

Petite histoire de la chiralité, de Pasteur à la physique d'aujourd'hui

Anne Zehnacker⁽¹⁾ (anne.zehnacker-rentien@universite-paris-saclay.fr) et **Pascale Roubin**^{(2)*} (pascale.roubin@univ-amu.fr)

(1) Institut des sciences moléculaires d'Orsay (CNRS et Université Paris-Saclay), Université Paris-Saclay, Bâtiment 520, 91405 Orsay Cedex

(2) Physique des interactions ioniques et moléculaires (CNRS et Aix-Marseille Université), Campus Saint-Jérôme, Case 322, 13397 Marseille Cedex 20

*Également chargée de mission à l'Institut de Physique du CNRS jusqu'au 30 juin 2022

La symétrie est souvent associée à l'harmonie, par exemple des réalisations architecturales ou artistiques. L'antiquité a trouvé en elle un ordre de la nature et, pour l'école pythagoricienne, la nature divine des corps célestes se reflète dans leur symétrie parfaite, c'est-à-dire sphérique. Plus tard, cette idée ne sera pas étrangère aux réflexions de Nicolas Copernic sur la révolution des astres. À leur tour, les naturalistes du 19^e siècle considèrent que « la symétrie est en définitive la règle, l'asymétrie l'exception » [1]. L'histoire des sciences est ainsi profondément liée à la notion de symétrie^(a) [2], et nombreux sont les domaines, depuis la physique des particules à la physique du solide ou à la chimie quantique, où elle joue un rôle prépondérant, que ce soit lorsque la symétrie d'un système est conservée, ou lorsqu'elle est brisée [3]. En effet, dans la nature tout n'est pas symétrique, à commencer par la dissymétrie fondamentale de notre Univers entre matière et antimatière.

Nous nous intéressons ici à la chiralité, définie initialement comme la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir, et nous présentons la naissance et l'évolution de ce concept. Nous introduisons ensuite les six facettes du dossier qui concernent la physique des particules et la physique moléculaire, l'optique et les spectroscopies chiroptiques, la plasmonique et le nanomagnétisme (voir la liste des articles, p. 4).

Quelques éléments d'histoire

L'étude de la chiralité débute en 1811 avec les expériences de François Arago, qui observe qu'un cristal de quartz taillé de façon adéquate fait tourner le plan de polarisation de la lumière. Jean-Baptiste Biot montre en 1812 l'existence de deux types de quartz faisant tourner le plan de polarisation de la lumière dans des directions opposées (dites lévogyre et dextrogyre). Puis William Herschel (1820) relie le



© Kebes (Wikimédia Commons)

1. **Structure en hélice d'un cristal liquide cholestérique**, composé de molécules allongées, auxquelles est imprimée une torsion selon une direction perpendiculaire à leur grand axe. La rotation entre les plans successifs donne lieu à une phase chirale.

>>>



Jean-Baptiste Biot (1774-1862) observant au microscope les études de Louis Pasteur sur la cristallographie dans son laboratoire du Collège de France en 1848.

Dessin de Hermann Vogel.

>>>

sens du pouvoir rotatoire à l'orientation des facettes du cristal de quartz : des pouvoirs rotatoires de même valeur absolue mais de signe opposé correspondent à des cristaux images l'un de l'autre dans un miroir et non-superposables. La chiralité est donc d'abord une notion introduite en cristallographie, qui concerne une symétrie dans l'espace, et qui est visible macroscopiquement. J.-B. Biot montre cependant que des solutions organiques ou des vapeurs possèdent également un pouvoir rotatoire, sans pour autant l'expliquer. Il observe aussi que l'acide tartrique naturel, résultant de la fermentation du raisin et responsable d'un dépôt cristallin au fond des tonneaux, n'existe que sous forme dextrogyre.

Mais c'est Louis Pasteur qui établit en 1848 le lien entre pouvoir rotatoire et chiralité moléculaire quand il étudie l'acide paratartrique, qui est de même composition chimique que l'acide tartrique naturel mais dépourvu de

pouvoir rotatoire [4]. Pasteur fait cristalliser un de ses sels et voit qu'il est composé de cristaux images l'un de l'autre dans un miroir. Il les trie manuellement et les dissout séparément. Les solutions ainsi obtenues possèdent des pouvoirs rotatoires de signe opposé. L'acide paratartrique est donc au niveau moléculaire un mélange d'acide tartrique naturel, dextrogyre, et de son jumeau image dans un miroir, l'acide tartrique lévogyre. Il existe ainsi deux formes distinctes d'acide tartrique, de la même façon qu'il existe deux formes de cristaux de quartz qui sont images miroir l'une de l'autre. Ces deux molécules images sont appelées « énantiomères ».

