

ANR blanche NCPCHEM (2011-2014)
(Non-conservation de la parité dans les systèmes moléculaires)
Pierre Asselin, Pascale Soulard

Coordinateur du projet

Trond Saue, Laboratoire de Physique et Chimie quantique (UMR 5626), Université de Toulouse I.

Partenaires du projet

Jeanne Crassous, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226), Université de Rennes I.

Thérèse Huet, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Université de Lille I.

Pierre Asselin, Pascale Soulard, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (UMR 7075), Université Pierre et Marie Curie.

Benoît Darquié, Anne Amy-Klein, Christophe Daussy, Christian Chardonnet, Laboratoire de Physique des lasers (UMR 7538), Université Paris XIII.

La chiralité est un concept fondamental en chimie, biologie et physique. Il existe un véritable challenge dans le développement et la synthèse de molécules chirales pour la pharmacie, l'agrochimie, la parfumerie et plus récemment en chimie supramoléculaire et dans le secteur des nanotechnologies. La mise au point de catalyseurs pour la synthèse stéréosélective constitue un des objectifs les plus importants de la chimie moderne. En biologie, la chiralité qui représente l'empreinte de la vie fait apparaître sur la Terre, à quelques exceptions près, une préférence marquée pour les acides 'L-amino' et les sucres-D plutôt que pour leur image miroir. Cependant, l'origine de l'homochiralité reste à ce jour inconnue.

La surface d'énergie potentielle d'une molécule chirale possède deux minima, que l'on peut associer aux énantiomères gauche 'L' et droit 'R'. Lorsque la barrière d'interconversion est très élevée, les états gauche et droit peuvent être considérés comme des états propres d'énergie. En l'absence de la force d'interaction faible, ces états propres sont dégénérés et la réaction d'enthalpie $\Delta_r H_0$ pour la réaction d'interconversion entre les images miroir exactes des énantiomères L et R à 0 K est exactement égale à zéro. En présence de la force d'interaction faible, une faible différence d'énergie, due à la violation de parité ΔE_{PV} , est attendue entre les états vibrationnels des deux énantiomères (Erreur : source de la référence non trouvée). Les molécules gauche et droite cessent d'être les images miroir l'une de l'autre. Pour la molécule chirale CHFCIBr, ΔE_{PV} est prédit approximativement égal à 30 mHz (10^{-12} cm⁻¹ ou 10^{-16} eV) ce qui correspond à une réaction d'enthalpie $\Delta_r H_0 \approx 10^{-11}$ J.mol⁻¹.

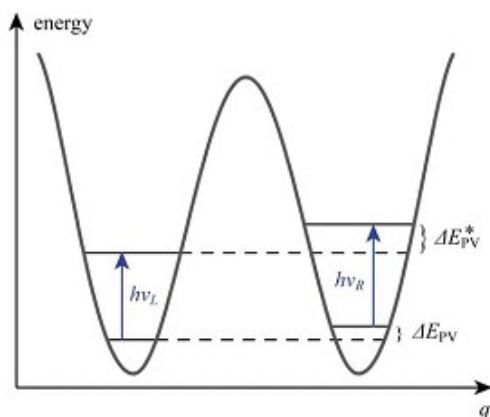


Figure 1 : la surface d'énergie potentielle d'une molécule chirale

Plusieurs auteurs ont suggéré que l'interaction faible est responsable de la différence d'énergie dans le spectre des molécules chirales droite et gauche. De nombreuses techniques expérimentales ont été proposées pour l'observation de la violation de parité dans les systèmes moléculaires, notamment les spectroscopies de vibration-rotation, électronique, Mössbauer et RMN, ainsi que des expériences de cristallisation et de solubilité, ou encore des mesures d'activité optique, but aucune observation convaincante n'a été réalisée à ce jour.

Le protocole expérimental envisagé dans l'ANR blanche NCPChem (2011-2014), continuité de l'ANR blanche NCPMOL (2005-2009) a été originellement proposé par Letokhov. Cela consiste à mesurer des différences de fréquences infrarouge correspondant à des raies spectrales d'absorption, entre les niveaux rovibrationnels de deux énantiomères, soit $\Delta\nu_{PV} = \nu_L - \nu_R = (\Delta E_{PV}^* - \Delta E_{PV})/h$ où h est la constante de Planck (Figure 2). Letokhov a suggéré que la violation de parité pourrait conduire à des décalages $\Delta\nu_{PV}$ dans les spectres de vibration-rotation des énantiomères de molécules chirales de l'ordre de $\Delta\nu_{PV}/\nu \approx 10^{-15} - 10^{-16}$, où $\nu \sim \nu_L \sim \nu_R$ représente la fréquence de transition.

