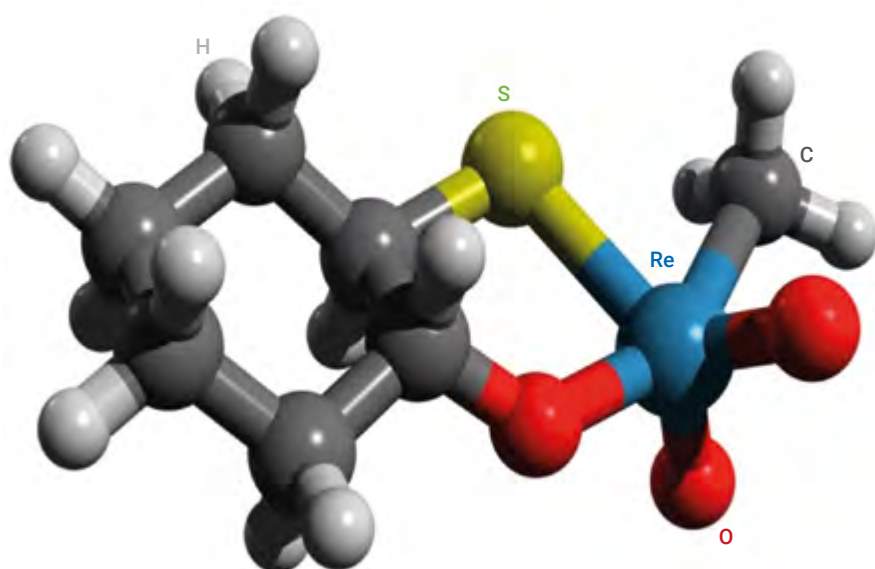


# Vers une mesure de la brisure de la parité dans les molécules

**Benoît Darquié** (benoit.darquie@univ-paris13.fr)

Laboratoire de physique des lasers (Université Sorbonne Paris Nord/Institut Galilée et CNRS)  
99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse

Le vivant n'a sélectionné qu'une seule des deux formes, droite ou gauche, de molécules chirales aussi essentielles que les acides aminés ou les sucres. Les causes de cette asymétrie restent un mystère mais, d'après les prédictions théoriques, l'interaction nucléaire faible serait à l'origine d'une infime différence d'énergie entre les deux formes. Les enjeux relatifs à une première mesure de cette différence d'énergie sont présentés ici. Cette mesure apporterait une lumière précieuse sur un sujet qui touche à la fois à l'origine de la vie et à la physique fondamentale.



Représentation tridimensionnelle, calculée par simulation numérique, d'un complexe de rhénium chiral (molécule 2 de la figure 1).

Courtoisie : Radovan Bast (UiT The Arctic University of Norway).

**A** lors que de nombreuses molécules sont chirales et existent sous deux formes énantiomères (images miroir), dites gauche et droite [1], on observe un très fort déséquilibre entre ces deux populations dans les molécules du vivant : les acides aminés, qui composent les protéines de tous les êtres vivants, ainsi que toutes les molécules biologiques essentielles, n'y existent que sous l'une des deux formes. On parle d'homochiralité de la vie [2]. Il s'agit d'une condition nécessaire aux processus biomoléculaires tels que l'autoréplication et la reconnaissance moléculaire, et il est donc généralement admis que l'homochiralité sur Terre a précédé la vie. Presque tous les scénarios sur l'origine de l'homochiralité commencent par l'établissement d'un très faible excès énantiomérique dans une soupe prébiotique initialement racémique – c'est-à-dire contenant à part égale les deux formes énantiomériques – qui aurait ensuite été amplifié jusqu'à un état final de pureté chirale.

Il existe de nombreux mécanismes d'amplification plausibles, mais la question de savoir ce qui a causé l'excès initial reste très spéculative et très débattue. Puisque la chimie est essentiellement régie par des interactions électromagnétiques qui agissent de façon identique sur les deux énantiomères, n'induisant pas d'asymétrie entre gauche et droite, comment se peut-il qu'il y ait une préférence pour un énantiomère plutôt que pour l'autre ? Or, il se trouve que l'une des quatre interactions fondamentales, l'interaction nucléaire faible (que nous dénommerons plus simplement « interaction faible » dans la suite de l'article), ne respecte pas la symétrie par réflexion dans un miroir — on dit qu'elle brise la parité (voir l'article p. 10). Cette interaction est ainsi à l'origine d'une infime différence d'énergie entre les molécules gauche et droite [3], de l'ordre de la centaine d'atto-électronvolts ( $\sim 10^{-16}$  eV, soit  $\sim 10^{-11}$  J mol $^{-1}$ ) pour la plupart des molécules ordinaires. Certains scientifiques ont émis l'hypothèse que ces différences d'énergie, et les variations qui en résultent entre les barrières énergétiques et les taux de réaction, pourraient avoir créé le biais nécessaire pour induire l'homochiralité de la vie, alors qu'en revanche d'autres affirment que cet effet serait bien trop faible [4].

