

Spectroscopie de molécules chirales : recherche d'un effet de violation de la parité

Ch. Chardonnet, T. Marrel, M. Ziskind, C. Daussy, A. Amy-Klein et Ch.J. Bordé

Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538 du CNRS, Université Paris 13,
99 avenue J.-B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

Résumé. Après avoir situé le contexte historique et les enjeux, nous présentons la première mesure de très haute sensibilité d'une différence de fréquences vibrationnelles entre énantiomères d'une molécule chirale, signature d'une violation de la parité par l'interaction faible. A la suite de ces résultats, des travaux théoriques viennent néanmoins de prédire un effet plus de trois ordres de grandeur plus petits que la sensibilité relative de $3,5 \cdot 10^{-13}$ que nous avons atteinte. Nous traçons quelques pistes nouvelles pour l'observation d'un tel effet.

L'interaction faible est, avec la gravitation, les interactions électromagnétiques et l'interaction forte, l'une des quatre interactions fondamentales connues à ce jour. Elle présente la particularité d'être la seule interaction qui ne respecte pas la symétrie gauche-droite. Autrement dit, si nous faisons deux expériences de physique image l'une de l'autre dans un miroir, nous pourrions obtenir deux résultats différents. Si tel est le cas, cela sera une signature de la manifestation de cette interaction faible.

C'est ce que démontra la fameuse expérience de Mme C.S. Wu en 1957 sur la désintégration β^- du noyau de Co [1]. Cette expérience montra pour la première fois que l'interaction faible responsable de cette désintégration viole la parité d'espace. Néanmoins, les vecteurs de cette interaction étant les bosons Z^+ , Z^- et Z^0 de masse non nulle, l'interaction faible possède une portée finie de l'ordre de la taille d'un noyau atomique. C'est pourquoi il est d'usage, en physique atomique et moléculaire, de négliger totalement cette interaction et de considérer que la parité d'espace est toujours bien conservée.

C'est a fortiori le cas dans le monde de la chimie et de la biologie. Or pourtant, nous pouvons constater que la nature a effectué des choix marqués entre la gauche et la droite ; l'exemple le plus connu est la molécule d'ADN qui a la forme d'une double hélice dextrogyre ; les molécules de sucre ainsi que les acides aminés présentent une seule chiralité sur Terre. L'origine de cette brisure de symétrie dans le développement des molécules prébiotiques puis des organismes vivants reste aujourd'hui l'objet de nombreuses conjectures en général fortement controversées. En revanche, il est couramment admis que si une faible dissymétrie apparaît, des mécanismes de réactions chimiques peuvent induire une amplification de cette dissymétrie jusqu'à provoquer l'extinction d'une espèce chirale en faveur de l'autre. La controverse concerne essentiellement l'origine de la dissymétrie initiale. De nombreuses hypothèses ont été émises : la plus fréquemment mentionnée est celle liée au hasard. La synthèse de molécules chirales à partir de molécules non chirales produit N molécules « gauches » et N molécules « droites » ; en fait, cette égalité n'est pas stricte. Des fluctuations d'origine statistique provoqueront un excès relatif de l'ordre de $\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ d'une espèce par rapport à l'autre. Cet excès,

bien que très faible, aurait été suffisant pour assurer, sur une échelle de temps de plusieurs centaines de millions d'années, l'hégémonie d'un type de molécules par rapport à un autre. Si l'hypothèse du hasard est la bonne explication, la chiralité des molécules rencontrées sur Terre devrait a priori être différente sur une autre planète où la vie s'est développée. Cela reste, bien sûr, à démontrer... Parmi les explications déterministes qui ont été envisagées (par exemple, impliquant le sens de rotation de la Terre, la polarisation résiduelle de la lumière solaire,...) celle mettant en cause l'interaction faible peut paraître parfaitement irréaliste, compte tenu de la faiblesse de cette interaction à l'échelle moléculaire. Nous verrons un peu plus loin comment cette idée a été confortée grâce à quelques solides arguments au cours des quinze dernières années.

L'idée générale est la suivante : deux molécules chirales énantiomères l'une de l'autre possèdent des spectres en énergie absolument identiques si l'on néglige l'interaction faible. En revanche, si l'on

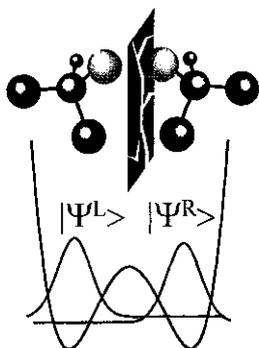


Fig. 1: molécules énantiomères images imparfaites l'une de l'autre dans un miroir à cause de l'interaction faible.

prend en compte cette interaction, cette identité des spectres disparaît. Lors des réactions chimiques produisant ces molécules chirales, l'espèce de plus basse énergie aura une probabilité légèrement supérieure d'être formée. L'excès qui apparaît ainsi pourra ensuite être amplifié. Ceci n'a de sens que si l'excès lié à la différence d'énergie des espèces est supérieure aux fluctuations statistiques évoquées ci-dessus. C'est pourquoi les modèles de dynamique moléculaire qui tentent d'expliquer la sélection entre les molécules gauches et droites font apparaître une relation entre la différence d'énergie, la taille de l'échantillon et la durée requise pour une sélection totale [2].