L'expérience de Pasteur a deux conséquences majeures : la première est la découverte d'une origine moléculaire de la chiralité, qui dépasse ainsi le monde de la cristallographie. La seconde est le lien intime que Pasteur établit entre vivant et chiralité. De même qu'à l'état naturel, seule la forme dextrogyre de l'acide tartrique existe, seul un des énantiomères existe pour les acides aminés, les sucres, et de nombreuses molécules du vivant. Cet énantiomère est toujours le même, c'est celui qui est appelé L pour les acides aminés ou D pour les sucres^(b). C'est ce qu'on appelle l'homochiralité de la vie, dont l'origine reste encore actuellement une énigme, et qui est probablement liée à l'origine de la vie elle-même.

C'est seulement en 1894 que le terme « chiralité », que Pasteur appelait dissymétrie moléculaire, a été introduit par Lord Kelvin. Il le définit ainsi : *"I call any geometrical figure, or group of points, 'chiral', and say that it has chirality if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself."* [5] Cette définition renvoie à des règles de symétrie dans l'espace, basées sur l'absence de plan de symétrie ou de centre d'inversion, qui conditionnent la chiralité (voir l'encadré p. 8). C'est cette définition qui est utilisée en chimie, domaine où la chiralité est omniprésente. Les méthodes de séparation d'énantiomères ou celles de synthèse asymétrique, visant à produire préférentiellement un des énantiomères, sont toujours des domaines de recherche extrêmement actifs^(c). L'élaboration de matériaux chiraux ou d'édifices supramoléculaires

chiraux, polymères ou cristaux liquides, est un domaine en plein essor, la chiralité leur conférant des propriétés optiques ou électroniques particulières^(d). La chiralité d'un édifice supramoléculaire peut être une combinaison de la chiralité des molécules constitutives (monomères) et de celle de l'arrangement supramoléculaire. Par exemple, des acides aminés naturels ou des fragments synthétiques bio-inspirés s'enroulent en une hélice dont le sens est dicté par la chiralité des monomères. Certains cristaux liquides tels que les phases cholestériques s'organisent également en hélice (voir fig.1, p. 5). Toutefois, les monomères ne sont pas forcément chiraux et c'est alors uniquement l'arrangement supramoléculaire qui est responsable de la chiralité.

Jusqu'ici, nous avons considéré que deux énantiomères ne se distinguent que par leur symétrie et implicitement qu'ils sont équivalents quand celle-ci ne joue aucun rôle, par exemple quand ils sont dans un environnement non-chiral. En revanche, dans un environnement lui-même chiral, ils ont des comportements distincts. C'est le cas de médicaments chiraux dont les deux énantiomères agissent différemment avec les récepteurs du corps humain, eux-mêmes chiraux. Ce phénomène est illustré par la thalidomide, utilisée pour soigner les nausées matinales des femmes enceintes, mais dont la toxicité d'un des énantiomères est responsable de malformations fœtales observées dans les années 1960. La différence d'interaction entre les deux énantiomères et leur environnement, appelée reconnaissance chirale, est à la base des méthodes de chimie analytique pour la séparation des énantiomères. Elle joue un rôle dans les processus biochimiques comme par exemple la catalyse enzymatique, les mécanismes liés à l'olfaction ou l'activité des neurotransmetteurs.

Mais la chiralité n'est pas seulement une propriété géométrique de la matière, et cette notion s'applique par exemple à une onde plane polarisée circulairement droite ou gauche (encadré p. 8, fig. E2). Les deux ondes sont énantiomorphes. Comparées à des objets statiques, elles sont définies par l'évolution temporelle de certaines



“ Je qualifie de « chirale » toute figure géométrique dont l'image parfaite dans un miroir plan ne peut pas être amenée à coïncider avec elle.”