Notre objectif est de réaliser la toute première mesure de cette différence d'énergie. Cette mesure permettra d'alimenter le débat sur l'origine de

l'asymétrie du vivant, mais constituera aussi un test très sensible des lois fondamentales de la physique. Cet article présente les enjeux expérimentaux liés à la mesure d'une grandeur aussi faible. Ils concernent aussi bien la synthèse des molécules susceptibles d'avoir l'effet le plus important et leur refroidissement jusqu'à des températures d'environ 1 K, que des développements de métrologie laser et l'amélioration de la sensibilité de la détection du signal.

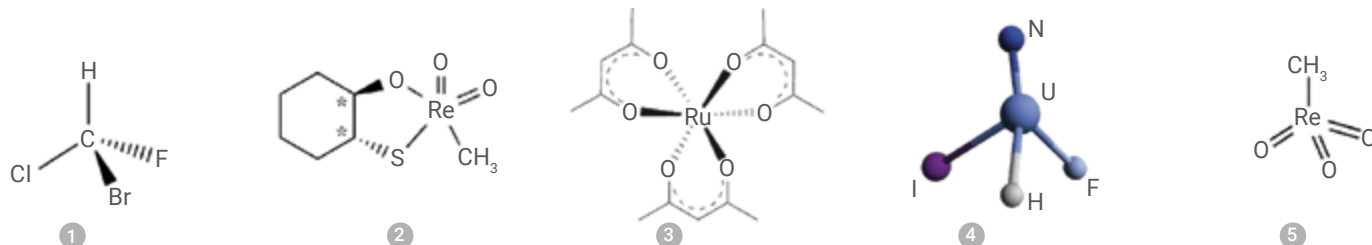
## Interaction faible et physique moléculaire

La chiralité moléculaire peut avoir diverses origines [1], et le centre asymétrique en est sans doute l'exemple le plus familier. Il s'agit d'un atome qui est substitué à quatre atomes ou groupements d'atomes différents, et qui par conséquent ne peut pas être superposé à son image dans un miroir (voir encadré de l'introduction, p. 8). Par exemple, les molécules 1 et 4 de la figure 1 sont de géométrie tétraédrique, celle d'une pyramide composée de quatre faces triangulaires, et ont toutes deux un centre asymétrique, respectivement l'atome de carbone et l'atome d'uranium qui occupe le centre de la pyramide. La molécule 2 possède quant à elle deux centres asymétriques, les deux atomes de carbone marqués d'un astérisque. Mais il existe également d'autres configurations chirales, comme celle de la molécule 3 dont la structure est celle d'une hélice de bateau.

Comme prédit il y a près de cinquante ans, l'interaction faible serait à l'origine de différences infimes entre les niveaux d'énergie des deux énantiomères d'une molécule chirale [3]. En effet, malgré la répulsion coulombienne, certains électrons de la molécule ont une très légère probabilité de « se trouver dans le noyau » (leur fonction d'onde quantique, bien que s'étendant essentiellement à l'extérieur du noyau, a avec lui un recouvrement non nul). Or, ces électrons interagissent avec les protons et les neutrons du noyau *via* l'interaction faible. Ceci a pour effet de perturber les niveaux d'énergie de la molécule, par ailleurs presque exclusivement déterminés par les forces électromagnétiques ; l'énantiomère droit voit donc ses niveaux d'énergie déplacés dans un sens, alors que les niveaux de l'énantiomère gauche sont décalés d'une même quantité, mais en sens opposé.