Nous présenterons l'origine physique de la différence de fréquence que nous cherchons à mettre en évidence, puis l'expérience réalisée et les résultats obtenus et enfin des calculs théoriques récents qui prédisent pour la première fois la valeur de

l'effet recherché.

1. Fondements théoriques

1.1. Différence d'énergie gauche – droite

Considérons deux états gauche et droite $|\Psi^{L,R}\rangle$ d'une molécule (cf. Fig. 1). Si l'on néglige la violation de la parité, ces deux états ont strictement la même énergie E_0 . En revanche, la molécule peut passer d'une configuration à l'autre par effet tunnel. Le hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \delta \\ \delta^* & E_0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Les états propres sont les états définis en parité¹ :

$$|\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi^L\rangle \pm |\Psi^R\rangle) \quad (2)$$

d'énergies $E_0 \pm |\delta|$.

Si, à présent, l'effet tunnel est négligeable – ce qui est le cas pour les molécules chirales stables – le caractère gauche-droit redevient un « bon » nombre quantique. Si il y a violation de la parité, l'hamiltonien dans la base $(|\Psi^\pm\rangle)$ s'écrit :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \varepsilon \\ \varepsilon^* & E_0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

dont les états propres sont les états gauche, droit $|\Psi^{L,R}\rangle$ d'énergies $E_0 \pm |\varepsilon|$. Cette levée de dégénérescence, provoquée par le terme H^{PV} de l'hamiltonien violant la parité, vaut :

$$2|\Delta E^{PV}| = 2|\varepsilon| = 2|\langle \Psi^- | H^{PV} | \Psi^+ \rangle| \quad (4)$$

¹ Un choix adéquat de la phase relative entre les états gauche et droit permet d'obtenir cette définition des états pair et impair.

1.2. Origine physique de la levée de dégénérescence

Peu de temps après la mise en évidence de la non conservation de la parité par l'interaction faible, il a été suggéré qu'une telle propriété pourrait être révélée en physique atomique. En 1974, Mme et Mr Bouchiat [3] ont proposé de détecter la transition très interdite 6S-7S du césium ; ils ont ainsi prédit que le moment de transition serait différent selon la polarisation circulaire gauche ou droite de la lumière excitatrice. Depuis, de nombreuses expériences en physique atomique à travers le monde ont été réalisées et ont mis en évidence un effet de violation de la parité. Malgré la petitesse de l'effet, la précision des mesures n'a cessé de s'accroître et aujourd'hui une précision de l'ordre du pour-cent est atteinte. Ces informations couplées à celles issues des expériences de la physique des hautes énergies ont permis un test très précis du modèle standard [4, 5].

La partie violant la parité de l'hamiltonien d'interaction électron-noyau est la somme de trois termes dont le terme dominant s'écrit :

$$H^{PV} \approx \frac{G_F}{2\sqrt{2}m_e c} \bar{s} \cdot [\bar{p} \cdot \delta^{(3)}(\vec{r})]_+ Q_W \quad (5)$$

Dans cette équation, G_F est la constante de Fermi ($1.43 \cdot 10^{-62} \text{ J.m}^3$), m_e est la masse de l'électron, $\bar{s} = \vec{\sigma}/2$ est l'opérateur de spin électronique sans dimension, \bar{p} est l'opérateur moment électronique. Q_W est la charge faible du noyau donnée par :

$$Q_W = Z(1 - 4 \sin^2 \theta_w) - N \quad (6)$$

où Z et N sont les nombres de protons et de neutrons et où l'angle de Weinberg θ_w est donné par $\sin^2 \theta_w \approx 0.2236$.

A partir de cet hamiltonien élémentaire est obtenu l'élément de matrice entre orbitales atomiques :

$$\langle n s_{1/2} | H^{PV} | n' p_{1/2} \rangle \approx \left(\frac{i}{4\sqrt{2}\pi} \right) \frac{K_{rel.}}{(n^* n'^*)^{3/2}} \left(\frac{G_F m_e^2 c}{\hbar^3} \alpha^2 \right) m_e c^2 \alpha^2 Z^2 Q_W \quad (7)$$

où n^* et n'^* sont les nombres quantiques radiaux effectifs et $K_{rel.}$ un facteur de correction relativiste qui croît avec Z .

Dans le cas d'une molécule à la limite non-relativiste :

$$\langle 0^R | H^{PV} | 0^R \rangle = \langle 0^L | H^{PV} | 0^L \rangle = 0 \quad (8)$$

car la fonction électronique de base peut être choisie réelle et l'opérateur \bar{p} est imaginaire pur, respectant en cela l'invariance par renversement du temps.