Lord Kelvin

de leurs propriétés, la rotation de la polarisation et la propagation. À la symétrie d'inversion d'espace (appelée aussi parité) s'ajoute la symétrie d'inversion du temps. La considération de ces deux types de symétrie pour l'onde polarisée circulairement permet de comprendre une définition plus générale de la chiralité, donnée par Laurence Barron en 1986 [6] : “*True chirality is exhibited by systems that exist in two distinct enantiomeric states that are interconverted by space inversion, but not by time reversal combined with any proper spatial rotation*”^(e). L'onde plane polarisée circulairement est « vraiment » chirale, car renverser le temps et appliquer une rotation ne modifie pas les propriétés de l'onde et ne suffit pas pour interconvertir les deux formes de polarisation circulaire. Tout comme ils interagissent différemment avec un environnement chiral, deux objets énantiomères interagissent différemment avec une onde plane polarisée circulairement droite ou avec une onde plane polarisée circulairement gauche. Néanmoins, l'interaction électromagnétique conserve les propriétés de symétrie liées à la chiralité que sont la symétrie d'inversion ou la symétrie miroir. Les grandeurs mesurées résultant des interactions entre les deux énantiomères et les deux polarisations sont symétriques : elles changent de signe quand on change l'énantiomère ou le sens de la polarisation circulaire. C'est le cas pour le dichroïsme circulaire d'absorption, qui désigne la différence d'absorption lumineuse par une molécule chirale entre une onde polarisée circulairement gauche et une onde polarisée circulairement droite, et qui est de signe opposé pour les deux énantiomères.

La chiralité dans différents domaines de la physique

Contrairement à l'interaction électromagnétique, l'interaction faible ne conserve pas la symétrie de parité (P) : on dit qu'elle viole la parité et, en ce sens, elle est qualifiée de chirale. En 1956, l'expérience de Madame Chien-Shiung Wu démontre cette violation lors de la désintégration de noyaux de cobalt 60 par émission d'électrons (désintégration β). Par la suite, s'est ajoutée à la notion de parité celle de conjugaison de charge (C) transformant une particule en son antiparticule. La violation de la symétrie CP par l'interaction faible est liée à l'origine de l'asymétrie entre matière et antimatière dans l'Univers et a fait l'objet de travaux récompensés par le prix Nobel de physique 2008. Ces aspects très fondamentaux de physique des particules ont des répercussions en cosmologie et sont abordés dans l'article d'Asmaa Abada et Sébastien Descotes-Genon.

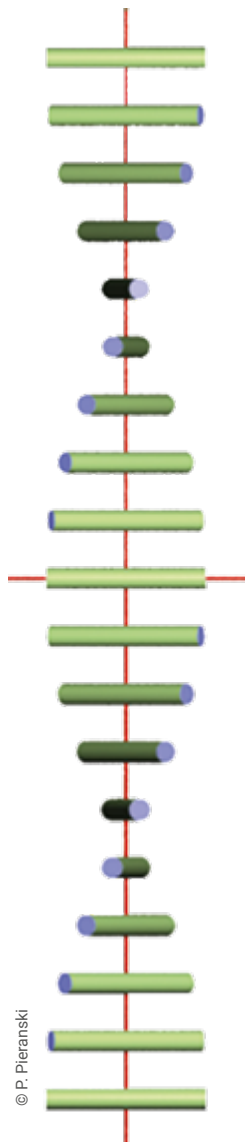
En raison du recouvrement non nul du nuage électronique avec le noyau, la violation de parité par l'interaction faible s'exprime aussi en physique atomique et moléculaire, mettant en œuvre d'autres processus d'interaction que pour la désintégration β , sans échange de charge entre particules et avec des effets beaucoup plus faibles. Des anomalies dues à la présence d'une interaction entre les électrons et les protons ou neutrons du noyau qui viole la parité ont ainsi été observées dans des transitions électroniques très peu intenses du césium, puis pour des atomes plus lourds où elle se manifeste plus fortement [7]. En revanche, la violation de la parité n'a encore jamais été observée pour des

molécules. Il s'agit cette fois de mesurer une différence d'énergie entre deux énantiomères, différence extrêmement ténue mais qui pointe directement sur le lien possible entre l'interaction faible et la chiralité moléculaire, et donc aussi sur l'origine possible de l'homochiralité du vivant. Cette mesure représente un défi expérimental important, dont les différents enjeux sont présentés dans l'article de Benoît Darquié.