De nombreuses idées d'expériences ont été proposées pour mesurer la différence d'énergie attendue entre les énantiomères d'une molécule chirale, mais aucune n'a encore atteint la sensibilité requise. La mesure la plus précise à ce jour a été réalisée il y a vingt ans dans notre laboratoire. Il s'agissait de mesurer la fréquence de vibration de la liaison C-F des deux énantiomères de la molécule chirale CHFClBr (fig. 1, molécule 1) par spectroscopie d'absorption de très haute précision d'une vapeur confinée dans une cellule à température ambiante. Cette fréquence est proportionnelle à

&gt;&gt;&gt;



### 1. Classes de complexes organo-métalliques chiraux (molécules 1 à 4) et non chiraux (molécule 5) d'intérêt pour l'expérience.

Molécule 1 : le bromochlorofluorométhane CHFClBr possède un carbone asymétrique ; molécule 2 (voir la modélisation 3D page 16) : ce complexe dioxorhénium à ligand cyclohexane-1-olato-2-thiolate est un dérivé chirale de la molécule non chirale 5 et possède deux carbones asymétriques marqués d'une étoile (\*) ; molécule 3 : le tris-acétylacétonate de ruthénium(III) possède une structure chirale en hélice de bateau ; molécule 4 : ce composé chirale d'uranium de géométrie tétraédrique possède un centre asymétrique au niveau de l'atome d'uranium ; molécule 5 : le méthyltrioxorhénium (MTO) est le précurseur non chirale de la molécule chirale 2. Les vibrations considérées pour la mesure de la différence de fréquence due à l'interaction faible sont les modes d'élongation C-F, Re=O, C-O et N=U pour les molécules 1 à 4 respectivement.

>>>

la différence d'énergie des niveaux de vibration moléculaire entre lesquels a lieu l'absorption du photon et est égale à environ 30 THz (infrarouge moyen,  $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$ ). Chaque niveau étant affecté de façon distincte par l'interaction faible, on s'attend à une différence de fréquence entre énantiomères, de l'ordre de 2,5 mHz. La mesure de fréquence a été réalisée avec une précision de 8 Hz, soit  $\sim 3 \times 10^{-13}$  en valeur relative, ce qui est un record, mais qui reste 3000 fois plus grand que la différence de fréquence prévue.

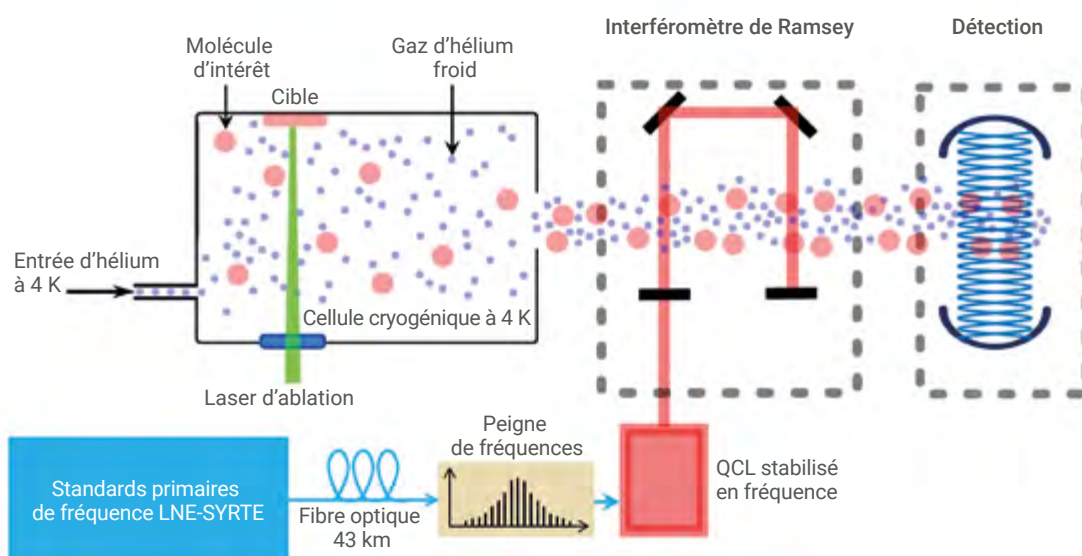
### Les molécules considérées

La différence d'énergie entre énantiomères croît fortement avec la charge nucléaire et nous nous intéressons donc à des molécules possédant des atomes lourds. Pour la recherche de molécules candidates, nous avons établi des collaborations étroites avec des chimistes théoriciens, experts en calculs de chimie quantique relativistes incluant l'interaction faible, et avec des expérimentateurs, spécialistes de la synthèse de complexes chiraux contenant des atomes lourds, notamment