Pour obtenir une contribution non nulle, il est nécessaire d'invoquer le couplage spin-orbite qui mélange l'état fondamental et les états excités [6, 7] :

$$|0^\pm\rangle = |0^\pm\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n^\pm | H^{SO} | 0^\pm \rangle}{E_0 - E_n} |n^\pm\rangle \quad (9)$$

On obtient alors un effet non nul au second ordre des perturbations :

$$\varepsilon = \langle 0^- | H^{PV} | 0^+ \rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0^- | H^{PV} | n^+ \rangle \langle n^+ | H^{SO} | 0^+ \rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0^- | H^{SO} | n^- \rangle \langle n^- | H^{PV} | 0^+ \rangle}{E_0 - E_n} \quad (10)$$

La contribution spin-orbite peut être estimée à partir du calcul du cas de l'atome multiélectronique :

$$\Delta E_{jlm}^{SO} = \langle n(ls)jm | H^{SO} | n(ls)jm \rangle = \zeta_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]/2 \quad (11)$$

où :

$$\zeta_{nl} = \alpha^2 \frac{Z_\alpha^2 H_r(lZ_\alpha)}{n^3 l(l+1)(l+1/2)} Ry \quad (12)$$

Z_α représente la charge effective du noyau et H_r est une correction relativiste. Ry représente le Rydberg. En combinant les formules 7, 11 et 12, on peut estimer l'ordre de grandeur de l'énergie ΔE^{PV} donnée par (10) :

$$\Delta E^{PV} \approx \eta \left(\frac{G_F m_e^2 c}{\hbar^3} \right) \alpha^4 Z^4 Q_w Ry \approx 10^{-20} \eta Z^5 \text{ Hartree} \quad (13)$$

où η est un facteur d'asymétrie qui prend en compte l'environnement moléculaire chiral autour du noyau de charge Z considéré. Ce facteur, introduit pour la première fois par Zel'dovich [8], varie suivant les cas de 10^{-2} à 10^4 . Une étude plus détaillée révèle que l'énergie ΔE^{PV} est la somme des différentes contributions mettant en jeu les paires de noyaux de la molécule qui font apparaître une dépendance en $Z_\alpha^3 Z_\beta^2$. Qui plus est, les termes tels que $\alpha = \beta$ (noyaux identiques) ont une contribution négligeable [9].

1.3. Calculs numériques : état de l'art avant nos travaux

Dès le début des années 80, de nombreux calculs ab initio ont été effectués sur des molécules biologiques [10]. Ainsi, il a été trouvé que les séries L de la glycine, de l'alanine, de la valine, de la sérine, l'acide aspartique, la série D du sucre, qui sont les seules espèces énantiomères que l'on rencontre sur terre, correspondent aussi à celle dont l'énergie électrofaible est la plus basse ($\Delta E^{PV} \approx (-0,84 \text{ à } -2,29) \times 10^{-20}$ u.a.). De tels résultats ont donné un crédit certain aux spéculations en biochimie. Des calculs plus récents et plus précis (méthode dite de Hartree-Fock couplée) tout en confirmant le sens des résultats précédents ont, en outre, révélé que l'amplitude de l'effet était jusqu'à présent sous-estimée d'un ordre de grandeur [11-13].

L'ensemble de ces calculs concernent seulement la perturbation de l'énergie électronique liée à l'interaction faible. En revanche, un argument émis par Letokhov [14] suggère que la différence relative des fréquences vibrationnelle et rotationnelle entre molécules gauches et droites est comparable à celle de l'énergie électronique :

$$\frac{\Delta E_{el}^{PV}}{E_{el}^{PV}} \approx \frac{\Delta E_{vb}^{PV}}{E_{vb}^{PV}} \approx \frac{\Delta E_{rot}^{PV}}{E_{rot}^{PV}} \quad (14)$$

Cet argument, bien que très qualitatif, prêche en faveur de la spectroscopie vibrationnelle qui conduit en général aux sensibilités relatives les plus élevées. Il faut cependant noter que d'autres voies spectroscopiques [15, 16] sont également envisagées pour observer un effet de violation de la parité dans les molécules chirales.

2. Test de violation de la parité dans le spectre de la molécule CHFClBr

Pour la première fois en 1976, il fut proposé de mesurer une différence de fréquences de deux lasers asservis sur les résonances de saturation de deux énantiomères d'une molécule chirale, qui serait la signature d'un effet de violation de la parité [17]. Dès cette époque, la molécule CHFClBr fut citée comme une excellente candidate pour ce test. Malheureusement, les chimistes ne savaient pas résoudre ses énantiomères, ce qui a empêché toute expérience pendant de longues années. Néanmoins, en 1977, un test comparable fut tenté sur la molécule de camphre a priori moins favorable et pour laquelle une sensibilité de l'ordre de 10^{-8} fut atteinte, très loin des sensibilités requises [18].