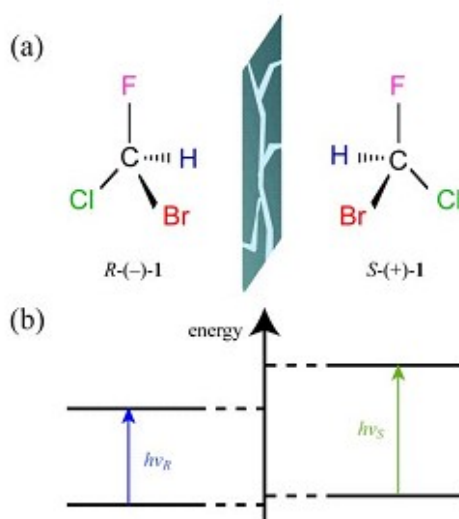


Figure 2 : principe d'un test de violation de parité sur la molécule de CHFClBr. (a) Un miroir brisé illustre le fait qu'en raison de la violation de parité, les énantiomères de CHFClBr ne sont pas les images miroir l'un de l'autre, (b) cette brisure de symétrie conduit à des différences de fréquence rovibrationnelle ν_R et ν_S .

Une première expérience de spectroscopie d'absorption saturée par laser très haute résolution (Figure 3) a été réalisée en 1999 par le Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) sur la composante hyperfine de la bande fondamentale d'élongation C-F (ν_4) de la molécule de CHFCIBr (proposée par Letokhov). Sur la base de 580 mesures, une différence moyenne $\Delta\nu_{PV}^{R(-)/S(+)}$ de 9.4 Hz a été obtenue, ce qui correspond à un rapport $\Delta\nu_{PV}/\nu \approx 1.3 \cdot 10^{-13}$ pour des incertitudes statistique et systématique égales à 5.1 et 12.7 Hz, respectivement. Ces expériences ont été reproduites en 2002 avec des échantillons de plus haute pureté et une transition hyperfine plus intense et plus fine. Sur la base de 771 mesures, un rapport $\Delta\nu_{PV}^{R(-)/S(+)} = -4.2 \pm 0.6 \pm 1.6$ Hz a été obtenu, correspondant à $\Delta\nu_{PV}/\nu \approx 4 \cdot 10^{-14}$.

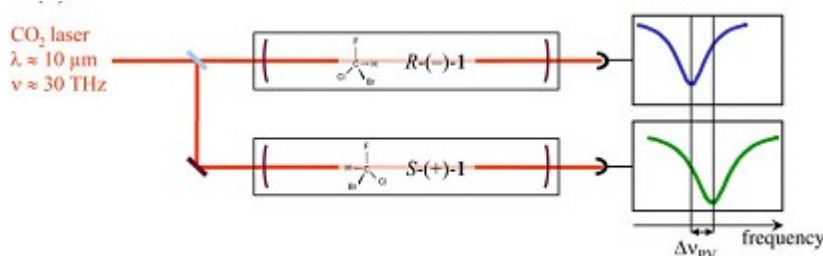


Figure 3 : Spectre de deux énantiomères enregistrés simultanément dans deux cavités identiques. L'effet $\Delta\nu_{PV}$ attendu est plus faible que la largeur de la raie laser.

Comparé à des études théoriques récentes plus précises qui prédisent une valeur de ΔE_{PV} égale à -2.4 mHz pour CHFCIBr, soit $\Delta\nu_{PV}/\nu \approx 8 \cdot 10^{-17}$, il apparaît clairement que la résolution expérimentale doit être améliorée de trois ordres de grandeur pour détecter un tel effet. L'analyse des résultats montre les limites d'une expérience (Figure 3) basée sur la spectroscopie d'absorption saturée de deux énantiomères R et S dans deux cellules Fabry-Pérot supposées identiques remplies à très faible pression (≈ 0.1 Pa) : (i) la largeur importante (100 kHz) de la raie sondée, (ii) la pureté énantiomérique insuffisante des échantillons, (iii) les variations importantes de pression résiduelle entre les deux cellules dues aux collisions entre molécules.

L'objectif de l'ANR NCPHEM est de réaliser la première observation expérimentale de la violation de parité dans des systèmes moléculaires, grâce à la spectroscopie vibrationnelle à très haute résolution. Ce projet se subdivise en blocs de travail requérant une large gamme de compétences, de la chimie à la physique, de la théorie à l'expérience, illustrant le caractère multidisciplinaire du projet. Les tâches complémentaires des différents partenaires du projet peuvent se résumer ainsi :

- **Le Laboratoire de Chimie et Physique Quantique (UMR 5626)** est principalement impliqué dans le calcul des différences de fréquences vibrationnelles dues à la violation de parité ($\Delta\nu_{PV}$) de molécules candidates. Un protocole expérimental développé lors de la précédente ANR, sera raffiné et étendu dans la nouvelle ANR. Des efforts seront fournis vers

une meilleure compréhension du mécanisme de violation de parité dans les systèmes moléculaires, pour aboutir à une sorte de « portrait-type » de molécules candidates assistées par ordinateur,