métalliques. La molécule candidate idéale doit en effet satisfaire plusieurs critères qui sont autant d'enjeux, tant au niveau théorique qu'au niveau de la synthèse : elle doit (i) présenter une différence de fréquence importante induite par l'interaction faible, pour une transition vibrationnelle intense dans une gamme accessible aux technologies laser actuelles ; (ii) être disponible en quantité suffisante, à l'échelle de plusieurs grammes, et pouvoir être dédoublée (la séparation des deux énantiomères s'appelle le dédoublement) ; (iii) avoir une volatilité suffisante ou pouvoir être sublimée pour permettre des études en phase gazeuse. Cette quête a notamment débouché sur la synthèse de composés organo-métalliques solides de rhénium ou de ruthénium, tels que les espèces 2 et 3 de la figure 1, possédant des transitions vibrationnelles autour de 30 THz et des décalages de fréquence entre énantiomères atteignant  $\sim 1$  Hz, soit 100 à 1000 fois plus importants que pour  $\text{CHFClBr}$ . Plusieurs autres pistes sont actuellement explorées et d'autres molécules sont en préparation. Nos collaborateurs théoriciens

ont en particulier identifié un composé chiral d'uranium ( $\text{N}=\text{UHFI}$ , fig. 1, molécule 4), avec un décalage de fréquence estimé à un niveau record d'environ 20 Hz. La synthèse et la séparation de ces énantiomères ne sont pas encore démontrées, mais pourraient l'être dans le futur avec le développement du domaine encore peu exploré de la chimie de l'uranium.

Afin de mieux appréhender l'instrumentation et le savoir-faire requis pour effectuer des mesures spectroscopiques précises sur des espèces aussi complexes, nous avons mené, en collaboration avec des collègues spécialistes de spectroscopie micro-onde, millimétrique ou infrarouge, des études préliminaires sur certaines espèces candidates et sur certains de leurs précurseurs non chiraux comme le MTO (méthyltrioxorhénium,  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , fig. 1, molécule 5). Sur la base de ces premiers résultats, nous avons démarré la construction d'un dispositif de nouvelle génération dédié à la spectroscopie vibrationnelle de précision de molécules chirales.



**2. Principe de l'expérience proposée pour mesurer la différence de fréquence vibrationnelle entre les énantiomères d'une molécule chirale.** Le dispositif combine (i) une source intense de molécules froides et lentes issues d'une cellule cryogénique, (ii) un interféromètre de Ramsey utilisant des lasers à cascade quantique (QCL) calibrés sur des étalons de fréquence primaires pour sonder avec une grande précision la transition de rotation-vibration d'intérêt, et (iii) un détecteur de haute sensibilité du signal interférométrique qui mesure le rayonnement micro-onde émis par les molécules en rotation.

Le LNE-SYRTE (Laboratoire national de métrologie et d'essais - Systèmes de référence temps-espace) est le laboratoire chargé de la réalisation des références dans le domaine du temps et des fréquences.

## Présentation du dispositif

La figure 2 illustre le principe de cette nouvelle expérience. Un jet lent (de quelques dizaines de mètres par seconde) et froid (quelques kelvins) d'une espèce chirale organo-métallique est obtenu en introduisant les molécules dans une cellule contenant un gaz d'hélium refroidi (voir encadré ci-contre), puis en extrayant les molécules refroidies par collisions avec les atomes d'hélium. Ce type de source est l'une des technologies de jet moléculaire les plus récentes, avec à la fois une vitesse environ dix fois plus faible et des flux dix à cent fois plus élevés qu'un jet traditionnel.