Toujours dans le cadre de la physique moléculaire, mais en revenant aux interactions électromagnétiques, l'action discriminante de la lumière polarisée circulairement droite ou gauche sur deux énantiomères est à la base des spectroscopies dites chiroptiques. Un exemple est le dichroïsme circulaire d'absorption mentionné plus haut. Ces effets sont en général très faibles, contrairement au cas du dichroïsme circulaire de photoélectrons qui se révèle dans l'analyse des électrons émis par la molécule chirale suite à l'ionisation par une onde lumineuse polarisée circulairement, et dont l'asymétrie droite-gauche se traduit par une asymétrie avant-arrière de l'éjection des électrons. Cette spectroscopie chiroptique a été développée récemment et ses potentialités sont décrites dans l'article de Laurent Nahon et Bernard Pons.

Le correspondant quantique de la polarisation circulaire de la lumière est le moment cinétique de *spin* du photon qui, projeté sur la direction de propagation de l'onde, peut prendre deux valeurs de quantification (± 1). Le photon a aussi un moment orbital angulaire qui correspond à une inclinaison du vecteur de Poynting par rapport à l'axe de propagation, et dont les valeurs de quantification sont les entiers relatifs. Avec le contrôle optique de ce moment orbital angulaire, on arrive à produire des faisceaux laser à front d'onde hélicoïdal, appelés « vortex optiques », qui sont droits ou gauches selon le sens de l'hélice par rapport à la direction de propagation de l'onde. Ces vortex de lumière, ainsi que leur interaction avec des atomes, sont introduits dans l'article de Laurence Pruvost et Thierry Ruchon.

En physique du solide, la présence d'une surface crée une discontinuité qui brise la symétrie existant dans le volume et qui contribue à l'existence



© P. Pieranski

Hélice cholestérique

>>>

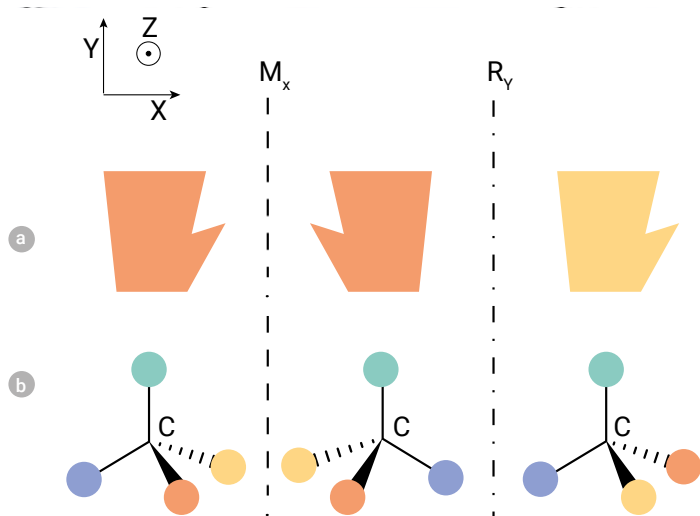
CHIRALITÉ ET OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE

Cet encadré introduit quelques notions de base de la chiralité dans l'espace à trois dimensions (x, y, z) à partir des opérations de symétrie suivantes :

- la symétrie miroir M , c'est-à-dire la symétrie par rapport à un plan, par exemple M_x par rapport au plan (y, z) , transforme les coordonnées (x, y, z) d'un point en $(-x, y, z)$;
- la symétrie de rotation de 180° par rapport à un axe, R , par exemple R_z autour de l'axe (z) , transforme les coordonnées (x, y, z) d'un point en $(-x, -y, z)$;
- la symétrie d'inversion, aussi appelée parité P , transforme les coordonnées (x, y, z) en $(-x, -y, -z)$.

Alors que les symétries de rotation appliquées à un objet le déplacent dans l'espace et donc ne modifient pas sa structure – l'objet est superposable à son image –, la symétrie miroir transforme un objet en un autre, qui, en fonction de sa propre symétrie, peut être le même objet ou un objet distinct. Dans ce dernier cas, l'objet (ainsi que son image, bien sûr) est chiral et les deux objets sont dit énantiomorphes (énantiomères pour des molécules). Dans le premier cas, l'objet est achiral. C'est le cas s'il comporte des éléments de symétrie comme des plans de symétrie ou un centre d'inversion. L'inversion P est équivalente à une symétrie miroir suivie d'une rotation, par exemple M_x suivie de R_x ; c'est pourquoi la chiralité se caractérise indifféremment par rapport à M ou à P , et de façon plus générale comme l'absence d'axes de symétrie impropre (rotation quelconque autour d'un axe, suivie d'une symétrie miroir dans un plan perpendiculaire à cet axe).