- **L'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226)** est chargé de la synthèse chimique des molécules candidates. Ce nouveau projet se focalise sur les dérivés chiraux du méthyltrioxorhénium (MTO) (Figure 4). Il s'agira de caractériser les molécules candidates par de nombreuses techniques (analyse thermogravimétrique, dichroïsme circulaire vibrationnel ...) avec le support du partenaire théorique.
- **Le Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523)** et **le Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (UMR 7075)** sont respectivement responsables de la caractérisation spectroscopique des molécules candidates dans les domaines microonde et infrarouge. Leur objectif est d'améliorer la sensibilité de leur spectromètre et de développer la capacité de leurs montages de phase gazeuse à travailler dans différentes conditions de pression.
- **Le Laboratoire de Physique des Lasers (UMR 7538)** devra adapter et réaliser une nouvelle expérience de spectroscopie laser à très haute résolution en jet supersonique, basée sur la technique sub-Doppler à deux photons des franges de Ramsey.

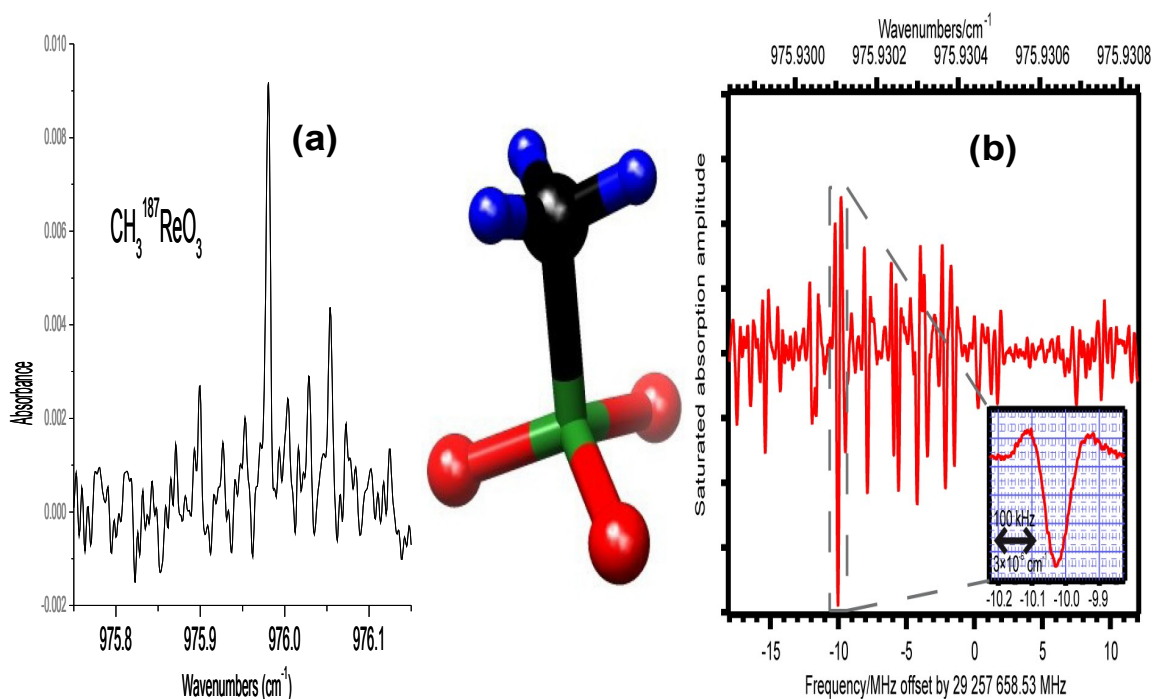


Figure 4 : Deux spectres de la bande d'élongation Re-O de CH_3ReO_3 (MTO) enregistrés par différentes techniques spectroscopiques : (a) en jet supersonique, par transformée de Fourier à une résolution de 0.005 cm^{-1} (LADIR), (b) en cellule d'absorption saturée à 300 K, par spectrométrie laser CO_2 (LPL).

Pour plus de détails, voici deux articles récemment parus par les partenaires du projet NCPCHEM :

1- Benoit Darquié, Clara Stoeffler, Alexander Shelkovnikov, Christophe Daussy, Anne Amy-Klein, Christian Chardonnet, Samia Zrig, Laure Guy, Jeanne Crassous, Pascale Soulard, Pierre Asselin, Thérèse R. Huet, Peter Schwerdtfeger, Radovan Bast and Trond Saue, *Progress toward the first observation of parity violation in chiral molecules by high-resolution laser spectroscopy*, *Chirality* 22 (2010) 870.

2- Clara Stoeffler, Benoît Darquié, Alexander Shelkovnikov, Christophe Daussy, Anne Amy-Klein, Christian Chardonnet, Laure Guy, Jeanne Crassous, Thérèse R. Huet, Pascale Soulard and Pierre Asselin, *High resolution spectroscopy of methyltrioxorhenium: towards the observation of parity violation in chiral molecules*, [Phys. Chem. Chem. Phys., 13 \(2011\) 854](#).

Ainsi qu'un lien vers le site web de l'ANR NCPCHEM : <http://dirac.ups-tlse.fr/ncpchem>