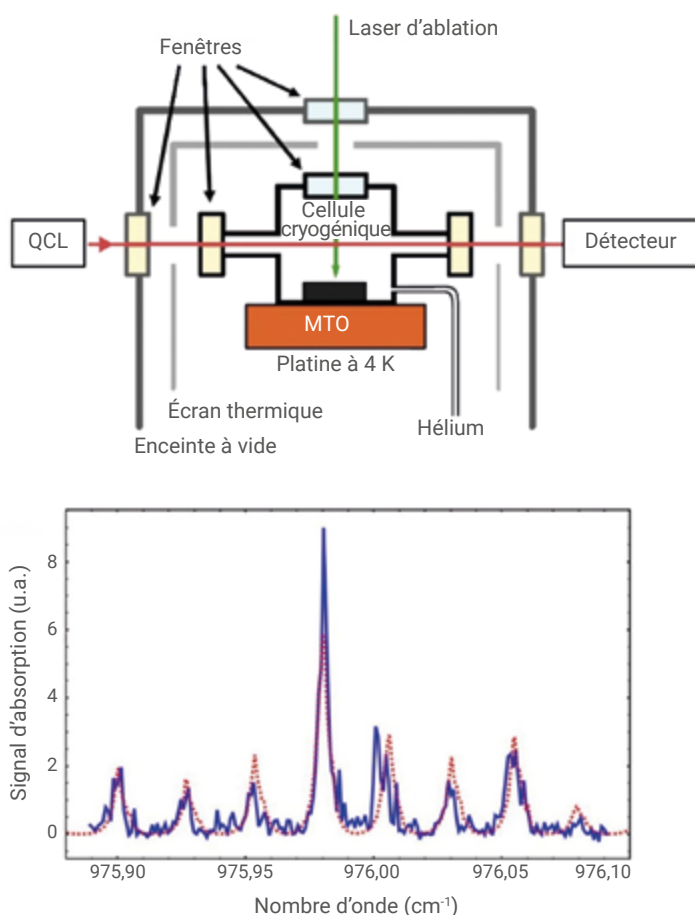
Les molécules traversent ensuite un interféromètre suffisamment sensible pour mesurer des décalages de fréquence vibrationnelle aussi petits que 100 mHz. L'interféromètre est basé sur une méthode utilisée en métrologie des fréquences, la méthode des champs séparés, introduite par N. F. Ramsey. Dans cet interféromètre, nous préparons ainsi chaque molécule dans une superposition quantique cohérente de deux états afin qu'elle oscille à une fréquence vibrationnelle naturelle et, pour mesurer les décalages de fréquence, nous comparons cette oscillation et celle d'un laser très stable, d'abord pour un énantiomère puis pour l'autre. Chaque niveau vibrationnel est constitué de plusieurs sous-niveaux correspondant aux énergies de rotation de la molécule. La transition qui nous intéresse couple donc deux états de rotation bien définis, l'un dans l'état vibrationnel fondamental, l'autre dans un état vibrationnel excité. Notre équipe a été pionnière dans l'exploitation de cette méthode pour la mesure de fréquences vibrationnelles, avec un niveau de précision record de quatorze chiffres significatifs [5].

La fréquence requise se situe dans la région de l'infrarouge moyen du spectre électromagnétique, entre 10 et 100 THz (soit une longueur d'onde entre 3 et 25  $\mu\text{m}$ ). Les lasers, et en particulier les lasers stables, ont longtemps fait défaut dans cette fenêtre spectrale, mais la technologie des lasers à cascade quantique (QCL, de l'anglais *quantum cascade laser*), qui a émergé il y a vingt-cinq ans, est aujourd'hui suffisamment robuste pour pallier ce manque [6]. En collaboration avec le LNE-SYRTE

&gt;&gt;&gt;

## REFROIDISSEMENT CRYOGÉNIQUE PAR UN GAZ TAMPON

Nos travaux sur le refroidissement des composés organo-métalliques sont le fruit d'une collaboration avec M. R. Tarbutt et ses collègues du *Centre for Cold Matter* à l'Imperial College London, l'un des quelques groupes à travers le monde à avoir développé la technologie du refroidissement cryogénique par gaz tampon, jusque-là essentiellement limitée aux espèces diatomiques et aux radicaux légers. De nombreuses molécules polyatomiques sont peu volatiles aux températures facilement accessibles, ce qui rend difficile le refroidissement par des collisions en phase gazeuse avec une espèce plus froide. Grâce à l'ablation laser d'une cible solide contenant du MTO (fig. 1, molécule 5) et placée à l'intérieur d'une cellule cryogénique, nous avons pour la première fois refroidi à quelques kelvins une espèce organo-métallique par collisions avec un gaz tampon d'hélium à 4 K (fig. E1). La température du gaz de MTO évaluée par la population des niveaux rotationnels est d'environ 6 K. Ces résultats montrent que les complexes de rhénium, d'intérêt pour mesurer la brisure de la symétrie droite-gauche dans les molécules chirales, survivent au processus d'ablation et sont efficacement refroidis par collisions avec l'hélium, ce qui est très prometteur pour la production de jets moléculaires froids, lents et intenses.



