antiquark l'une des trois charges d'anticouleur. Les gluons sont dotés de charges doubles couleur-anticouleur (huit combinaisons possibles).

F Comment transforme-t-on l'énergie solaire en électricité ?

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires (elles-mêmes regroupées en modules puis en panneaux) pour convertir directement les rayons solaires en électricité implique la production et le transport de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière dans un matériau semi-conducteur. Le silicium a été choisi pour ses propriétés électroniques, caractérisées par la présence de quatre électrons sur sa couche périphérique (colonne IV du tableau de Mendeleïev). Dans le silicium solide, chaque atome est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un des électrons ne participe pas aux liaisons ; il peut donc se déplacer dans le réseau. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur est dit *dopé de type n*.



Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome de la colonne III (bore par exemple), il manque un électron pour réaliser toutes les liaisons, manque qu'un électron peut venir combler. On dit alors qu'il y a conduction par un trou, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont des dopants du silicium.

Lorsqu'un semi-conducteur de type *n* est mis en contact avec un semi-conducteur de type *p*, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p devient chargée négativement. Il se crée donc un champ électrique entre les zones *n* et *p*, qui tend à repousser les électrons dans la zone *n*, et un équilibre s'établit. Une jonction a été créée, et, en ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, c'est une diode qui est obtenue. Lorsque cette diode est éclairée, les photons sont absorbés par le matériau et chaque photon donne naissance à un électron et à un trou (on parle de paire électron-trou). La jonction de la diode sépare les électrons et les trous, donnant naissance à une différence de potentiel entre les contacts n et p, et un courant I circule si une résistance est placée entre les contacts de la diode (figure).