La première résolution significative des énantiomères de CHFClBr fut réalisée en 1989 [19] et confirmée par le groupe d'A. Collet. Ce dernier établit pour la première fois le lien entre la configuration absolue de cette molécule et son pouvoir rotatoire : S-(+) et R-(-) [20, 21] ; cette question resta un défi non résolu pendant près d'un siècle pour cette molécule chirale parmi les plus simples que l'on puisse synthétiser. Grâce à son groupe, nous avons pu disposer d'échantillons présentant les excès

énantiomériques (ee) suivants : S-(+), (22 ± 2)% et R-(-), ($56,5 \pm 0,5$)% et ainsi réaliser un premier test de haute sensibilité de violation de parité dans les molécules.

2.1. Description de l'expérience

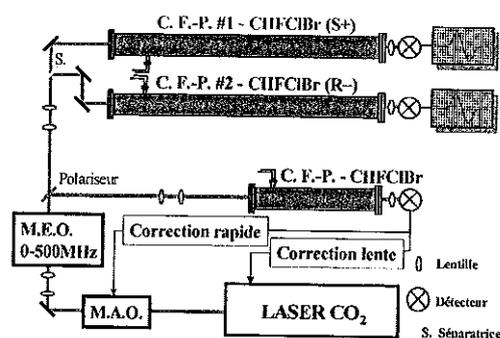


Fig. 2 : montage expérimental.

Le principe de l'expérience, un peu différente de la proposition de 1976, est le suivant (cf. Fig. 2) [22, 23] : nous utilisons un laser à CO₂ dont la fréquence est déplacée de 40 MHz par un modulateur acousto-optique (MAO), assurant ainsi une isolation optique. Une bande latérale générée par un modulateur électro-optique (MEO) accordable entre 0 et 500 MHz est alors stabilisée sur un pic de saturation détecté sur le signal de transmission d'une cavité Fabry-Perot de 1,5 m de long et de finesse 50. Le système de stabilisation, décrit en détail ailleurs [24], permet d'obtenir une pureté spectrale de l'ordre de 6 Hz et une stabilisation de 0,1 Hz sur 100 s avec une raie de saturation de OsO₄. Ces

performances sont réduites d'environ un ordre de grandeur en utilisant une composante hyperfine de la raie de vibration-rotation de CHFClBr ($55,11,44$) ← ($55,12,43$) située au voisinage de la raie laser R(14) de la bande à 9,6 μm. Ceci est provoqué principalement par la largeur de raie plus importante de la référence due à une structure hyperfine non totalement résolue et par la réduction de la finesse de la cavité lors du changement de longueur d'onde de 10,6 à 9,6 μm. En fait, la méthode employée n'est virtuellement pas sensible à cette dégradation des performances.

Dès lors, la porteuse laser, décalée en fréquence par le MAO, est envoyée dans deux cavités Fabry-Perot jumelles de 3 m de long dans lesquelles des ondes stationnaires présentant un rayon de 7 mm s'établissent. Un blindage magnétique limite le champ résiduel à quelques milligauss. Une jauge de pression différentielle garantit une égalité de pression à mieux que 10⁻³ Pa. Les longueurs des cavités sont stabilisées sur la fréquence laser. Celle-ci est elle-même balayée par le balayage de la radiofréquence pilotant le MEO puisque la fréquence de la bande latérale est maintenue constante par l'asservissement sur la raie de référence. De cette façon, il est possible d'enregistrer de façon simultanée les spectres des deux énantiomères. Précisons que les fréquences de modulation requises pour la stabilisation des trois résonateurs et la détection des signaux moléculaires sont appliquées dans le résonateur laser via un

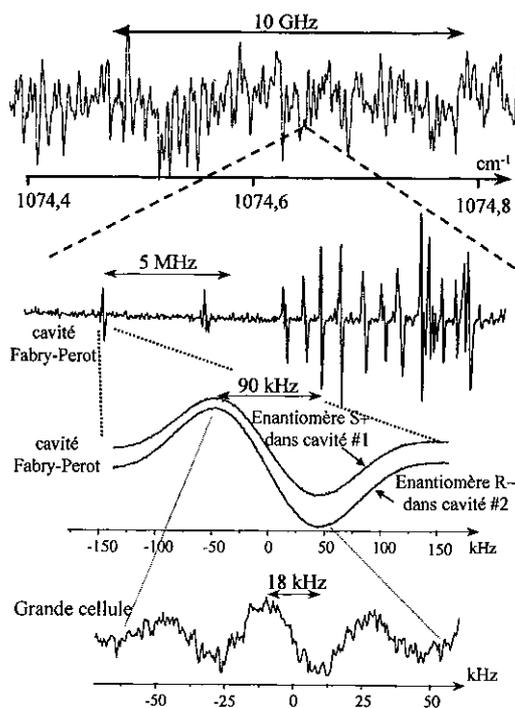


Fig. 3 : Composante hyperfine de CHFClBr test observée à différents niveaux de résolution.