### E1. Refroidissement de molécules de MTO ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , fig. 1, molécule 5) par collisions avec un gaz tampon cryogénique.

*En haut* : le dispositif expérimental. Une cible contenant du MTO, placée dans une cellule de cuivre remplie de  $\sim 10^{-2}$  mbar d'hélium, est refroidie à 6 K à l'aide d'un cryoréfrigérateur. La cellule est entourée d'écrans thermiques en aluminium à une température d'environ 40 K et placée dans une enceinte à vide. L'ablation de la cible est réalisée avec un laser Nd:YAG à 1064 nm. La lumière d'un laser à cascade quantique (QCL) émettant à  $\sim 976 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 29,3 \text{ THz}$ ) traverse la cellule pour enregistrer le spectre d'absorption.

*En bas* : spectre du mode vibrationnel d'élongation antisymétrique  $\text{Re}=\text{O}$  obtenu. La structure observée résulte des différentes transitions entre niveaux de rotation pour la vibration étudiée. Chacun des pics est composé de plusieurs transitions que l'on ne résout pas. Le pic central correspond au signal produit par les molécules qui tournent initialement autour de leur propre axe de symétrie. La courbe en pointillés (rouge) est un ajustement des données permettant d'évaluer la température rotationnelle à  $6 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$ .



>>>

(le laboratoire national de métrologie chargé de la réalisation des références dans le domaine du temps et des fréquences), nous avons récemment développé des QCL de très haute pureté spectrale et de très haute précision [7]. Comme illustré sur la figure 2, nous stabilisons le laser sur un peigne de fréquences optiques [8], lui-même verrouillé sur une référence de fréquence dans le proche infrarouge située au LNE-SYRTE. Cette référence est un signal laser ultrastable à 1,5  $\mu\text{m}$  qui est transféré dans notre laboratoire par une fibre optique de 43 km de long, avec la correction du bruit de phase induit par la propagation [9]. Au LNE-SYRTE, ce signal est calibré sur

des étalons de fréquence primaires qui sont les références ultimes en métrologie des fréquences, à savoir des horloges à fontaine de césium qui réalisent l'étalon de fréquence du système international d'unités. L'excellente pureté spectrale de la référence de fréquence est alors transférée au QCL, dont la largeur d'émission passe de 1 MHz à 0,1 Hz, soit une amélioration de sept ordres de grandeur. De plus, le lien aux étalons primaires du LNE-SYRTE permet de contrôler sa fréquence absolue avec une incertitude inférieure à 1 Hz. À notre connaissance, il s'agit du QCL le plus étroit et le plus précis existant.

Pour accéder au décalage de fréquence entre énantiomères gauche et droit, les molécules doivent être détectées avec une grande sensibilité. Les techniques de détection sensibles pour les molécules simples, comme l'absorption dans le moyen infrarouge, la fluorescence, la photodissociation ou la photoionisation sont inadaptées aux molécules complexes. Nous construisons donc actuellement un nouveau détecteur, basé sur l'enregistrement du champ micro-onde émis par les molécules lorsqu'elles tournent. Dans l'interféromètre de Ramsey, un faisceau moyen-infrarouge transfère d'abord la population d'un état rotationnel bien défini de l'état vibrationnel fondamental (l'état 1) vers un état vibrationnel excité inoccupé (il s'agit de la transition d'intérêt pour notre mesure). Puis, en sortie de l'interféromètre, une impulsion micro-onde couple l'état 1 à un autre état rotationnel de l'état vibrationnel fondamental, et c'est le rayonnement induit par cette mise en rotation des molécules qui est détecté. L'amplitude de ce signal micro-onde dépend de la déplétion de l'état 1 par le laser moyen-infrarouge dans l'interféromètre de Ramsey. Nous obtenons ainsi le spectre vibrationnel avec un rapport signal-à-bruit satisfaisant. La fréquence vibrationnelle de chaque énantiomère doit être mesurée avec ce nouveau dispositif. Comme il

s'agit d'une mesure différentielle entre les deux énantiomères, de nombreux effets systématiques à l'origine de décalages en fréquence seront réduits, sans être forcément éliminés totalement, notamment ceux découlant de la vitesse et de la température finie des molécules. Nous prévoyons une précision de mesure inférieure à 0,1 Hz, soit une amélioration d'au moins deux ordres de grandeur par rapport à l'expérience sur CHFClBr.

