

Séminaire Physico-chimie & Biologie

Vendredi, 17 Mai 2013

11:00

Bât. 563 - salle 15

Refondation et Extension de la Théorie Standard des Réactions Chimiques pour mieux comprendre la Biochimie

S.Aubry
LLB CEA Saclay

La chimie du vivant est entièrement organisée et contrôlée par des enzymes. Elle possède deux caractéristiques essentielles qui sont que les énergies d'activation des réactions sont faibles (plus petite ou de l'ordre de l'énergie thermique à l'ambiante) et qu'une petite partie seulement des énergies de réaction est perdue sous forme de chaleur, l'essentiel étant réutilisé pour alimenter d'autres réactions endothermiques.

Nous reconstruisons la théorie standard des transferts d'électrons avec un minimum d'hypothèses en partant d'un modèle LCAO qui utilise les amplitudes électroniques comme coordonnées de réaction au lieu des coordonnées nucléaires. Nous obtenons un modèle non adiabatique équivalent à un pseudo-spin $\frac{1}{2}$ quantique couplé à une collection de modes normaux décrivant l'environnement. Le couplage de la composante σ^z engendre la réorganisation de l'environnement tandis que la composante σ^x favorise la formation d'une liaison covalente (le couplage selon σ^y est négligeable). L'élimination de ces modes permet d'obtenir un Hamiltonien non linéaire avec dissipation et force de Langevin décrivant uniquement la dynamique des variables électroniques. En ne considérant que le couplage selon σ^z , nous retrouvons la théorie standard à l'identique. Le couplage selon σ^x intervient dans les modèles de valence mixte. Notre modèle unifié devient particulièrement intéressant lorsque les couplages selon σ^z et σ^x entrent en compétition, car il permet l'obtention de réactions simultanément presque iso-énergétiques et avec de très petites énergies d'activation. Nous suggérons que les enzymes des systèmes vivants ne peuvent fonctionner que dans ce régime.

En partant de cette idée, nous construisons des modèles enzymatiques aux paramètres finement accordés qui bien que ultra simplifiés peuvent réaliser des fonctions non triviales comme le « funnelling » d'excitons, des transferts ultrarapides d'électron, des propagations de signaux électrique à longue distance, des réactions redox où les hautes énergies de réaction sont collectées sous forme d'un exciton réutilisable ou en émettant un photon (bioluminescence) et des moteurs moléculaires alimentés par une énergie de réaction. Des petites variations de paramètres peuvent inverser les fonctions de ces modèles. De plus ils sont aisément contrôlables par de petites perturbations de l'environnement et peuvent être organisés en réseaux logiques complexes. A ce stade, notre approche est purement conceptuelle et aucune application quantitative sur une expérience réelle n'a encore été proposée.