transducteur piézo-électrique, l'une à 41 kHz pour stabiliser la longueur des cavités et l'autre à 4 kHz avec une détection de la troisième harmonique pour la stabilisation de la bande latérale et la détection des résonances des deux énantiomères. Les paramètres de modulation ont été optimisés pour les signaux des énantiomères et non pour la stabilisation de l'oscillateur local. La pression dans les cavités était de 0,2 Pa, la puissance intracavité de 9 mW. Nous avons effectué les tests de différence de fréquences les plus sensibles sur une composante hyperfine de la raie $(40,7,34) \leftarrow (40,8,33)$ (Fig. 3). Dans les conditions du test, la largeur de raie était de l'ordre de 90 kHz limitée par la structure non résolue que nous avons pu observer en utilisant notre grande cellule d'absorption de 18 m de long avec un diamètre de faisceau de 8 cm et une résolution de 5 kHz. Le spectre supérieur de la figure 3 montre le paysage obtenu par un spectromètre à transformée de Fourier [25] et limité par l'effet Doppler et la position de la raie choisie dans le spectre. Il s'agit de la raie de vibration-rotation la plus intense du paysage, contrairement aux apparences. En effet, la densité des raies est telle que la résolution Doppler ne permet de mettre en évidence que des enveloppes d'un grand nombre de raies fondamentales ou non. Seule, l'analyse de cette bande de vibration-rotation couplée à une étude dans le domaine micro-onde [26] a permis d'identifier les composantes fondamentales les plus intenses et donc les plus favorables pour ce test de haute sensibilité : ces informations ont été essentielles.

La difficulté de l'expérience réside dans l'affranchissement de tout effet systématique susceptible de simuler un effet de violation de parité. Il est important de n'introduire aucun élément chiral dans l'expérience hormis les molécules test. En particulier, la polarisation de la lumière doit être linéaire. Cette expérience de nature différentielle permet une compensation automatique d'une large fraction d'effets systématiques liés aux imperfections de l'expérience. C'est le cas des effets de distorsion des modulations, de la dérive de l'oscillateur local, ... La figure 4 illustre ainsi les fortes corrélations de la largeur (HWHM) et de l'amplitude des raies correspondant aux deux énantiomères. Les oscillations lentes de ces paramètres au cours du temps sont interprétées comme résultant de franges d'interférences résiduelles qui évoluent au fil de la journée à cause des effets thermiques et de pression induisant ainsi une modification très semblable des paramètres de saturation dans les deux cavités.

Néanmoins, au-delà de la séparatrice 50/50 qui divise le faisceau en deux parties dirigées vers les deux résonateurs jumeaux, des différences peuvent subvenir : différence de puissance, des polarisations, d'alignement dans les cavités, des conditions expérimentales dans les cavités (champs résiduels, pression, ...). En fait, il est possible de réduire les effets de ces différences dans l'expérience en échangeant le rôle des cavités : pratiquement, les cavités 1 et 2 étaient remplies respectivement des énantiomères S-(+) et R-(-) le matin, et R-(-) et S-(+) l'après-midi.

2.2. Résultats

580 mesures ont été effectuées sur dix journées. Les résultats des mesures sont représentés sur la figure 5. La Fig.5.a représente la série de différences de fréquences brutes ; il apparaît un saut de fréquence à chaque demi-journée qui révèle clairement l'existence d'effets systématiques différents dans les deux systèmes. Ceux-ci sont de l'ordre de 100 Hz (1/1000 de la largeur de raie). Comme au cours d'une journée, les paramètres expérimentaux restent essentiellement constants, nous faisons l'hypothèse qu'il en est de même des effets systématiques liés aux cavités. Le rôle de ces dernières étant échangé

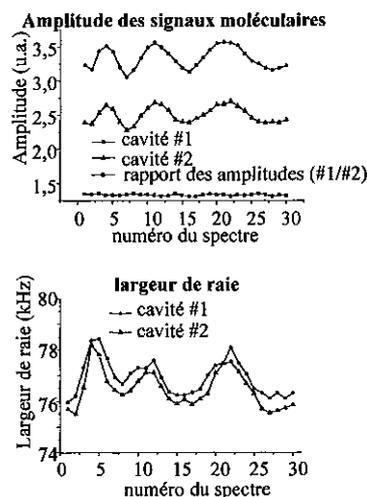


Fig. 4 : corrélation des amplitudes et largeurs des raies de CHFClBr enregistrées simultanément.