## Conclusion

Inspirée des toutes dernières avancées sur les molécules froides et en métrologie des fréquences, l'exploitation combinée dans une expérience d'interférométrie de Ramsey d'échantillons moléculaires refroidis à 1 K et de lasers référencés aux meilleurs étalons de fréquence au monde devrait permettre de mesurer des décalages de fréquences vibrationnelles aussi petits que 100 mHz. La mesure de la différence de fréquence entre énantiomères induite par l'interaction faible, attendue à  $\sim 1$  Hz pour certaines des molécules envisagées, paraît donc à notre portée. Au stade actuel, la capacité à produire des jets de molécules froides suffisamment intenses pour obtenir un rapport signal-à-bruit satisfaisant est le défi principal, et le développement d'un détecteur de haute sensibilité est primordial. Une mesure — même grossière, comme un ordre de grandeur ou simplement le signe du décalage en fréquence — sera déterminante pour éclairer le débat sur l'homochiralité de la vie. Si la précision attendue est au rendez-vous, ces mesures constitueront aussi une source d'informations inédite sur l'interaction faible [3], qui pourrait permettre à terme d'explorer les limites du modèle standard de la physique. Il a en effet tout récemment été montré que les décalages en fréquence entre énantiomères étaient particulièrement sensibles à la présence hypothétique de matière noire [10]. ■

Je tiens à remercier toutes les personnes suivantes ainsi que leurs collègues : R. Bast, A. Borschevsky, L. Pašteka, T. Sauer et P. Schwerdtfeger (chimie théorique), J. Crassous et L. Guy (synthèse moléculaire), P. Asselin, B. Tremblay, T.R. Huet et P. Souillard (spectroscopies micro-onde, millimétrique et infrarouge), M. Abgrall, Y. Le Coq, R. Le Targat, P.-É. Pottie (métrologie des fréquences), et enfin A. Amy-Klein, B. Argence, N. Cahuzac, A. Cournol, M. Goncalves, A. Goncharov, A. Kaladjian, L. Lecordier, O. Lopez, M. Manceau, H. Mouhamad, M. Pierens, R. Santagata, A. Shelkovnikkov, S.K. Tokunaga, D.B.A. Tran et F. Wiotte (participation au développement du nouveau dispositif).

1  
2  
3

- 1• A. Collet, J. Crassous, J.-P. Dutasta, L. Guy, *Molécules chirales – Stéréochimie et propriétés*, EDP Sciences - Collection : Savoirs Actuels (2006).
- 2• R.A. Hegstrom et D.K. Kondepudi, "The Handedness of the Universe", *Sci. Am.* **262** (1990) 108-115.
- 3• N. Jones, "Frontier experiments: Tough science", *Nature* **481** (2012) 14-17.
- 4• P. Schwerdtfeger, "The Search for Parity Violation in Chiral Molecules", in *Computational Spectroscopy: Methods, Experiments and Applications*, Chap. 7, pp. 201-221, Wiley-VCH Verlag (2010).
- 5• A. Shelkovnikov *et al.*, "Stability of the Proton-to-Electron Mass Ratio", *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 150801.
- 6• F. Capasso *et al.*, "Quantum Cascade Lasers", *Physics Today* **55** (2002) 34-40 ; S. Forget *et al.*, « Les différents lasers : un tour d'horizon », *Reflets de la physique* **21** (2010) 18-23.
- 7• J.L. Miller, "Precision spectroscopy comes to the mid-IR", *Phys. Today* **68** (2015) 16.
- 8• A. Amy-Klein, « Des lasers à impulsions femtosecondes pour mesurer les fréquences », *Reflets de la physique* **21** (2010) 42-45.
- 9• A. Amy-Klein *et al.*, « La lumière des meilleures horloges accessible par les fibres du réseau Internet », *Reflets de la physique* **47-48** (2016) 91-94.
- 10• K. Gaul *et al.*, "Chiral Molecules as Sensitive Probes for Direct Detection of P-Odd Cosmic Fields", *Phys. Rev. Lett.* **125** (2020) 123004.