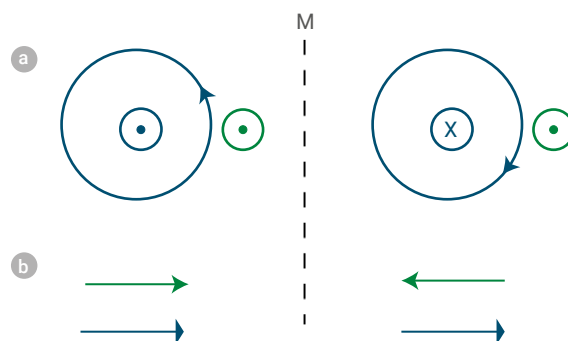
Les deux mains gauche et droite sont des images miroir l'une de l'autre (miroir M_x sur la figure E1). Si on applique la rotation de 180° R_y , la main, si elle est initialement une main droite, reste une main droite, mais on voit sa paume au lieu de son dos (jaune et orange respectivement sur la fig. E1a). Il en va de même pour des molécules chirales, par exemple celles qui possèdent un carbone asymétrique, c'est-à-dire un carbone lié à quatre atomes ou substituants distincts (fig. E1b).



E1. Symétrie par rapport au plan (y, z) , suivie d'une rotation de 180° autour de l'axe (y) , de différents objets chiraux.

(a) Schéma d'une main, emblématique de la chiralité.

(b) Schéma d'un objet chiral, par exemple une molécule avec un carbone asymétrique ; les traits pointillés et épais représentent respectivement des directions vers l'arrière et l'avant du plan de la figure.



E2. Représentation des images miroir d'un système composé d'une boucle orientée (en bleu) et d'un vecteur (en vert). Il est équivalent de représenter la boucle par le vecteur bleu placé en son centre et qui est orienté dans le sens direct.

(a) Le plan de la boucle est perpendiculaire au plan de symétrie miroir M . Alors que les deux vecteurs bleu et vert sont parallèles, le vecteur vert ne change pas d'orientation par la symétrie miroir. En revanche, l'orientation du vecteur bleu, reliée à celle de la boucle, est inversée. (b) Le plan de la boucle est parallèle au plan de symétrie miroir. La boucle n'est indiquée que par le vecteur bleu. Cette fois, c'est le sens d'orientation de la boucle qui ne change pas par la symétrie miroir, alors que le vecteur vert change de sens.

Un système constitué d'une boucle plane orientée et d'un vecteur perpendiculaire au plan de la boucle (indépendant de l'orientation de la boucle) est chiral (fig. E2). Ce système peut représenter un trièdre, une vis, une hélice, une onde plane polarisée circulairement, le *spin* d'un électron et sa quantité de mouvement, etc. Les énantiomorphes correspondants sont les trièdres direct et indirect, les vis au pas « normal » et au pas inversé, les hélices droite et gauche, les ondes planes polarisées circulairement droite et gauche, etc.

Brisure de symétrie

On parle de brisure de symétrie quand la symétrie d'un objet ou d'un système est abaissée : une molécule dans laquelle on change des substituants ou un cristal infini dont on considère la surface peuvent perdre leur symétrie d'inversion. Par ailleurs, on peut observer une dissymétrie dans un ensemble d'objets chiraux quand il y a un excédent « anormal » d'une des deux formes. C'est le cas pour les acides aminés ou les sucres, ou pour la matière par rapport à l'antimatière. L'origine de ce phénomène peut être essentielle, si une loi de la physique n'agissant pas de façon symétrique est à l'œuvre, ou accidentelle, si par exemple ce sont des conditions particulières qui ont sélectionné un seul énantiomère.

En physique des particules, on sait qu'il y a brisure de symétrie (violation de la parité) par l'interaction faible : dans le cas de la désintégration β^- du cobalt, on n'observe qu'une seule des deux combinaisons énantiomorphes *spin*-impulsion possibles pour l'électron (article de A. Abada et S. Descotes-Genon, pp. 10-15).

>>>

de nombreux effets chiraux. Dans le cas d'une surface métallique, cette discontinuité est aussi à l'origine des modes lumineux évanescents exaltés qui constituent les enjeux de la plasmonique. Les effets de chiralité dans l'interaction lumière-matière en plasmonique sont décrits dans l'article de Cyriaque Genet, avec notamment de récents développements sur des matériaux bidimensionnels ou des nanostructures et leurs implications dans les domaines de la nanophysique ou de l'électronique quantique.