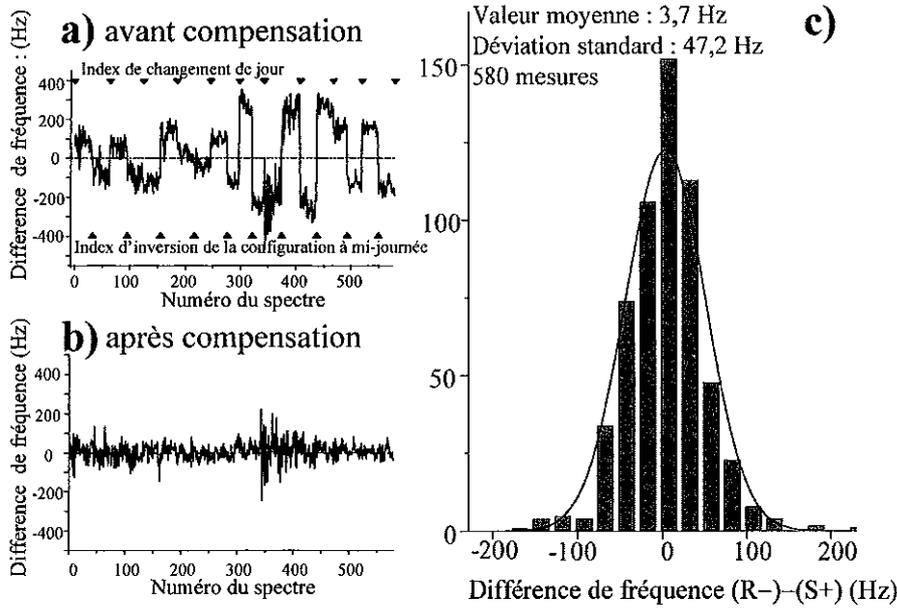


Fig. 5 : a) mesures brutes de l'écart de fréquences entre énantiomères (R-) –(S+);
 b) mesures après compensation des effets de cavités ; c) histogramme de ces mesures corrigées.

entre le matin et l'après-midi, si nous mesurons le matin $\Delta\nu + f_{syst}$, nous mesurons l'après-midi $\Delta\nu - f_{syst}$ où f_{syst} représente l'erreur systématique moyenne sur la journée correspondante qui est obtenue en effectuant la moyenne par demi-journée et en prenant la demi-différence. La compensation de cet effet systématique des mesures brutes conduit alors à la Fig.5.b des mesures corrigées, Fig.5.c étant l'histogramme correspondant. Il faut noter à la fois que le bruit sur les mesures corrigées présentent un spectre blanc et que l'histogramme présente une belle allure gaussienne. Ceci est une solide indication du fait que l'essentiel des erreurs systématiques restantes est une petite fraction de l'erreur statistique associée à chaque spectre individuel, soit environ 50 Hz.

Nous obtenons ainsi un écart moyen de 3,7 Hz et une déviation standard de $\sigma = 47\text{Hz}$. Si les erreurs étaient de nature purement statistiques, la précision finale sur l'écart serait de $\frac{\sigma}{\sqrt{N-11}} \approx 2\text{Hz}$ où $N=580$ est le nombre de mesures brutes et 11 représente le nombre de paramètres déduits de ces mesures. En fait, la compensation des effets systématiques n'est que partielle. Nous estimons les effets résiduels, que nous savons petits devant 50 Hz, de l'ordre de 5 Hz.

Finalement, nous obtenons comme différence des fréquences de résonances associées aux deux échantillons :

$$\Delta\nu = 3,7 \pm 2 \pm 5\text{Hz} \tag{15}$$

Il nous faut encore prendre en compte la valeur des excès énantiomériques des échantillons afin de déduire la différence de fréquences entre les deux énantiomères, soit :

$$\nu(R-) - \nu(S+) = 9,4 \pm 5,1 \pm 12,7\text{Hz} \tag{16}$$

Le résultat de ce test est donc négatif. Il conduit à une borne supérieure de $\Delta\nu/\nu = 3,9 \cdot 10^{-13}$ pour l'effet de violation de la parité. Ce test améliore de près de 4 ordres de grandeur la sensibilité des mesures effectuées sur le camphre. Cette série d'expériences ne constitue néanmoins qu'une première étape puisqu'un certain nombre d'améliorations sont actuellement apportées à cette expérience : des miroirs de plus haute finesse, le choix d'une résonance plus étroite, un asservissement à long terme de la

puissance laser, une meilleure isolation optique,... Nous pouvons ainsi espérer gagner à court terme environ un ordre de grandeur en sensibilité. Pour aller au-delà, il semble nécessaire de repenser plus profondément l'expérience.

3. Retombées théoriques de ces travaux

La connaissance de nos travaux dans la communauté internationale a conduit, indépendamment, trois groupes à développer des calculs de chimie quantique correspondant strictement au problème expérimental que nous avons considéré : le changement de fréquence vibrationnelle dans la molécule CHFCIBr due à l'interaction faible. Leurs travaux sont en cours de publication.

Le premier papier soumis fut celui de P. Lazzarotti [27]. Une procédure dite de Hartree Fock couplé (CHF) fut appliquée à une base restreinte (I) puis plus étendue (II). Elle conduit aux résultats suivants : l'énantiomère (S-+) est le plus stable et la différence d'énergie vaut :

$$2|\Delta E^{PV}| = 1.123 \times 10^{-17} \text{ Hartree (I) ou } 0.969 \times 10^{-17} \text{ Hartree (II)} \quad (17)$$

Le mode d'élongation C-F que nous regardons présente une différence de fréquence vibrationnelle :

$$\nu(R-) - \nu(S+) = 1,46 \text{ mHz (I) ou } 1,76 \text{ mHz (II)} \quad (18)$$

M. Quack obtient des résultats très voisins [28] en utilisant, quant à lui, une méthode dite random phase approximation (RPA) et obtient suivant l'étendue de la base choisie un écart :

$$\nu(R-) - \nu(S+) = 1,76 \text{ mHz à } 2,33 \text{ mHz} \quad (19)$$

Il calcule en outre le changement des constantes de rotation lié à l'interaction faible et obtient une valeur 5 ordres de grandeur plus faible que la précision actuelle sur ces constantes obtenue par spectroscopie micro-onde.

Un travail plus large a été réalisé par Laerdahl et al. [29]. Le traitement est complètement relativiste, il prend en compte l'anharmonicité du potentiel qui s'avère avoir un effet non négligeable et enfin le calcul est mené sur d'autres molécules voisines, en particulier, CHBrFI et CHBrCII.

Concernant la molécule CHFCIBr, il est intéressant de noter le résultat très semblable aux précédents pour un potentiel harmonique alors que, dans ce cas spécifique, la prise en compte de l'anharmonicité change le signe de l'effet :

$$\begin{aligned} \nu(R-) - \nu(S+)_{\text{harm}} &= 1,8 \text{ mHz} \\ \nu(R-) - \nu(S+)_{\text{harm+anharm}} &= -2,0 \text{ mHz} \end{aligned} \quad (20)$$

L'excellent accord des différentes méthodes dans le cas de l'approximation des potentiels harmoniques donne un crédit important à ces résultats obtenus indépendamment. En conclusion, il apparaît qu'un facteur 7000 nous sépare aujourd'hui de la sensibilité requise pour observer l'effet de violation de parité dans la configuration expérimentale actuelle. Si nous pouvons espérer à court terme un gain d'un à deux ordres de grandeur, la route semble encore lointaine pour atteindre notre objectif. En revanche, le cas de la molécule CHFBrI mérite d'être considéré puisque, pour les modes d'élongation C-F et C-Br, les valeurs obtenues sont :

$$\begin{aligned} C-F: \quad \nu(R-) - \nu(S+)_{\text{harm+anharm}} &= -0,036 \text{ Hz} \\ C-Br: \quad \nu(R-) - \nu(S+)_{\text{harm+anharm}} &= -0,18 \text{ Hz} \end{aligned} \quad (21)$$

Ces valeurs beaucoup plus favorables nous conduisent à envisager un changement de molécule test. Néanmoins, cela implique un travail incontournable de spectroscopie et d'analyse afin de connaître la position des raies fondamentales comme dans le cas de CHFCIBr. A cela s'ajoute le délicat problème de la résolution des énantiomères. En outre, pour la vibration C-F, un gain d'un ordre de grandeur en sensibilité par rapport à l'état de l'art semble encore nécessaire, ce qui reste envisageable. Tel n'est pas le cas pour la vibration C-Br mais une source laser émettant vers 679 cm^{-1} devrait alors être développée.

4. Conclusion

Les travaux présentés ici constituent le premier test de violation de la parité de haute sensibilité effectué sur une molécule chirale, CHFClBr. Malgré le gain de près de quatre ordres de grandeur obtenu ici, les travaux théoriques stimulés par cette étude montrent qu'un gain comparable reste à accomplir pour mettre en évidence un tel effet. Plusieurs voies peuvent dès lors être explorées : – un changement de molécule test qui implique un travail préparatoire conséquent, – le développement de méthodes de plus haute sensibilité, par exemple, une expérience sur jet moléculaire pour laquelle un nombre plus grand d'effets systématiques pourraient être compensés de façon encore plus efficace. Par ailleurs, nous réfléchissons à une option différente : on sait qu'il est possible de réaliser des lasers moléculaires pompés par laser à CO₂ oscillant sur une transition couplée ; par exemple, les lasers à ammoniac, méthanol, acide acétique, ... fonctionnent sur ce principe. En jouant sur la différence de gain Raman liée à l'interaction faible pour deux énantiomères, on peut peut-être mettre en évidence une différence d'amplification superradiante, cet effet différentiel pourra être exploité au voisinage des conditions de seuil d'oscillation ou de bistabilité. Elle pourra en particulier permettre d'étudier une transition plus favorable, par exemple, le mode d'élongation C–Br.