La chiralité associée aux matériaux bidimensionnels est également une composante essentielle dans le domaine du magnétisme. Dans les matériaux magnétiques, la combinaison entre l'interaction d'échange, qui favorise l'orientation parallèle de deux *spins*, et l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, qui favorise leur orientation perpendiculaire, explique l'existence de structures magnétiques ordonnées complexes et conduit à des organisations chirales des *spins*, en hélice ou en cycloïde, dues soit à la disposition chirale des atomes constituant l'édifice, soit à la brisure de symétrie induite par une interface. Des exemples de systèmes chiraux tels que les parois entre domaines magnétiques dites de Néel ou les « vortex magnétiques », appelés aussi skyrmions, sont détaillés dans l'article d'André Thiaville, avec la mention de leurs implications en nanomagnétisme et en électronique de *spin*.

Comme nous avons essayé de le montrer dans cette introduction, la chiralité est une notion très largement transdisciplinaire et qui comporte de multiples facettes, tant sur les aspects fondamentaux que sur les applications. Elle intervient dans de nombreux



Exemple d'enroulements chiraux dans les coquilles de deux différentes espèces fossiles d'escargot de mer. À gauche, coquille de *Neptunea angulata* ; à droite, coquille de *Neptunea despecta*.

Source : P.H. Nyst, *Ann. Mus. r. Hist. Nat. Belg.*, 3: 1-162 (1878), 28 pls. (1881). Scanné par Tom Meijer.

domaines, de la physique théorique à l'optique, de la science des matériaux à la chimie organique et à la biologie. Chacun de ces domaines construit sa propre image de la chiralité et ce dossier n'aborde que quelques aspects de physique contemporaine. La chiralité repose sur la notion de brisure de symétrie qui est au cœur de deux questions aussi fondamentales que l'origine du vivant et la composition de l'Univers. Cela nous renvoie à ce que Pasteur disait de façon visionnaire : « *Si les principes immédiats de la vie sont dissymétriques, c'est que, à leur élaboration, président des forces cosmiques dissymétriques.* » [8] ■

(a) Pierre Curie a donné une vision globale de la question de la symétrie dans les phénomènes physiques, notamment avec son principe de symétrie : « lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ».

(b) Notons qu'il n'y a pas de lien direct systématique entre cette caractéristique géométrique L ou D de l'énantiomère et son pouvoir rotatoire, qui peut être lévogyre ou dextrogyre.

(c) Notamment, la catalyse asymétrique a été récompensée par deux prix Nobel en 2001 et 2021. La France a eu un rôle pionnier dans ce domaine avec les travaux de Henri Kagan.

(d) Nous n'aborderons pas dans ce dossier ces différents aspects. Les aspects fonctionnels de la chiralité sont étudiés par les équipes participant au GDR CNRS Chirafun. (<https://chirafun.sciencesconf.org/>)

(e) Une rotation propre est une simple rotation dans l'espace, alors qu'une rotation impropre est une rotation suivie d'une symétrie d'inversion. Seule la première ne change pas l'orientation, directe ou indirecte, d'un trièdre.

1
2
3

- 1• M. Saint Ange, *Dictionnaire universel d'histoire naturelle*, édité par Charles Henry d'Orbigny (1849).
- 2• P. Curie, « Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique », *J. Phys. Théor. Appl.* **3** (1894) 393-415.
- 3• K. Brading, E. Castellani, N. Teh, "Symmetry and Symmetry Breaking", *The Stanford Encyclopedia of Philosophy* (Fall 2021 Edition), Edward N. Zalta (ed.).
- 4• C. Policar, « Louis Pasteur dans l'œil du microscope », ce numéro, pp. 32-34.
- 5• *The Molecular Tactics of a Crystal*, § 22, footnote p. 27, Clarendon Press, Oxford, UK (1894).
- 6• L. D. Barron, "True and false chirality and absolute asymmetric synthesis", *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5539.
- 7• J. Guéna, M. Lintz, M.-A. Bouchiat, "Atomic parity violation: Principles, recent results, present motivations", *Modern Physics Letters A* **20** (2005) 375-389.
- 8• L. Pasteur, *Écrits scientifiques et médicaux*, édité par André Pichot, Flammarion (2012).