Remerciements

Ces travaux ont bénéficié du soutien du C.N.R.S., de la DGA/DRET et du BNM. Nous remercions très vivement André Collet et Jeanne Crassous pour nous avoir procuré les échantillons de CHFClBr. La disparition brutale d'André nous a beaucoup affectés et nous tenons à lui dédier ces travaux qui ont pu être accomplis grâce à son extrême diligence. Nous remercions A. Valentin qui a réalisé pour nous les spectres par transformée de Fourier de la molécule CHFClBr ainsi que P. Lazzeretti, M. Quack et P. Schwerdtfeger pour nous avoir communiqué leurs résultats de différence de fréquences vibrationnelles entre énantiomères avant publication.

Références

- [1] Wu C.S., Ambler E., Hayward R.W., Hoppes D.D. et Hudson R.P., *Phys. Rev.* **105**, (1957), 1413-1415.
- [2] Mason S.F., *Nature* **311**, (1984), 19-23.
- [3] Bouchiat M.A. et Bouchiat C.C., *Phys. Lett.* **48B**, (1974), 111-114.
- [4] Bouchiat M.A. et Bouchiat C.C., *Rep. Prog. Phys.* **60**, (1997), 1351-1396.
- [5] Wood C.S., Bennett S.C., Cho D., Masterson B.P., Roberts J.L., Tanner C.E. et Wieman C.E., *Science* **275**, (1997), 1759-1763.
- [6] Gajzago E. et Marx G., *Atomki Kozlemenkev Suppl.* **16/2**, (1974), 177-184.
- [7] Rein D.W., *J. Mol. Evol.* **4**, (1974), 15-22.
- [8] Zel'dovich B. Y., Saakyan D.B. et Sobel'man I.I., *JETP Lett.* **25**, (1977), 94-97.
- [9] Hegstrom R.A., Rein D.W. et Sandars P.G.H., *J. Chem. Phys.* **73**, (1980), 2329-2341.
- [10] Mason S.F. et Tranter G.E., *Mol. Phys.* **53**, (1984), 1091-1111.
- [11] Lazzeretti P. et Zanasi R., *Chem. Phys. Lett.* **279**, (1997), 349.
- [12] Bakasov A., Ha T.-K. et Quack M., *J. Chem. Phys.* **109**, (1998), 7263.
- [13] Zanasi R., Lazzeretti P., Ligabue A. et Soncini A., *Phys. Rev. E* **59**, (1999), 3382.
- [14] Letokhov V.S., *Phys. Lett.* **53A**, (1975), 275-276.
- [15] Quack M., *Chem. Phys. Lett.* **132**, (1986), 147-153.
- [16] Barra A.L. et Robert J.B., *Mol. Phys.* **88**, (1996), 875-886.
- [17] Kompanets O.N., Kukudzhyanov A.R., Letokhov V.S. et Gervits L.L., *Opt. Comm.* **19**, (1976), 414-416.
- [18] Arimondo E., Glorieux P. et Oka T., *Opt. Comm.* **23**, (1977), 369-372.

- [19] Doyle T.R. et Vogl O., *J. Am. Chem. Soc.* **111**, (1989), 8510-8511.
- [20] Costante J., Hecht L., Polavarapu P.L., Collet A. et Barron L.D., *Angew. Chem.* **36**, (1997), 885.
- [21] Costante-Crassous J., Marrone T.J., Briggs J.M., McCammon J.A. et Collet A., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997), 3818.
- [22] Chardonnet Ch., Daussy C., Marrel T., Amy-Klein A., Nguyen C.T. et Bordé Ch.J., Parity violation in atomic physics and electron scattering, (World Scientific, Singapore, 1999), pp. 325-355.
- [23] Daussy C., Marrel T., Amy-Klein A., Nguyen C.T., Bordé Ch.J. et Chardonnet Ch., *Phys. Rev. Lett.* **83**, (1999), 1554-1557.
- [24] Bernard V., Daussy C., Nogues G., Constantin L., Durand P.E., Amy-Klein A., van Lerberghe A. et Chardonnet Ch., *IEEE J. of Quant. Electron.* **QE-33**, (1997), 1282-1287.
- [25] Valentin A., communication privée.
- [26] Bauder A., Beil A., Luckhaus D., Müller F. et Quack M., *J. Chem. Phys.* **106**, (1997), 7558-7570.
- [27] Viglione R.G., Zanasi R., Lazzeretti P. et Ligabue A., *soumis à Phys. Rev. A* (2000).
- [28] Quack M. et Stohner J., *à paraître dans Phys. Rev. Lett.* (avril 2000).
- [29] Laerdahl J.K., Schwerdtfeger P. et Quiney H.M., *à paraître dans Phys. Rev. Lett.* (avril 2000).